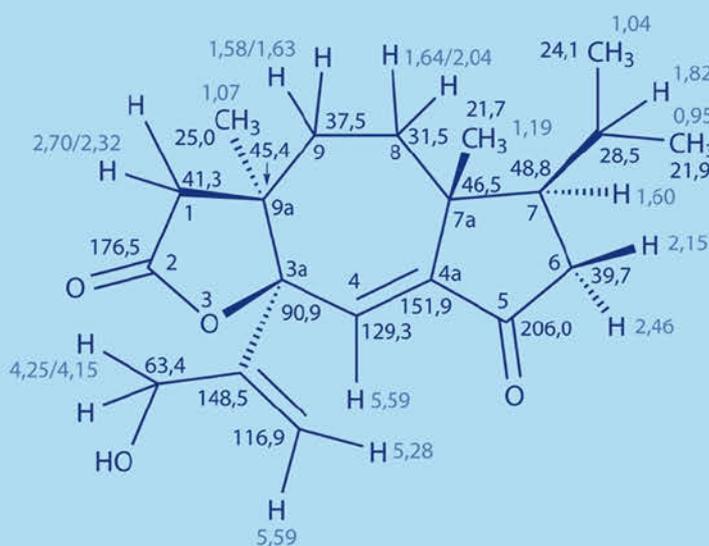


Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Hesse – Meier – Zeeh

Stefan Bienz
Laurent Bigler
Thomas Fox
Herbert Meier



9., überarbeitete und
erweiterte Auflage

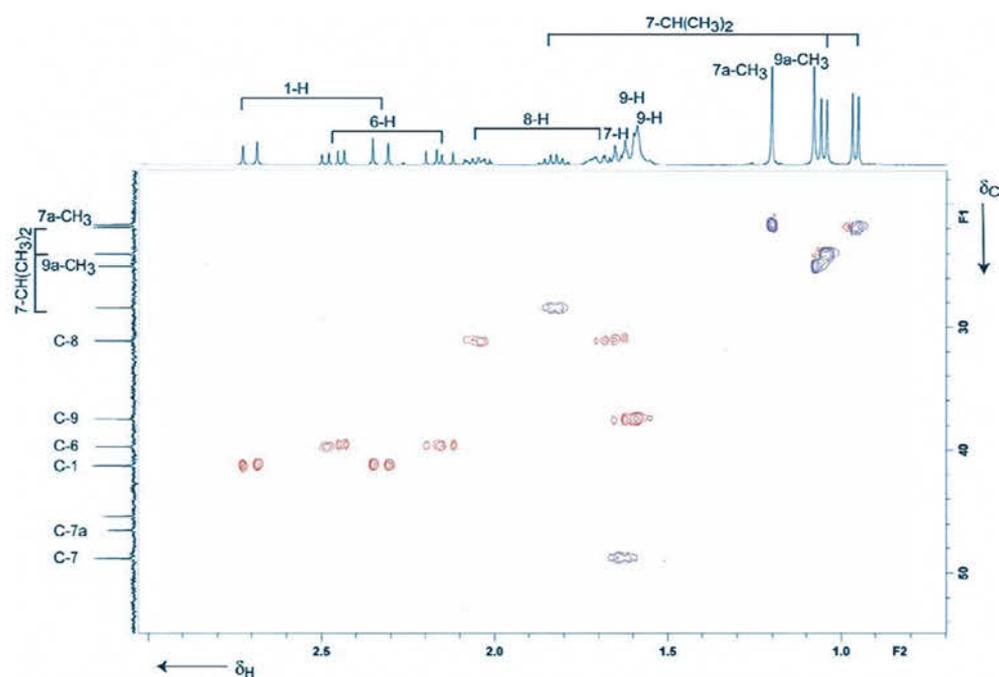
UV/Vis

IR, Raman

NMR

MS

Anwendungsbeispiele



1

UV/Vis-Spektren

S. 1

2

Infrarot- und Raman-Spektren

S. 37

3

Kernresonanz-Spektren

S. 75

4

Massenspektren

S. 261

5

**Umgang mit Spektren und
analytischen Daten an Beispielen**

S. 387

6

Anhang

S. 425

Hesse-Meier-Zeeh

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Stefan Bienz

Laurent Bigler

Thomas Fox

Herbert Meier

9., überarbeitete und erweiterte Auflage

343 Abbildungen

452 Formelbilder und Schemata

131 Tabellen

Georg Thieme Verlag
Stuttgart · New York

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar

1. Auflage 1979 5. Auflage 1995
 2. Auflage 1984 6. Auflage 2002
 3. Auflage 1987 7. Auflage 2005
 4. Auflage 1991 8. Auflage 2012

© 1979, 2016 Georg Thieme Verlag KG
 Rüdigerstraße 14
 D-70469 Stuttgart

Unsere Homepage: www.thieme.de

Printed in Germany

Umschlaggestaltung: Thieme Verlagsgruppe
 Umschlaggrafiken: Bei den im Buch besprochenen Methoden (UV/Vis, IR, Raman, NMR, MS) zur Strukturanalytik organischer Verbindungen spielt die mehrdimensionale NMR-Spektroskopie eine besondere Rolle. Das Umschlagbild zeigt eine ^{13}C , ^1H - Verschiebungskorrelation (HSQC) eines Naturstoffs/ des Naturstoffs Lepistol.

Zeichnungen: Jan Rohlf, Berlin; Hanne Haeusler, Tübingen; Kornelia Wagenblast, Tübingen

Satz: Konrad Tritsch, Print und digitale Medien GmbH, 97199 Ochsenfurt

Gesetzt in: InDesign CS5.5

Druck: Aprinta Druck GmbH, Wemding

ISBN 978-3-13-576109-1 1 2 3 4 5 6

Auch erhältlich als E-Book:

eISBN (PDF) 978-3-13-160039-4

eISBN (epub) 978-3-13-179369-0

Autoren der 9. Auflage:

Prof. Dr. Stefan Bienz
 Institut für Chemie
 Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

PD Dr. Laurent Bigler
 Institut für Chemie
 Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

Dr. Thomas Fox
 Institut für Chemie
 Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

Prof. Dr. Herbert Meier
 Institut für Organische Chemie
 Johannes-Gutenberg-Universität
 Duesbergweg 10–14
 D-55099 Mainz

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, dass es sich um einen freien Warennamen handelt.

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Vorwort zur 9. Auflage

Die Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden hat in den vergangenen Jahrzehnten eine rasante Entwicklung genommen. Die rasche Folge von überarbeiteten und erweiterten Neuauflagen dieses Buches trägt dieser Entwicklung Rechnung. Moderne Methoden der Strukturanalytik werden anhand von Beispielen beschrieben, ohne etwas ältere, häufig verwendete Verfahren ganz beiseite zu lassen. Darüber hinaus wird der unterschiedliche Ausrüstungsstandard der spektroskopischen Abteilungen berücksichtigt. In der Kernresonanz z.B. existiert ein weiter Bereich zwischen 60- und 1000-MHz-Geräten, die ganz unterschiedliche Möglichkeiten bieten.

Zielsetzung des Buches ist zunächst die begleitende Lektüre zu Vorlesungen und Seminaren über (organische) Strukturanalytik. Danach soll das Buch bei Diplom-, Master- und Doktorarbeiten und generell bei Forschungsprojekten die wissenschaftliche Basis bieten, um Strukturprobleme organischer Verbindungen zuverlässig zu lösen. Fehlerhafte Strukturen oder Strukturdaten treten immer noch erstaunlich häufig in Publikationen auf, obwohl sie mit modernen spektroskopischen Methoden vermieden werden könnten. Die Lösung komplexer Strukturprobleme bietet einen fesselnden Anreiz, eine herausfordernde „Knobelei“, auf streng wissenschaftlicher Basis.

Die Neuerungen und Erweiterungen der 9. Auflage sind überwiegend, aber nicht ausschließlich in den Kapiteln 3 und 5 zu finden.

Die Ergänzungen im Kapitel 3 'Kernresonanz-Spektren' betreffen im methodischen Bereich vor allem 2D-Techniken: E-COSY, DOSY, HSQC-TOCSY, HSQC-NOESY und INADEQUATE. Da organische Moleküle im Wesentlichen auf Kohlenstoffgerüsten

aufgebaut sind, spielen ^{13}C -NMR-Signale eine besondere Rolle. Leider gibt es gerade bei ihnen viele Fehlzuordnungen. Häufig findet man daher in Fachzeitschriften bloße Auflistungen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen ohne jede Zuordnung. Damit geht ein wichtiges Kriterium für den Strukturnachweis neuer Verbindungen verloren. Die Diskussion der ^{13}C -NMR-Verschiebungen nimmt in der 9. Auflage einen breiten Raum ein. Die maßgeblichen Effekte, vor allem die Verteilung der Elektrodendichte, werden an vielen Beispielen erörtert. Zusätzlich wurde die nach Substanzklassen geordnete Tabelle der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen (Abschnitt 3.5.3) auf über 30 Druckseiten erweitert.

Das vollständig neu erstellte Kapitel 5 'Umgang mit Spektren und analytischen Daten an Beispielen' zeigt anhand von zehn Fällen, wie man analytische Daten beschreibt und mit welchen Strategien man daraus zu Strukturvorschlägen kommt. Die dabei behandelten Verbindungen wurden ausnahmslos mit modernen Geräten gemessen und beziehen aktuelle Anwendungen von 2D-NMR und HR-MS ein.

Als Zusatz wird ein frei zugänglicher elektronischer Übungsteil neu zur Verfügung gestellt, der stetig erweitert werden soll.

Bei der Erstellung der 9. Auflage sind wir zu besonderem Dank verpflichtet: Herrn Heinz Kolshorn, Herrn Dr. Johannes Liermann und Frau Ingrid Schermann (alle Universität Mainz) sowie Frau Jrene Lehmann, Herrn Urs Stalder, Yvonne Forster und den Studierenden des Organisch-chemischen Praktikums II (alle Universität Zürich).

*Herbert Meier
im Namen der Autoren*

Vorwort zur 1. Auflage

Es ist kein einfaches Unterfangen, die in den letzten Jahren angesammelten Untersuchungsergebnisse in der UV-, IR-, NMR- und Massenspektrometrie in einem Taschenbuch zu komprimieren. Um dies zu erreichen, muss man Kompromisse schließen und Schwerpunkte setzen. Demgemäß wurde versucht, die zum Verständnis der einzelnen Methoden notwendigen Grundlagen und das für Anwendung in der täglichen Praxis des Organikers Wesentliche in leicht verständlicher Form zusammenzufassen. Soweit es möglich war, wurden spezielle Techniken der einzelnen Methoden erwähnt und anhand von Beispielen erläutert. In anderen Fällen sind ergänzende Hinweise auf die einschlägige Fachliteratur gegeben. Am Schluss des Buches sind einige ausgearbeitete, integrierende Beispiele angeführt. Diese Beispiele sollen einerseits das methodische Vorgehen bei der Lösung von Problemen aus der Struktur-Analytik aufzeigen und andererseits anschaulich belegen, dass die kombinierte Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden erfolversprechender und zuverlässiger ist als die Anwendung nur einer Methode. Die weitaus größte Zahl aller Strukturaufklärungen werden heute in Hochschule und Industrie auf diese Weise schnell und einfach bewältigt. Es

wäre jedoch übertrieben zu behaupten, dass alle Strukturprobleme allein mit spektroskopischen Methoden lösbar sind, es sei denn, eine Röntgen-Strukturanalyse wird durchgeführt. Chemische Umwandlungen oder Abbau-Reaktionen müssen auch heute teilweise noch zur exakten Strukturaufklärung herangezogen werden.

Wir hoffen, dass der angehende Chemiker durch dieses Buch das notwendige Rüstzeug für die Anwendung der spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie erhält und die Erfolgsaussichten jeder einzelnen Methode bei der Lösung von Strukturproblemen richtig einzuschätzen lernt.

Für die Anfertigung von Spektren und die Durchsicht des Textes im NMR-Kapitel sei den Herren H. Kolshorn, H. Petersen und U. Plücken, Tübingen, besonders gedankt und für die Durchsicht des Textes des Massenspektrometrie-Kapitels sowie für wertvolle Anregungen den Herren N. Bild, A. Guggisberg, H. Kühne und H. Suess, Zürich.

Zürich, im Mai 1979

*Manfred Hesse
Herbert Meier
Bernd Zeeh*

3.5	Kombination von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie	... 205	4.5	Probenvorbereitung	... 346
3.5.1	Vollständige Zuordnung der ¹ H- und ¹³ C-NMR-Signale	... 205	4.5.1	Reinigung, Aufbereitung und Aufkonzentration	... 346
3.5.2	Verwendung von Datenbanken	... 208	4.5.2	Abgabe und Angabe der Probeneigenschaften	... 348
3.5.3	¹ H- und ¹³ C-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	... 212	4.5.3	Spezifische Vorbereitungen für die Messung	... 349
3.6	Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne	... 244	4.6	Artefakte	... 351
3.6.1	¹⁹ F-Kernresonanz-Spektroskopie	... 244	4.6.1	Memory-Effekt	... 351
3.6.2	³¹ P-Kernresonanz-Spektroskopie	... 246	4.6.2	Artefakt-Bildung in der Quelle	... 351
3.6.3	¹⁵ N-Kernresonanz-Spektroskopie	... 248	4.6.3	Erkennen von Artefakten	... 354
3.6.4	Vollständige Zuordnung der Signale von ¹ H, ¹³ C und Heterokernen	... 253	4.6.4	Verhinderung von Artefakt-Bildung	... 355
3.6.5	Weitere Kerne	... 255	4.7	Tabellen zur Massenspektrometrie	... 355
	Literatur	... 256	4.7.1	Häufig detektierte Ionen	... 356
			4.7.2	Häufig beobachtete Massendifferenzen	... 365
			4.7.3	Isotopenverhältnisse halogener Verbindungen	... 372
			4.7.4	Lösungsmittel und Verunreinigungen	... 373
			4.7.5	Isotopen der natürlichen Elemente	... 379
4	Massenspektren	261	4.8	Literatur	... 384

S. Bienz und L. Bigler

4.1	Einführung	... 262	5	Umgang mit Spektren und analytischen Daten an Beispielen	387
4.2	Grundsätzliches zur Massenspektrometrie	... 263	S. Bienz und L. Bigler		
4.2.1	Prinzip der Massenspektrometrie	... 263	5.1	Einführung	... 388
4.2.2	Das Massenspektrum	... 264	5.2	Charakterisierung von Verbindungen	... 388
4.3	Instrumentelle Aspekte	... 275	5.3	Strukturaufklärung von vermeintlich bekannten Verbindungen und unerwarteten Produkten aus Synthesen	... 397
4.3.1	Probenezuführung und Ionen-Typen	... 275	5.4	Strukturaufklärung von vollständig unbekanntem Verbindungen	... 405
4.3.2	Ionisation	... 277	5.5	Literatur	... 424
4.3.3	Analysatoren und Detektoren	... 288	6	Anhang	425
4.3.4	Kopplung zu chromatographischen Methoden	... 299	6.1	Sachverzeichnis	... 426
4.3.5	Auswahl der Methode	... 303	6.2	Spezifische Verbindungen	... 433
4.4	Strukturaufklärung	... 306			
4.4.1	Vorbereitung der Interpretation	... 306			
4.4.2	Strukturinformation aus der HR-MS	... 308			
4.4.3	Fragmentierungen in der EI-MS	... 310			
4.4.4	Collision Induced Decomposition (CID)	... 329			
4.4.5	Nachbargruppenwechselwirkung und Stereoisomere	... 335			
4.4.6	Spektrenbibliotheken	... 337			
4.4.7	Spezielle Techniken	... 340			
4.4.8	Aufklärung von Fragmentierungsmechanismen	... 344			

Kostenfreie Übungen zum Download

Jetzt herunterladen! Zusätzlich zu den im Buch enthaltenen Beispielen gibt es unter www.thieme-chemistry.com Übungsaufgaben kostenfrei für alle Interessierten.

Zugang zum Downloadbereich für Dozenten

Alle Spektren aus dem Buch sind für Dozenten zum Download im Internet verfügbar. Um diesen kostenfreien Service nutzen zu können, ist eine Registrierung aus urheberrechtlichen Gründen notwendig. Dozenten können ihre persönlichen Zugangsdaten zum Downloadbereich per E-Mail an marketing@thieme-chemistry.com unter Angabe der vollständigen Universitätsadresse anfordern.

1

Herbert Meier

UV/Vis-Spektren

- 1.1 Theoretische Einführung ... 2
- 1.2 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren ... 10
- 1.3 Chromophore ... 11
- 1.4 Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie ... 26
- 1.5 Derivativ-Spektroskopie ... 29
- 1.6 Chiroptische Methoden ... 29

1 UV/Vis-Spektren

1.1 Theoretische Einführung

1.1.1 Elektromagnetische Wellen und Elektronenübergänge

Elektromagnetische Strahlung wird durch die **Wellenlänge** λ oder die **Frequenz** ν charakterisiert. Diese Größen sind durch die Gleichung

$$\nu \cdot \lambda = c$$

miteinander verknüpft; c ist die **Lichtgeschwindigkeit** (im Vakuum $\approx 2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Ein Lichtquant der Frequenz ν hat die **Energie**

$$E = h\nu$$

Das Planck-Wirkungsquantum h beträgt $\approx 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen führt bei der Absorption im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtes (selten im nahen Infrarot NIR) zur Anregung von Elektronen, im Allgemeinen Valenzelektronen. **Abb. 1.1** veranschaulicht diesen Sektor des elektromagnetischen Spektrums. An das für das menschliche Auge sichtbare Licht (Vis) schließt sich unterhalb von $\lambda = 400 \text{ nm}$ der UV-Bereich an. Wegen der unterschiedlichen biologischen Wirkung wird eine Unterteilung in UV-A (400–320 nm), UV-B (320–280 nm) und UV-C (280–10 nm) getroffen. Oberhalb von $\lambda = 750 \text{ nm}$ beginnt der IR-Bereich, zunächst das nahe **Infrarot** (NIR). Am langwelligen Ende des IR liegt der **Terahertz**-Bereich ($100 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \text{ mm}$, $100 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 10 \text{ cm}^{-1}$, $3 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \leq \nu \leq 3 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$). Es folgen der **Mikrowellen**-Bereich ($1 \text{ mm} \leq \lambda \leq 30 \text{ cm}$) und der **Radiowellen**-Wellenbereich ($\lambda > 30 \text{ cm}$). **Molekülspektroskopie** wird in allen genannten Wellenlängen-Bereichen betrieben. Außer den UV/VIS-Spektren in diesem Kapitel, sind die IR-Spektren (Kapitel 2) und vor allem die NMR-Spektren (Kapitel 3) für die Strukturaufklärung

organischer Verbindungen wichtig. Die **Kernresonanzspektroskopie** findet in Magnetfeldern mit Radiowellen statt. Kristallstrukturen werden durch Streuung von **Röntgenstrahlen** bestimmt. Sonnenlicht besteht im Mittel aus 44% IR, 52% Vis und 4% UV-A. Der UV-B-Anteil liegt im %-Bereich.

Wird sichtbares Licht einer bestimmten Spektralfarbe absorbiert, dann erkennt das menschliche Auge die **Komplementärfarbe**:

absorbierte Spektralfarbe	Komplementärfarbe
violett	gelbgrün
blau	gelb
grünblau	orange
blaugrün	rot
grün	purpur
gelbgrün	violett
gelb	blau
orange	grünblau
rot	blaugrün
purpur	grün

Die Wellenlänge wurde früher häufig in Ångström ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ oder $\text{m}\mu$) angegeben, heute verwendet man Nanometer ($1 \text{ nm} = 1 \text{ m}\mu = 10^{-9} \text{ m}$). Anstelle der Frequenz in s^{-1} ist es üblich, die **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} anzugeben.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Bezieht man die Energie auf ein Lichtquant oder einen einzelnen atomaren oder molekularen Prozess, so ist als Einheit 1 eV (Elektronenvolt) gebräuchlich. Bei einem Mol, nämlich $6.02 \cdot 10^{23}$ Lichtquanten, wird die Energie in kJ angegeben. Energie und Wellenzahl sind direkt proportional zueinander.

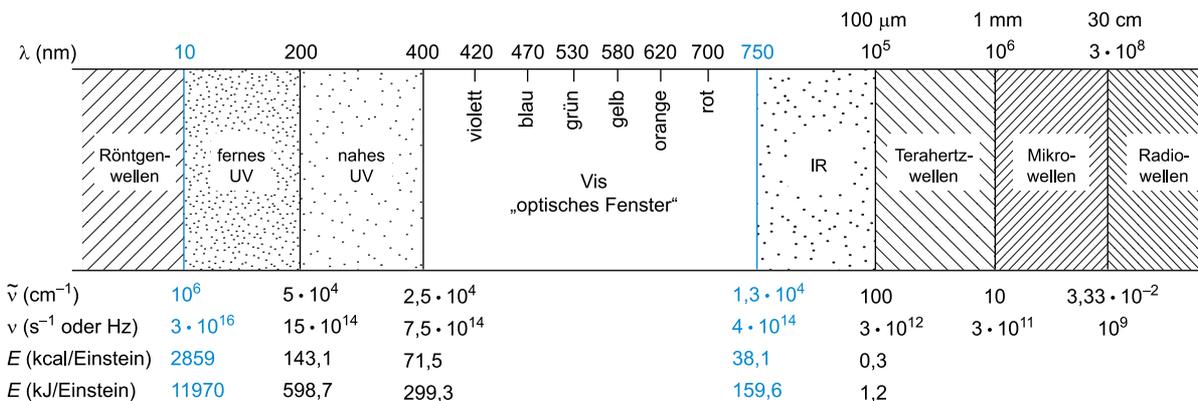


Abb. 1.1 Elektromagnetisches Spektrum (1 Einstein = 1 mol Lichtquanten)

Zur Umrechnung empfiehlt sich als Faustregel:

$$1 \text{ eV} \triangleq 23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \triangleq 8066 \text{ cm}^{-1}$$

$$1000 \text{ cm}^{-1} \triangleq 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \triangleq 84 \text{ cm}^{-1}$$

Trifft Licht mit geeigneter Frequenz ν auf ein Molekül im **Grundzustand** ψ_0 , dann kann es **absorbiert** werden und das Molekül in einen **elektronisch angeregten Zustand** ψ_1 anheben. Durch **spontane Emission** bzw. durch zusätzlich unter dem Einfluss der Lichtwelle **stimulierte Emission** kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Das Wort „kann“ drückt dabei die **Übergangswahrscheinlichkeiten** für die beiden Strahlungsprozesse Absorption und Emission aus (**Abb. 1.2**).

Der Zusammenhang mit den beim Elektronenübergang beteiligten Orbitalen ist aus **Abb. 1.3** ersichtlich. Bei Gültigkeit von Koopmans Theorem entspricht die Energie des HOMO dem negativen Ionisierungspotenzial ($IP \sim 8$ bis 11 eV) und die Energie des LUMO der negativen Elektronenaffinität ($EA \sim +1$ bis -1 eV). Die Orbitalenergien beziehen sich hier auf Einzelelektronen-Konfigurationen. Es gilt laut **Abb. 1.3**

$$E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) = IP - EA \quad \text{und}$$

$$E(S_1) - E(S_0) = h\nu = IP - EA - J + 2K$$

Die Energiedifferenz zwischen dem untersten leeren Orbital (LUMO) und dem höchsten doppelt besetzten Orbital (HOMO) ist erheblich größer als die Anregungsenergie A für den Übergang vom Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 . Die Differenz geht auf die unterschiedliche Elektronenwechselwirkung (Coulomb-Term J , Austausch-Term $2K$) zurück. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist in dieser Näherung

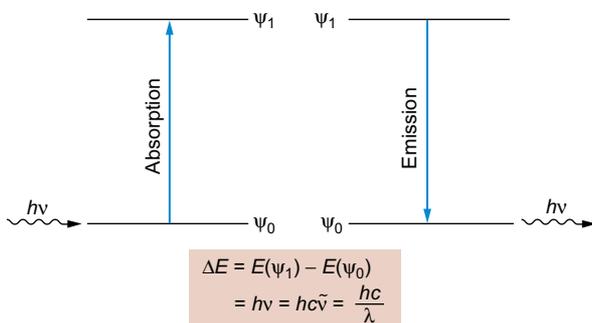


Abb. 1.2 Elektronenübergänge und Strahlungsprozesse

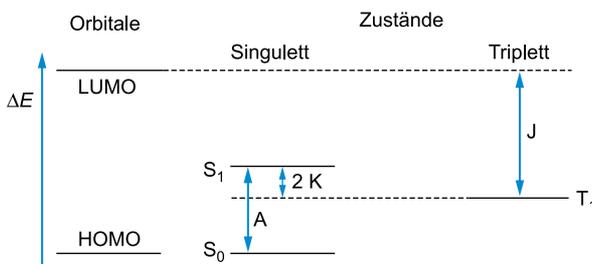


Abb. 1.3 Energieschema für den Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO

gleich $2K$. Wegen $K > 0$ liegt der unterste Triplettzustand T_1 stets unter S_1 . Moleküle mit gleichem HOMO-LUMO-Abstand können ganz unterschiedliche Anregungsenergien haben. Ein klassisches Beispiel ist das farblose Anthracen, das eine gleich große HOMO-LUMO-Energiedifferenz besitzt wie das blaue Azulen. Eine weitere Folge der Konfigurationswechselwirkung kann sein, dass der HOMO-LUMO-Übergang nicht dem energieärmsten Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ entspricht (vgl. S. 15).

Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die dimensionslose **Oszillatorstärke** f_{01} , die klassisch den effektiven Bruchteil von negativen Ladungseinheiten (Elektronen) wiedergibt, die den betreffenden Übergang vollziehen (oszillieren). Das quantenmechanische Gegenstück zu f ist der Vektor des **Übergangsmoments** M_{01} , der die Veränderung des **Dipolmoments** während des Übergangs repräsentiert. Die **Dipolstärke** $D_{01} = |M_{01}|^2$ ist direkt proportional zu f_{01} . Bei $D_{01} = M_{01} = f_{01} = 0$ ist trotz erfüllter **Resonanzbedingung** $\Delta E = h\nu$ ein Übergang nicht möglich. Bei kleinen f -Werten spricht man von einem **verbotenen Übergang**, bei f -Werten nahe an 1 von einem **erlaubten Übergang**.

Bei zweiatomigen oder linearen mehratomigen Molekülen kann man wie bei Atomen aufgrund des Satzes von der Erhaltung des Drehimpulses **Auswahlregeln** für die erlaubten Übergänge zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen aufstellen. Diese Regeln münden für die übrigen Moleküle, die natürlich das weitaus überwiegende Kontingent darstellen, in **Übergangsverbote** ein.

Das **Spin-Verbot** besagt, dass sich der **Gesamtspin** S bzw. die **Multiplizität** $M = 2S + 1$ während des Übergangs nicht ändern darf, dass also z.B. Singulett-Zustände ($S = 0, M = 1$) bei der Absorption oder Emission in Singulett-Zustände, nicht aber in Triplett-Zustände ($S = 1, M = 3$) übergehen können. M_{01} kann auch aufgrund der Symmetrie der Orbitale (die durch die Wellenfunktion φ_0 und φ_1 beschrieben werden und den elektronischen Anteil der Gesamtfunktionen ψ_0 und ψ_1 darstellen) verschwinden. Man spricht vom **Symmetrie-Verbot**. Ein einfach verständlicher Spezialfall davon liegt in den zentrosymmetrischen Molekülen vor, deren Wellenfunktionen bezüglich der Inversion am Symmetriezentrum symmetrisch (gerade) oder antisymmetrisch (ungerade) sind. Das Symmetrie-Verbot besagt hier, dass Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher **Parität** (Paritätsverbot, Regel von Laporte) untersagt sind.

erlaubt: $g \rightarrow u$	verboten: $g \leftrightarrow g$
$u \rightarrow g$	$u \leftrightarrow u$

Durch Kernbewegungen kann die Symmetrie erniedrigt werden, sodass Symmetrie-verbotene Übergänge doch zu beobachten sind. (Als Beispiel für einen vibronisch erlaubten Übergang sei die langwellige Absorptionsbande des Benzens genannt; vgl. S. 15.)

Eine weitere Möglichkeit für das Verschwinden des elektronischen Übergangsmoments ist durch das sog. **Überlappungs-Verbot** gegeben. Es wird wirksam, wenn sich die beiden beim Elektronenübergang beteiligten Orbitale nicht oder nur wenig räumlich überlappen. Das ist ganz offensichtlich

Tab. 1.1 Nomenklatur der Elektronenübergänge (Absorption)

System	Zustands-symbole	Zustand	Beispiele für Elektronen-übergänge
enumerativ	S_0	Singulett-Grundzustand	$S_0 \rightarrow S_1$
	S_1, S_2, S_3, \dots	höhere Singulett-zustände	$S_0 \rightarrow S_2$ $S_0 \rightarrow S_3$
	T_1, T_2, T_3, \dots	Tripletzustände	$T_1 \rightarrow T_2$
nach Mulliken	N	Grundzustand	$V \leftarrow N$
	Q, V, R	Anregungszustände	$Q \leftarrow N$
nach Platt	A	Grundzustand	$B \leftarrow A$
	B, C, L	Anregungszustände	$C \leftarrow A$ $L \leftarrow A$
nach Kasha	σ, π, n	Ausgangsorbitale	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
	σ^*, π^*	Orbitale der angeregten Elektronen	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$
nach der Gruppentheorie	Symbole d. Symmetrieklassen		${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$
	A: sym.	} bez. Drehung um die Drehachse(n)	${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$
	B: antisym.		${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$
			${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$
			${}^1A'_1 \leftarrow {}^1A'_1$
	E: 2-fach entarteter Zustand		
	T: 3-fach entarteter Zustand		
	Indizes:		
	g: sym.	} bez. Inversion	
	u: antisym.		
1: sym.	} bez. C_2 -Achsen, die senkrecht zu C_n sind		
2: antisym.			
': sym.	} bez. Symmetrieebene σ_h (senkrecht zu C_n)		
": antisym.			

bei einem intermolekularen **Charge-Transfer-Übergang** der Fall, bei dem im Komplex der Elektronenübergang vom Donator- auf das Akzeptor-Molekül erfolgt. Es gibt auch zahlreiche intramolekulare Beispiele für das Überlappungsverbot. (Vgl. den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei Carbonyl-Verbindungen, S. 20.) Das Überlappungsverbot ist ein Spezialfall des Symmetrie-Verbots.

Spielt man die Zahl der Möglichkeiten für die Elektronenübergänge zwischen je zwei Orbitalen eines Moleküls durch, so stellt man fest, dass die Verbote die Regel und die erlaubten Übergänge die Ausnahme sind. Häufig treten jedoch auch verbotene Übergänge auf, allerdings mit geringerer Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. kleinem f -Wert ($10^{-1} \geq f \geq 10^{-6}$). Am striktesten gilt das Spin-Verbot. Bei wirksamer Spin-Bahnkopplung (z.B. durch Schweratome) oder bei der Anwesenheit paramagnetischer Spezies beobachtet man jedoch auch Spin-verbotene Übergänge.

Denkt man sich das untersuchte Molekül in einem kartesischen Koordinatensystem, dessen Achsen man z.B. mithilfe der

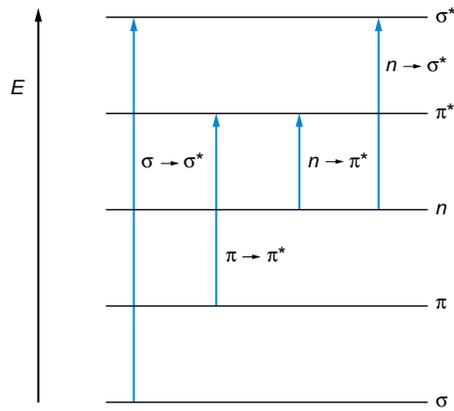


Abb. 1.4 Molekülorbitale und Elektronenübergänge

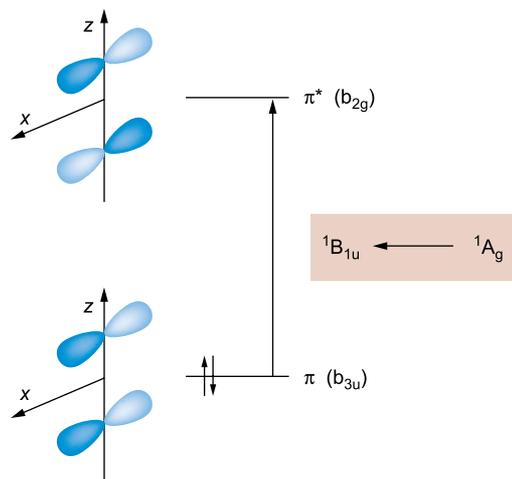


Abb. 1.5 Elektronenübergang $\pi \rightarrow \pi^*$ in Ethen (1)

Molekülachsen festlegt, so kann man den Vektor M_{01} in seine räumlichen Komponenten M_x , M_y und M_z zerlegen. Bei $M_{01} \neq 0$ muss wenigstens eine der drei Komponenten ungleich 0 sein. Bei $M_x = M_y = 0$ und $M_z \neq 0$ ist die absorbierte bzw. emittierte Strahlung in z-Richtung **polarisiert**. Diese optische Anisotropie der Moleküle lässt sich jedoch normalerweise nicht beobachten, da die Moleküle unorientiert vorliegen. Polarisationsmessungen werden an Einkristallen oder an verstreckten Kunststoff-Folien durchgeführt.

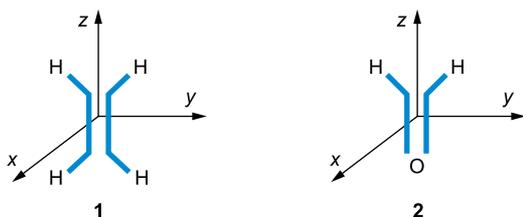
Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale (MO) treffen. Aus besetzten **bindenden** σ - und π -Orbitalen oder aus den **nichtbindenden** n -Orbitalen (einsame Elektronenpaare) kann ein Elektron in die leeren, **antibindenden** π^* - oder σ^* -Orbitale angehoben werden. Entsprechend werden die Elektronenübergänge kurz mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ usw. bezeichnet (Abb. 1.4).

Außer dieser Nomenklatur auf einer vereinfachten MO-Basis gibt es zur Kennzeichnung von Elektronenzuständen und den zwischen ihnen möglichen Übergängen noch weitere gebräuchliche Systeme, von denen insbesondere das letzte der Tab. 1.1, die gruppentheoretische Bezeichnung, hervorzuheben ist. (Vgl. dazu ein Lehrbuch über Symmetrie in der Chemie.)

Tab. 1.2 Symmetrieklassen und Charaktere der Punktgruppe D_{2h}

D_{2h}	I	Symmetrieelemente							
		$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
a_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
b_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
b_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
b_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
a_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
b_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
b_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
b_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Zur Erläuterung von erlaubten und verbotenen Elektronenübergängen seien hier Ethen (1) und Formaldehyd (2) als einfache Moleküle besprochen.



Denkt man sich das σ -Bindungsgerüst des Ethens in der yz -Ebene eines dreidimensionalen Koordinatensystems, dann zeigen die p -Keulen des π - und des π^* -Orbitals in die x -Richtung (Abb. 1.5, S. 4). Das Ethen-Molekül hat dann folgende Symmetrieelemente:

- die drei Koordinatenachsen als 2-zählige Symmetrieachsen $C_2(z)$, $C_2(y)$, $C_2(x)$;
- den Koordinatenursprung als Inversionszentrum i (Punktspiegelung);
- die drei Koordinatenebenen als Symmetrieebenen $\sigma(xy)$, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$.

Ethen gehört somit zur Symmetrie D_{2h} . Tab. 1.2 zeigt in der ersten Spalte die Symmetrieklassen dieser Punktgruppe. Die erste Zeile enthält die oben genannten Symmetrieelemente und aus gruppentheoretischen Gründen die Identität I . Jedes Orbital von 1 muss einer bestimmten Symmetrieklasse von D_{2h} angehören. (Zu einer solchen Betrachtung eignen sich nur Gruppenorbitale und nicht etwa das einzelne C-H Bindungsorbital.) Die Charaktere +1 und -1 in der Tab. 1.2 bringen das symmetrische bzw. antisymmetrische Verhalten gegenüber der betreffenden Symmetrieelemente zum Ausdruck.

Aus Abb. 1.5 und Tab. 1.2 erkennt man, dass das π -Orbital zur Symmetrieklasse b_{3u} und das π^* -Orbital zur Symmetrieklasse b_{2g} gehört. Die Multiplikation der Charaktere für jedes Elektron ergibt, dass der Singulett-Grundzustand S_0 von 1 ein 1A_g -Zustand ($b_{3u} \times b_{3u} = a_g$) und der erste elektronisch angeregte Singulettzustand S_1 ein ${}^1B_{1u}$ -Zustand ($b_{3u} \times b_{2g} = b_{1u}$) ist.

Die Charakterentafel (Tab. 1.2) enthält als ganz rechte Spalte das Symmetrieverhalten der x -, y -, z -Komponente des

Übergangsvektors M . Die z -Komponente transformiert sich wie b_{1u} (B_{1u}). Damit ist der Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$) erlaubt und in der z -Richtung, also der Richtung der Doppelbindung polarisiert. Er wird im Bereich von 165 nm gefunden.

Das zweite Beispiel, Formaldehyd (2), gehört zur Punktgruppe C_{2v} mit folgenden aus der Zeichnung ersichtlichen Symmetrieelementen:

- zweizählige Drehachse $C_2(z)$
- Spiegelebene $\sigma_v(xz)$
- Spiegelebene $\sigma_v(yz)$, die Ebene des σ -Bindungsgerüsts

Tab. 1.3 enthält die zu C_{2v} gehörenden Symmetrieklassen und ihr Symmetrieverhalten.

Die in der Valenzschale befindlichen Orbitale des Formaldehyds sind Abb. 1.6 zu entnehmen. Es sind Gruppenorbitale mit von unten nach oben steigender Energie. Die Symmetrieklassen sind aus den Orbitalbildern und der Eintragung des Formaldehyd-Moleküls 2 in das Achsenkreuz ersichtlich. Wie schon bei der Besprechung des Ethens betont, hätte es keinen Sinn, einzelne C-H Bindungsorbitale zu betrachten, da sie nicht einer Symmetrieklasse der Punktgruppe C_{2v} zuzuordnen sind. Die in der Abbildung nicht enthaltenen $1s$ -Orbitale von C und O haben die Kennzeichnung $1a_1$ und $2a_1$. Danach folgen $3a_1$, $4a_1$, $1b_2$, $5a_1$, $1b_1$ und $2b_2$, die 6 mal 2 Elektronen aufnehmen. An die besetzten Orbitale schließen sich die unbesetzten, antibindenden Orbitale $2b_1^*$, $6a_1^*$, $3b_2^*$ und $7a_1^*$ an. Der energieärmste Übergang $2b_1^* \leftarrow 2b_2$ ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, wobei das p_y -Orbital des Sauerstoff-Atoms als nichtbindendes Orbital ein Elektron an das π^* -Orbital der CO-Doppelbindung abgibt. Der Singulett-Grundzustand S_0 , ein 1A_1 -Zustand, geht dabei in einen $S_1({}^1A_2)$ -Zustand über (nach Tab. 1.3: $b_2 \times b_1 = a_2$). Der rechten Spalte der Tab. 1.3 entnimmt man, dass keine Komponente des Übergangsvektors sich wie a_2 transformiert. Damit ist der Übergang symmetrieverboten. Das entspricht dem o. g.

Tab. 1.3 Symmetrieklassen und Charaktere der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
a_1	+1	+1	+1	+1	z
a_2	+1	+1	-1	-1	
b_1	+1	-1	+1	-1	x
b_2	+1	-1	-1	+1	y

Überlappungsverbot; das $n(p_yO)$ - und das π^* -Orbital sind orthogonal. Ein entsprechender intensitätsschwacher Übergang tritt bei ca. 300 nm auf.

Beim $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang von **2** wird ein Elektron von $1b_1$ nach $2b_1^*$ angehoben. Das entspricht dem Übergang vom Singulett-Grundzustand $S_0(^1A_1)$ in einen elektronisch angeregten Singulettzustand $S_n(^1A_1)$ ($b_1 \times b_1 = a_1$). Dieser Übergang ist erlaubt und – wie **Tab. 1.3** zeigt – in z-Richtung polarisiert.

Allgemein werden bei Carbonyl-Verbindungen $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Übergänge diskutiert. Im Fall des Formaldehyds liegt der $\pi\pi^*$ -Übergang laut *ab initio*-Rechnung allerdings bei sehr hoher Energie im fernen UV, so dass sich als zweiter Übergang ein **Rydberg-Übergang** dazwischenschiebt. Ein $n(2b_2)$ -Elektron geht dabei in ein $3s$ -Orbital, also in die nächsthöhere Schale über.

Zu Übungszwecken kann man sich überlegen, welche anderen Übergänge zwischen den in **Abb. 1.6** enthaltenen Orbitalen erlaubt und welche verboten sind. Es sei jedoch schon hier vermerkt, dass bei organischen Molekülen vielfach gemischte Übergänge auftreten. Erlaubte und verbotene Elektronenübergänge in beliebigen Punktgruppen zu diskutieren, übersteigt den Rahmen dieses Buches. Dafür sei auf die ergänzende Literatur (S. 34) verwiesen.

Das bisher in Kap. 1.1 Gesagte gilt für Einphotonenübergänge. Mithilfe der Lasertechnik wurde die **Zweiphotonen-Spektroskopie** entwickelt. Hohe Photonendichten ermöglichen die gleichzeitige Absorption von zwei Photonen. Das führt zu veränderten Auswahlregeln; so sind z.B. Übergänge zwischen Zuständen gleicher **Parität** erlaubt ($g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$) und Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität verboten. Der **Polarisationsgrad** kann dabei auch in Lösung ermittelt werden. Die Zweiphotonen-Spektroskopie liefert somit wertvolle Ergänzungen bei der Untersuchung elektronisch angeregter Moleküle.

Am Ende dieses Abschnitts sind die photophysikalischen Prozesse bei Elektronenübergängen in einem modifizierten Jablonski-Termschema zusammengefasst. Vom Grundzustand, der im Allgemeinen ein Singulettzustand S_0 ist, kommt man durch Absorption in die höheren Singulettzustände S_1 , S_2 usw. Die Rückkehr zu S_0 kann von S_1 und selten von höheren Singulettzuständen S_n aus durch Emission von Strahlung, genannt **Fluoreszenz**, oder durch strahlungslose Desaktivierung (**internal conversion**) erfolgen. Strahlungslose Spin-Umkehrprozesse (**intersystem crossing**) führen zu Triplettzuständen T, die entgegen dem Spin-Verbot durch Strahlungsemission, genannt **Phosphoreszenz**, oder durch erneutes intersystem crossing nach S_0 zurückkehren können (**Abb. 1.7**).

Von den „echten“ Zweiphotonenabsorptionen sind Prozesse zu unterscheiden, bei denen nacheinander zwei Photonen absorbiert werden. Mit hohen Lichtintensitäten können Populationen von elektronisch angeregten Zuständen erreicht werden, die eine weitere Anregung ermöglichen; auf den Prozess $S_0 \rightarrow S_1 \rightsquigarrow T_1$ kann z.B. eine Triplett-Triplett-Absorption $T_1 \rightarrow T_2$ folgen.

Die verschiedenen elektronischen Molekülzustände haben im Gegensatz zu den Atomen durch überlagerte Schwingungs- und Rotationsniveaus relativ breite Energiebereiche. Jeder

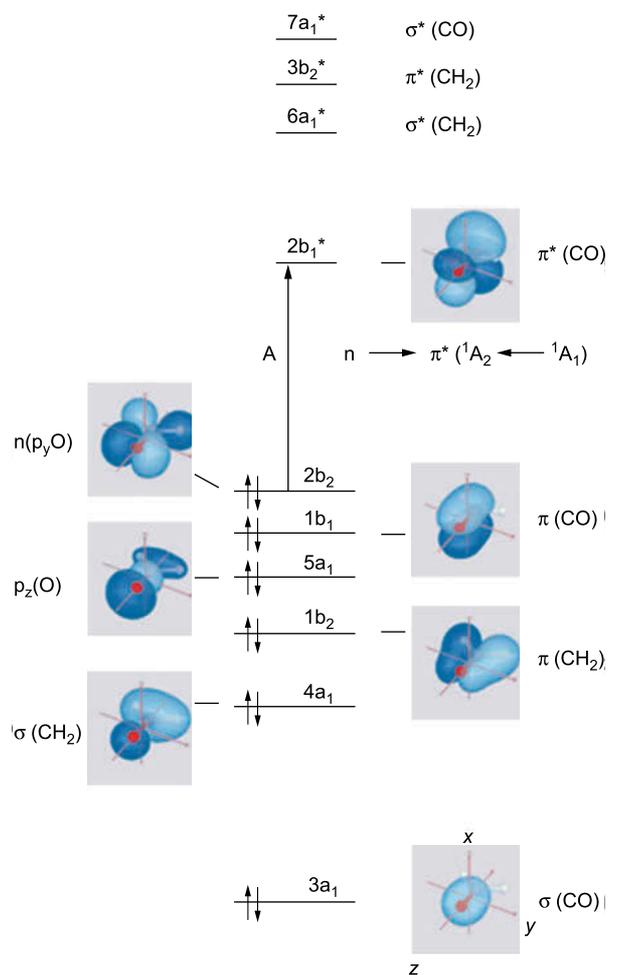


Abb. 1.6 Orbitale in der Valenzschale des Formaldehyds (**2**) mit von unten nach oben zunehmender Energie. Die Bezeichnungen an den Orbitalbildern $\sigma(CO)$, $\sigma(CH_2)$ usw. entsprechen den jeweils wichtigsten Beteiligungen der Atomorbitale. Energieärmster Elektronenübergang $n \rightarrow \pi^*$ (nach S. Immel, Internet)

Term der **Abb. 1.7** ist also, wie **Abb. 1.8** schematisch zeigt, energetisch aufgespalten. Ein bestimmtes Energieniveau ($E_{ges.}$) entspricht dann einem bestimmten elektronischen Schwingungs- und Rotationszustand des Moleküls.

In erster Näherung kann man die drei Energieanteile trennen

$$E_{ges.} = E_{elektr.} + E_{vibr.} + E_{rot.}$$

Für einen Elektronenübergang gilt demgemäß

$$\Delta E_{ges.} = \Delta E_{elektr.} + \Delta E_{vibr.} + \Delta E_{rot.}$$

Der elektronische Anteil ist stets sehr viel größer als der Schwingungsanteil und dieser wieder sehr viel größer als der Rotationsanteil. Zu den im Jablonski-Termschema eingezeichneten Prozessen kommt die **Relaxation R** (s. **Abb. 1.8**) als strahlungslose Desaktivierung innerhalb eines elektronischen Zustandes hinzu. Weiter sei darauf hingewiesen, dass außer den hier beschriebenen monomolekularen Prozessen noch **bi-molekulare photophysikalische Prozesse** wie **Energietransfer: Sensibilisierung, Quenching oder Elektronentransfer** und **photochemische Primärprozesse** eine Rolle spielen können.

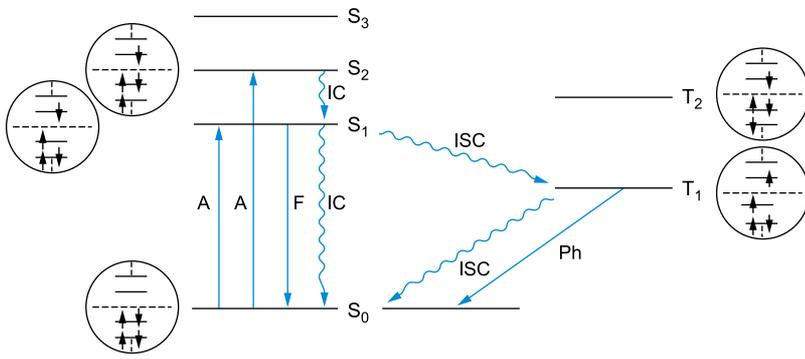


Abb. 1.7 Jablonski-Termschema mit einer Veranschaulichung möglicher Elektronenkonfigurationen
Strahlungsprozesse: →
 A Absorption
 F Fluoreszenz
 Ph Phosphoreszenz
Strahlungslose Prozesse: ~~~
 IC internal conversion (innere Konversion)
 ISC intersystem crossing (Interkombination)

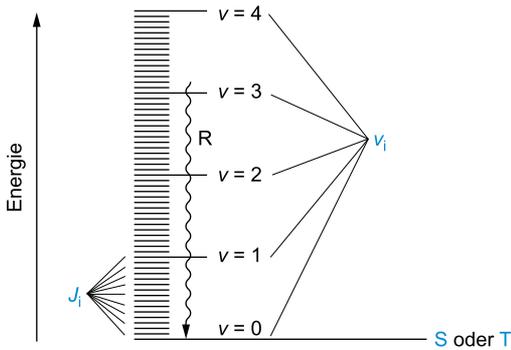


Abb. 1.8 Schematische Darstellung der Überlagerung von elektronischen Schwingungs- und Rotationszuständen: \$v_i\$ Schwingungsquantenzahlen, \$J_i\$ Rotationsquantenzahlen

1.1.2 Lichtabsorption und Spektrum

Fällt ein Lichtstrahl der Intensität \$I_0\$ auf ein homogenes, isotropes Medium der Schichtdicke \$d\$, dann kann er abgesehen von Reflexions- und Streuverlusten durch die Absorption geschwächt werden. Für die Intensität \$I\$ des austretenden Strahls (Transmission) gilt dann:

$$I = I_0 - I_{abs.}$$

Aus dem differentiellen Ansatz für die Abnahme der Intensität \$dI\$ bei einem Inkrement \$dx\$ für die Schichtdicke

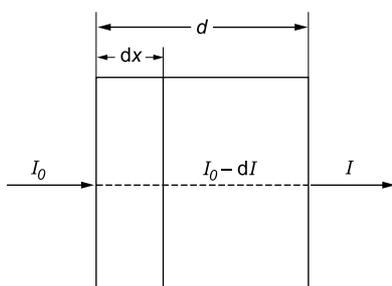
$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx$$

erhält man durch Auswertung des Integrals

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

die Funktion

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d}$$



\$\alpha\$ ist dabei ein für das Medium charakteristischer Absorptionskoeffizient. Bezieht man sich auf verdünnte Lösungen, bei denen ausschließlich der gelöste Stoff der Konzentration \$c\$ absorbiert, dann ersetzt man \$\alpha\$ durch \$2.303 \cdot \epsilon \cdot c\$ und hat

$$\ln = \frac{I_0}{I} = 2.303 \cdot \epsilon \cdot c \cdot d \text{ oder } A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Die **Absorption A (absorbance, Extinktion)** ist dimensionslos. Die Schichtdicke \$d\$ wird in cm eingesetzt, die Konzentration \$c\$ in mol \$\cdot\$ L\$^{-1}\$. Der molare **Absorptionskoeffizient** \$\epsilon\$ hat die Dimension L \$\cdot\$ mol\$^{-1} \cdot\$ cm\$^{-1}\$ = 1000 cm\$^2 \cdot\$ mol\$^{-1}\$ = cm\$^2 \cdot\$ mmol\$^{-1}\$. Anstelle von L \$\cdot\$ mol\$^{-1}\$ kann man auch M\$^{-1}\$ schreiben. Dieses auf Bouguer (1728), Lambert (1760) und Beer (1852) zurückgehende Gesetz gilt für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen (\$c \le 10^{-2}\$ mol \$\cdot\$ L\$^{-1}\$). Die Absorption ist, von Ausnahmen abgesehen, eine additive Eigenschaft. Für \$n\$ absorbierende Spezies gilt demgemäß:

$$A_{ges.} = \log \frac{I_0}{I} = d \sum_{i=1}^n \epsilon_i c_i$$

Besondere Vorsicht ist beim Einsetzen der Konzentrationswerte gegeben, wenn eine Verbindung dissoziiert, dimerisiert etc., also beim Lösungsvorgang eine Veränderung eintritt.

Bestimmt man nach dem **Lambert-Beer-Gesetz** für alle \$\lambda\$ bzw. \$\tilde{\nu}\$ die Absorption und daraus die substanzspezifische Größe \$\epsilon\$, so gewinnt man die Absorptionskurve \$\epsilon(\tilde{\nu})\$ bzw. \$\epsilon(\lambda)\$ und damit das UV- bzw. UV/Vis-Spektrum. Aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus ist es ein **Bandenspektrum**. Die einzelnen Banden werden durch ihre Eigenschaften **Lage, Intensität, Gestalt** und **Feinstruktur** charakterisiert.

Die Lage der Absorptionsbanden hängt, wie bereits aus **Abb. 1.4** hervorgeht, von der Natur des Elektronenübergangs ab. Für isolierte Chromophore gibt **Tab. 1.4** (s. S. 12) einen Überblick. Durch sterische, induktive und mesomere Effekte – zu den letzteren zählt insbesondere der Einbau in ein größeres konjugiertes System – wird die Absorptionslage allerdings stark beeinflusst (**Abb. 1.9**).

Bei vielen Chromophoren hat auch das Lösungsmittel einen größeren charakteristischen Einfluss (s. **Abb. 1.30**).

Eine langwellige Verschiebung (Rotverschiebung) eines Übergangs heißt **bathochromer Effekt**, eine kurzwellige Verschiebung (Blauverschiebung) **hypsochromer Effekt**.

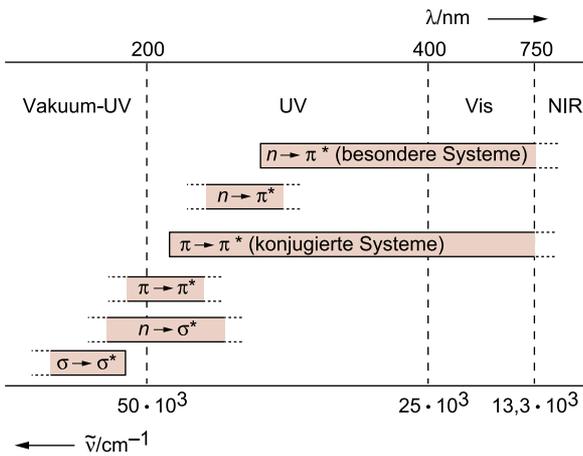


Abb. 1.9 Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge

Unter **hyperchromem Effekt** versteht man eine Intensitätserhöhung. **Hypochrom** bedeutet das Gegenteil, die Intensitätserniedrigung.

Wie oben beschrieben, ist das Übergangsmoment $|M|$ bzw. die Oszillatorstärke f ein Maß für die **Intensität** eines Übergangs. Als Intensität der entsprechenden Absorptionsbande hat man andererseits die Fläche S

$$S = \int_{(-\infty)}^{(+\infty)} \epsilon d\tilde{\nu}$$

Der Zusammenhang ist bei einer Brechzahl von $n \approx 1$ gegeben durch:

$$f = \frac{m \cdot c^2}{N_A \pi e^2} 10^3 (\ln 10) S$$

$$f \approx 4.32 \cdot 10^{-9} S$$

- m Elektronenmasse
- e Elementarladung
- N_A Avogadro-Konstante
- c Lichtgeschwindigkeit

S lässt sich oft durch graphische Integration bestimmen oder ganz grob durch Näherungsgleichungen abschätzen, z. B.

$$S = \epsilon_{\max} \cdot b$$

Dabei ist b die Halbwertsbreite der Bande (**Abb. 1.10**).

Je größer die Übergangswahrscheinlichkeit ist, desto geringer ist die Strahlungslebensdauer τ_0 eines angeregten Zustandes; τ_0 lässt sich aus f und damit aus S berechnen:

$$\tau_0 = \frac{c^3 m}{8\pi^2 \nu^2 e^2} \cdot \frac{1}{f}$$

Näherungsweise gilt für τ_0 in Sekunden

$$\tau_0 \approx \frac{1}{10^4 \cdot \epsilon_{\max}}$$

In der Regel wird die Bandenintensität pauschal an Hand von ϵ_{\max} beurteilt. Es hat sich folgende Abstufung eingebürgert:

$\epsilon \leq 10$	Übergang: verboten
$10 < \epsilon < 1000$	schwach erlaubt
$1000 < \epsilon < 100\,000$	erlaubt
$\epsilon \geq 100\,000$	stark erlaubt

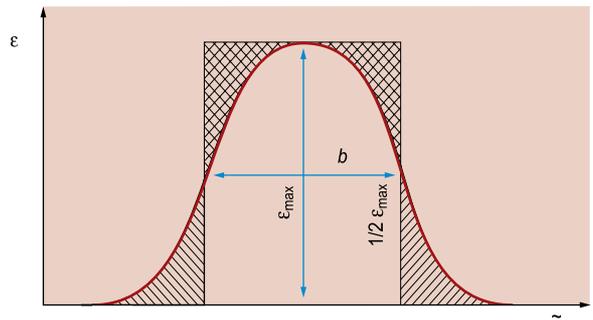


Abb. 1.10 Wahre und angenäherte Fläche einer Absorptionsbande

Weitere wichtige Eigenschaften von Absorptionsbanden sind Gestalt und Feinstruktur. Selbst wenn man von der unterschiedlichen kinetischen Energie einzelner Moleküle absieht, hat ein elektronischer Zustand nicht eine einheitliche Energie. Es müssen vielmehr, wie oben ausgeführt, die überlagerten Molekülschwingungen und Rotationen berücksichtigt werden. Mithilfe der **Boltzmann-Statistik** erkennt man, dass im Grundzustand S_0 praktisch ausschließlich das unterste Schwingungsniveau ($v = 0$) besetzt ist.

Für das Populationsverhältnis zweier Zustände mit der Energiedifferenz ΔE gilt:

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-\Delta E/kT}$$

Mit der Boltzmann-Konstante $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ erhält man für Raumtemperatur in der Wellenzahlkala $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$. Für eine typische, im IR-Bereich gelegene Schwingung mit $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich dann

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-1000/200} = e^{-5} = 0.0067$$

Der energetisch höhere Schwingungszustand ist also nicht einmal zu 1% besetzt. Höhere Rotationsniveaus werden dagegen populiert. Für Rotationsschwingungen um Einfachbindungen mit $\tilde{\nu} = 50 \text{ cm}^{-1}$ liefert die Boltzmann-Verteilung bei Raumtemperatur

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-50/200} = 0.78 = 44 : 56$$

Bei dem Übergang von S_0 nach S_1 (Absorption) kommt man in ein Schwingungsniveau $v' = 0, 1, 2, 3 \dots$. Infolge der sehr raschen Relaxation nach $v' = 0$ geht die Fluoreszenz von $v' = 0$ aus und führt nach S_0 mit $v = 0, 1, 2 \dots$

Abb. 1.11 veranschaulicht die Verhältnisse schematisch. Bei Aufnahmen in Lösung machen sich die Rotationslinien nicht bemerkbar – die Elektronenbanden setzen sich aus **Schwingungsbanden** zusammen. Substanzspezifisch sind die gemessenen Absorptionen mehr oder weniger strukturiert. Eine Schwingungsfinestruktur ist vor allem bei starren Molekülen zu erwarten. Bei vielatomigen Molekülen liegen in der Regel die Schwingungsniveaus sehr dicht beieinander. Behinderte Rotation in Lösung und Linienverbreiterungen als Folge lokaler Inhomogenitäten bei der Solvatation ergeben unstrukturierte Banden. Auch die Messbedingungen können eine entscheidende Rolle spielen. **Abb. 1.12** zeigt für 1,2,4,5-Tetrazin

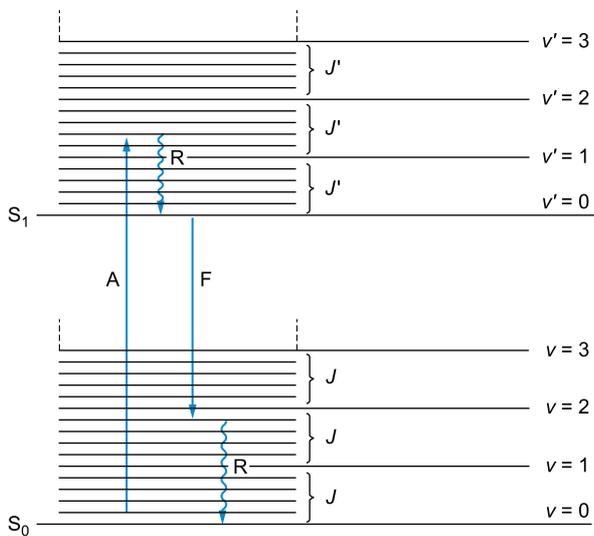


Abb. 1.11 Absorption und Fluoreszenz als Übergänge zwischen elektronischen Schwingungs- und Rotationsniveaus

die Abnahme der Bandenstruktur mit zunehmender Wechselwirkung mit dem Solvens und den Einfluss der Temperatur.

Nach dem sog. **Franck-Condon-Prinzip** ist die Absorptionswahrscheinlichkeit am größten für einen vertikalen Übergang von der Energie-Hyperfläche des Grundzustandes in die des elektronisch angeregten Zustandes, d.h., alle Molekülparameter (Bindungslängen, -winkel, Konformation, Lösungsmittelkäfig etc.) bleiben während des Übergangs erhalten.

Der Schwingungsanteil des Übergangsmoments M zeigt an, dass die Übergänge vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes ($v=0$) zu verschiedenen Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustandes ($v'=0, 1, 2, \dots$)

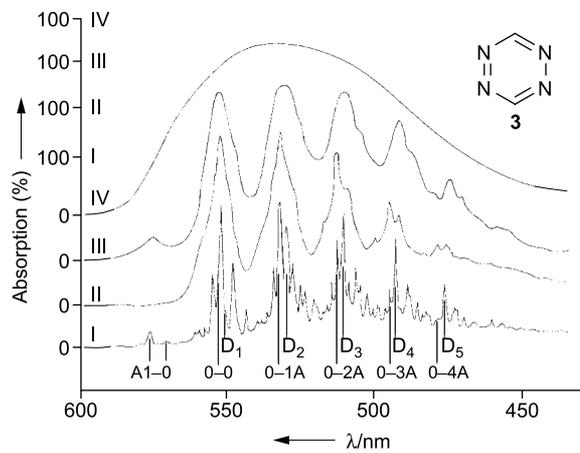


Abb. 1.12 Schwingungsstruktur der $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption von 1,2,4,5-Tetrazin (**3**) (nach Mason, S. F. (1959), J. Chem. Soc., 1263)
 I Dampfspektrum bei Raumtemperatur (mit Schwingungsmoden)
 II Spektrum bei 77 K in einer Isopentan/Methylcyclohexan-Matrix
 III Spektrum in Cyclohexan bei Raumtemperatur
 IV Spektrum in Wasser bei Raumtemperatur
 Die λ -Skala bezieht sich auf I; II ist um 150 cm^{-1} ; III um 250 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben; IV um 750 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen

nicht gleich wahrscheinlich sind. Für die Überlagerung von Schwingungsbänden zur Elektronenbande lassen sich zwei Grenztypen herausstellen, die an der Gestalt der Absorption erkannt werden können. In **Abb. 1.13** ist dies für ein zweiatomiges Molekül veranschaulicht, bei dem sich die multidimensionale Energie-Hyperfläche zur sog. Morse-Kurve $E_{\text{pot}} = f(r)$ vereinfacht. Entscheidend für die Bandenform ist, ob die Morse-Funktion des angeregten Zustandes gegenüber der des Grundzustandes nur vertikal verschoben oder zusätzlich zu anderen r -Werten versetzt ist (**Abb. 1.13a** bzw. **1.13b**).

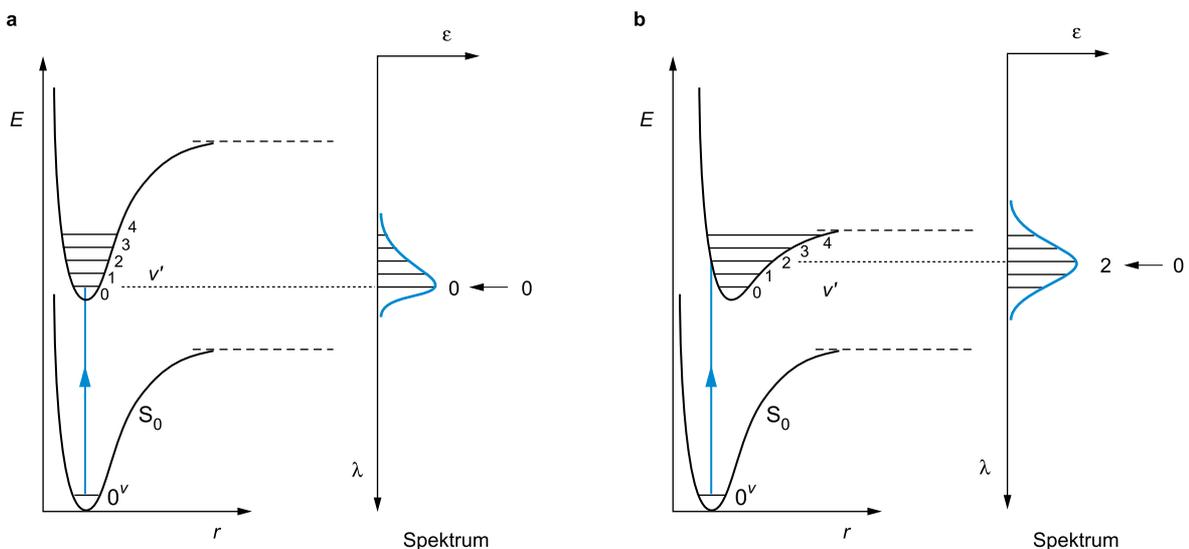


Abb. 1.13 Zusammensetzung einer Absorptionsbande aus Schwingungsbänden bei einem zweiatomigen Molekül; r Atomabstand; E Energie
a unsymmetrische Bande mit intensivem $0 \leftarrow 0$ -Übergang
b symmetrische Bande mit intensivem $2 \leftarrow 0$ -Übergang

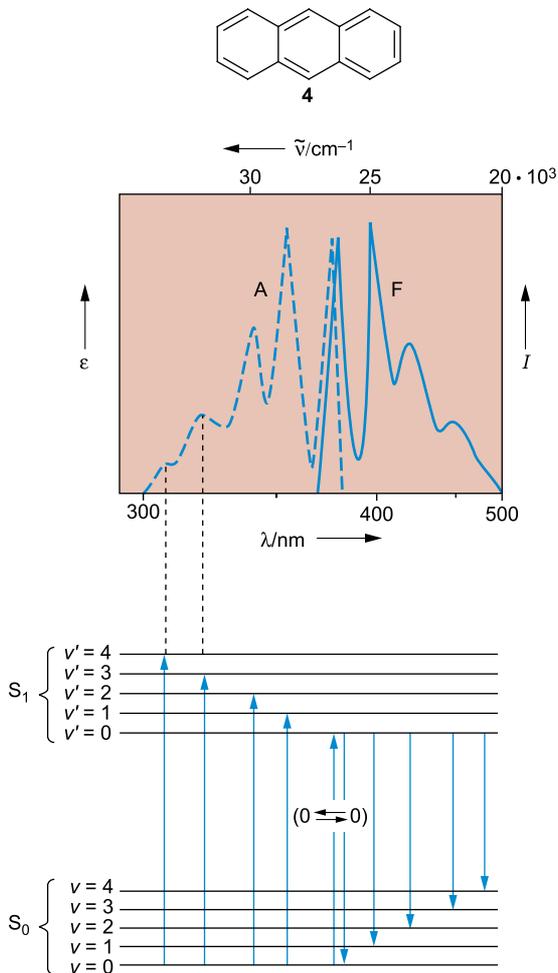


Abb. 1.14 Absorptions- (A) und Fluoreszenzbande (F) von Anthracen (4) mit den entsprechenden Zuordnungen der Schwingungsübergänge v' (S_1) \rightleftharpoons v (S_0). Die Intensität der Fluoreszenzbande wurde auf den ϵ -Wert der Anthracen-Absorption normiert ($\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$, $\epsilon = 8320 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Analoge Überlegungen gelten für die **Emission**. **Abb. 1.14** zeigt das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Anthracen (4). Die schnelle **Relaxation** R im elektronisch angeregten Molekül führt dazu, dass die **Fluoreszenz** aus dem untersten

Schwingungsniveau (S_1 , $v' = 0$) erfolgt (vgl. **Abb. 1.11**). Folglich sollten Absorptions- (A) und Fluoreszenz-Bande (F) spiegelbildlich sein und im Idealfall im $0 \rightleftharpoons 0$ -Übergang zusammenfallen. Da der relaxierte S_1 -Zustand eine gegenüber dem Grundzustand S_0 veränderte Struktur und auch einen veränderten Lösungsmittelkfig haben kann, differieren jedoch häufig die $0 \rightleftharpoons 0$ -Übergänge von Absorption und Fluoreszenz. Die langwellige Verschiebung der Fluoreszenzbande gegenüber der Absorptionsbande wird durch die Wellenzahldifferenz $\tilde{\nu}_{\max}(A) - \tilde{\nu}_{\max}(F)$ charakterisiert. Dieser sog. **Stokes-Shift** ist groß, wenn die veränderte Geometrie des relaxierten S_1 -Zustandes zu einer erheblichen Energieerniedrigung führt. Hat der S_1 -Zustand ein wesentlich höheres Dipolmoment als der Grundzustand S_0 , dann werden polare Lösungsmittel einen besonders großen Stokes-Shift bewirken.

1.2 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren

Zu analytischen Zwecken werden UV/Vis-Absorptionsspektren gewöhnlich in Lösung aufgenommen. Dazu werden im Handel erhältliche **optisch reine Lösungsmittel** verwendet und erlaubte Übergänge bei einer **Konzentration** von rund $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gemessen. Bei den intensitätsschwachen Banden der verbotenen Übergänge muss die Konzentration entsprechend größer sein. (Zur Orientierung setzt man die Absorption $A \approx 1$. Bei einer Schichtdicke – Länge des Strahlengangs in der Messküvette aus Quarz – von 1 cm folgt dann aus dem Lambert-Beer-Gesetz: $c \cdot \epsilon \approx 1$. Bei $\epsilon_{\max} = 10^n$ sollte man also bei einer Konzentration $c \approx 10^{-n}$ messen.)

Lösungsmittel mit Eigenabsorptionen im Messbereich sind ungeeignet. Die beste Durchlässigkeit bis hinein in den Vakuum-UV-Bereich haben perfluorierte Alkane wie Perfluorooctan. Ausreichend durchlässig bis herunter zu 195 nm (bei $d = 1 \text{ cm}$) bzw. 180 nm (bei $d = 1 \text{ mm}$) sind die gesättigten Kohlenwasserstoffe **Pentan**, **Hexan**, **Heptan** oder **Cyclohexan** und die polaren Lösungsmittel **Wasser** und **Acetonitril**. Bis ca. 210 nm verwendbar sind **Methanol**, **Ethanol** und **Diethylether**. In der Reihenfolge ansteigender unterer Messgrenze folgen dann **Dichlormethan** (220 nm), **Trichlormethan** (240 nm) und **Tetrachlormethan** (260 nm). **Benzen**, **Toluol** und **Tetrahydrofuran**

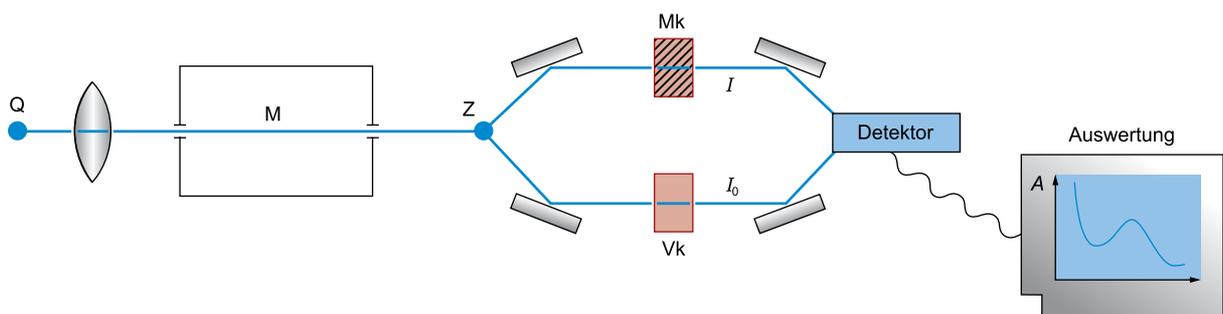


Abb. 1.15 Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers

- Q Strahlungsquelle (UV: Wasserstoff- oder Deuteriumlampe, Vis: Wolfram-Halogen-Lampe)
- M (Doppel-)Monochromator aus Prisma und/oder Gitter zur spektralen Dispersion
- Z Zerlegung in zwei Strahlengänge (rotierender Spiegel)
- Mk Messküvette mit Lösung
- Vk Vergleichsküvette mit reinem Lösungsmittel

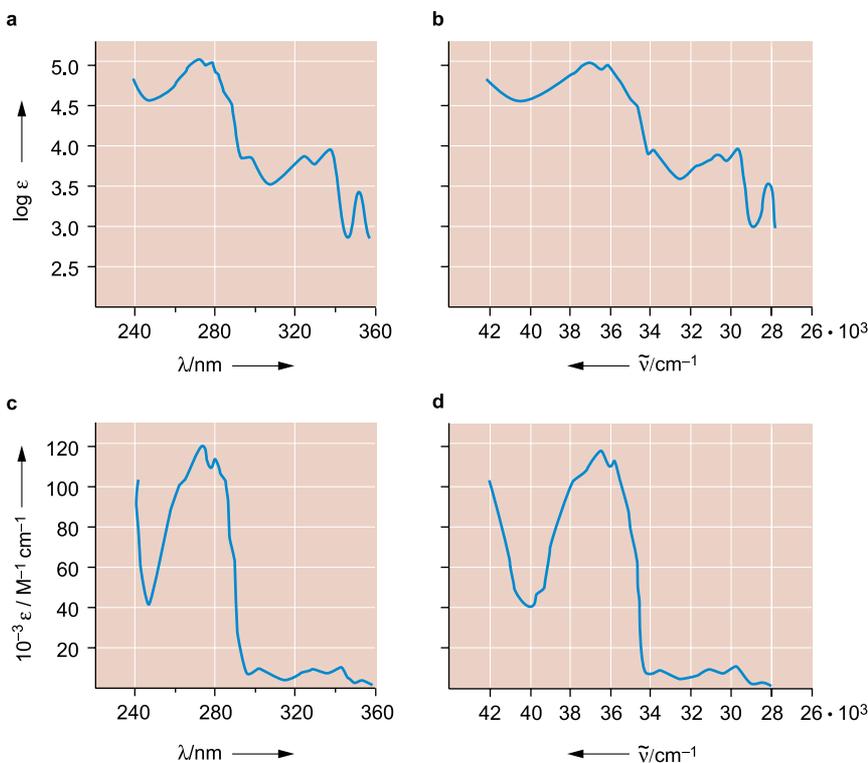


Abb. 1.16 UV-Spektrum von Azulen (5) in Cyclohexan

a $\log \epsilon = f(\lambda)$

b $\log \epsilon = f(\tilde{\nu})$

c $\epsilon = f(\lambda)$

d $\epsilon = f(\tilde{\nu})$

Die blaue Farbe dieses Kohlenwasserstoffs geht auf die nicht abgebildete Absorption im sichtbaren Spektralbereich zurück

kommen meist nur oberhalb von 280, Pyridin erst oberhalb von 310 nm infrage. Eine verstärkte Wechselwirkung zwischen der untersuchten Verbindung und dem Lösungsmittel führt zum Verlust von Feinstruktur. Es empfiehlt sich daher, nach Möglichkeit auf unpolare Lösungsmittel zurückzugreifen. Die Auswirkung der Lösungsmittel-Polarität auf die Lage der Absorptionsbanden wird im Abschn. 1.3.5 (s. S. 20 u. 21) am Beispiel der Ketone diskutiert. In den üblichen Zweistrahl-Spektrometern wird in den einen Lichtstrahl die Küvette mit der Messlösung und in den parallelen Strahl eine Küvette mit dem reinen Lösungsmittel gebracht. Die Intensitäten werden dann im gesamten Messbereich verglichen. **Abb. 1.15** gibt schematisch den Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers wieder.

Die meisten Geräte zeichnen die Absorption A als Funktion der Wellenlänge λ auf. Im Unterschied zu A ist der Extinktionskoeffizient ϵ substanzspezifisch. Man trägt deshalb im Spektrum ϵ gegen λ oder besser noch gegen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ auf; $\tilde{\nu}$ ist im Gegensatz zu λ proportional zur Energie. Im langwelligen Bereich werden Spektren, denen eine lineare λ -Skala zugrunde liegt, gedehnt, im kurzwelligen gestaucht. Treten in einem Spektrum intensive neben schwachen Banden auf, dann empfiehlt es sich, auf der Ordinate $\log \epsilon$ aufzutragen. **Abb. 1.16** dient zum Vergleich der vier gebräuchlichen Versionen für die Wiedergabe von UV/Vis-Spektren.

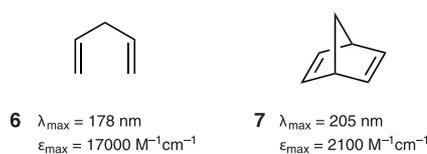
Eine besondere Art der Messung ist die Registrierung der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Die so erhaltenen **Anregungsspektren** stimmen allerdings nicht immer mit den Absorptionsspektren überein. Selbst bei einer ganz reinen Verbindung kann die Beteiligung von verschiedenen Rotationsisomeren Unterschiede bewirken. Bei der Zweiphotonen-Spektroskopie wird oft nach dieser Methode verfahren.

1.3 Chromophore

1.3.1 Einzelne chromophore Gruppen und ihre Wechselwirkung

Wie aus Abschn. 1.1.1 hervorgeht, hängt die Lage einer Absorptionsbande von der Natur des betreffenden Elektronenübergangs ab. **Tab. 1.4** gibt eine Zusammenstellung für die Anregung von σ -, π - und n -Elektronen isolierter **chromophorer Gruppen**. Obwohl für die Elektronenanregung Gruppenorbitale maßgeblich sind, erweisen sich funktionelle Gruppen oft als dominant für die Lichtabsorption.

Besitzt ein Molekül mehrere π - oder n -Orbitale, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen, so ist im Allgemeinen ein Spektrum zu erwarten, das sich additiv aus den Absorptionen der einzelnen isolierten Chromophore zusammensetzt. Aufgrund sterischer Effekte, Ringspannungen usw. existieren jedoch Ausnahmen. Auch nichtkonjugierte Chromophore können dann bei räumlicher Nachbarschaft in Wechselwirkung treten, so dass eine Bandenverschiebung oder -aufspaltung (Davidov-Aufspaltung) eintritt. Bei zwei gleichen Chromophoren werden dann häufig statt der erwarteten Bande zwei Banden gefunden, von denen eine energieärmer, die andere energiereicher ist als die Absorption der isolierten Chromophore. Das sei am Beispiel des Penta-1,4-diens (**6**) und des Norbornadiens (**7**) erläutert.



Tab. 1.4 Absorptionen isolierter chromophorer Gruppen (energieärmste Elektronenübergänge)

Chromophor	Übergang ^a	Beispiel	λ_{\max}^b (nm)	ϵ_{\max}^b ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
C—H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH ₄	122	intensiv
C—C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—CH ₃	135	intensiv
— \overline{O} —	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₂ O	167	1 500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ —O—C ₂ H ₅	189	2 000
— \overline{S} —	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—S—CH ₃	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ —S—S—C ₂ H ₅	250	380
— \overline{N} —	$n \rightarrow \sigma^*$	NH ₃	194	5 700
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ —NH ₂	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ —NH—C ₂ H ₅	193	3 000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C ₂ H ₅) ₃ N	213	6 000
—Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C—I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI ₃	349	2 170
$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₂ C=CH ₂	165	16 000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	C ₂ H ₅ —CH=CH—C ₂ H ₅ (E)	185	7 940
		(Z)	179	7 800
—C \equiv C—	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC \equiv CH	173	6 000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H—C \equiv C—C ₂ H ₅	172	2 500
$\diagup \text{C}=\overline{O} \diagdown$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—CH=O	293	12
	$(\pi \rightarrow \pi^*)$		187	950
		$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—C(=O)—CH ₃	273
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—COOH	204	41
$\diagup \text{C}=\overline{S} \diagdown$	$n \rightarrow \pi^*$		460	schwach
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—CH=N—OH	190	8 000
$\diagup \text{C}=\overline{N} \diagdown$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—CH=N—OH	279	15
	$-\overline{N}=\overline{N}-$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—N=N—CH ₃ (E)	353
		(Z)	368	schwach
$n \rightarrow \pi^*$		(H ₃ C) ₃ C—NO	300	100
—NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C—NO	665	20
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C—NO ₂	210	10 000
	$n \rightarrow \pi^*$		278	10

^a Auf die Klassifizierung von Rydberg-Banden wird verzichtet.

^b Die λ - und ϵ -Werte hängen in gewissem Umfang vom Solvens ab.

Die Homokonjugation in **6** macht sich kaum bemerkbar. Die Absorptionsbande beginnt bei 200 nm und erstreckt sich (wie bei einem Monoolefin) ins Vakuum-UV mit einem Maximum bei $\lambda = 178 \text{ nm } M^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Das Norbornadien (**7**) beginnt dagegen bereits bei 270 nm zu absorbieren, hat eine Schulter bei 230 nm und eine strukturierte Absorption zwischen 226 und 199 nm mit einem Maximum bei 205 nm. Die beiden

nichtkonjugierten π -Bindungen in **7** zeigen also im Gegensatz zu **6** eine starke Wechselwirkung.

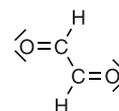
Von besonderer Bedeutung für die UV/Vis-Spektroskopie sind konjugierte Chromophore. Klassische Beispiele stellen die Polymethinfarbstoffe dar. Je größer das konjugierte System ist, desto längerwellig und intensiver ist der energieärmste $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang; allerdings wird in vielen Oligomerenreihen eine Konvergenzgrenze erreicht. Ein bathochromer und hyperchromer Effekt werden im Allgemeinen auch beobachtet, wenn Atome oder Atomgruppen mit n -Orbitalen ($-\overline{OH}$, $-\overline{OR}$, $-\overline{NH}_2$, $-\overline{NHR}$, $-\overline{NR}_2$, $-\overline{SH}$, $-\overline{SR}$, $-\overline{Hal}$ | u. a.) direkt an eine chromophore Gruppe gebunden sind. Man spricht in diesem Zusammenhang von **auxochromen Gruppen**.

Wechselwirkungen zwischen mehreren Chromophoren oder Chromophoren und Auxochromen werden in den folgenden Kapiteln mehrfach diskutiert. Als explizite Beispiele seien hier Formaldehyd (**2**) und Glyoxal (**8**) besprochen.

Der verbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Formaldehyds liefert eine im Gaszustand stark strukturierte Bande mit einem Maximum bei 303 nm.



2 $\lambda_{\max} = 303 \text{ nm}$
 $\epsilon_{\max} = 18 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$



8 $\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$
 $\epsilon_{\max} = 5 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$

Das im Gegensatz zum farblosen Formaldehyd (**2**) im Gaszustand gelbgrüne Glyoxal (**8**) zeigt eine um ca. 150 nm verschobene Absorption bei 450 nm. In dem dafür verantwortlichen $n_+ \rightarrow \pi_3^*$ -Übergang ist weder das n - noch das π^* -Orbital mit den Formaldehyd-Orbitalen vergleichbar. Die beiden konjugierten π -Bindungen im Glyoxal werden durch die bindenden Orbitale π_1 und π_2 und die im Grundzustand leeren, antibindenden Orbitale π_3^* und π_4^* beschrieben. Auch die beiden freien Elektronenpaare (mit p-Charakter) treten in Wechselwirkung und spalten auf zu n_+ und n_- , wobei die symmetrische Kombination n_+ energetisch höher liegt (**Abb. 1.17**).

1.3.2 Olefine, Polyene

Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Ethens liegt im Vakuum-UV mit einer intensiven Bande bei $\lambda_{\max} = 165 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 16 000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Substituiert man ein Wasserstoff-Atom durch eine auxochrome Gruppe, so beobachtet man eine bathochrome Verschiebung. Ein freies Elektronenpaar der auxochromen Gruppe tritt dabei in Wechselwirkung mit der π -Bindung. Bei Berücksichtigung von mesomerem und induktivem Effekt erhält man, wie **Abb. 1.18** zeigt, drei neue Orbitale π_1 bis π_3^* . Die langwellige Verschiebung der Absorption resultiert dabei aus der Verkleinerung der Energiedifferenz ΔE zwischen dem HOMO und dem LUMO.

Auch die Einführung von Alkyl-Gruppen bewirkt eine langwellige Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption. Zur Erklärung wird dafür häufig die Hyperkonjugation herangezogen.

Bei der Konjugation zweier oder mehrerer olefinischer Doppelbindungen sinkt zwar der Schwerpunkt der π -Orbitale

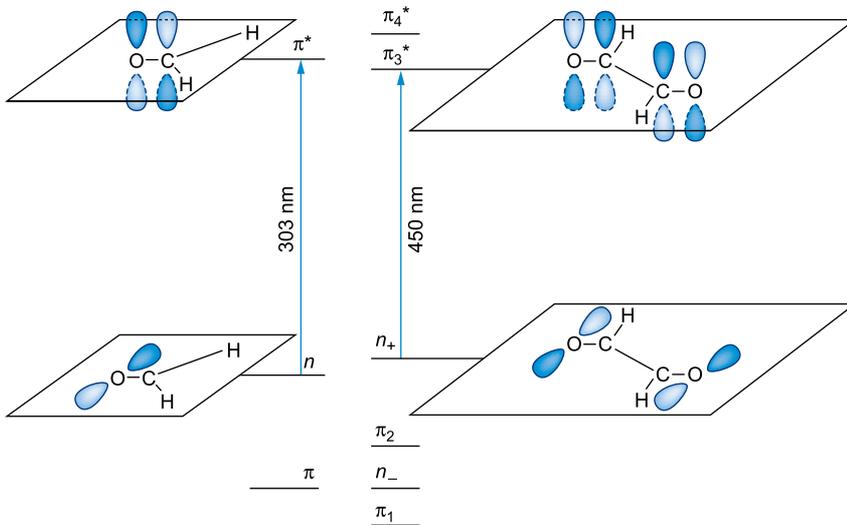


Abb. 1.17 Langwellige Elektronenübergänge $S_0 \rightarrow S_1$ in Formaldehyd und *s-trans*-Glyoxal

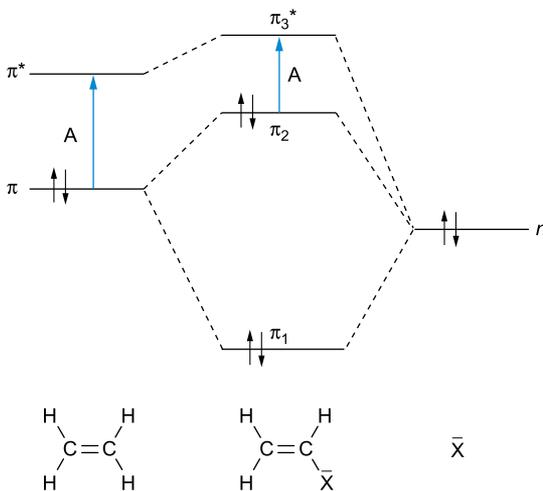
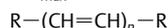


Abb. 1.18 Schematisches Energiediagramm zur bathochromen Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei Ethenen mit auxochromen Gruppen $X = \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2, \text{SH}, \text{SR}, \text{Hal}, \text{u.a.}$

Tab. 1.5 Längstwellige erlaubte Absorptionen in konjugierten *all-trans*-Polyenen (λ_{max} in nm, ϵ_{max} in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)



n	$\text{R}=\text{CH}_3$		$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$	
	λ_{max}^a	ϵ_{max}	λ_{max}^b	ϵ_{max}
1	174	12 600	306	24 000
2	227	24 000	334	48 000
3	275	30 200	358	75 000
4	310	76 500	384	86 000
5	342	122 000	403	94 000
6	380	146 500	420	113 000

^a aufgenommen in Petrolether bzw. Ether

^b aufgenommen in Benzen

infolge der Mesomerie ab, aber die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO wird, wie **Abb. 1.19** und **Tab. 1.5** veranschaulichen, mit zunehmender Kettenlänge kleiner.

Genauere Rechnungen zeigen in Übereinstimmung mit der Messung, dass λ_{max} einem endlichen Grenzwert zustrebt ($n \rightarrow \infty$). Nach der Störungstheorie sind die unterschiedlichen Bindungslängen in der Kette der Grund für die Konvergenz.

Bemerkenswert ist, dass bei linearen *all-trans*-Polyenen nicht der optisch erlaubte ${}^1\text{B}_u$ -Zustand, der durch den HOMO-LUMO-Übergang erreicht wird, sondern ein verbotener ${}^1\text{A}_g$ -Zustand der unterste elektronisch angeregte Zustand S_1 ist. An diesem Zustand ist eine doppelt angeregte Konfiguration wesentlich beteiligt. Die auf quantenmechanischen Rechnungen bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung basierende Vorhersage konnte durch Zweiphotonen-Spektroskopie experimentell bestätigt werden. Die nachfolgende **Abb. 1.20** (S. 15) veranschaulicht am Beispiel von Octa-1,3,5,7-tetraen (**9**) die Elektronenverteilung in S_0 , S_1 und S_2 .

Auch die Konfiguration der Olefine ist für die Lage und Intensität der Absorption von Bedeutung. (*Z*)-Stilben absorbiert etwas kürzerwellig und weniger intensiv als das (*E*)-Isomere (**Abb. 1.21**, S. 15).

Besonderen Einfluss hat die (*Z*)- bzw. (*E*)-Konfiguration auf die energiereicheren Elektronenübergänge in Polyolefinen. Der erste Oberton liegt beim β -Carotin bei 340 nm. Bei der *all-(E)*-Konfiguration (**11**) ist er Symmetrie-verboden (vgl. Paritätsregel). Durch Einbau einer (*Z*)-Konfiguration in (**12**) ändert sich die Symmetrie. Der Übergang wird erlaubt und führt zum sog. (*Z*)-Peak der Carotine (**Abb. 1.22**, S. 15).

Für Diene und Triene wurden von Woodward 1942 und später unabhängig von Fieser und Scott empirische Regeln für die Absorptionsmaxima der längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge aufgestellt. Dabei werden zu bestimmten Basiswerten für offenkettige, homo- oder heteroannulare Diene mit *s-cis*- oder *s-trans*-Konfiguration Gruppen-Inkrementen für die Substituenten addiert (**Tab. 1.6**).

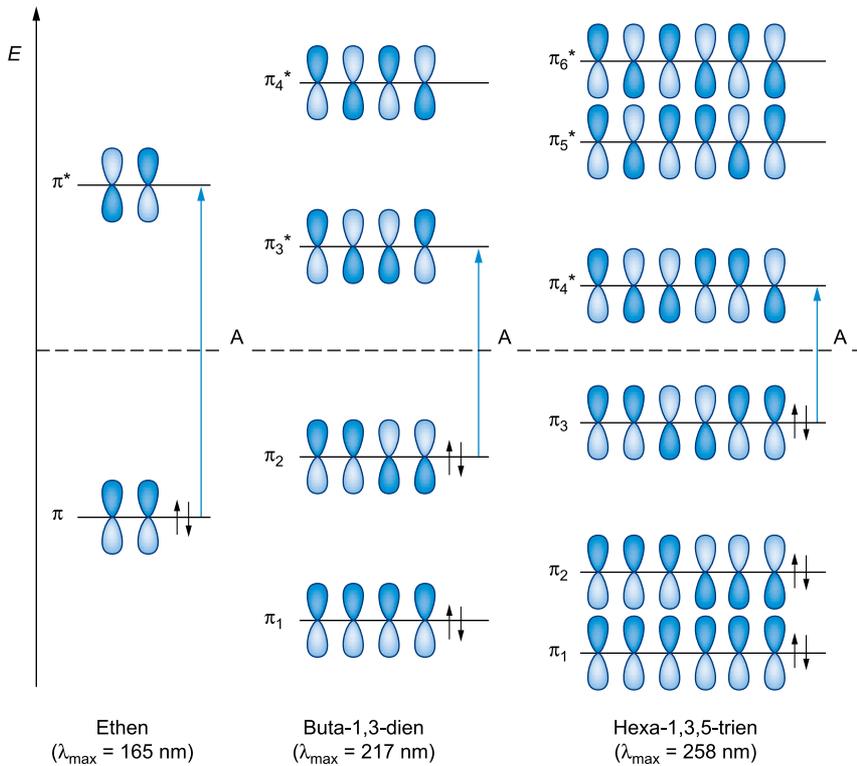
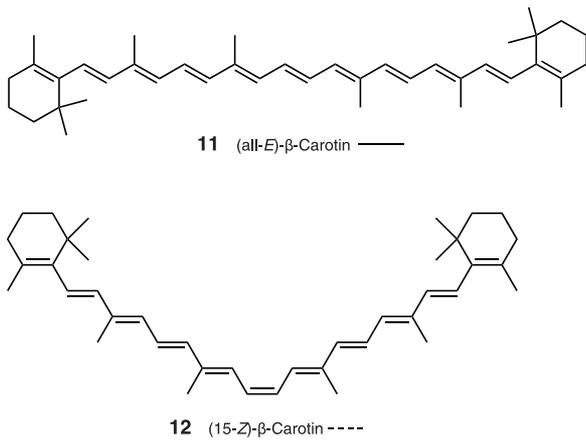


Abb. 1.19 HOMO-LUMO-Übergänge in Ethen, Buta-1,3-dien und Hexa-1,3,5-trien. Parallel mit λ_{\max} wachsen die Absorptionskoeffizienten ϵ_{\max}



Diese Regeln verlieren ihre Gültigkeit, wenn starke sterische Effekte vorliegen. Ein schönes Beispiel für sterische Einflüsse auf den 1,3-Dien-Chromophor bietet die Reihe der (Z,Z)-Cycloalka-1,3-diene (**Tab. 1.7**). Als Folge der vielen Ausnahmen haben die Regeln an Bedeutung verloren und werden heute kaum mehr angewendet.

Im Gegensatz zu den **linear konjugierten** Verbindungen tritt bei **gekreuzt konjugierten** Systemen keine systematische Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximum auf, wenn die Zahl der Doppelbindungen steigt. Typische Beispiele findet man in den Reihen der **Dendralene** und der **Radiale** (**Tab. 1.8**, S. 16). Bei den Anfangsgliedern ($n = 3$) sind zwei Maxima erkennbar. Bei den höheren Vertretern dieser Reihen

Tab. 1.6 Inkrement-System zur Berechnung des langwelligen Absorptionsmaximums von Dienen und Trienen

bevorzugt <i>s-trans</i> (z. B. acyclisch) 217 nm	<i>s-cis</i> (homoannular) 253 nm	<i>s-trans</i> (heteroannular) 214 nm
Inkmente:		
pro weitere konjugierte Doppelbindung		+ 30 nm
pro exocyclische Lage einer Doppelbindung		+ 5 nm
pro C-Rest		+ 5 nm
pro auxochrome Gruppe:	O-Alkyl	+ 6 nm
	O-Acyl	± 0
	S-Alkyl	+ 30 nm
	N(Alkyl) ₂	+ 60 nm
	Cl	+ 5 nm
	Br	+ 5 nm

Tab. 1.7 Langwellige UV-Absorptionen homoannularer 1,3-Diene

Verbindung	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (cm ² · mmol ⁻¹)
Cyclopentadien	238	3 400
Cyclohexa-1,3-dien	256	8 000
Cyclohepta-1,3-dien	248	7 500
Cycloocta-1,3-dien	228	5 600

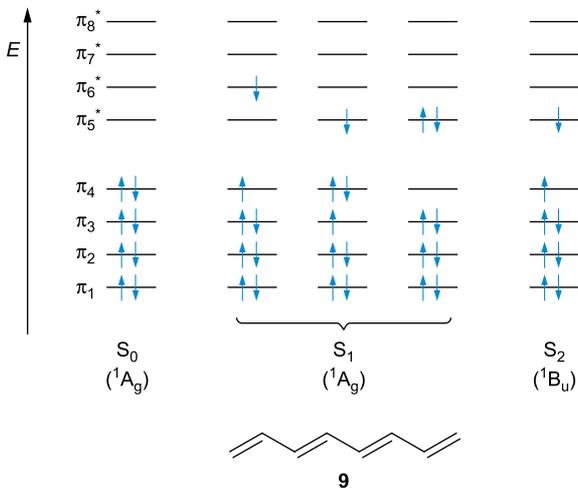


Abb. 1.20 π -Elektronenverteilung in den Singulettzuständen S_0 , S_1 und S_2 von Octa-1,3,5,7-tetraen (**9**)

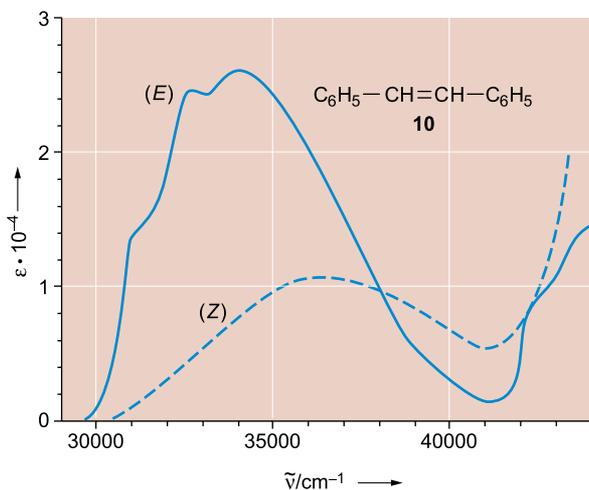


Abb. 1.21 UV-Spektrum von (Z)- und (E)-Stilben (**10**) bei 295 K in Methylpentanen (nach Dyck, R. H. und McClure, D. S. (1962), J. Chem. Phys. **36**, 2336)

verschwinden langwellige Übergänge im Fuß einer intensiven kurzwelligen Bande.

Besondere Verhältnisse liegen bei Annulenen vor (s. Tab. 1.9). Dabei hat man es mit **aromatischen** $(4n + 2)$ - π -Elektronen-Systemen, **antiaromatischen** $4n$ - π -Elektronen-Systemen und nichtebenen Molekülen mit sog. **nichtaromatischem** (olefinischem) Charakter zu tun. Die Ähnlichkeit des UV/Vis-Spektrums etwa des aromatischen [18]Annulens mit dem [6]Annulen (= Benzen) leitet direkt zum folgenden Kapitel über.

1.3.3 Benzen und benzoide Aromaten

Im Gegensatz zu Hexa-1,3,5-trien (s. S. 14) bilden π_2/π_3 und π_4^*/π_5^* beim **Benzen** Paare von entarteten, d. h. energiegleichen Orbitalen. Die vier denkbaren $\pi_{2/3} \rightarrow \pi_{4/5}^*$ -Elektronenübergänge führen, wie sich theoretisch ableiten lässt, vom Grundzustand $^1A_{1g}$ des Benzens zu den angeregten Singulettzuständen

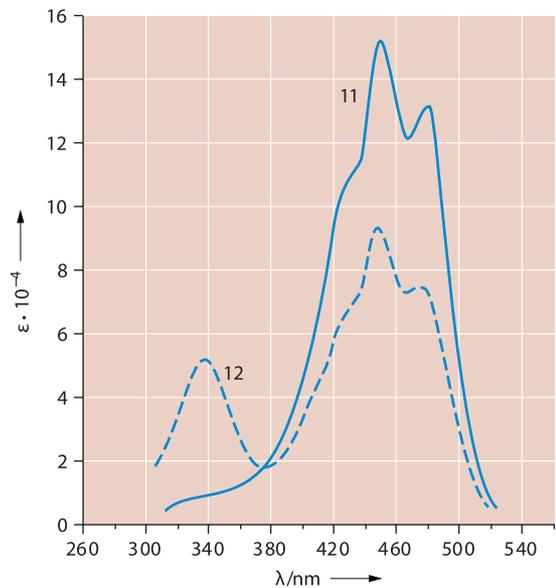


Abb. 1.22 Absorptionsspektren von β -Carotin verschiedener Konfiguration (**11**, **12**)

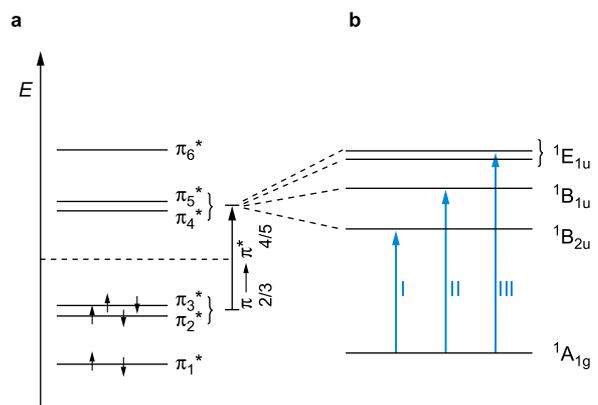


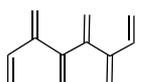
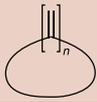
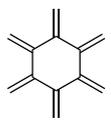
Abb. 1.23 a Energieschema der π -Orbitale des Benzens b Elektronenanregungen beim Benzen

Übergang	Wellenlänge λ_{max}	Maximale molare Extinktion ϵ_{max}
I $^1B_{2u} \leftarrow ^1A_{1g}$ nach Platt: $^1L_b \leftarrow ^1A$, nach Clar: α -Bande	256 nm	$204 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
II $^1B_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ nach Platt: $^1L_a \leftarrow ^1A$, nach Clar: p -Bande	203 nm	$7400 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
III $^1E_{1u} \leftarrow ^1A_{1g}$ nach Platt: $^1B \leftarrow ^1A$, nach Clar: β -Bande	184 nm	$60\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$

$^1B_{2u}$, $^1B_{1u}$ und $^1E_{1u}$. (Der Letztere ist, wie das Symbol E ausdrückt, ein entarteter Zustand.) Aufgrund der Elektronenkorrelation sind die drei angeregten Zustände und damit die drei Übergänge energetisch verschieden (Abb. 1.23a und b).

Im UV-Spektrum des Benzens (Abb. 1.24) entsprechen die stark strukturierte α -Bande und die p -Bande symmetrieverbotenen Übergängen. Die als Schulter auftretende p -Bande „borgt“ sich Intensität von dem benachbarten erlaubten Übergang (β -Bande). Infolge des Symmetrie-Verbots fehlt der $0 \rightarrow 0$ -Übergang in der α -Bande. Die Schwingung ν_A' stört die hexagonale Symmetrie und führt zur längstwelligen Schwingungsbande. Weitere Schwingungsbänder folgen im Abstand der symmetrischen Pulsationsschwingung ν_B' (Abb. 1.24).

Tab. 1.8 UV-Absorption von Dendralenen und Radialenen

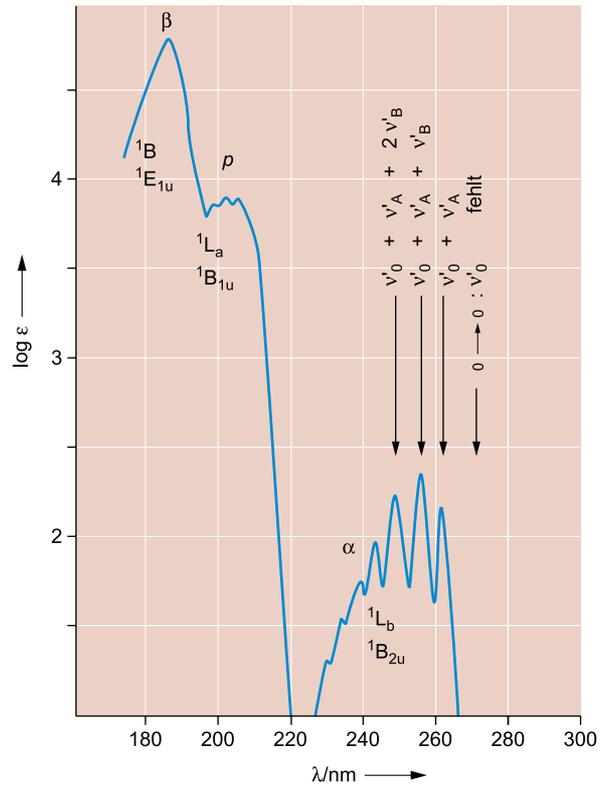
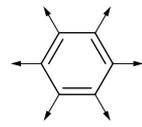
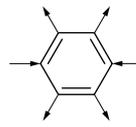
Dendralene		λ_{\max} (nm)
$n = 3$ 3-Methylenpenta-1,4-dien		206, 231
$n = 6$ 3,4,5,6-Tetramethylocta-1,7-dien		216
Radialene		λ_{\max} (nm)
$n = 3$ Trimethylencyclopropan		213, 295
$n = 6$ Hexamethylencyclohexan		220

Tab. 1.9 Absorptionen von Annulenen

Verbindung	λ_{\max}	$\log \epsilon$	Lösungs- mittel	Farbe der Lösung	Charakter
 Cyclobutadien	≈ 305	≈ 2.0			antiaromatisch
 Benzen	262 208 189	2.41 3.90 4.74	Hexan	farblos	aroma- tisch
 Cycloocta- tetraen	285	2.3	Chloro- form	gelb	nicht- aroma- tisch
[10] Annulen	265 257	4.30 4.46	Methanol	gelb	nicht- aroma- tisch
[14] Annulen	374 314	3.76 4.84	Isooctan	rot- braun	aroma- tisch
[16] Annulen	440 282	2.82 4.91	Cyclo- hexan	rot	anti- aroma- tisch
[18] Annulen	764 456 379	2.10 4.45 5.5	Benzen	gelb- grün	aroma- tisch
[24] Annulen	530 375 360	3.23 5.29 5.26	Benzen	violett	(anti- aroma- tisch)

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

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


Abb. 1.24 Absorptionsspektrum von Benzen

Die Einführung eines Substituenten erniedrigt die Symmetrie des Benzens, vergrößert das chromophore System und verändert die Orbitalenergien und damit die Absorptionen, wobei die p -Bande die α -Bande überholen kann. Die α -Bande, gelegentlich auch B-Bande genannt, gewinnt an Intensität und verliert häufig an Feinstruktur; ihr $0 \leftarrow 0$ -Übergang wird infolge der Symmetrierniedrigung sichtbar.

Einen Überblick über **monosubstituierte Benzene** gibt **Tab. 1.10**.

Die Einführung von zwei oder mehr Substituenten am Benzen-Kern bewirkt insbesondere dann eine starke Veränderung gegenüber den Spektren der entsprechenden monosubstituierten Benzen-Derivate, wenn ein elektronenziehender mit einem elektronenschiebenden Rest kombiniert wird (**Tab. 1.11**).

In diesem Fall ist die Vergrößerung des Chromophors mit der Möglichkeit eines **intramolekularen Charge-Transfers** verbunden (**13**; S. 17):

Noch ausgeprägter als beim 4-Nitrophenol (**13**; **Abb. 1.25a**) sollte der Effekt beim 4-Nitrophenolat-Anion sein. **Abb. 1.25b** belegt das, zeigt jedoch außerdem, dass unabhängig von der

Tab. 1.10 UV-Absorptionen monosubstituierter Benzene C₆H₅-R

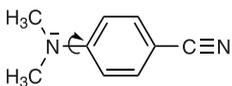
Substituenten R	langwelliger, intensiver Übergang		langwelliger (verbotener) Übergang		Solvens
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (cm ² · mmol ⁻¹)	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (cm ² · mmol ⁻¹)	
H	204	7 400	254	204	Wasser
	198	8 000	255	230	Cyclohexan
CH ₃	207	9 300	260	300	Ethanol
C ₂ H ₅	200	31 600	259	158	Ethanol
CH(CH ₃) ₂			251	250	Hexan
F			259	1 290	Ethanol
Cl	210	7 400	264	190	Wasser
Br	210	7 900	261	192	Wasser
I	207	7 000	257	700	Wasser
OH	211	6 200	270	1 450	Wasser
O ⁻	235	9 400	287	2 600	Wasser
OCH ₃	217	6 400	269	1 480	Wasser
OC ₆ H ₅	255	11 000	272	2 000	Wasser
			278	1 800	
NH ₂	230	8 600	280	1 430	Wasser
NH ₃ ⁺	203	7 500	254	160	Wasser
N(CH ₃) ₂	251	12 900	293	1 590	Ethanol
NO ₂			269	7 800	Wasser
CH=CH ₂	244	12 000	282	450	Ethanol
C≡CH	236	12 500	278	650	Hexan
C≡N	224	13 000	271	1 000	Wasser
CH=O	242	14 000	280	1 400	Hexan
			330	60	
CO-CH ₃	243	13 000	278	1 100	Ethanol
			319	50	
COOH	230	11 600	273	970	Wasser
COO ⁻	224	8 700	268	560	Wasser
SO ₃ H	213	7 800	263	290	Ethanol

Beteiligung chinoider Grenzstrukturen auch bei der *m*-Substitution ein solcher Effekt auftritt.



13

Das Lösungsmittel kann in diesen Fällen einen besonderen Einfluss ausüben und sogar die energetische Reihenfolge der Zustände verändern. Ein schönes Beispiel dafür ist 4-(Dimethylamino)benzonitril (**14**).



14

Der intramolekulare Ladungstransfer kann durch Verdrillung um die CN-Bindung stabilisiert werden. Der so gebildete **TICT-Zustand** (twisted intramolecular charge transfer) besitzt ein hohes Dipolmoment ($\mu = 12$ D) und wird von polaren Solvenzen so weit energetisch abgesenkt, dass er der tiefste

Tab. 1.11 Langwellige Absorptionen λ_{\max} (nm) einiger *para*-disubstituierter Benzene X¹-C₆H₄-X² (in Wasser)

X ¹	X ² = H		OH		NH ₂		NO ₂	
	λ_{\max}	log ϵ	λ_{\max}	log ϵ	λ_{\max}	log ϵ	λ_{\max}	log ϵ
H	254	2.31						
OH	270	3.16	293	3.43				
NH ₂	280	3.16	294	3.30	315	3.30		
NO ₂	269	3.89	310	4.00	375	4.20	267	4.16

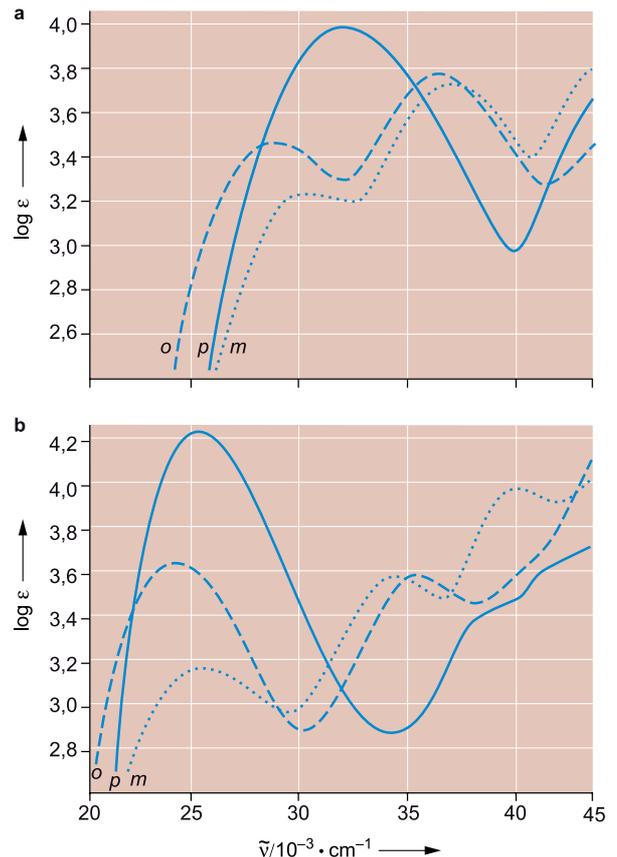


Abb. 1.25 UV/Vis-Spektren von *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol: **a** in 10⁻² molarer Salzsäure, **b** in 5 · 10⁻³ molarer Natronlauge (nach Kortüm, G. (1941), Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 409)

elektronisch angeregte Singulettzustand wird. Die Fluoreszenz erfolgt damit in polaren und unpolaren Medien von verschiedenen Singulettzuständen aus. Die mit einem intramolekularen Ladungstransfer (ICT) gekoppelte duale Fluoreszenz kann auch durch einen lösungsmittelinduzierten Pseudo-Jahn-Teller-Effekt erklärt werden. Die Annahme einer Verdrillung ist nicht unbedingt notwendig; die beiden Singulettzustände müssen allerdings ganz ähnliche Energie haben.

Biphenyl (**15**) zeigt im Vergleich zu Benzen eine bathochrom verschobene *p*-Bande (Abb. 1.26). Sterische Hinderung zwischen den *ortho*-ständigen H-Atomen bewirkt eine Torsion von etwa 42° zwischen den Benzen-Ringebenen. Durch eine fortschreitende Einebnung in 9,10-Dihydrophenanthren (**16**) und 4,5,9,10-Tetrahydropyren (**17**) findet eine bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorption statt (Abb. 1.26).

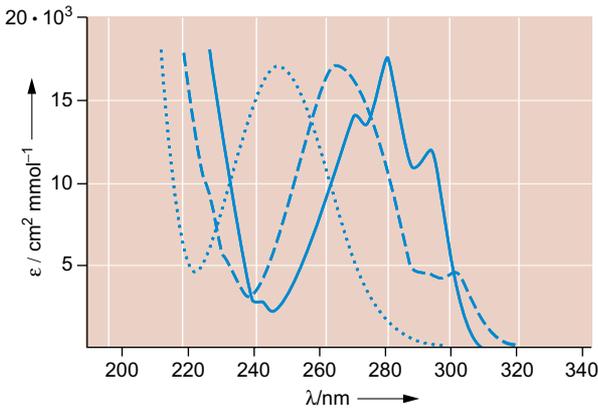
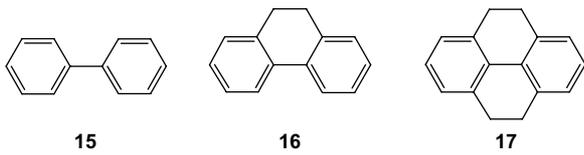


Abb. 1.26 UV-Spektren von Biphenyl (15 ····), 9,10-Dihydrophenanthren (16 ---) und 4,5,9,10-Tetrahydroperylene (17 —) in Isooctan

Der Prototyp von polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) besteht ausschließlich aus kondensierten Benzen-Ringen. Dabei unterscheidet man zwischen der *kata*- und der *peri*-Kondensation. Lineare Anellierung wie bei Anthracen, Naphthacen etc. und/oder angulare Anellierung wie bei Phenanthren, Chrysen etc. gehören zur ersten Kategorie. Pyren und Perylen sind Beispiele für *peri*-kondensierte benzoiden Aromaten.

In den Spektren von solchen, nur aus Sechsringen bestehenden benzoiden Aromaten findet man interessante Gemeinsamkeiten. Die beiden höchsten besetzten Orbitale π_{n-1} und π_n und die beiden untersten leeren π^*_{n+1} und π^*_{n+2} sind nicht mehr entartet wie bei Benzen. Zwischen ihnen sind vier Elektronenübergänge I–IV möglich (Abb. 1.27). Aufgrund der Spiegelsymmetrie von π - und π^* -Orbitalen zur α -Linie (Coulomb-Integral) im Energieniveau-Schema von **alternierenden Kohlenwasserstoffen** haben II und III die gleiche Energie. Die **Konfigurationswechselwirkung** führt jedoch zur Aufhebung dieser Entartung. Je nach Topologie der kondensierten, benzoiden Aromaten kommt es zu einer großen (Typ a) oder kleinen (Typ b) Aufspaltung. Die α -Bande mit $\log \epsilon$ Werten von 2–3 ist bei Typ a im langwelligen Absorptionsbereich gut erkennbar, bei Typ b wird sie dagegen von der intensitätsstärkeren p -Bande verschluckt. Die p -Bande entspricht dem HOMO \rightarrow LUMO-Übergang, der bei den Acenen parallel zur kurzen Achse polarisiert ist. Eine noch höhere Intensität ($\log \epsilon \approx 5$) besitzt die β -Bande. Der benachbarte Übergang IV (β' -Bande) und noch energiereichere Übergänge spielen für die Charakterisierung der UV/Vis-Spektren von benzoiden Aromaten eine geringe Rolle.

Abb. 1.28 zeigt den Vergleich der UV/Vis-Spektren von Benzen, Naphthalen, Anthracen, Phenanthren und Naphthacen. Bei Anthracen und Naphthacen ist die α -Bande nicht mehr erkennbar.

Der bathochrome Shift in der Reihe der Acene führt vom Tetracen an zum Auftreten von Farbe:

Benzen, Naphthalen, Anthracen	farblos
Tetracen (Naphthacen)	orange-gelb
Pentacen	blauviolett
Hexacen	dunkelgrün

Für die Kondensation von vier Benzen-Kernen gibt es neben dem linearen Tetracen vier angulare Systeme: Benz[*a*]anthracen, Benzo[*c*]phenanthren, Chrysen und Triphenylen und das *peri*-kondensierte System Pyren. Davon absorbiert lediglich das Tetracen im Tageslichtbereich; die anderen sind farblos, zeigen allerdings farbige Fluoreszenzen.

Die Strukturvielfalt der *kata*-kondensierten benzoiden Aromaten wächst mit der Zahl n der Ringe schnell an. Bei $n = 1 - 10$ gibt es 1.1.2.5.17.37.123.446.1689.6693 theoretische Strukturisomere. Viele dieser nur zum kleinen Teil bekannten Verbindungen sind infolge sterischer Hinderung nicht eben und zeigen zusätzlich Stereoisomerie. Nimmt man die *peri*-kondensierten Systeme hinzu, ist die Zahl der möglichen Strukturen noch viel höher. (Bei *peri*-Anellierung ist allerdings Vorsicht geboten, da dieser Anellierungstyp nicht nur zu Aromaten mit Kekulé-Resonanzstrukturen, sondern auch zu Mono- und Biradikalen führen kann.)

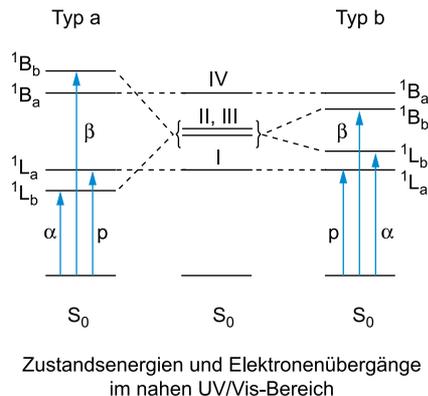
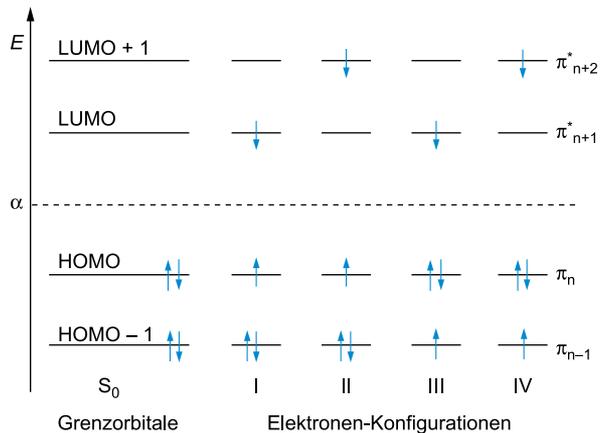
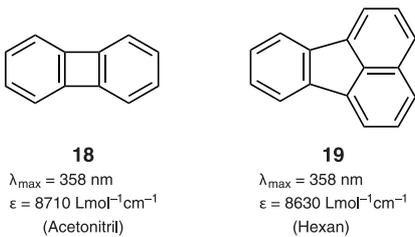


Abb. 1.27 Schematische Darstellung der Elektronenanregung und der durch starke (Typ a) bzw. schwache (Typ b) Konfigurationswechselwirkung entstehenden Übergänge in kondensierten benzoiden Aromaten

Tab. 1.12 zeigt eine Auswahl von 5 *kata*-kondensierten Strukturisomeren mit 7 Sechsringen. Die Summenformel $C_{30}H_{18}$ entspricht der allgemeinen Formel $C_{4n+2}H_{2n+4}$ mit $n = 7$.

Verwendet man das Kreissymbol für die in den Molekülen vorhandenen vollständigen π -Elektronensextette, dann erkennt man, dass deren Anzahl in der Tabelle von oben nach unten abnimmt. Dem entspricht eine Rotverschiebung der langwelligen Absorption, die vom UV-Bereich bis in den NIR-Bereich führt.

Nichtalternierende PAHs sind vorhanden, wenn ein oder mehrere ungeradzahlige Ringe in der Struktur enthalten sind. Während Biphenylen (**18**) ein alternierendes Kohlenwasserstoff ist, stellt Fluoranthen (**19**) ein nichtalternierendes System dar. Beide Verbindungen haben ein langwelliges Absorptionsmaximum bei 358 nm.



Im Orbitalenergieschema von nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen gibt es keine Spiegelsymmetrie der bindenden und antibindenden MOs zur α -Linie (Coulomb-Integral), vgl. **Abb. 1.27**.

Mit zunehmender Zahl der π -Elektronen in **PAHs** wächst die Zahl der energetisch benachbarten Elektronenübergänge. Am Ende dieses Abschnitts sei ein Vergleich des graphitischen Moleküls $C_{60}H_{24}$ (**20**) mit peripheren H-Atomen und dem Fulleren C_{60} (**21**) gezogen, das in sphärischer Topologie aus 12 Fünfringen und 20 Sechsringen aufgebaut ist. Beide Verbindungen absorbieren im gesamten Bereich zwischen 200 und 700 nm, wobei die langwelligsten Maxima eine sehr kleine Intensität besitzen. Verbindung **20** ist unlöslich, so dass sie nur im Festkörper als dünner Film gemessen werden kann.

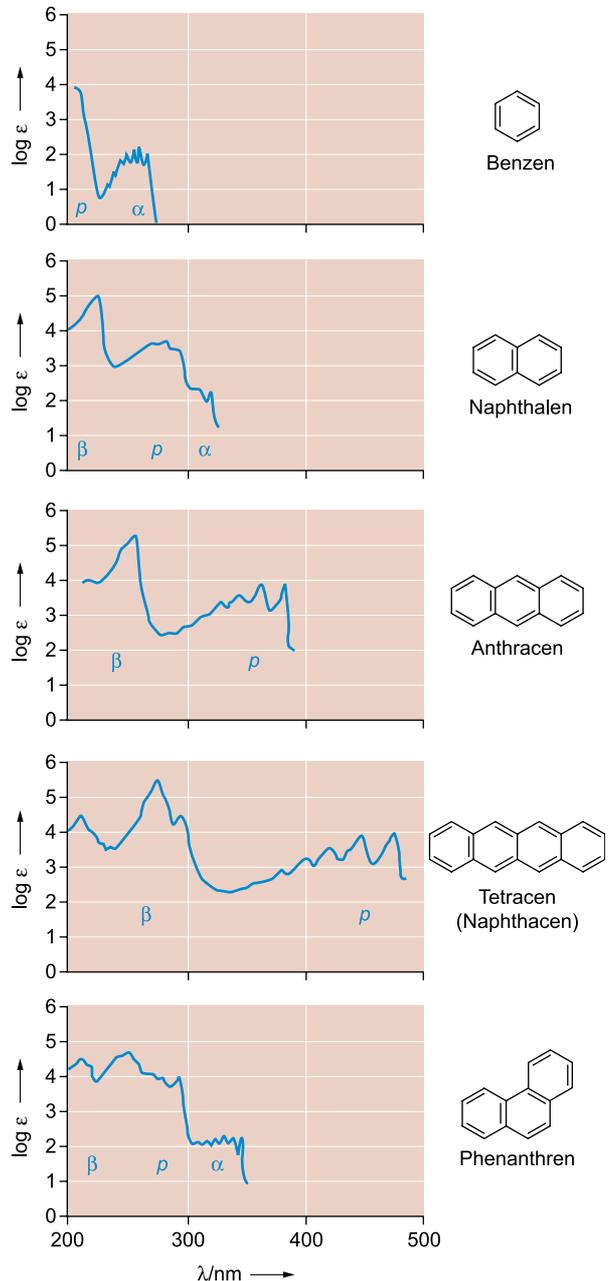
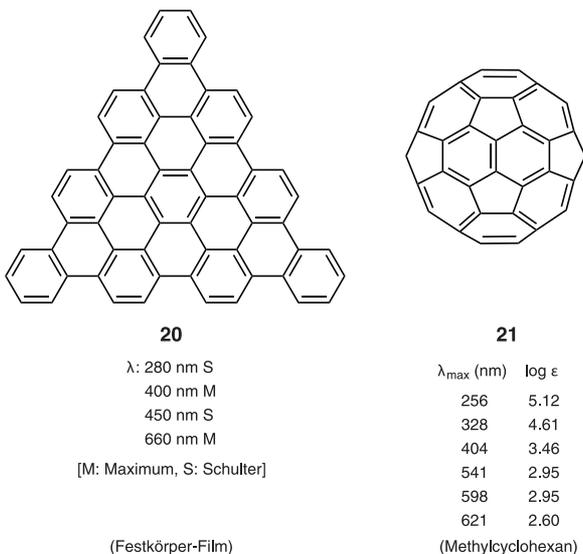


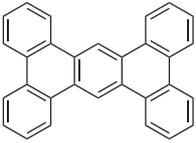
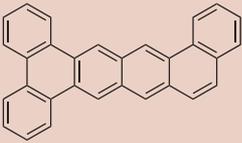
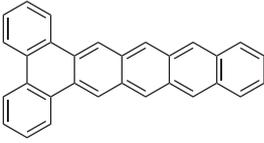
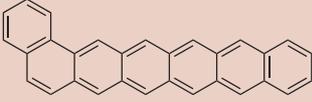
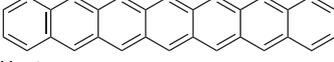
Abb. 1.28 UV/Vis-Spektren kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe (in Heptan)

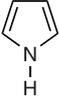
Die ausgeprägte Bandenstruktur bei fast allen kondensierten benzoiden Aromaten ist zur Identifizierung einzelner Ringanordnungen von besonderem analytischem Wert.

1.3.4 Heteroaromaten

Furan (**22**), Pyrrol (**23**) und Thiophen (**24**) geben in Hexan wenig strukturierte Absorptionsbanden an der Grenze zum fernem UV.

Tab. 1.12 Langwellige Absorption benzoider Aromaten aus der C₃₀H₁₈-Reihe

Verbindung	λ_{\max} [nm] / Solvens	Farbe der Kristalle
	382/Benzen	farblos
Phenanthro[9,10- <i>b</i>]triphenylen		
	423/Benzen	gelb
Tribenzo[<i>a,c,j</i>]tetracen		
	539/Benzen	rotviolett
Dibenzo[<i>a,c</i>]pentacen		
	651/1-Methylnaphthalen	blaugrün
Benzo[<i>a</i>]hexacen		
	840/1-Methylnaphthalen	schwarzgrün
Heptacen		

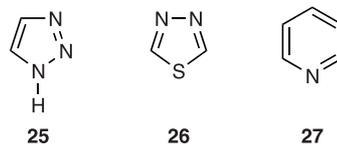
		
22	23	24
λ_{\max} (nm) 215	208	231
log ϵ 3.70	3.88	3.77

Ganz ähnlich sehen die Spektren von Fünfring-Heteroaromaten mit zwei oder manchmal sogar drei Heteroatomen aus. 1,2,3-Triazol (**25**) hat z. B. in THF ein Absorptionsmaximum bei 215 nm (log ϵ = 3.64). 1,3,4-Thiadiazol (**26**) hat dagegen in Cyclohexan ein Maximum bei 305 nm (log ϵ = 4.33).

Tab. 1.13 Langwellige Absorptionsmaxima von Azinen in Cyclohexan: λ_{\max} [nm] / log ϵ

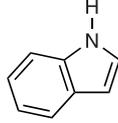
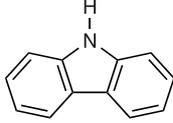
		
Pyridazin	Pyrimidin	Pyrazin
246/3.11	243/3.31	260/3.75
340/2.50	298/2.47	328/3.02
		
1,3,5-Triazin	1,2,4-Triazin ^a	1,2,4,5-Tetrazin
272/3.00	248/3.48	252/3.33
	374/2.60	320/1.42
		542/2.92

^a Messung in Methanol



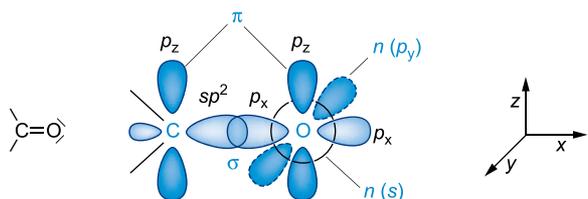
Das UV-Spektrum des Pyridins (**27**) ähnelt dem Benzen-Spektrum, allerdings ist der langwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang (λ_{\max} = 251 nm, ϵ = 2000 L mol⁻¹ cm⁻¹) bei Pyridin erlaubt. Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang liegt bei ca. 270 nm unter dem langwelligen Ausläufer der $\pi\pi^*$ -Bande verborgen. **Tab. 1.13** zeigt die Absorptionsmaxima einiger Azine mit zwei bis vier N-Atomen. Insbesondere bei benachbarten N-Atomen führt die Wechselwirkung der nichtbindenden Orbitale zu einem höher liegenden und einem tiefer liegenden n -Orbital und damit zu einer langwelligen Verschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs. Die ϵ -Werte der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von Azinen liegen zwischen 10² und 10³, die der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge zwischen 10³ und 10⁴ M⁻¹ cm⁻¹.

Die Kondensation von Benzen-Ringen an Heteroaromaten führt zu UV/Vis-Spektren, die den kondensierten benzoiden Aromaten gleicher Ringzahl ähneln. Beim Gang von Pyrrol (**23**) zu Indol (**28**) und Carbazol (**29**) ergibt sich die unten angegebene Rotverschiebung der Banden. Ein analoger Effekt wird in der Reihe Pyridin, Chinolin, Acridin gefunden. Das längstwellige Maximum von Chinolin und Isochinolin liegt in Cyclohexan bei 314 bzw. 317 nm, bei Acridin bereits bei 380 nm.

	
28 Indol	29 Carbazol
λ_{\max} log ϵ	λ_{\max} log ϵ
218 4.44	235 4.60
271 3.79	294 3.24
287 3.66	324 3.59
(Ethanol)	(Ethanol)

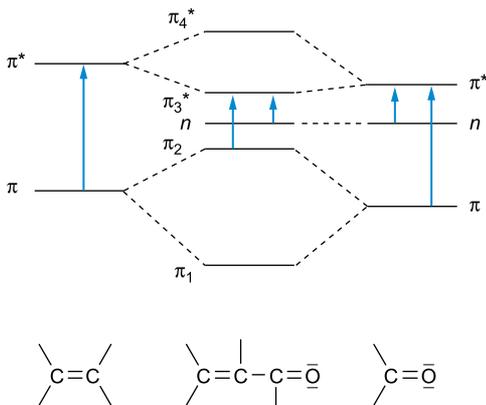
1.3.5 Carbonyl-Verbindungen

In der Carbonyl-Funktion sind σ -, π - sowie n -Elektronen mit s -Charakter und n -Elektronen mit p -Charakter enthalten. Dieses einfache Bild geht von einem nichthybridisierten Sauerstoff-Atom aus. Auch eine detailliertere Betrachtung der delokalisierten Gruppenorbitale (vgl. S. 6) zeigt, dass das HOMO weitgehend den Charakter eines p -Orbitals am Sauerstoff besitzt. Die Anregung eines Elektrons kann in die antibindenden π^* - bzw. σ^* -Orbitale erfolgen. Bei gesättigten Aldehyden und Ketonen liegen die erlaubten $n \rightarrow \sigma^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungen im Vakuum-UV. Der verbotene $n(p) \rightarrow \pi^*$ -Übergang fällt in den Bereich von 275 bis 300 nm. Die Intensität der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande liegt normalerweise bei ϵ = 15–30. (In β,γ -ungesättigten Ketonen kann sie jedoch um den Faktor 10 bis 100 anwachsen.)



Tab. 1.14 $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in gesättigten Carbonyl-Verbindungen

Verbindung	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	Solvens
Acetaldehyd	293	12	Hexan
Aceton	279	15	Hexan
Acetylchlorid	235	53	Hexan
Acetanhydrid	225	50	Isooctan
Acetamid	205	160	Methanol
Essigsäure-ethylester	207	70	Petrolether
Essigsäure	204	41	Ethanol

**Abb. 1.29** Energiediagramm zu den Elektronenübergängen in konjugierten Enonen im Vergleich zu Alkenen und gesättigten Carbonyl-Verbindungen

Direkt an die CO-Gruppe gebundene **Auxochrome** wie OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2 , SH, SR, Hal usw. erhöhen als π -Donatoren die Energie des π^* -Orbitals und erniedrigen als σ -Akzeptoren das n -Niveau. Daraus resultiert eine kurzwellige Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in den **Carbonsäuren** und ihren **Derivaten** (Tab. 1.14).

Durch Konjugation der Carbonyl-Gruppe mit einer (C=C)-Bindung werden die π -Niveaus stark verschoben; das n -Orbital bleibt in erster Näherung unbeeinflusst (Abb. 1.29).

Mit zunehmender Länge der konjugierten Kette von **Enonen** verschiebt sich der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang immer stärker in den sichtbaren Bereich, holt die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande ein und verdeckt sie wegen seiner wesentlich größeren und mit der Konjugation ebenfalls stark ansteigenden Intensität (Tab. 1.15).

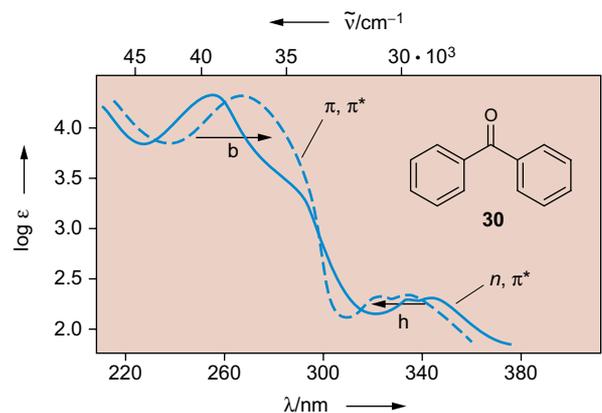
Zur Abschätzung der λ_{\max} -Werte der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von α, β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen können die

Tab. 1.15 Absorptionsmaxima des langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs in der vinylogenen Reihe $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-\text{R}$ (in Methanol)

n	$\text{R} = \text{H}$		$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$	
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$)	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$)
0	244	12 000	254	20 000
1	285	25 000	305	25 000
2	323	43 000	342	39 000
3	355	54 000	373	46 000
4	382	51 000	400	60 000

Tab. 1.16 Inkrement-System zur Berechnung der Absorptionsmaxima von α, β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen

$\delta-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (in Methanol oder Ethanol)		
	δ	α
Basiswerte	X = H	207 nm
	X = Alkyl (bzw. 6-Ring)	215 nm
	X = OH, OAlkyl	193 nm
Inkrement		
pro weitere konjugierte (C=C)-Bindung		+ 30 nm
pro exocyclische Lage einer (C=C)-Bindung		+ 5 nm
pro homoannulare Dien-Komponente		+ 39 nm
pro Substituenten in		
	Stellung	
	α	β
Alkyl (oder Ringrest)	10	12
Cl	15	12
Br	25	30
OH	35	30
O-Alkyl	35	30
O-Acyl	6	6
$\text{N}(\text{Alkyl})_2$	6	6
	γ	δ und höher
	18	18
	15	12
	25	30
	35	30
	35	30
	6	6
	6	6
	95	
Die Basiswerte beziehen sich auf die Messung in Alkoholen. Für andere Medien müssen Lösungsmittel-Korrekturen berücksichtigt werden:		
Wasser	+ 8 nm	
Trichlormethan	- 1 nm	
Dioxan	- 5 nm	
Ether	- 7 nm	
Hexan	- 11 nm	
Cyclohexan	- 11 nm	

**Abb. 1.30** Absorptionsspektrum von Benzophenon (**30**)

— in Cyclohexan

- - - in Ethanol

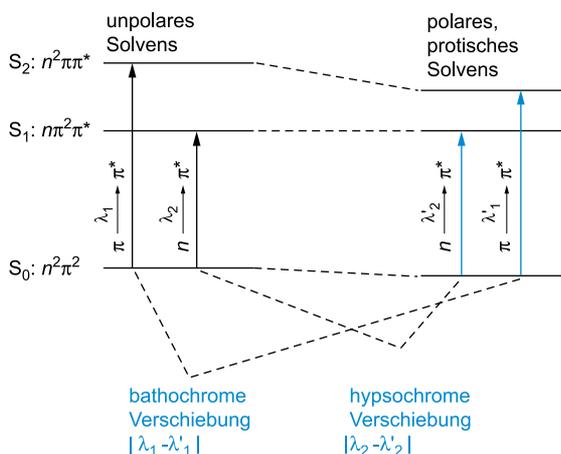
b bathochromer Solvens-Effekt (bei Erhöhung der Polarität)

h hypsochromer Solvens-Effekt (bei Erhöhung der Polarität)

erweiterten Woodward-Regeln (Tab. 1.16) dienen. Sie haben jedoch an Bedeutung verloren, da es zwischen berechneten und experimentellen λ_{\max} -Werten oft größere Abweichungen gibt. Ein Beispiel dafür ist die letzte Verbindung in Tab. 1.17, die ein gespanntes, bicyclisches Enon darstellt.

Tab. 1.17 Gemessene und berechnete $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen einiger Enone (in Ethanol)

Verbindung	gemessen		berechnet
	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} ($\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$)	λ_{\max} (nm)
<chem>CC(=O)C=CC</chem> 3-Pent-3-en-2-on	224	9750	$215 + 12 = 227$
<chem>C1=CCCCC1C=O</chem> Cyclohex-1-en-1-carbaldehyd	231	13180	$207 + 10 + 12 = 229$
<chem>C1=CCCCC1C(=O)O</chem> Cyclohex-1-en-1-carbonsäure	217	10230	$193 + 10 + 12 = 215$
<chem>C[C@H]1CC[C@@H]2[C@@]1(CC[C@H]3[C@H]2CC=C4[C@@]3(CC[C@@H](C4)O)C)C</chem> Steroid-Typ	241	–	$215 + 10 + 12 + 5 = 242$
<chem>C[C@H]1CC[C@@H]2[C@@]1(CC[C@H]3[C@H]2CC=C4[C@@]3(CC[C@@H](C4)O)C)C</chem> Steroid-Typ	388	–	$215 + 2 \cdot 30 + 5 + 39 + 12 + 3 \cdot 18 = 385$
<chem>CC1(C)C2=CC=CC=C2C(=O)C1</chem> 4,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-on	253	6460	$215 + 2 \cdot 12 = 239$

**Abb. 1.31** Zum bathochromen bzw. hypsochromen Shift von $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen von Ketonen bei Erhöhung der Solvenspolarität (Solvatochromie)

Wie bereits in Abschn. 1.2 bemerkt, sind gewisse Absorptionen stark lösungsmittelabhängig. Besonders gründlich untersucht wurde dieser Effekt bei den Ketonen. **Abb. 1.31** zeigt das Beispiel des Benzophenons (**30**).

Die elektronischen Zustände des Benzophenons werden durch die Solvataion erniedrigt, wobei die Wasserstoff-Brückenbildung in polaren, protischen Medien als besonders wirksam anzusehen ist. Am stärksten macht sich der Effekt bei dem π, π^* -Singulettzustand bemerkbar. Da für die Wasserstoff-Brückenbildung das doppelt besetzte n -Orbital am Sauerstoff maßgeblich ist, hat der n, π^* -Singulettzustand der Ketone viel schlechtere Solvatisierungsbedingungen (**Abb. 1.31**).

Ähnliche Lösungsmittelleffekte treten bei bestimmten Heterocyclen, Azo-Verbindungen, Nitroso-Verbindungen, Thio-ketonen usw. auf. Zur Charakterisierung von $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen sollte die Lösungsmittelabhängigkeit jedoch nur bei Ketonen und Aldehyden herangezogen werden. Extreme Solvatochromie, wie z.B. bei den zwitterionischen Pyridiniumphenolaten, wird zur Festlegung der Polarität von Lösungsmitteln verwendet.

Besondere „Enon“-Chromophore stellen die **Chinone** dar. Wie die Gegenüberstellung von 1,4- (**31**) und 1,2-Benzochinon (**32**) zeigt, absorbieren die *o*-Chinone langwelliger als die entsprechenden *p*-Isomeren:

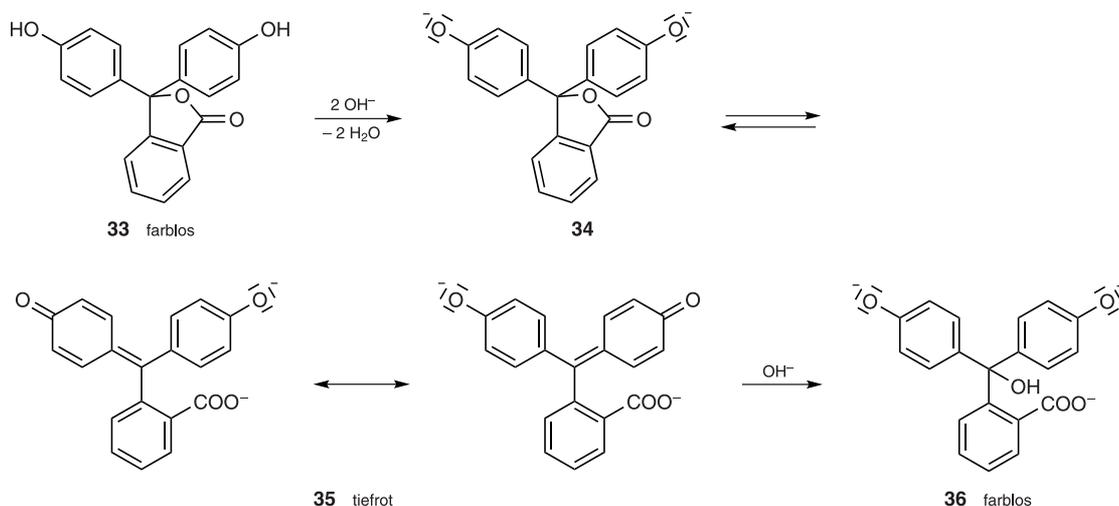
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	1,4-Benzochinon (gelb)
λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (in Benzen)
242	24300 (erl. $\pi \rightarrow \pi^*$)
281	400 ($\pi \rightarrow \pi^*$)
434	20 (verb. $n \rightarrow \pi^*$)
31	
<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>	1,2-Benzochinon (rot)
λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (in Benzen)
390	3020
610	20 (verb. $n \rightarrow \pi^*$)
32	

Der Grund dafür ist, dass das unterste π^* -Orbital beim linear konjugierten *o*-Chinon tiefer liegt als beim gekreuzt konjugierten *p*-Chinon. Durch die Wechselwirkung der $n(p)$ -Orbitale der beiden Sauerstoff-Atome ist mit zwei $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zu rechnen, die für die Farbe der Chinone verantwortlich sind. Im Allgemeinen fallen sie sehr dicht zusammen. Bei den höheren Chinonen 1,4-Naphthochinon und 9,10-Anthrachinon sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge bathochrom verschoben zu $\lambda_{\max} \approx 330$ nm, während die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge unverändert im Bereich von 400–430 nm liegen.

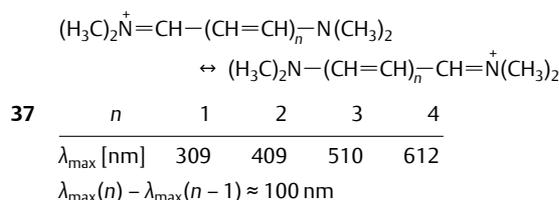
Die *p*- und *o*-chinoiden Gruppierungen spielen eine entscheidende Rolle bei vielen **organischen Farbstoffklassen**. Als Beispiel sei der Säure-Base-Indikator Phenolphthalein besprochen. Die Lacton-Form **33** enthält ausschließlich isolierte Benzen-Systeme und ist daher farblos. Bei pH = 8.4 bildet sich durch Abspaltung der beiden phenolischen Protonen das Dianion **34**, das unter Öffnung des Lacton-Rings einen roten Farbstoff **35** bildet ($\lambda_{\max} = 552$ nm; $\epsilon_{\max} = 31\,000$ $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$). Mit überschüssigem Alkalihydroxid entsteht das Carbinol **36**, ein Trianion, bei dem das **merichinoide** System als Farbräger wieder verschwunden ist.

1.3.6 Konjugierte Oligomere und Polymere

Linear konjugierte Oligomere zeigen in der Regel eine systematische bathochrome Verschiebung der langwelligeren Absorptionsbande mit wachsender Zahl n der Wiederholungseinheiten.



Bei **Cyaninen** und verwandten **Polymethin-Farbstoffen** mit entarteten mesomeren Grenzstrukturen (s. Verbindungstyp **37** als Beispiel) beobachtet man für die Anfangsglieder ein weitgehend lineares Anwachsen von λ_{max} mit n (nachfolgende Tabelle). Diese Regel gilt, bis für größere n das sogenannte Cyaninlimit erreicht ist.



Bei nicht entarteten Systemen, z. B. wenn man in **37** die Iminium-Gruppe $\text{C}=\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ durch die Formyl-Gruppe $\text{CH}=\text{O}$ ersetzt und dann ein sog. Merocyanin hat, aber auch bei ganz anderen Wiederholungseinheiten mit aromatischen oder heteroaromatischen Bausteinen, stellt man sowohl für die Energie, als auch für die Wellenlänge der energieärmsten Absorptionsbande, ein konvergentes Verhalten fest

$$E(n) \rightarrow E_{\infty} \quad \text{und} \quad \lambda(n) \rightarrow \lambda_{\infty} \quad \text{für} \quad n \rightarrow \infty$$

Zunächst sollte man in der Reihe der konjugierten Verbindungen diese Konvergenz für die $0 \rightarrow 0$ -Übergänge ($\lambda_{0,0}$) überprüfen; häufig gilt sie jedoch auch für die Absorptionsmaxima (λ_{max}). Als Beispiel seien hier die Absorptionsspektren der Oligo(2,5-dipropoxyphenylvinylene) **38** abgebildet (Abb. 1.32a, S. 24).

Trägt man die Energie $E(n)$ der Elektronenübergänge von **38 a–j** gegen die reziproke Anzahl der Benzen-Ringe auf, dann ergibt sich anscheinend eine brauchbare lineare Korrelation, aber die Extrapolation auf das Polymer **38 p** versagt vollständig. Legt man dagegen den E -Werten von **38 a–j** eine e -Funktion (punktierte Kurve in Abb. 1.32b) zugrunde,

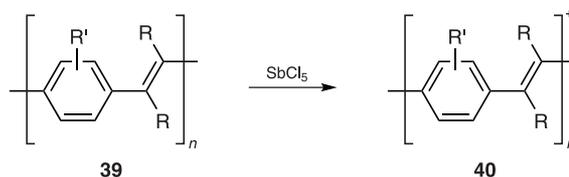
$$E(n) = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty}) e^{-a(n-1)}$$

dann entspricht der Grenzwert E_{∞} für $n \rightarrow \infty$ dem gemessenen Wert des Polymers **38 p**. Die Differenz $E_1 - E_{\infty}$ beschreibt den Konjugationseffekt; sie gibt die bathochrome Verschiebung

zwischen dem Anfangsglied und der „unendlich langen“ Kette in der betreffenden konjugierten Reihe an. Die **effektive Konjugationslänge** n_{ECL} besagt darüber hinaus, welches Oligomeren Grenzwert auf $\lambda_{\infty} \pm 1 \text{ nm}$ (Fehlergrenze eines Routine-spektrometers) erreicht. In der Verbindungsreihe **38** ist das für das Undecamer **38 i** laut Rechnung und Messung der Fall.

Die Polymersynthese ist stets mit Strukturfehlern behaftet; E_{∞} und n_{ECL} sind wichtige Größen, um die Länge von defektfreien Segmenten in konjugierten Ketten beurteilen zu können.

Der energieärmste Elektronenübergang kann bei ausgedehnten Chromophoren in dem Gebiet des **nahen Infrarot** (NIR) liegen. Dotiert man z. B. ein Poly(phenylvinyl)-System (PPV) mit einem Oxidans, dann kann ein Elektronentransfer stattfinden, der zu polymeren Radikationen und zweifach geladenen Ionen (Polaronen, Bipolaronen) führt. Aus dem Isolator **39** wird dadurch ein elektrischer Halbleiter **40**.



Bei der Absorptionsmessung in Lösung stellt man fest, dass jenseits der Absorptionskante durch die Dotierung neue Banden auftreten. Der energieärmste Übergang kann weit über den sichtbaren Wellenlängenbereich hinaus verschoben sein ($\lambda_{\text{max}} \approx 2000 \text{ nm}$); er lässt sich nur mit speziell für das NIR-Gebiet ausgerüsteten Spektrometern erfassen.

Bei konjugierten Oligomeren mit terminaler **Donor-Akzeptor-Substitution** (Push-pull-Substitution) ist die langwellige Anregung mit einem **intramolekularen Ladungstransfer** (ICT) verbunden (vgl. auch S. 4). Wechselt ein Elektron dabei von der Donor- in die Akzeptor-Region des Moleküls, so verringert sich die Energie der Elektronenwechselwirkung (vgl. S. 3). Solche **Charge-Transfer-Banden** sind umso mehr rotverschoben, je größer die Donor- und Akzeptor-Stärke ist. Tab. 1.18 zeigt das am Beispiel von 4-dialkylaminosubstituierten *trans*-Stilbenen **41** ($n = 1$) mit verschiedenen

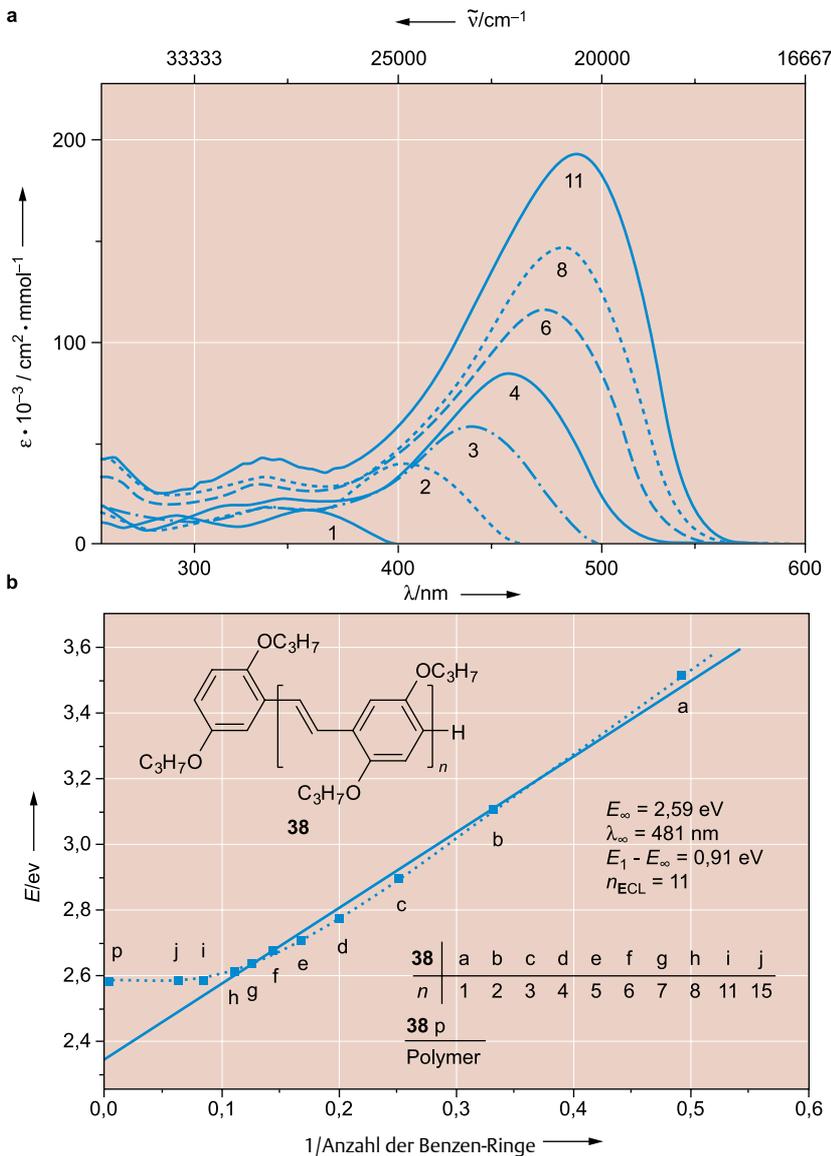


Abb. 1.32 a) Langwellige Absorptionsbanden der *all-E*-konfigurierten Oligo(2,5-dipropoxyphenylvinylene) **38** ($n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 11$) in Trichlormethan (nach Stalmach, U. Kolshorn, H. Brehm, I. Meier, H. (1996) Liebigs Ann. 1449); **b)** Korrelation der Übergangsenergien $E(n)$ von **38 a–j** ($n = 1–8, 11, 15$) der reziproken Anzahl der Benzen-Ringe (nach Meier, H. (2005) Angew. Chem. **44**, 2482).

Akzeptor-Gruppen A in 4'-Position. (Die langen, verzweigten Alkyl-Gruppen an der Amino-Funktion dienen zur Solubilisierung bei größerer Anzahl n von Wiederholungseinheiten.)

Wird der Abstand von Donor und Akzeptor größer, d. h. verlängert man in **41** die konjugierte Kette ($n = 2, 3, 4, \dots$), dann beobachtet man zwei gegenläufige Effekte. Die Ausdehnung der Konjugation entspricht einem *bathochromen Effekt*, der mit wachsendem n abnehmende Einfluss des ICT dagegen

Tab. 1.18 Langwellige Absorptionsmaxima von **41** ($n = 1$) in CHCl_3

Akzeptorgruppe A	λ_{max} [nm]	Farbe
(H)	366	farblos
CN	401	gelb
CHO	423	orange
NO_2	461	rot
$\text{CH} = \text{C}(\text{CN})_2$	525	dunkelrot
$\text{C}(\text{CN}) = \text{C}(\text{CN})_2$	670	blau

einem *hypsochromen Effekt*. **Abb. 1.33** zeigt am Beispiel der Oligo(1,4-phenylvinylene) **41** ($n = 1–4$), dass bei terminaler Substitution mit einem starken Donor und einem relativ schwachen Akzeptor ($A = \text{CN}$), wie im rein Donor-substituierten Fall ($A = \text{H}$) die Ausdehnung der Konjugation dominiert. Die Energie des langwelligeren Elektronenübergangs nimmt mit zunehmendem n ab (Rotverschiebung). In der Reihe mit dem starken Akzeptor $A = \text{NO}_2$ ist das Gegenteil der Fall; man beobachtet bei Ausdehnung des Chromophors einen hypsochromen Effekt. Bei $A = \text{CHO}$ annullieren sich beide Effekte weitgehend, d. h. die Länge des Chromophors hat kaum einen Einfluss auf das langwellige Absorptionsmaximum. Die Konvergenzgrenze ($n \rightarrow \infty$) liegt in allen vier Fällen bei $\tilde{\nu}_{\infty} = 23,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\infty} = 430 \text{ nm}$).

Die Rylentetracarboxydiimide **42** stellen eine aromatische, flächenhaft ausgedehnte Oligomerenserie dar. Die bathochrome Verschiebung der intensitätsstarken Maxima mit zunehmender Zahl n der Naphthalen-Segmente lässt noch keine Konvergenz erkennen (**Abb. 1.34**). Allerdings korrelieren die

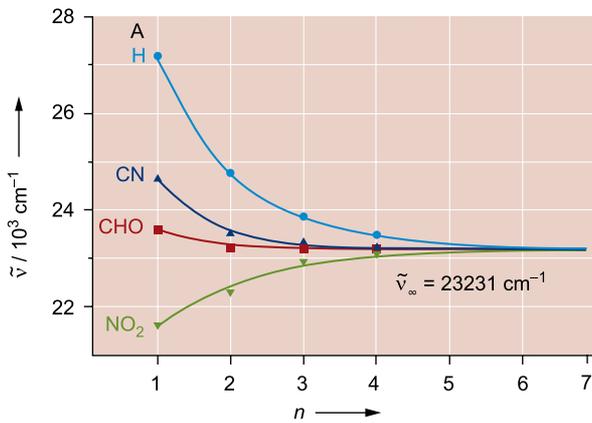


Abb. 1.33 Langwellige Absorptionsmaxima der OPV-Reihen **41** ($n = 1 - 4$) mit verschiedenen Akzeptorgruppen A; Messung in CHCl_3 (nach Meier, H., Gerold, J., Kolshorn, H., Mühlhng, B., Chem. Eur. J. **2004**, 360)

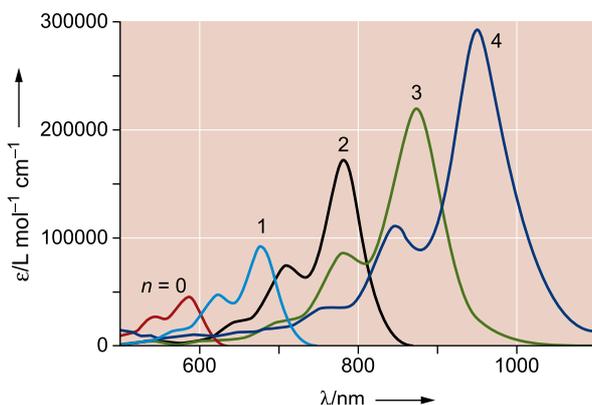
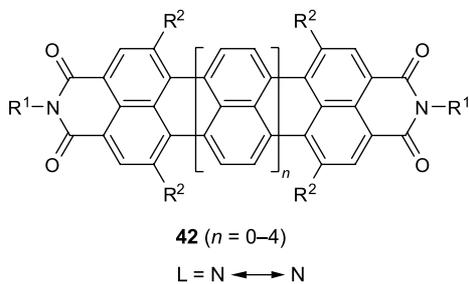
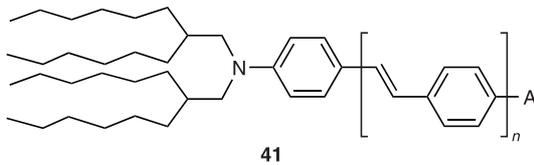


Abb. 1.34 Vis/NIR-Absorptionsspektren der Rylentetracarboxydiimide **42** ($n = 0 - 4$). (Nach Herrmann, A., Müllen, K. (2006) Chem. Lett. **35**, 978)

Übergangsenergien $\Delta E(n)$ linear mit $1/L^2$, was dem einfachen Modell eines „Elektrons im Kasten“ entspricht. Für $L^{-2} \rightarrow 0$ ist $\Delta E < 1$ eV zu erwarten.

Grundsätzlich ist bei der langwelligeren Absorption von konjugierten Oligomeren mit zunehmender Zahl der Wieder-

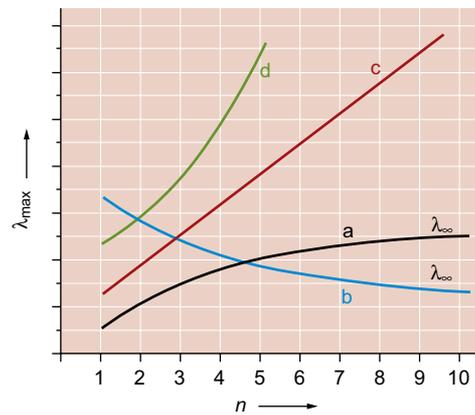


Abb. 1.35 Veränderung der langwelligeren Absorption bei Ausdehnung der Konjugation: **a)** Bathochromer Effekt mit Konvergenz zu λ_∞ , **b)** hypsochromer Effekt mit Konvergenz zu λ_∞ , **c)** lineares Anwachsen von λ_{max} , **d)** „hyperlineares“ Anwachsen von λ_{max}

holungseinheiten mit vier verschiedenen Verhaltensweisen zu rechnen (**Abb. 1.35**). Vor dem monotonen Zu- oder Abnehmen von $A_{\text{max}}(n)$ können allerdings in seltenen Fällen auch Extrema auftreten.

Der bathochrome Effekt (Fall a) mit Konvergenz gegen λ_∞ ist weitaus am häufigsten; hypsochrome Effekte (Fall b) können bei Push-pull-substituierten Oligomeren mit starken Donoren und starken Akzeptoren auftreten, wenn aromatische Bausteine in der Wiederholungseinheit enthalten sind.

Das lineare Anwachsen (Fall c) von λ_{max} mit n bis zu einer Grenze ist typisch für entartete Systeme wie die Cyanine **37** (S. 23). Ein „hyperlinearer“ Anstieg von $\lambda_{\text{max}}(n)$ (Fall d) kann erwartet werden, wenn die Ausdehnung der Konjugation in zwei oder mehr Richtungen (flächenartig) erfolgt. Ein Beispiel dafür sind die Phene; von Phenanthren zu Pentaphen und weiter zu Heptaphen steigt λ_{max} von 346 über 427 zu 519 nm an. Für die Fälle c und d existieren leider bisher keine höheren Oligomere, die eine Abschätzung für $n \rightarrow \infty$ zulassen.

1.3.7 Aggregierte Moleküle, Charge-Transfer-Komplexe

Aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen, H-Brückenbildung oder van-der-Waals-Kräften kann es zur **Eigenassoziation** von Molekülen kommen. Die Elektronenübergänge der morderen Verbindung werden dadurch verändert; es treten neue Banden auf, die temperatur- und konzentrationsabhängig sind. Ein einfaches Modell geht von Zweier-Assoziaten stäbchenförmiger Moleküle aus, deren Übergangsmoment M in der Moleküllängsachse liegt. Der Winkel α zwischen der Aggregatrichtung und der Molekülachse hat dann entscheidende Bedeutung für die Absorption (**Abb. 1.36**). Bei $\alpha = 0$ spricht man (nach dem Entdecker Jelley) von **J-Aggregaten**, die zu einer bathochromen Verschiebung führen; bei $\alpha = 90^\circ$ hat man **H-Aggregate**, wobei das H die hypsochrome Verschiebung ausdrückt. Die Energie für den Elektronenübergang $h\nu$ wird im Zweier-Aggregat zunächst durch die van-der-Waals-Wechselwirkungen W_1 verändert. Das resultierende $h\nu'$ ist in die beiden **Davidov-Komponenten** $h\nu''$ und $h\nu'''$

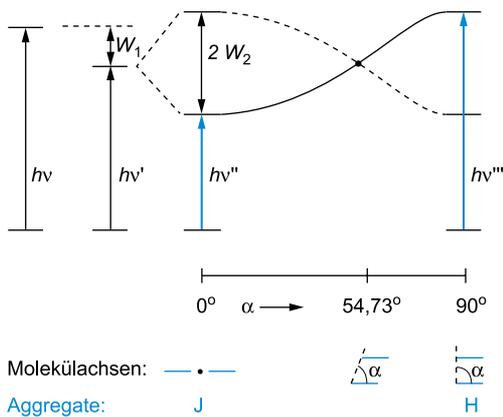


Abb. 1.36 H- und J-Aggregate mit hypsochromer bzw. bathochromer Verschiebung der Absorption bezogen auf die Absorption des Einzelmoleküls

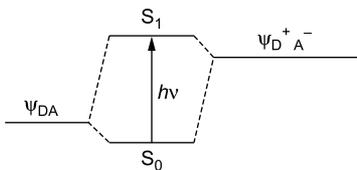
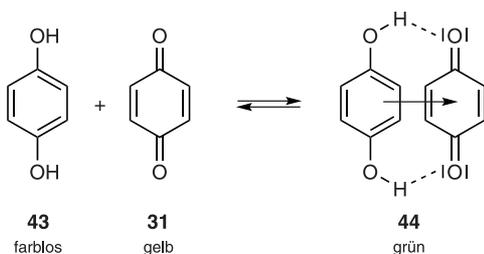


Abb. 1.37 Elektronenübergang in CT-Komplexen

aufgespalten. Die für den Austauschprozess im Zweier-Aggregat gültige Wechselwirkungsenergie W_2 ist proportional zu dem Term $(1 - 3 \cos^2 \alpha)$ und wird damit für den sog. *magischen Winkel* $\alpha = 54,73^\circ$ zu null. Für $\alpha < 54,73^\circ$ ergibt sich ein bathochromer Effekt $h\nu'' < h\nu'$ und für $\alpha > 54,73^\circ$ ein hypsochromer Effekt $h\nu''' > h\nu'$. In **Abb. 1.36** wird das durch die durchgezogene Kurve veranschaulicht. Sie entspricht bei parallelen Übergangsmomenten M dem Fall $M + M$, also dem erlaubten Übergang. Die gestrichelte Kurve entspricht dem verbotenen Übergang $M - M = 0$.

H- und J-Aggregate aus mehr als zwei Molekülen folgen analogen Gesetzmäßigkeiten. Bei Übergangsmomenten, die einen Winkel $\beta \neq 0$ einschließen, sind beide Davidov-Übergänge erlaubt und W_2 ist proportional zum Term $(\cos \beta - 3 \cos^2 \alpha)$. Durch die Wahl des Lösungsmittels und hohe Verdünnung lässt sich die Aggregation in Lösung meist vermeiden; im Festkörper ist die Wechselwirkung von Chromophoren dagegen die Regel.

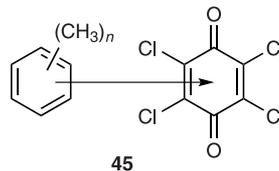
Viele Nachweisreaktionen (Farbreaktionen) beruhen auf der Komplexbildung einer Substanz/Substanzklasse mit dem Nachweisreagenz. Weit verbreitet sind **Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe** (EDA-Komplexe), die auch **Charge-Transfer-Komplexe** genannt werden, da der Elektronenübergang $S_0 \rightarrow S_1$ (**Abb. 1.37**) in diesen 1 : 1-Komplexen mit einem partiellen Ladungstransfer vom Donor auf den Akzeptor verbunden ist.



Tab. 1.19 EDA-Komplexe **45** aus Chloranil (2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon) und Benzen oder seinen Methyl-Derivaten (Messung in Cyclohexan)

Verbindung	Zahl der CH ₃ -Gruppen	λ_{\max} [nm]
Benzen	0	346
Toluen	1	365
<i>m</i> -Xylen (1,3-Dimethylbenzen)	2	391
Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen)	3	408
Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzen)	4	452
Pentamethylbenzen	5	476
Hexamethylbenzen	6	505

Die tiefgrünen Chinhydrone **44**, bereits 1844 von F. Wöhler entdeckt, sind typische CT-Komplexe. Die Farbvertiefung kommt durch die π, π -Wechselwirkung des elektronenreichen Hydrochinons (**43**) mit dem elektronenarmen 1,4-Benzochinon (**31**) zustande; die H-Brücken-Bindungen verstärken die Komplexbildung, sie sind aber nicht notwendig, wie entsprechende Komplexe mit Hydrochinondimethylether zeigen. Weitere typische Elektronenakzeptoren sind Tetranitromethan, Tetracyanethen, 1,3,5-Trinitrobenzen, Pikrinsäure, Chloranil, Tetracyanbenzochinon, Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) u. a. Ihre farbigen EDA-Komplexe mit vielen ungesättigten oder aromatischen Verbindungen besitzen meist breite, strukturlose CT-Banden mit ϵ -Werten zwischen 500 und 20000 $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$. Die Bildungsgleichgewichte können spektralphotometrisch untersucht werden, um die Gleichgewichtskonstanten und die ϵ -Werte zu bestimmen. Die *bathochrome Verschiebung* gegenüber der Absorption der Komponenten hängt von der Donor- und der Akzeptorstärke ab.



Tab. 1.19 gibt die Lage der CT-Banden von Chloranil mit Benzen und seinen Methyl-Derivaten wieder. Die Donorstärke erhöht sich stetig mit der Anzahl der Methyl-Gruppen; demgemäß verschiebt sich die CT-Bande zu größeren Wellenlängen.

1.4 Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie

In Verbindung mit anderen spektroskopischen Untersuchungen kann die UV/Vis-Spektroskopie eine wertvolle Methode für die qualitative Analyse und Strukturbestimmung sein. Mit der Chemie der elektronisch angeregten Zustände (Photochemie) ist ein weites Feld für die UV/Vis-Spektroskopie erschlossen worden.

Quantitative Analyse (Kolorimetrie, Photometrie, Chemometrics), photometrische Titration, Bestimmung von Gleichgewichten und Dissoziationskonstanten stellen weitere wichtige Anwendungsgebiete dar. Auch in der zunehmend an Bedeutung gewinnenden Spurenanalyse ist die UV/Vis-Spek-

troskopie eine bewährte Methode. Als Beispiel einer Photometrie sei die auf diese Weise mögliche Bestimmung des Blutalkohols genannt. Dabei wird Ethanol enzymatisch zu Acetaldehyd dehydriert. Der Wasserstoff wird von NAD (Nicotinamid-adenin-dinucleotid) aufgenommen. Dieser Übergang lässt sich durch Absorptionsmessungen quantitativ sehr genau auswerten. Bei chromatographischen Verfahren wie HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) ist die Messung der UV-Absorption die gebräuchlichste Detektionsmethode. Neben Festwellenlängenphotometern verwendet man Photo-Dioden-Array-Detektoren, mit deren Hilfe man zu jedem Zeitpunkt des Chromatogramms ein vollständiges UV-Spektrum erhalten kann.

Die UV/Vis-Spektroskopie ermöglicht eine Gehaltsbestimmung von Multikomponenten-Gemischen (**Chemometrics**), wenn die Absorption $\epsilon(\lambda)$ der Komponenten bekannt ist. Hat man z. B. eine 3-Komponenten-Mischung unbekannter prozentualer Zusammensetzung, dann genügen im Prinzip drei Absorptionsmessungen bei unterschiedlichen Wellenlängen λ_1 , λ_2 und λ_3 . Mit Hilfe des Lambert-Beer-Gesetzes ergibt sich für die drei gesuchten Konzentrationen c_1 , c_2 und c_3 ein inhomogenes lineares System aus drei Gleichungen. Messfehler und evtl. systematische Fehler lassen i. A. nicht die exakte Lösung, sondern nur eine Näherung zu. Auf der Basis des in der Mathematik als lineares Quadratmittel-Problem bezeichneten Verfahrens kann man vorteilhaft ein überbestimmtes System verwenden, d. h. für n Konzentrationen (von n Komponenten) m Messungen ($m > n$) bei λ_1 bis λ_m durchführen. Bei der Schichtdicke $d = 1$ cm heißt das Gleichungssystem in Matrixschreibweise:

$$\bar{A} = \bar{\epsilon} \bar{c}$$

\bar{A} ist der Vektor aus den Absolutgliedern (gemessene Absorptionen):

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_m \end{pmatrix}$$

$\bar{\epsilon}$ stellt die Koeffizientenmatrix dar:

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \dots & \epsilon_{1n} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \dots & \epsilon_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \epsilon_{m1} & \epsilon_{m2} & \dots & \epsilon_{mn} \end{pmatrix}$$

ϵ_{ij} ist dabei der Absorptionskoeffizient der Komponente j ($j = 1 - n$) bei λ_i ($i = 1 - m$).

$$\bar{c} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

ist dann der Lösungsvektor der gesuchten Konzentrationen. Das Gleichungssystem vereinfacht sich stark, wenn man gewisse λ_i so wählen kann, dass einzelne $\epsilon_{ij} = 0$ sind.

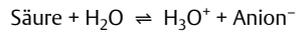
Eine besondere Rolle spielt die UV/Vis-Spektroskopie als analytisches Hilfsmittel für kinetische Untersuchungen. Während bei langsamen Reaktionen die Registrierung der Spektren zu bestimmten Reaktionszeitpunkten unproblematisch ist und mit einem Lichtleitersystem sogar im Reaktionsgefäß

stattfinden kann, erfordert die Messung schneller Kinetiken besondere Maßnahmen. Das Gesamtspektrum sollte möglichst rasch erfasst und digital abgespeichert werden. Dazu verwendet man optische Vielkanalanalysatoren (OMA: optical multichannel analyzer). Der Messstrahl fällt auf einen Gittermonochromator und von dort auf eine zweidimensionale Anordnung von Photodioden (Diodenarray). Ein bestimmter Ort dieser Anordnung entspricht einer bestimmten Wellenzahl. Die Information aus den einzelnen „Kanälen“ liefert dann das gesamte Spektrum (Einzelscan ca. 100 ms).

Eine noch schnellere Spektroskopie ist bei den Laser-Blitz-Apparaturen gefragt. Dem Anregungsblitz kann man rasch hintereinander Messblitze folgen lassen und so die photochemisch erzeugten Zwischenstufen erfassen. Auf diese Weise lassen sich mittlere Lebensdauern im ns- und ps-Bereich bestimmen; neuerdings erfasst man sogar nicht stationäre Zustände im femto- und atto-Sekundenbereich ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$, $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$).

Im Folgenden sind drei einfache Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie beschrieben. Zur **Bestimmung des pK-Wertes** einer mittelstarken Säure wie 2,4-Dinitrophenol (**46**) kann man die UV/Vis-Spektren heranziehen (**Abb. 1.38**).

Für das **Dissoziationsgleichgewicht** gilt:



$$A_{\text{ges.}} = d(\epsilon_s \cdot c_s + \epsilon_a \cdot c_{A^-}) = d \cdot \epsilon \cdot c$$

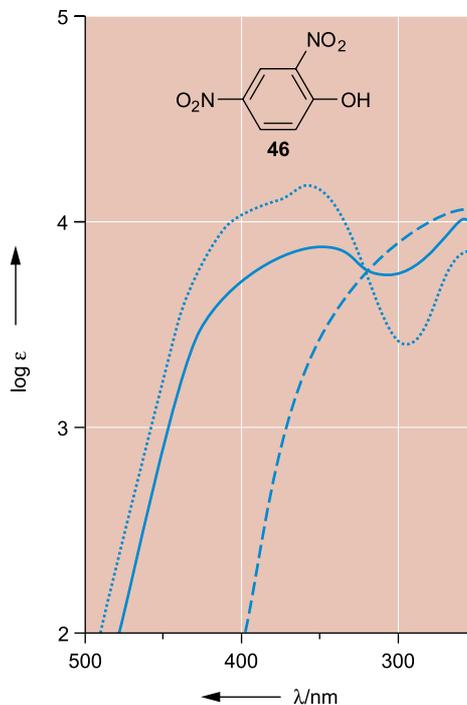


Abb. 1.38 pK-Wert-Bestimmung von 2,4-Dinitrophenol (**46**) (nach Flexer, L. A., Hammett, L. P., Dingwall, A. (1935) J. Am. Chem. Soc. **57**, 2103)
 Lösung von **46** in 0.1 molarer Natronlauge
 ----- Lösung von **46** in 0.1 molarer Salzsäure
 ——— Lösung von **46** in einem Acetatpuffer von pH=4.02

Die Gesamtabsorption mit einem formalen ϵ und der Einwaagekonzentration $c = c_s + c_{A^-}$ lässt sich auf die absorbierenden Spezies S und A mit den Absorptionskoeffizienten ϵ_s und ϵ_a zurückführen. Durch Umformung ergibt sich

$$\frac{c_s}{c_{A^-}} = \frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon_s - \epsilon} \quad \epsilon_s \neq \epsilon$$

ϵ_s und ϵ_a gewinnt man aus den Absorptionen verdünnter Lösungen in stark saurem bzw. stark alkalischem Medium, wo die Konzentrationen von A^- bzw. S vernachlässigbar klein sind. Zur Bestimmung von ϵ eignen sich dann z.B. Pufferlösungen mit dazwischenliegendem pH-Wert.

Abb. 1.38 zeigt drei entsprechende Messkurven. Sie schneiden sich in einem **isobestischen Punkt**. Bei dessen Wellenlänge λ_i haben die beiden ineinander umwandelbaren und dort absorbierenden Spezies S und A^- denselben ϵ -Wert. Mit dem bekannten pH-Wert der Pufferlösung erhält man:

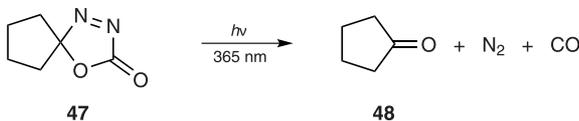
$$pK = -\log \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_s}$$

$$pK = pH + \log \frac{c_s}{c_{A^-}}$$

$$pK = pH + \log \frac{\epsilon - \epsilon_a}{\epsilon_s - \epsilon}$$

Zur Auswertung sollten die bei verschiedenen Wellenlängen bestimmten pK-Werte gemittelt werden. Für 2,4-Dinitrophenol (**46**) ergibt sich auf diese Weise $pK = 4.10 \pm 0.04$.

Das zweite Beispiel zeigt ein **Reaktionsspektrum** für die Photofragmentierung des heterocyclischen Spirans **47**. In Acetonitril erhält man quantitativ und mit einer Produktquantenausbeute von 57% Cyclopentanon (**48**).



Die Einstrahlung erfolgt monochromatisch bei $\lambda = 365$ nm, also ganz in der Nähe des langwelligen Absorptionsmaximums von **47** ($\lambda_{\max} = 367$ nm, $\log \epsilon = 2.50$). Das Reaktionsspektrum in **Abb. 1.39a** zeigt, dass diese Bande im Verlauf der Einstrahlung abnimmt, also die **Transmission** dort zunimmt. Bei $\lambda_1 = 317$ nm dreht sich dieses Verhalten um. Die Transmission wird im Bereich $\lambda_1 = 317 > \lambda > 283 = \lambda_2$ im Verlauf der Belichtung kleiner, da dort die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorption des Produktes **48** aufgebaut wird. Bei λ_2 erfolgt eine erneute Umkehr. λ_1 und λ_2 kennzeichnen die **isobestischen Punkte** dieser irreversiblen Reaktion. Das Auftreten isobestischer Punkte zeigt die Einheitlichkeit der Reaktion an. Insbesondere kann man dadurch ausschließen, dass die Fragmentierung über eine Zwischenstufe verläuft, die sich anreichert und selbst wieder Licht absorbiert. Die Einheitlichkeit der Reaktion ist oft noch deutlicher durch **Extinktionsdifferenzen-Diagramme** zu beweisen. $E(\lambda_m)$ muss in einem solchen Fall eine lineare Funktion von $E(\lambda_n)$ sein; λ_m und λ_n sind dabei beliebige Wellenlängen aus dem Absorptionsbereich. Anstelle eines solchen **E-Diagramms** kann man auch ein **ED-Diagramm** gewinnen.

Dabei werden die **Extinktionsdifferenzen** $E(\lambda_m, t) - E(\lambda_m, t=0)$ gegen die Differenzen $E(\lambda_n, t) - E(\lambda_n, t=0)$ aufgetragen. In

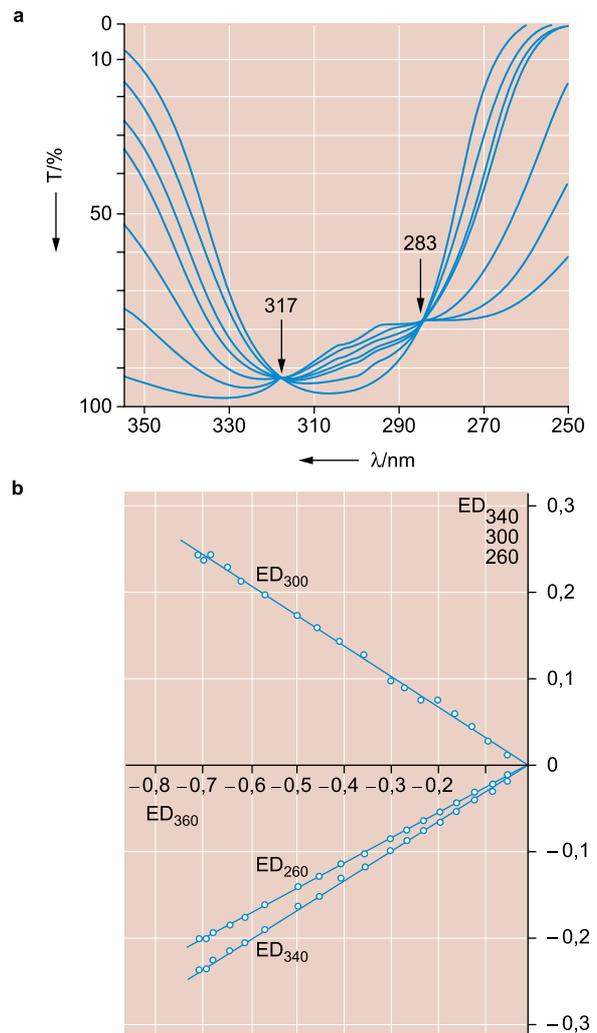


Abb. 1.39 a Reaktionsspektrum gemessen in % Transmission für die Photolyse **47** \rightarrow **48** mit monochromatischer Strahlung ($\lambda = 365$ nm) in Acetonitril; **b** dazugehöriges Extinktionsdifferenzen-Diagramm (nach Daniil, D., Gauglitz, G., Meier, H. (1977), Photochem. Photo-biol. **26**, 225)

Abb. 1.39b sind ED ($\lambda = 340, 300$ und 260) als lineare Funktionen von ED ($\lambda = 360$) dargestellt. Als Parameter hat man die Reaktionszeit t . Bei zwei oder mehr unabhängigen (thermischen oder photochemischen) Teilreaktionen erhält man kein lineares E- oder ED-Diagramm.

Das dritte Beispiel betrifft die **Bestimmung der Polarität** eines **Mediums** mit Hilfe der Reichardt-Skala $E_T(30)$. Das sog. Beta-in-30 (**Abb. 1.40**), ein Pyridiniumphenolat **49**, erzeugt in unterschiedlichen Lösungsmitteln unterschiedliche Farben. Das langwellige Absorptionsmaximum liegt zwischen 450 und 900 nm. Bei der elektronischen Anregung tritt ein **Elektronentransfer** vom Phenolat-Ring zum Pyridinium-Ring auf. Vom Grundzustand S_0 zum angeregten Singulettzustand S_1 verringert sich die Polarität des Farbstoffmoleküls. Die Energie der entsprechenden **CT-Bande** hängt außerordentlich stark von der Polarität des Mediums ab. Polare Lösungsmittel erniedrigen die Energie des Grundzustandes viel stärker als die des angeregten Zustandes.

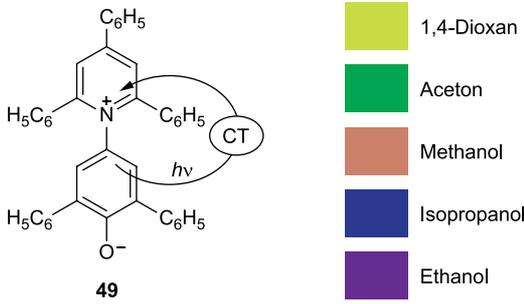


Abb. 1.40 Die CT-Bande von Betain-30 führt in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu unterschiedlichen Farben der Lösungen.

Das ist gleichbedeutend mit einer hypsochromen Verschiebung der CT-Bande (**negative Solvatochromie**) von 49.

Die empirische Polaritätsskala $E_T(30)$ hängt in einfacher Weise von λ_{max} ab:

$$E_T(30) = \frac{hc}{\lambda_{max}} N_A = \frac{28591}{\lambda_{max}}$$

Mit dem Planck-Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c , der Avogadro-Konstante N_A und dem λ_{max} -Wert (nm) ergibt sich der $E_T(30)$ -Wert in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Je kleiner die λ_{max} -Werte sind, desto größer sind die $E_T(30)$ -Werte, d.h. desto größer ist die Polarität des Mediums. Für Lösungsmittel-Gemische ist die Interpolation zwischen den $E_T(30)$ -Werten der reinen Komponenten oft nicht linear. Bei der Farbe der Lösungen handelt es sich um die **Komplementärfarbe** zum absorbierten Wellenlängenbereich. Betain-30 hat z. B. in Aceton ein Absorptionsmaximum im roten Spektralbereich bei 678 nm, was zu einer grünen Lösung führt. Die $E_T(30)$ -Werte bei 25 °C von einigen, häufig verwendeten Lösungsmitteln sind in **Tab. 1.20** zusammengestellt. (Mit steigender Temperatur nehmen die $E_T(30)$ -Werte ab). In apolaren Lösungsmitteln, wie n -Hexan, löst sich Betain-30 nicht. Dann kann das entsprechende Pyridiniumphenolat mit sechs *tert*-Butylgruppen verwendet werden.

1.5 Derivativ-Spektroskopie

Die Registrierung der ersten, zweiten oder n -ten Ableitung einer Absorptionskurve ist ein analytisches Hilfsmittel, das durch die Entwicklung der elektronischen Differenzierung stark an Bedeutung gewonnen hat. Aus der Mathematik der ebenen Kurven ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Absorption $A(\lambda)$	Maximum/ Minimum ↓	Wendepunkt ↓
1. Ableitung $\frac{dA(\lambda)}{d\lambda}$	Nulldurchgang	Maximum/ Minimum ↓
2. Ableitung $\frac{d^2A(\lambda)}{d\lambda^2}$		Nulldurchgang

Abb. 1.41 zeigt den langwelligen Teil ($n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) des UV-Spektrums von Testosteron (50). Die Überlagerung der Schwingungsbanden führt dabei zu einer nur andeutungsweise

1. Ableitung

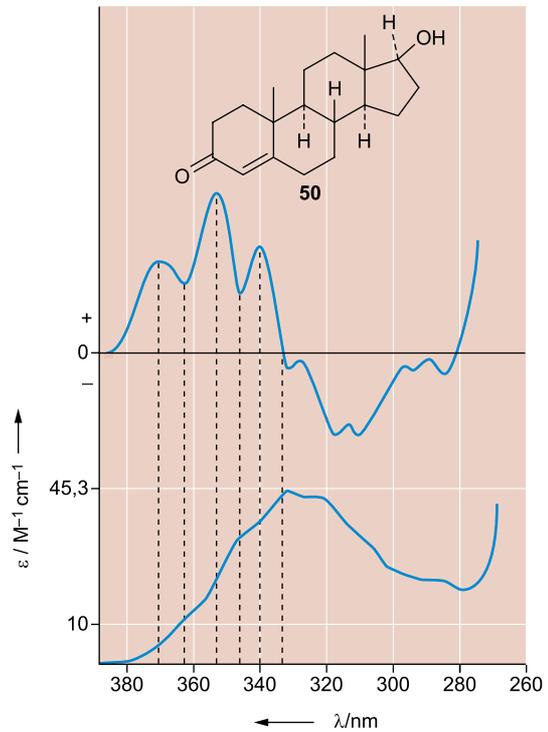


Abb. 1.41 Langwellige Absorption von Testosteron (50) in Diethylglykoldimethylether und darüber 1. Ableitung der Absorptionskurve (nach Olson, E. C., Alway, C. D. (1960), Anal. Chem. 32, 370)

erkennbaren Struktur der Bande. Darüber ist die 1. Ableitung gezeichnet. Die gestrichelte Linie verbindet das Absorptionsmaximum mit dem Nulldurchgang der 1. Ableitung. Die punktierten Linien verbinden die Wendepunkte im linken Teil der Absorptionskurve mit den Extrema (Maxima oder Minima) der 1. Ableitung. Die Struktur der Kurve der 1. Ableitung ist wesentlich ausgeprägter. Der Effekt verstärkt sich noch beim Graph der 2. Ableitung, wo man jeweils Nulldurchgänge an den Positionen hat, bei denen in der 1. Ableitung Extrema auftreten. Kleine Veränderungen an einem Spektrum, wie z. B. eine Schulter, können also durch die Derivativ-Spektroskopie eindeutig herausgearbeitet werden. Daneben bewährt sich die Derivativ-Spektroskopie auch zur Lösung schwieriger quantitativer Probleme, z. B. in der Spurenanalyse und bei der Verfolgung von Reaktionsabläufen.

1.6 Chiroptische Methoden

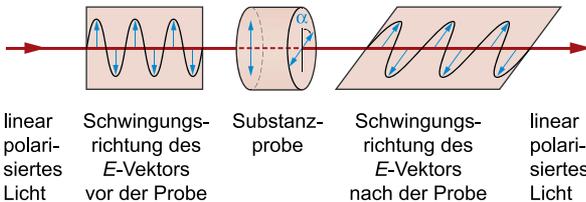
Chiroptische Methoden sind optische Messungen, die auf der **Chiralität** der untersuchten Stoffe basieren. Ein Stoff ist optisch aktiv, wenn er die Ebene des **linear polarisierten Lichtes** dreht. Wie aus **Abb. 1.42** zu sehen ist, entspricht das der Drehung der Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors E der Lichtwelle.

Der optischen Rotation liegt entweder ein chiraler Kristallbau wie z. B. bei Quarz oder Zinnober, oder die Chiralität von Molekülen (oder Ionen) zugrunde. Natürlich kann auch beides

Tab. 1.20 $E_T(30)$ -Werte einiger Lösungsmittel berechnet nach den gemessenen λ_{\max} -Werten von Betain-30

Solvens	λ_{\max} (nm)	$E_T(30)$ (kcal · mol ⁻¹)
Schwefelkohlenstoff	872	32.8
Toluol	843	33.9
Diethylether	819	34.9
1,4-Dioxan	795	36.0
Essigsäureethylester	750	38.1
Chloroform	731	39.1
Dichlormethan	702	40.7
Aceton	677	42.2
Dimethylformamid	662	43.8
Dimethylsulfoxid	634	45.1
Isopropanol	591	48.4
Propanol	564	50.7
Ethanol	550	51.9
Diethylenglykol	531	53.8
Methanol	515	55.4
Wasser ^a	453	63.1

^a Betain-30 ist darin kaum löslich

**Abb. 1.42** Schematische Darstellung der optischen Rotation

zutreffen. Bei Campher-Kristallen z. B. überlagern sich Molekül- und Kristalleffekt. Ein Molekül (Körper) ist chiral, wenn es (er) mit seinem Spiegelbild nicht zur Deckung gebracht werden kann. Diese Eigenschaft ist nur dann gegeben, wenn das Molekül asymmetrisch ist oder als Symmetrieelemente allenfalls **Symmetrieachsen** C_n besitzt. **Symmetrieebenen** σ oder **Drehspiegelachsen** S_n , einschließlich des **Symmetriezentrums** $S_2 \equiv i$, dürfen also nicht vorhanden sein. Die Chiralität bei Molekülen ist somit auf die Punktgruppen C_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) und D_n ($n = 2, 3, \dots$) beschränkt.

Für den in Lösung mit einem **Polarimeter** gemessenen **Drehwinkel** α einer chiralen Verbindung gilt die Beziehung

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c$$

α in Grad

l Schichtdicke in dm

c Konzentration in g · mL⁻¹

Zum Vergleich verschiedener optisch aktiver Verbindungen eignet sich oft besser der auf die molare Masse M bezogene Drehwert

$$[\phi]_{\lambda}^T = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100}$$

α in Grad

l Schichtdicke in cm

c Konzentration in mol L⁻¹

Der **spezifische Drehwinkel** $[\alpha]_{\lambda}^T$ hängt nicht nur von der gemessenen Verbindung, sondern auch von der Wellenlänge λ der verwendeten monochromatischen Strahlung und von der Temperatur T ab. α und $[\alpha]_{\lambda}^T$ erhalten positive Vorzeichen, wenn die Verbindung **rechtsdrehend** ist, d. h., wenn beim Blick gegen den Lichtstrahl E im Uhrzeigersinn gedreht wird. Das Spiegelbild-Isomere (Enantiomere) ist dann **linksdrehend** (Gegenuhrzeigersinn) und hat einen **negativen spezifischen Drehwinkel** vom selben Betrag.

Die gemessenen Drehwerte können damit zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit verwendet werden. Dominiert z. B. in einem Enantiomergemisch die rechtsdrehende Form, dann definiert man

den **Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)**:

$$ee = E(+)-E(-)$$

die **Enantiomerenreinheit** als Quotient

$$\frac{E(+)-E(-)}{E(+)+E(-)}$$

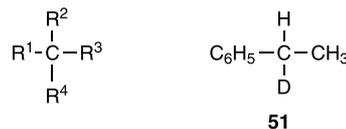
und die **optische Reinheit**

$$p = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_{\max}}$$

mit $[\alpha]_{\max}$ als Drehwert des reinen E(+). Das Verhältnis $E(+)/E(-)$ ist $1 + P/1 - P$, wenn sich die beiden Enantiomeren bei der polarimetrischen Messung additiv verhalten, sonst stimmen optische Reinheit und Enantiomerenreinheit nicht überein. Abweichungen vom additiven Verhalten werden z. B. bei der Assoziation über Wasserstoff-Brücken beobachtet.

Tab. 1.21 gibt eine Zusammenstellung einiger spezifischer Drehwerte, die sich auf die Messung in Lösung bei 20 °C mit der Natrium-D-Linie (589.3 nm) beziehen.

Die **optisch aktiven Verbindungen** zugrunde liegende Chiralität klassifiziert man nach **Chiralitätselementen** (Zentren, Achsen, Ebenen) – s. ein Lehrbuch der Stereochemie. Das häufigste Chiralitätselement ist das asymmetrische Kohlenstoff-Atom mit vier verschiedenen Liganden.



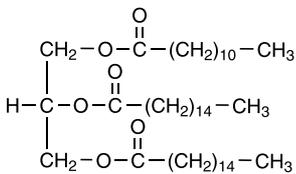
Der H/D-Isotopeneffekt reicht dabei prinzipiell für eine messbare optische Aktivität aus; so hat 1-Deuterio-1-phenylethan (**51**) einen spezifischen Drehwinkel von 0.5 Grad · cm²/10 g.

Dennoch gibt es chirale Verbindungen mit $[\alpha]=0$. Ein Beispiel ist das enantiomerenreine 1-Lauryl-2,3-dipalmitylglycerid (**52**). Obwohl **52** im Gegensatz zum achiralen 2-Lauryl-1,3-dipalmitylglycerid keine Symmetrieebene besitzt, ist der Unterschied von 1-Lauryl- und 3-Palmityl-Rest in Bezug auf das Chiralitätszentrum C-2 zu gering, um zu einem nachweisbaren

Tab. 1.21 Spezifische Drehwinkel einiger optisch aktiver Verbindungen

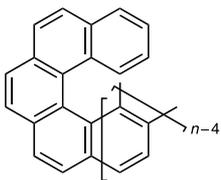
Verbindung	Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20} \frac{\text{Grad} \cdot \text{cm}^2}{10 \text{ g}}$
R-Milchsäure (D-Milchsäure)	Wasser	- 2.3
S-Alanin (L-Alanin)	Wasser	+ 2.7
S-Leucin (L-Leucin)	6 molare Salzsäure	+ 15.1
	Wasser	- 10.8
	3 molare Natronlauge	+ 7.6
α -D-Glucose	Wasser	+ 112.2
β -D-Glucose	Wasser	+ 17.5
D-Glucose im Lösungsgleichgewicht (Mutarotation)	Wasser	+ 52.7
Rohrzucker	Wasser	+ 66.4
(1R,4R)-Campher (D-Campher)	Ethanol	+ 44.3
Cholesterol	Ether	- 31.5
Vitamin D ₂	Ethanol	+ 102.5
	Aceton	+ 82.6
	Chloroform	+ 52.0

Drehwinkel zu führen! Auch bei manchen chiralen Kohlenwasserstoffen ist das der Fall.



52

Helicene **53** besitzen extrem große spezifische Drehwinkel (Tab. 1.22). Ihre Chiralität bezieht sich auf den gesamten Chromophor; außerdem stimmt bei ihnen der Drehsinn mit der absoluten Konfiguration überein: (+) entspricht der (P)-Helix und (-) der (M)-Helix.

53 ($n = 5-11, 13$)

Zum Verständnis der optischen Rotation denkt man sich das linear polarisierte Licht zerlegt in eine **rechts-** und eine **links-circular polarisierte Welle** gleicher Amplitude und Phase (Abb. 1.43). In einem optisch aktiven Medium haben die beiden Wellen mit entgegengesetztem Drehsinn verschiedene Geschwindigkeiten c (verschiedene Brechungsindizes n) und in Absorptionsbereichen zusätzlich verschiedene Absorptionskoeffizienten ϵ . Der Fall $c_1 \neq c_r$ führt zu einer Phasendifferenz der beiden Lichtstrahlen und damit zu einer Drehung des E -Vektors des bei der Überlagerung der circular polarisierten Wellen wieder entstehenden linear polarisierten Lichtes (Abb. 1.43).

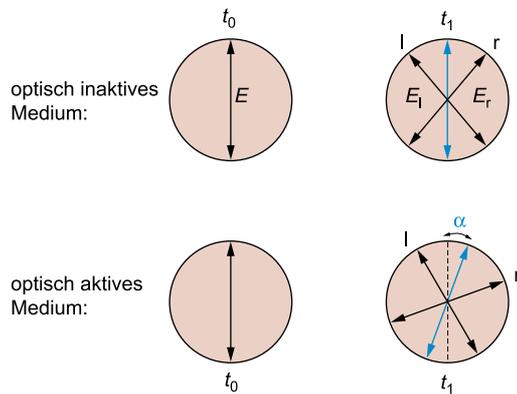


Abb. 1.43 Zerlegung der linear polarisierten Lichtwelle in eine rechts- und eine links-circular polarisierte Lichtwelle. Im optisch inaktiven Medium ist $c_r = c_l$, und es resultiert zu jedem Zeitpunkt t die ursprüngliche Schwingungsrichtung des E -Vektors. Ist dagegen in einem optisch aktiven Medium $c_r > c_l$, dann hat sich E_r der rechts-circularen Welle zu einem Zeitpunkt t_1 um einen größeren Winkelbetrag gedreht als E_l . Die resultierende Schwingungsrichtung zeigt dann einen positiven Drehwinkel α an

Der Drehwinkel hängt von der verwendeten Wellenlänge ab.

$$\alpha = \frac{180(n_l - n_r)l}{\lambda_0}$$

α Drehwinkel in Grad

l Schichtdicke und

λ_0 Vakuum-Wellenlänge in denselben Längeneinheiten

n_l, n_r Brechungsindizes

Die **normale optische Rotationsdispersion** (ORD) $\alpha(\lambda)$ bzw. $\phi(\lambda)$ ist in Abb. 1.44 für einige Steroide dargestellt. Charakteristisch ist der monotone Kurvenverlauf.

Im Bereich von Absorptionsbanden überlagert sich der normalen ORD-Kurve ein S-förmiger Anteil zur sog. **anormalen ORD-Kurve** (Abb. 1.45).

$|E_l| \neq |E_r|$ bedeutet, dass die E -Vektoren der beiden entgegengesetzt circular polarisierten Lichtstrahlen nach dem Durchgang durch das optisch aktive Medium infolge unterschiedlicher Schwächung unterschiedliche Länge haben. Dadurch resultiert bei ihrer Überlagerung ein elliptisches Diagramm

Tab. 1.22 Spezifische Drehwinkel von $[n]$ Helicenen (52)

Zahl der Benzen-Ringe	Spezifischer Drehwinkel
n	$[\alpha]_D \frac{\text{Grad} \cdot \text{cm}^2}{10 \text{ g}}$
5	2160
6	3709
7	5900
8	6690
9	7500
10	8300
11	8460
13	8840

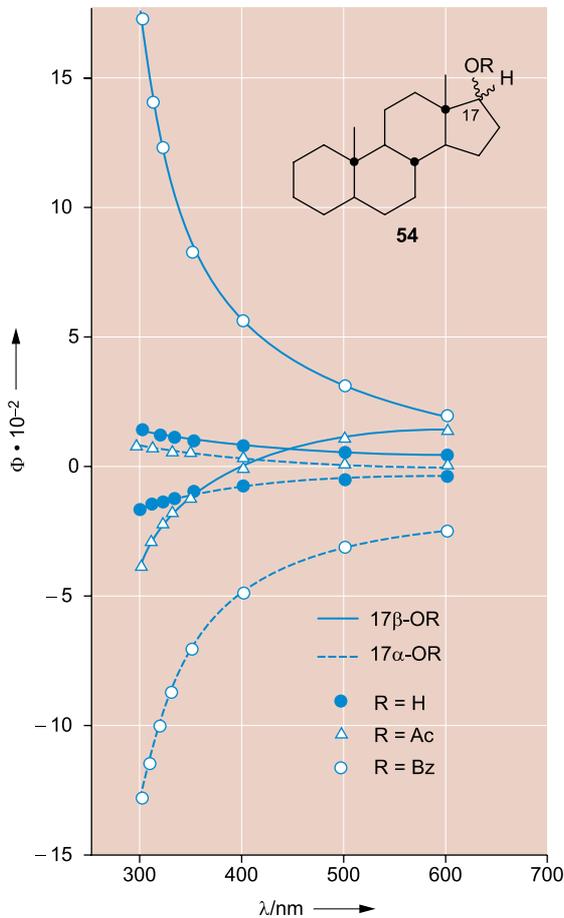


Abb. 1.44 Normale ORD-Kurve von 17-substituierten 5 α -Androstanen **54** (nach Jones, P. M., Klyne, W. (1960), J. Chem. Soc., 871)

(Abb. 1.46). Die Neigung der Ellipse geht auf die optische Drehung α zurück.

Durchläuft die Spitze des E -Vektors die Ellipse im Uhrzeigersinn, so spricht man von einem **positiven**, andernfalls von einem **negativen Circulardichroismus (CD)** $\Delta\epsilon(\lambda)$. Anomale optische Rotationsdispersion und Circulardichroismus bilden zusammen den **Cotton-Effekt**.

Durch die Kombination von positiver oder negativer normaler ORD-Kurve mit positivem oder negativem Cotton-Effekt gibt es vier Typen von anomalen ORD-Kurven.

$\lambda_{\text{Gipfel}} < \lambda_{\text{Tal}}$ (Abb. 1.45) gilt stets bei negativem, $\lambda_{\text{G}} > \lambda_{\text{T}}$ bei positivem Cotton-Effekt.

Das Extremum (Maximum bzw. Minimum) der CD-Kurve liegt beim selben λ -Wert wie der Schnittpunkt von anomaler und interpolierter normaler ORD-Kurve (in etwa der Wendepunkt, Abb. 1.45). In einfachen Fällen entspricht dieser λ -Wert ungefähr dem Maximum der gewöhnlichen UV/Vis-Absorption (Abb. 1.47).

Anstelle von $\Delta\epsilon(\lambda)$ wird häufig die **molare Elliptizität** $[\theta]_M$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Die Elliptizität θ selbst ist definiert als Winkel, dessen Tangens gleich dem

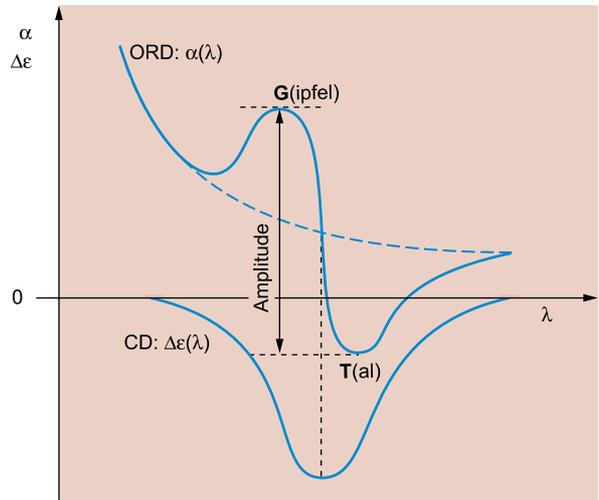


Abb. 1.45 Cotton-Effekt – Zusammenhang zwischen ORD- und CD-Kurve; in diesem Beispiel ist CD negativ und die normale ORD (gestrichelte Kurve) positiv

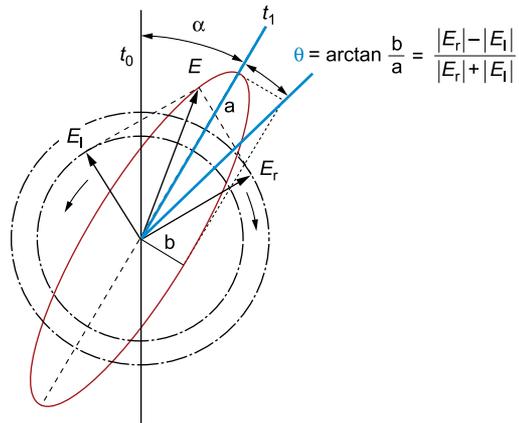


Abb. 1.46 Addition der elektrischen Feldvektoren E_1 und E_r nach dem Durchgang durch ein optisch aktives Medium mit $n_i > n_r$ (d.h. $c_1 < c_r$) in einem Absorptionsbereich $\epsilon_1 > \epsilon_r$ (d.h. $|E_1| < |E_r|$)

Quotienten aus kleiner und großer Halbachse der Ellipse ist (Abb. 1.45). Analog zum spezifischen Drehwinkel definiert man die **spezifische Elliptizität**:

$$\theta = [\theta]_{\lambda}^T \cdot c \cdot l$$

c Konzentration in $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
 l Schichtdicke in dm

Die **molare Elliptizität** ist dann:

$$[\theta]_M = \frac{\theta \cdot M}{100 \cdot c \cdot l} = \frac{[\theta]_{\lambda}^T \cdot M}{100}$$

M Molmasse

Zwischen $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_r$ und $[\theta]_M$ lässt sich ein einfacher Zusammenhang ableiten. Wenn man c in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, l in cm und ϵ in $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ misst, erhält man:

$$[\theta]_M = 3300 \Delta\epsilon$$

wobei die molare Elliptizität die Dimension $\text{Grad} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1} = \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$ hat.

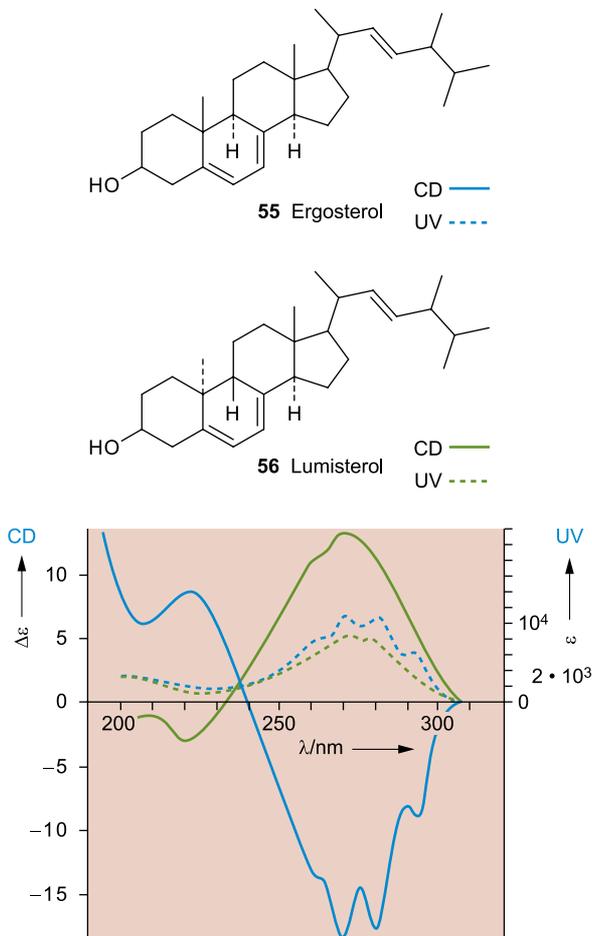


Abb. 1.47 CD-Kurven und UV-Absorptionen von Ergosterol **55** und Lumisterol **56**

Die Elliptizität eignet sich wie der Drehwert zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit. Zur analytischen Auswertung des Cotton-Effektes im Hinblick auf Strukturinformationen gibt es eine Reihe von theoretischen, halbempirischen und rein empirischen Ansätzen. Erwähnt sei hier die Oktantenregel für gesättigte Ketone, deren $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei ca. 280 nm liegt. Durch die drei Knotenflächen von n - und π^* -Orbitalen wird der Raum in acht Oktanten aufgeteilt, die man als die Oktanten eines kartesischen x, y, z -Koordinatensystems auffassen kann. In **Abb. 1.48 a** sind die vier Oktanten mit positiven y -Werten gezeichnet.

Die xy -Ebene sei die σ -Bindungsebene der Carbonyl-Funktion und das Carbonyl-C-Atom liege auf der positiven Seite der y -Achse. In den beiden blau dargestellten Oktanten hat dann der Cotton-Effekt positives Vorzeichen (beim Blick von O auf C links oben und rechts unten), in den beiden anderen negatives Vorzeichen. Denkt man sich ein Cyclohexanon-Gerüst wie in **Abb. 1.48 b** in dieses Koordinatensystem gelegt, dann fallen beide Substituenten an C-4 in die yz -Ebene und die äquatorialen Substituenten an C-2 und C-6 ungefähr in die xy -Ebene und liefern somit keinen Beitrag zum Cotton-Effekt. Positive Cotton-Effekte werden von

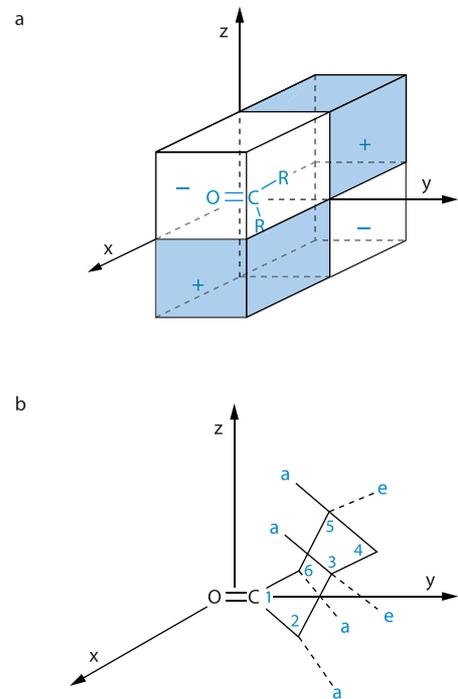


Abb. 1.48 Veranschaulichung der Oktantenregel an einem gesättigten Keton (Cyclohexanon-Derivat)

axialen C-2-Substituenten und von axialen und äquatorialen C-5-Substituenten bewirkt, negative Cotton-Effekte dagegen von axialen C-6- und axialen oder äquatorialen C-3-Substituenten. Es sei daran erinnert, dass selbstverständlich nur chirale Cyclohexanon-Derivate in Betracht kommen. Für andere Substanzklassen wurden ähnliche Regeln aufgestellt. Hier sei auf die in der Bibliographie aufgezählte Literatur verwiesen. Als weitere Anwendung sei hier lediglich noch die Bestimmung der Sekundärstruktur von Polypeptiden angeführt. **Abb. 1.49** zeigt am Beispiel des aus L-(+)-Lysin aufgebauten Peptids **57** die Unterscheidung von α -Helix, β -Faltblatt und Knäuel-Struktur.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Polarimetrie im Allgemeinen zu Konzentrations- und Reinheitsbestimmungen oder wie in der Zuckerchemie zur Verfolgung von Umwandlungsprozessen (Mutarotation, Inversion) dient, **ORD- und CD-Spektren** liefern dagegen insbesondere in der Naturstoffchemie wertvolle Informationen zur Struktur (Charakterisierung der absoluten Konfiguration).

Am Ende dieses Abschnitts sei vermerkt, dass Materie in einem äußeren Magnetfeld stets optisch aktiv wird (**Faraday-Effekt**). Die Schwingungsebene von linear polarisiertem Licht, das sich parallel zu den Magnetfeldlinien ausbreitet, wird dann also auch durch Substanzen gedreht, die normalerweise optisch inaktiv sind. Den **ORD- und CD-Messungen** sind **MORD- und MCD-Messungen** an die Seite zu stellen. Zur genaueren Information sei auf die Literaturangaben verwiesen.

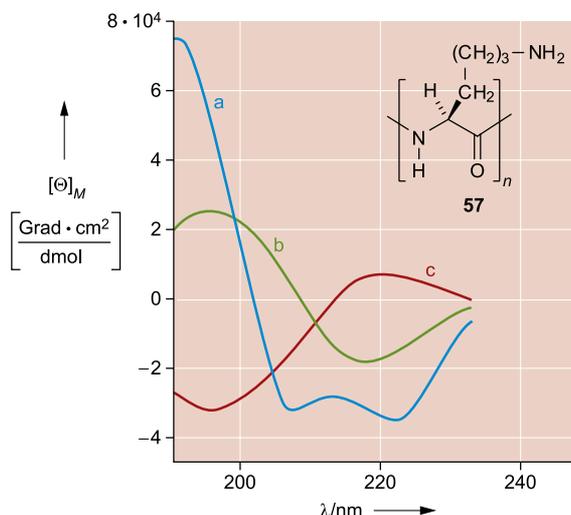


Abb. 1.49 Messung der molaren Elliptizitäten $[\Theta]_M$ zur Bestimmung der Sekundärstruktur des Peptids **57** (nach Greenfield, N., Fasman, G. D. (1969), *Biochemistry* **8**, 4108):
a) α -Helix; b) β -Faltblatt; c) Knäuel (random-coil)
(Die Molmasse M bezieht sich auf den Baustein des Biopolymers.)

Ergänzende Literatur

UV/Vis-Spektroskopie

Bibliographie

- Andrews, D. L. (1992), *Applied Laser Spectroscopy*, VCH, Weinheim.
 Bernath, P.F. (2005), *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York.
 Clark, B.J., Frost, T., Russell, M.A. (1993), *UV Spectroscopy*, Chapman & Hall, London.
 Ewing, G. W. (1975), *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New York.
 Fabian, J., Hartmann, H. (1980), *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer Verlag, Berlin.
 Gauglitz, G. (1983), *Praxis der UV/Vis Spektroskopie*, Attempto Verlag, Tübingen.
 Gauglitz, G., Vo-Dinh, T. (2003), *Handbook of Spectroscopy*, Wiley-VCH, Weinheim.
 Gorog, S. (1955), *Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis*, CRC, Boca Raton.
 Griffiths, J. (1976), *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, New York, London.
 Jaffé, H. H., Orchin, M. (1962), *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York.
 Klessinger, M., Michl, J. (1989), *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim.
 Knowles, C., Knowles, A. (1983), *Practical Absorption Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
 Maass, D.H. (1973), *An Introduction to Ultraviolet Spectroscopy with Problems*, in *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds* (Scheinmann, F., Herausgeb.), Bd. 2, Pergamon Press, New York.
 Merkt, F. (2001), *Handbook of High-Resolution Spectroscopy*, 3 Bd., J. Wiley & Sons, New York.
 Murell, J.N. (1967), *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Bibliographisches Institut 250/250a*, Mannheim.
 Olsen, E. D. (1975), *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New York.

- Parikh, V.M. (1974), *Absorption Spectroscopy of Organic Molecules*, Addison-Wesley, Reading.
 Parker, C.A. (1968), *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam.
 Perkampus, H.-H. (1986), *UV-Vis-Spektroskopie und ihre Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin.
 Perkampus, H.-H. (1995), *Encyclopedia of Spectroscopy*, VCH, Weinheim.
 Rau, H. (2015), *Grundlagen der Elektronenspektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim.
 Samson, J.A. (2000), *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Academic Press, San Diego.
 Schmidt, W. (2005), *Optische Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim.
 Schmidt, W., Redmond, R. W. (2003), *Optical Spectroscopy in Life Sciences and Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester.
 Schulman, S.G. (1993), *Molecular Luminescence Spectroscopy*, Wiley, New York.
 Sharma, A., Schulman, S.G. (1999), *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Wiley, New York.
 Snatzke, G. (1973), *Elektronen-Spektroskopie*, in *Methodicum Chemicum* (Korte, F.), Bd. 1/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
 Talsky, G. (1994), *Derivative Spectrophotometry of First and Higher Orders*, VCH, Weinheim.
 Thompson, C.C. (1974), *Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy*, Willard Grant Press, Boston.
 Thomas, M. (1996), *Ultraviolet and Visible Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, Chichester.
 Valeur, B. (2001), *Molecular Fluorescence*, Wiley-VCH, Weinheim.
 Zollinger, H. (2003), *Color Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim.

Reihe

UV Spectrometry Group, *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*, Chapman & Hall, London.

Datensammlungen/Spektrenkataloge

- Hershenson, H.M., *Ultraviolet and Visible Absorption Spectra*, Academic Press, New York.
 A.P.I. Research Project 44: *Ultraviolet Spectral Data*, Carnegie Institute and U.S. Bureau of Standards.
 Phillips, J.P., Feuer, H., Thyagarajan, B.S. (u.a.), *Organic Electronic Spectral Data*, Wiley, New York.
 Pestemer, M., *Correlation Tables for the Structural Determination of Organic Compounds by Ultraviolet Light Absorptiometry*, Verlag Chemie, Weinheim.
 Lang, L., *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region*, Academic Press, New York.
 Perkampus, H.-H. (1992), *UV-VIS Atlas of Organic Compounds*, VCH, Weinheim.
 UV-Atlas organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim.
 Sadtler Standard Spectra (Ultraviolet), Heyden, London.

Chiroptische Methoden

Monographien

- Barron, L. (2004), *Molecular Light Scattering and Optical Activity*, Cambridge University Press, Cambridge.
 Berova, N., Polavarapu, P. L., Nakanishi, K., Woody, R. W. (2012), *Comprehensive Chiroptical Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, Hoboken, N.J.
 Caldwell, D. J., Eyring, H. (1971), *The Theory of Optical Activity*, Interscience, New York.
 Charney, E. (1979), *Molecular Basis of Optical Activity: Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism*, Wiley, New York.

- Crabbé, P. (1971), *An Introduction to the Chiroptical Methods in Chemistry*, Syntex, Mexiko City.
- Crabbé, P. (1972), *ORD and CD in Chemistry and Biochemistry – An Introduction*, Academic Press, New York, London.
- Djerassi, C. (1964), *Optical Rotary Dispersion*, McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Fasman, G. D. (1996), *Circular Dichroism and the Conformational Analysis of Biomolecules*, Plenum, New York.
- Harada, N., Nakanishi, K. (1983), *Circular Dichroic Spectroscopy*, University Science Books, New York.
- Lightner, D. a. Gurst, J. E. (2000), *Organic Conformational Analysis and Stereochemistry from Circular Dichroism Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Mason, S. F. (1982), *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*, University Press, Cambridge.
- Michl, J. Thulstrup, E. W. (1986), *Spectroscopy with Polarized Light*, VCH, Weinheim.
- Nakanishi, K., Berova, N., Woody, R. W. (1994), *Circular Dichroism: Principles and Applications*, VCH, Weinheim.
- Olsen, E. D. (1975), *Modern Optical Methods of Analysis*, McGraw-Hill Book Comp., New York.
- Purdie, N., Brittain, H. G. (1994), *Analytical Applications of Circular Dichroism*, Elsevier, Amsterdam.
- Rodger, A., Norden, B. (1997), *Circular Dichroism and Linear Dichroism*, Oxford Univ. Press, Oxford.
- Snatzke, G. (1967), *Optical Rotary Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Heyden, Canada.
- Thulstrup, E. W. (1980), *Aspects of the Linear and Magnetic Circular Dichroism of Planar Organic Molecules*, Springer, Berlin.
- Velluz, L., Legrand, M., Grosjean, M. (1965), *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie, Weinheim.

