

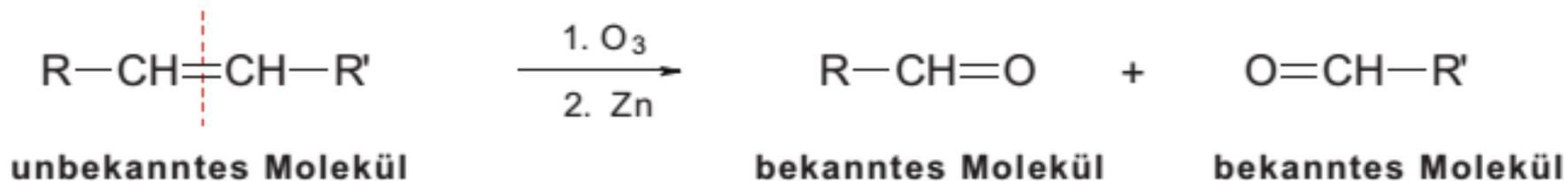
UV Spektroskopie

Spektroskopische Methoden

B e d e u t u n g

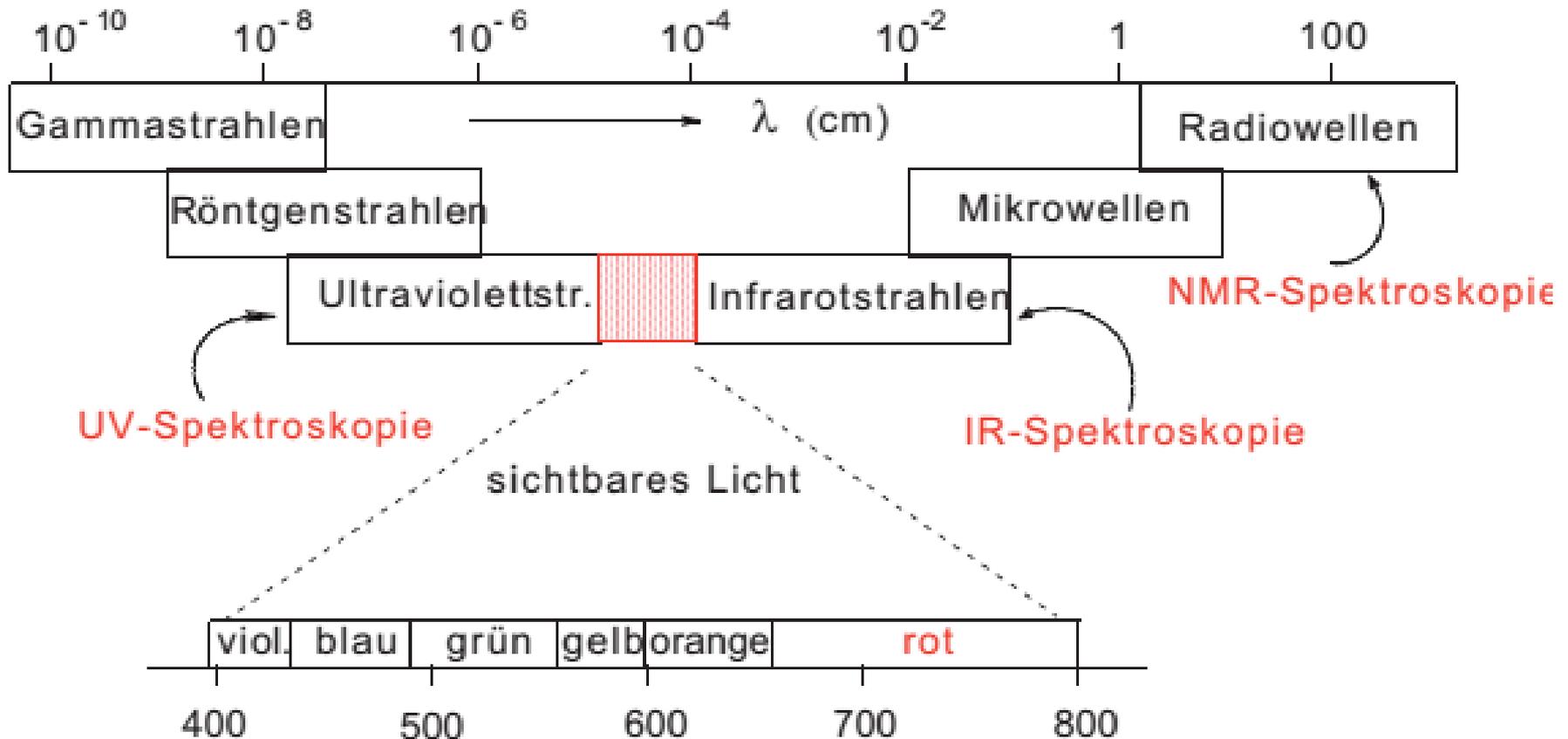
Die Aufklärung der Struktur einer organischen Verbindung kann auf chemischem oder spektroskopischem Wege erfolgen.

Beispiel: Abbaureaktion durch Ozonolyse eines Alkens



- Abbaureaktionen sind zeitaufwendig und erfordern größere Substanzmengen und bestimmte funktionelle Gruppen (im vorstehenden Beispiel eine Doppelbindung).
- Zur spektroskopischen Analyse reichen **wenige mg** einer Substanz und die Aufklärung gelingt in **kurzer Zeit**.

Elektromagnetische Strahlung und Molekülspektroskopie



Ultraviolettspektroskopie

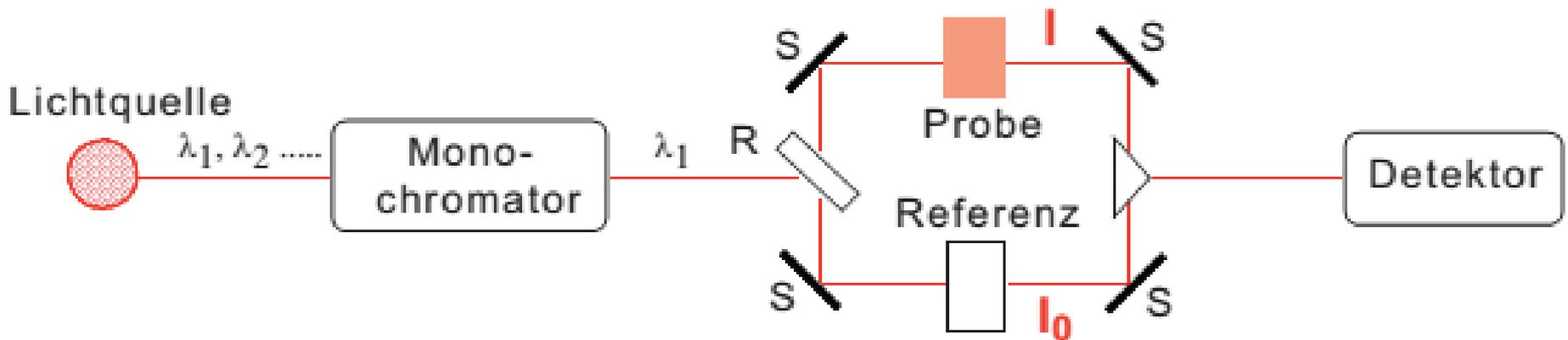
Grundlagen

Trifft ultraviolettes oder sichtbares Licht (UV-Vis) auf ein Molekül, so erfolgt teilweise oder vollständige Absorption. Dabei wird ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital in ein unbesetztes überführt. Den Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie ΔE und der Wellenlänge λ des absorbierten Lichts regelt die Einstein-Bohr-Frequenzgleichung:

$$\Delta E = h\nu = h \cdot c / \lambda$$

h = Plancksches Wirkungsquantum (die *Planck-Konstante*),
 ν = Frequenz des absorbierten Lichts,
 c = Lichtgeschwindigkeit

Die Probe wird in einem Lösungsmittel gelöst, das im interessierenden Wellenbereich lichtdurchlässig ist, die Lösung wird in eine Messküvette überführt. Durch die Messküvette und eine parallel dazu angeordnete Referenzküvette wird abwechselnd UV-Licht variabler Wellenlänge λ mit der Intensität I_0 geschickt.



*Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers.
R - rotierender Spiegel, S - Spiegel*

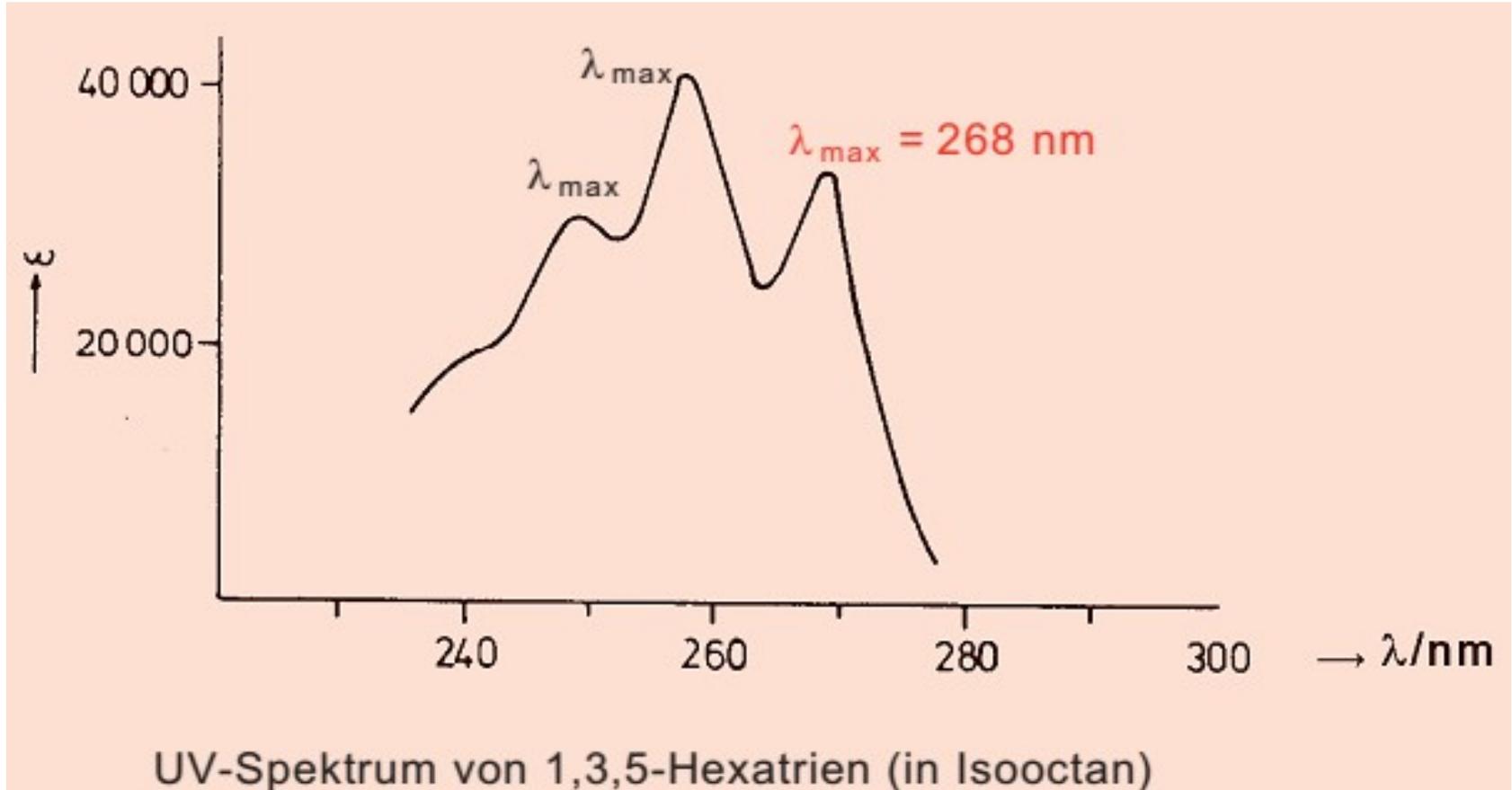
Als Maß für die Absorption gilt die Extinktion $\log I_0/I$ oder der molare Extinktionskoeffizient ϵ , der durch das *Lambert-Beersche Gesetz* wie folgt definiert ist:

$$\log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot d$$

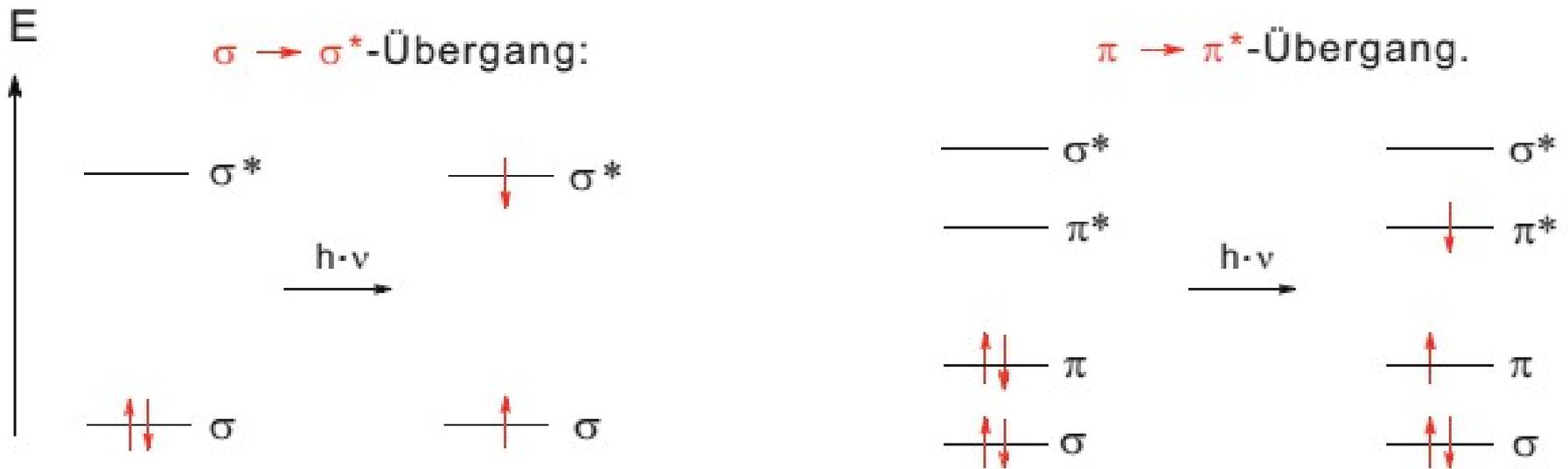
(**d** – Länge/Dicke der Küvette in *cm* und
c - Konzentration der Lösung in *mol/Liter*)

Ein UV-Spektrum erhält man durch Auftragung der Wellenlänge λ gegen den molaren Extinktionskoeffizient ϵ .

Eine Verbindung mit drei konjugierten Doppelbindungen:

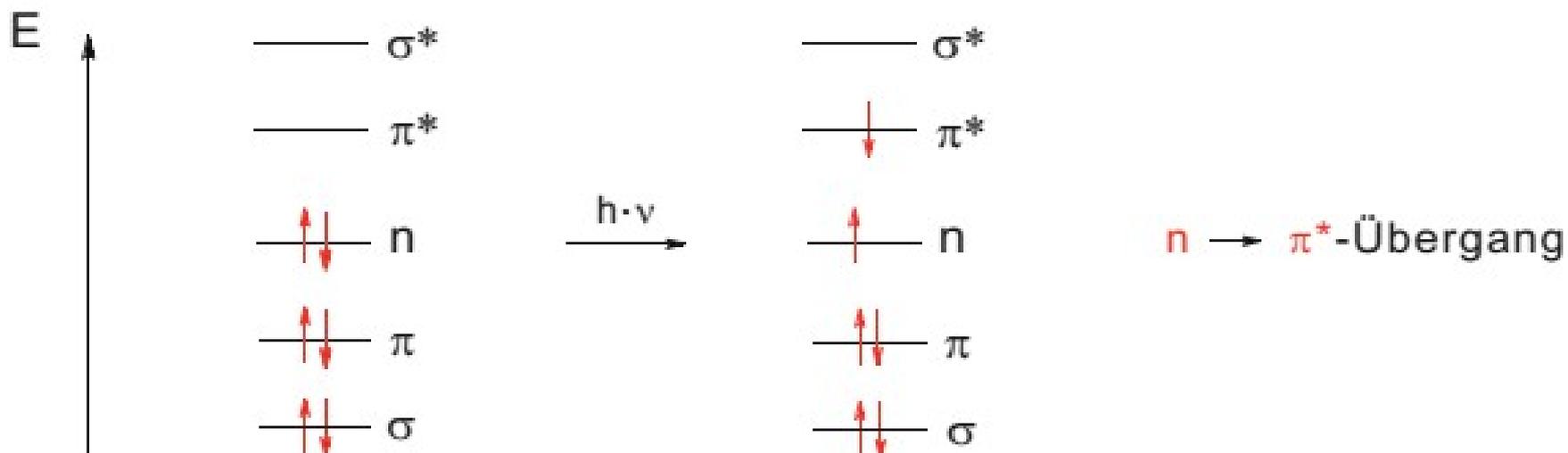


Ungesättigte Moleküle wie Alkene weisen neben σ - und σ^* -Orbitalen auch besetzte π - und unbesetzte π^* -Molekülorbitale auf. Hier sind deshalb weitere Typen von Elektronenübergängen möglich, unter denen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge die größte Bedeutung besitzen.



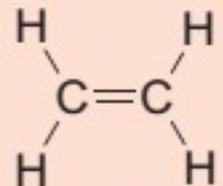
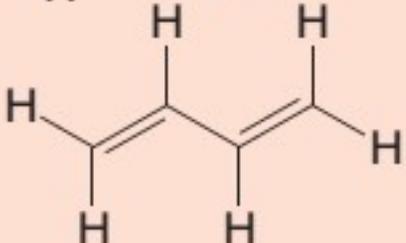
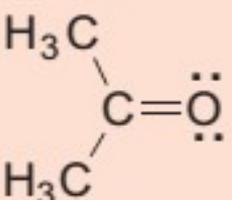
Zusätzlich können organische Moleküle (gleichgültig ob gesättigt oder ungesättigt) nichtbindende Elektronenpaare n wie in Aminen $R_3N:$ enthalten.

Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, welcher insbesondere bei Carbonylverbindungen von Bedeutung ist, wird durch folgendes Energieschema beschrieben:

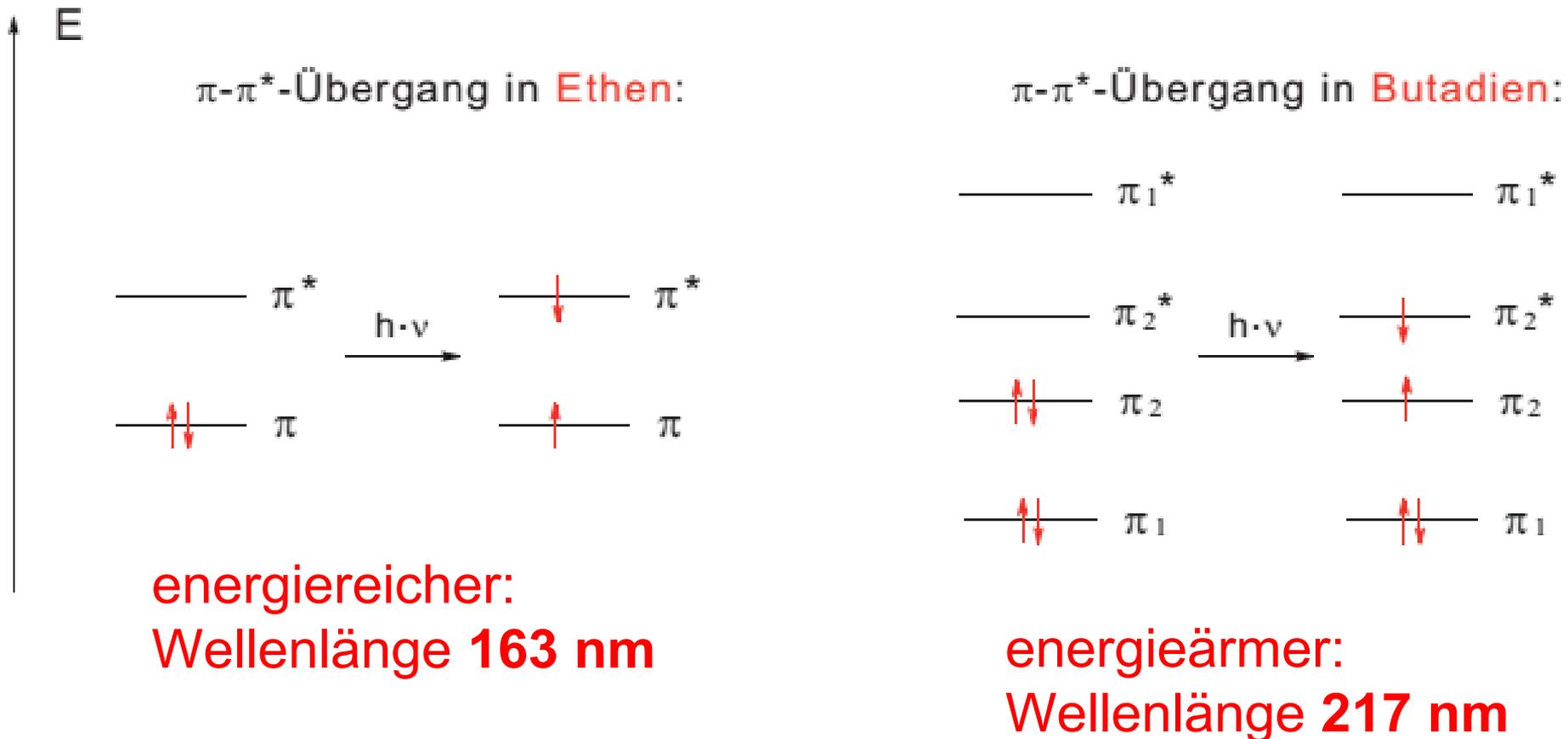


$n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge werden durch längerwelliges UV-Licht oder gar sichtbares Licht verursacht. Solche Übergänge liefern interessante Einblicke in die **Elektronenverteilung eines Moleküls**.

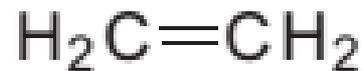
Ein **Chromophor** ist ein Molekülabschnitt, der die Absorption von Licht verursacht

Chromophor	Art des Überganges	Wellenlänge (in nm) der absorbierten Strahlung
C—C oder C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 175 bis 195
	$\pi \rightarrow \pi^*$	163
	$\pi \rightarrow \pi^*$	ca. 220
	$n \rightarrow \pi^*$	~ 300

Im **Butadien** liegen die entsprechenden Energieniveaus näher beieinander, zur $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung reicht energieärmeres UV-Licht der Wellenlänge **217 nm**.



- Zur Charakterisierung eines Chromophors wird meistens der **längstwellige** λ_{\max} -Wert angegeben. Beim 1,3,5-Hexatrien liegt dieser Wert bei **268 nm**.
- Ein UV-Spektrum beantwortet die Frage, ob und wie viel **konjugierte Doppelbindungen** (C=C, C=O, C=N, N=N; Aromaten) oder Dreifachbindungen vorhanden sind.



Ethen,
 $\lambda_{\max} = 163 \text{ nm}$



1,3-Butadien,
 $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$



1,3,5-Hexatrien,
 $\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$



1,3,5,7-Octatetraen,
 $\lambda_{\max} = 304 \text{ nm}$



