

Elektronenspektroskopie

Die Elektronenspektroskopie befasst sich mit der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung des Wellenlängenbereichs von etwa 100 bis 800 nm mit Materie. Es werden dabei Elektronen angeregt. Die Frequenz der absorbierten Strahlung wird mit der Struktur der untersuchten Verbindung korreliert. Für die Routineanwendung in der organischen Chemie wird folgender Bereich eingesetzt:

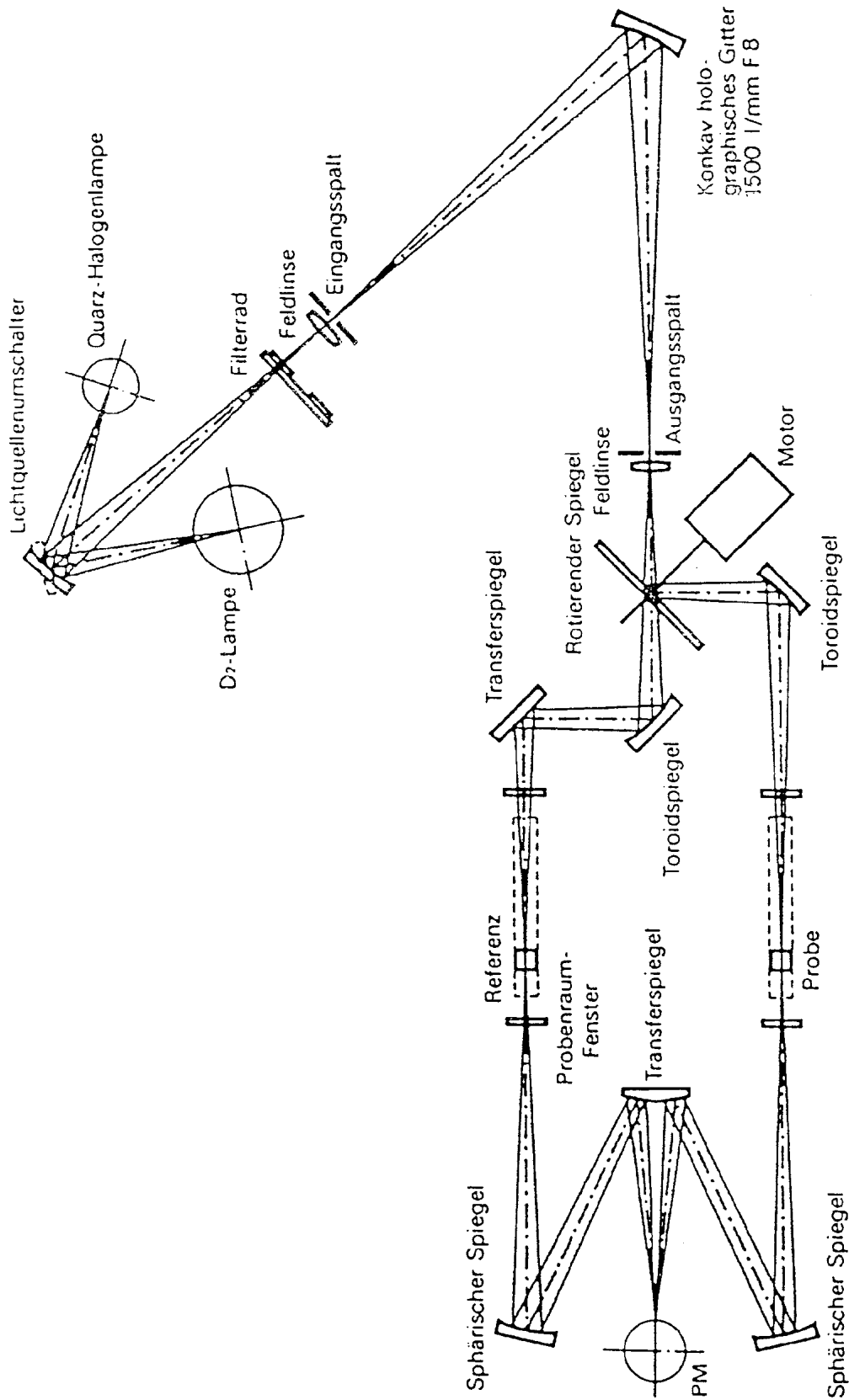
| | | |
|------|-----------------|--|
| | λ : | 180–800 nm |
| bzw. | E : | 666–150 kJ/mol |
| bzw. | ν : | $1.67 \cdot 10^{15}$ – $3.75 \cdot 10^{14}$ Hz |
| bzw. | $\tilde{\nu}$: | 55'556–12'500 cm^{-1} |

Die untere Wellenlängenbegrenzung ist dabei vor allem apparativ bedingt, indem Lösungsmittel, Zellenmaterial und Luft die Strahlung absorbieren. Der obere Grenzwert ist vorwiegend molekülbedingt, indem nur wenige, aber bioorganisch relevante Verbindungen Elektronenübergänge bei Wellenlängen oberhalb von 800 nm aufweisen.

Aufnahmetechnik

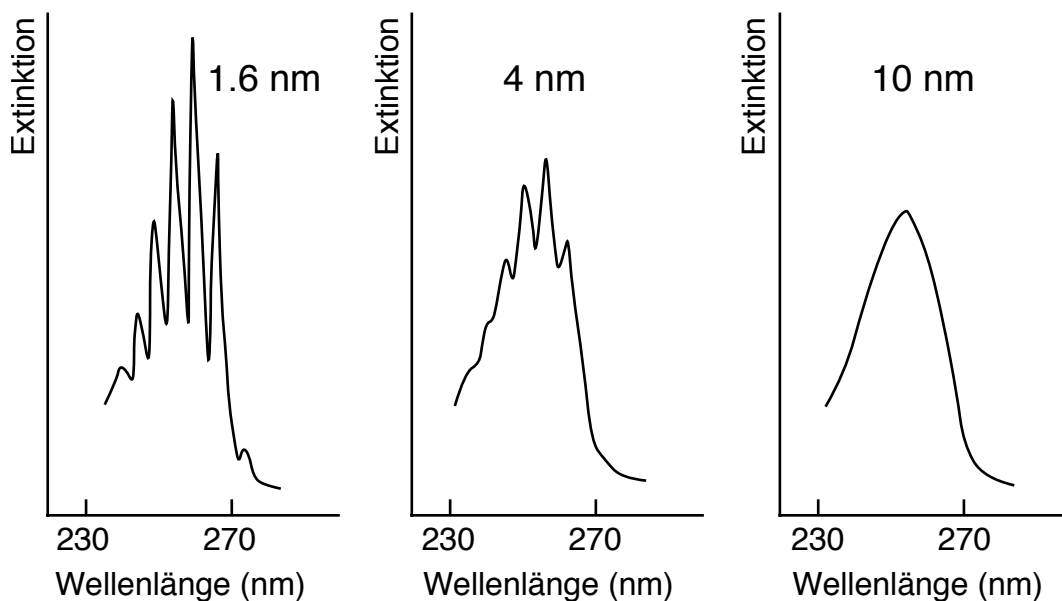
Zur Aufnahme von UV/VIS-Spektren werden im Rahmen der organisch-chemischen Strukturanalytik im Allgemeinen Zweistrahlgeräte verwendet. Eine schematische Darstellung eines typischen derartigen Gerätes findet sich auf der nächsten Seite. Zur Aufnahme eines Spektrums benötigt man eine Messzeit von etwa einer Minute. Seit einigen Jahren sind kostengünstige Miniatur-Spektrometer auf dem Markt, die mit Lichtleitern arbeiten. Sie verfügen über einen Dioden-Array-Detektor, der ein ganzes Spektrum innerhalb von weniger als einer Sekunde aufnehmen kann. Dabei handelt es sich aber meist um Einstrahlgeräte, bei denen der Nullabgleich nicht trivial ist. Im Gegensatz zur IR-Spektroskopie werden Interferometer nicht routinemässig eingesetzt. Die Anforderungen an die optische Präzision sind bei den vergleichsweise kleinen Wellenlängen sehr hoch. Die Wahl von Fenstermaterial und Lösungsmittel gestaltet sich hingegen wesentlich einfacher als in der IR-Spektroskopie. Im visuellen Bereich eignet sich Glas und jedes farblose Lösungsmittel. Im UV-Bereich verwendet man Quarzglas, das oberhalb von etwa 190 nm genügend durchsichtig ist. Bei noch kleineren Wellenlängen ist für die meisten heute üblichen Spektrometer eine Messung kaum mehr sinnvoll möglich. Da UV/VIS-Spektren oft relativ glatte Kurvenzüge darstellen, reicht die Angabe der Wellenlänge (λ_{max}) und des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (ϵ_{max}) für die Absorptionsmaxima meistens aus. Oft werden diese Angaben nur für das längstwellige Absorptionsmaximum gemacht.

Schematische Darstellung eines klassischen Zweistrahl-UV-Spektrophotometers



Spaltbreite

In der UV-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Der Monochromator, meist ein optisches Gitter, fächert die polychromatische Strahlung der Lichtquelle gemäss der Wellenlänge auf. Mit einer Blende wird nun ein kleiner Teil des Spektrums ausgelesen und für die weitere Messung verwendet. Die restliche Strahlung geht verloren. Die Breite des Teilspektrums kann über die Breite der Blende eingestellt werden. Dabei wünscht man einerseits möglichst viel Licht, also einen breiten Spalt, um das Verhältnis von Signal zu Rauschen gross und die Messdauer klein zu halten. Bei einem breiten Spalt können hingegen Feinheiten im Spektrum verwischt werden:

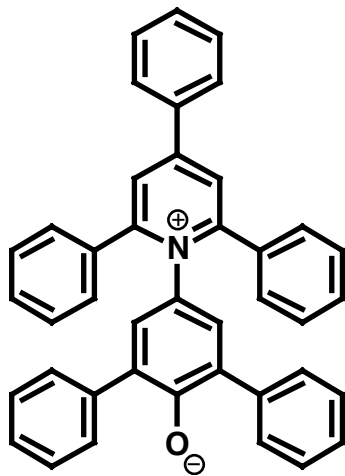


Die Breite des Spaltes ist also mit Bedacht zu wählen. Interessiert man sich für die Feinstruktur einer Bande, oder will man ein Absorptionsmaximum möglichst genau ausmessen, ist ein kleiner Spalt zu wählen. Verfolgt man hingegen zeitlich die Konzentration einer Verbindung durch Messung der Absorption bei einer bestimmten, festen Wellenlänge, kann ein grosser Spalt sinnvoll sein.

Lösungsmiteleinflüsse, solvatochromer Effekt

Die Lage und Strukturierung einer Bande können vom Lösungsmittel abhängen. Die Wahl des Lösungsmittels richtet sich hauptsächlich nach der Löslichkeit der zu untersuchenden Verbindung und dem gewählten Spektralbereich. Polare Lösungsmittel wie Ethanol führen aufgrund der starken Wechselwirkung mit den Probemolekülen oft zu einer Verwischung der Banden-Feinstruktur. Da die Lage eines Absorptionsmaximums vom Lösungsmittel abhängen kann, ist die Angabe des Lösungsmittels unbedingt erforderlich. Bei wenig polaren Verbindungen beträgt die Verschiebung einige Nanometer. Es gibt

aber Verbindungen, die besonders empfindlich auf Änderungen des Lösungsmittels reagieren. Der unten dargestellte Betain-Farbstoff zeigt in Wasser ein Absorptionsmaximum bei 453 nm, in Diphenylether hingegen bei 810 nm.

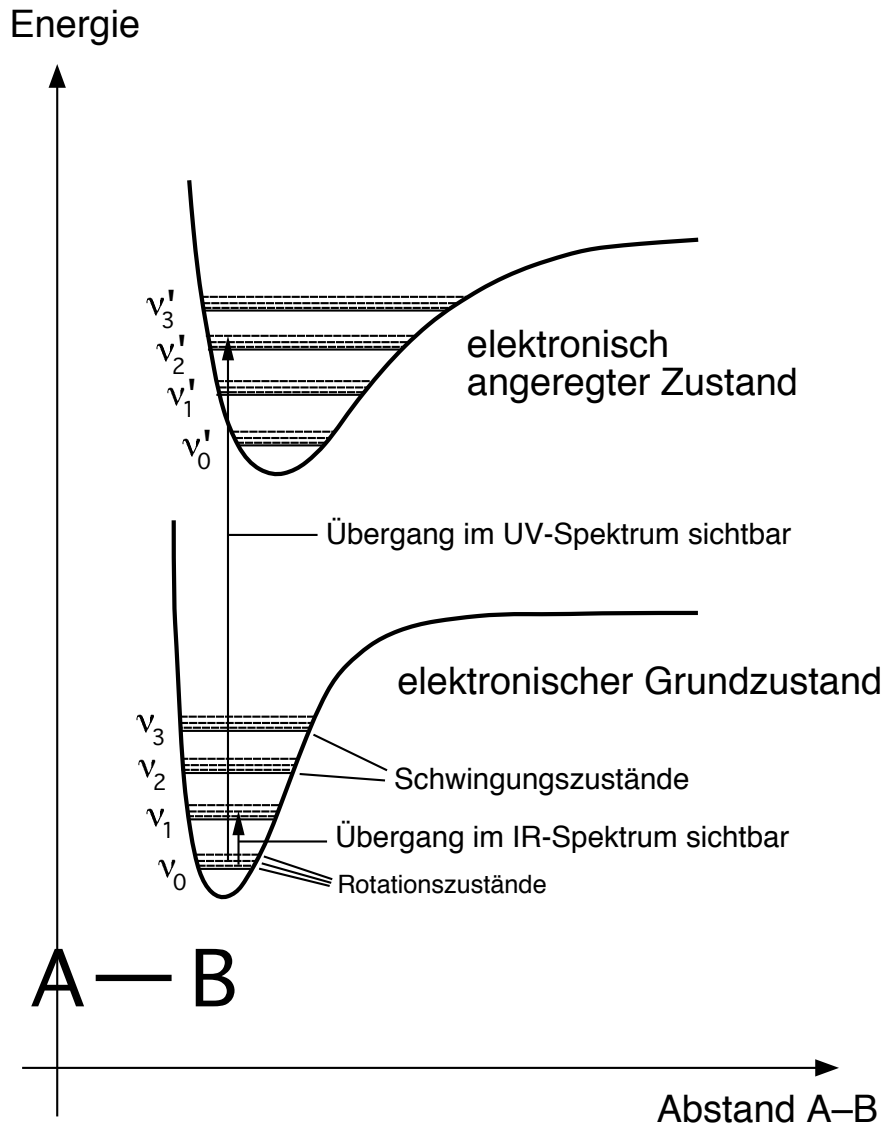


| Lösungsmittel | λ_{\max} (nm) | Farbe | Polarität |
|---------------|-----------------------|---------|-----------|
| Diphenylether | 810 | | ↓ |
| Anisol | 771 | gelb | |
| Aceton | 677 | grün | |
| Isopentanol | 588 | blau | |
| Ethanol | 550 | violett | |
| Methanol | 516 | rot | |
| Wasser | 453 | | |

Die ausgeprägte Abhängigkeit einer Verbindung von der Polarität der Umgebung nennt man Solvatochromismus. Der gezeigte Farbstoff ändert seine Farbe entsprechend der Polarität. Er wurde sogar verwendet, um die Umgebung z.B. in einer Mizelle oder auf einer Oberfläche bezüglich Polarität zu charakterisieren. Der Farbstoff zeigt mit einer Spannweite von 357 nm einen der grössten solvatochromen Effekte, die jemals beobachtet wurden. Der Grund liegt in der Ladungstrennung im elektronischen Grundzustand, der durch polare Lösungsmittel besonders gut stabilisiert wird. Der angeregte Zustand ist weniger stark polar. Um den Übergang zu bewerkstelligen, ist also in einem polaren Lösungsmittel eine vergleichsweise grosse Energie nötig.

Elektronische Anregung

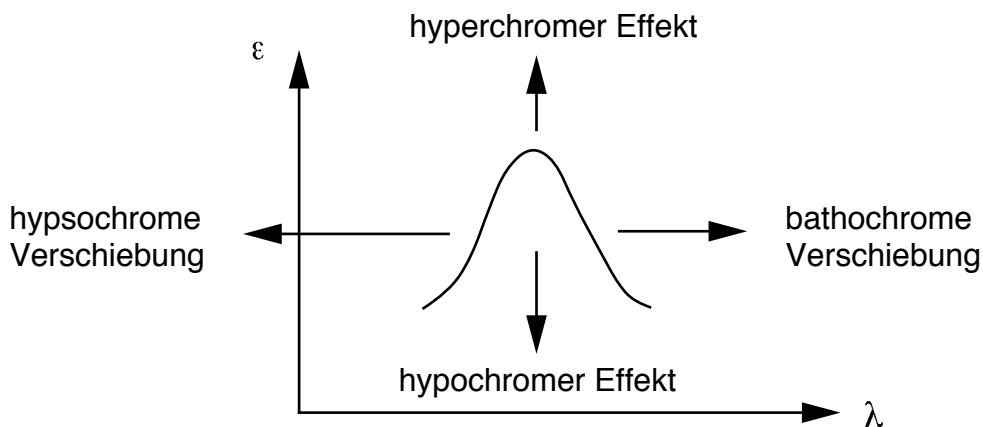
Elektronische Anregungen sind insofern komplex, als bei der Absorption eines Photons nicht nur ein Elektron angeregt wird, sondern gleichzeitig auch Schwingungs- und Rotationsübergänge stattfinden können. In der folgenden Figur sind die Energieniveaus eines hypothetischen zweiatomigen Moleküls A–B dargestellt.



Für den elektronischen Grundzustand und einen angeregten Zustand sind die Potentialkurven gezeichnet. Über jedem Schwingungsniveau befinden sich Rotationszustände, die zu einer enormen Vielfalt von energetischen Zuständen führen. Die Moleküle befinden sich grundsätzlich im elektronischen und vibratorischen Grundzustand. Bei der Absorption eines Photons im UV-Bereich ist jedoch eine grosse Zahl an angeregten Zuständen verschiedenster Energie erreichbar, die zu einer entsprechenden Vielzahl an Linien führen, die im Allgemeinen nicht aufgelöst sind. Daher erscheinen im UV-Spektrum breite, unstrukturierte Banden.

Chromophore

Ein Chromophor ist ein System (Atom, Ion, funktionelle Gruppe, Molekül), dessen Elektronen durch Photonen angeregt werden und dadurch eine Absorption verursachen. Zur Beschreibung der Beeinflussung der Absorption eines Chromophors z.B. durch Substituenten wird folgende Terminologie verwendet:

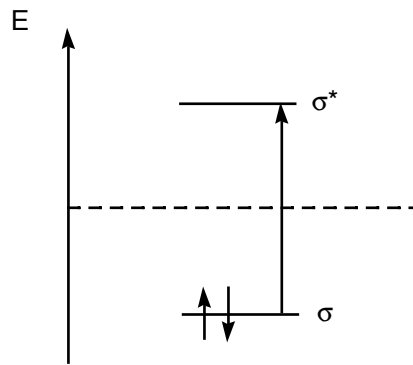


Einfache Chromophore

Zur Diskussion der Elektronenspektren von Molekülen wird oft eine Klassifizierung der Elektronenübergänge mithilfe der beteiligten Molekülorbitale vorgenommen. Dabei werden Anregungen von Elektronen aus besetzten bindenden σ - oder π -Orbitalen bzw. aus nichtbindenden so genannten n-Orbitalen (einsame Elektronenpaare) in leere anti-bindende π^* - oder σ^* -Orbitale diskutiert. Die Übergänge werden demnach zum Beispiel mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \sigma^*$ bezeichnet.

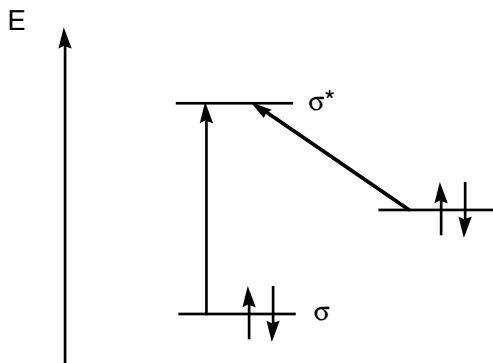
Einfache, nicht konjugierte Chromophore sind im Allgemeinen für die organisch-chemische Strukturanalytik diagnostisch nicht sehr wertvoll. So liegen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - und oft auch $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge in einem instrumentell schwer zugänglichen Spektralbereich (fernes UV). Die starke Überlappung von Banden ermöglicht zudem eine sinnvolle Interpretation bestenfalls bei sehr kleinen Molekülen.

Hypothetisches Molekül **A–B**:



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang : z.B. CH_4 122 nm
z.B. $\text{CH}_3\text{--CH}_3$ 135 nm

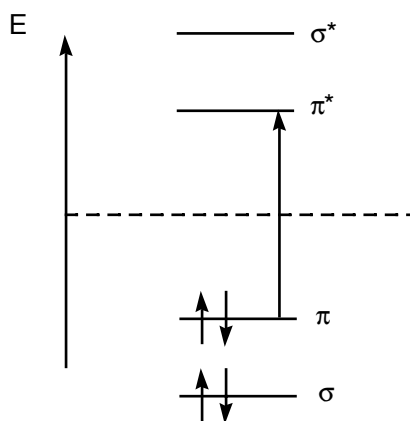
Hypothetisches Molekül **A–B** mit **nicht-bindendem Elektronenpaar**:



$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang : z.B. $\text{CH}_3\text{--O--H}$ 177 nm
z.B. $\text{CH}_3\text{--O--CH}_3$ 184 nm

Durch Wasserstoffbrückenbildung zum Elektronendonator ergibt sich für $n \rightarrow \sigma^*$ - Übergänge eine hypsochrome Verschiebung der Lage der Absorptionsbande.

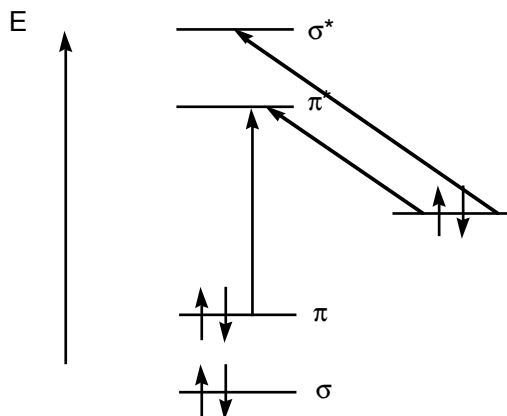
Hypothetisches Molekül **A=B** :



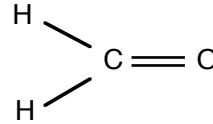
$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang

| | λ_{max} [nm] | ϵ_{max} |
|---|-----------------------------|-------------------------|
| z.B. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 163 | 15'000 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | 197 | 11'000 |

Hypothetische **Carbonylgruppe** $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$



z.B.



| | | |
|-------------------------------------|----------------------|---------------------|
| $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang: | 304 nm | ($\epsilon = 18$) |
| $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang: | 208 nm | |
| $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang: | vermutlich um 180 nm | |

Bei Ketonen liegt der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Bereich um 280 nm (ϵ ist klein, da der Übergang "verboten" ist).

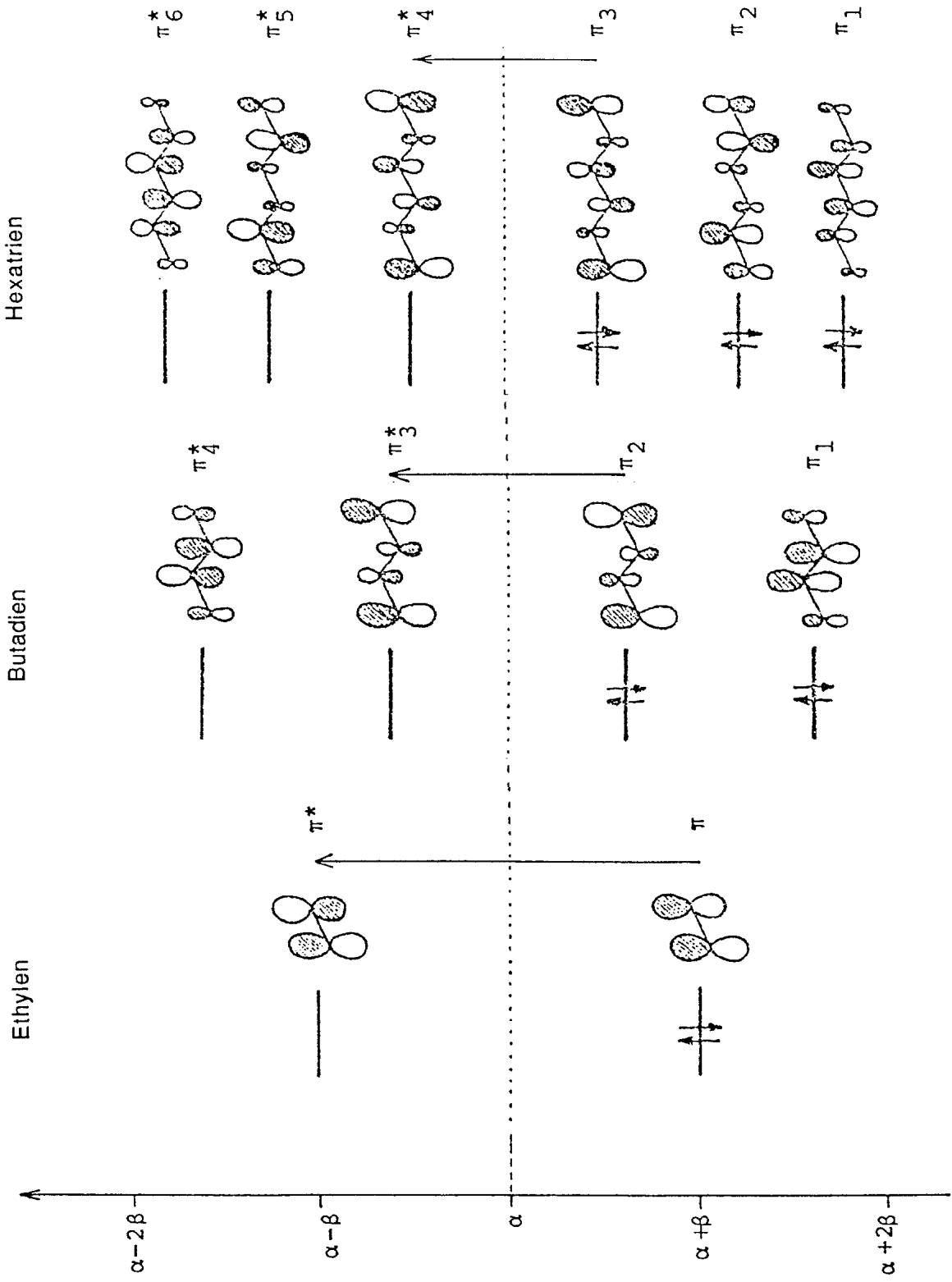
Konjugierte Chromophore

Konjugierte Chromophore sind für die Strukturanalytik wesentlich wertvoller als die oben diskutierten einfachen Chromophore. Mit zunehmender Delokalisation wird die Energiedifferenz für den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang im Allgemeinen kleiner, so dass die Wellenlänge der entsprechenden Absorptionsbande steigt. Im Allgemeinen nimmt auch ϵ mit zunehmender Delokalisation zu. So ergibt sich z. B. auch im Rahmen des Hückel-MO-Verfahrens eine Energiedifferenz von 2β für Ethylen und eine solche von 1.24β für Butadien (s. u.; α und β sind negative Energie-Parameter im Sinne des Hückel-MO-Verfahrens). Bei Polyenen mit etwa sechs Doppelbindungen in Delokalisation rückt die längstwellige Absorption in den sichtbaren Spektralbereich und die Verbindung wird somit farbig.

Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des absorbierten Lichtes und der beobachteten Farbe

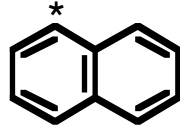
| <u>Absorbiertes Licht</u> | | Beobachtete Farbe |
|---------------------------|------------------------|-------------------|
| Wellenlänge nm | Entsprechende Farbe | |
| 430 | violett | grünlichgelb |
| 450 | indigoblau | gelb |
| 470 | blau | orange |
| 500 | blaugrün | rot |
| 530 | grün | purpur |
| 560 | gelbgrün | violett |
| 580 | gelb | indigoblau |
| 600 | orange | blau |
| 660 | rot | blaugrün |
| 730 | purpur | grün |

π -MO's berechnet nach dem Hückel-MO-Verfahren

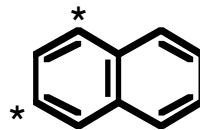


Konjugierte Systeme: alternierend und nicht-alternierend

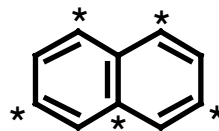
Regeln über die Lage von Absorptionsmaxima gelten nur für alternierende Systeme. Man erkennt sie über folgendes Verfahren, das am Beispiel des Naphthalins erläutert wird. Eine beliebige Position des konjugierten Systems wird mit einem Stern markiert:



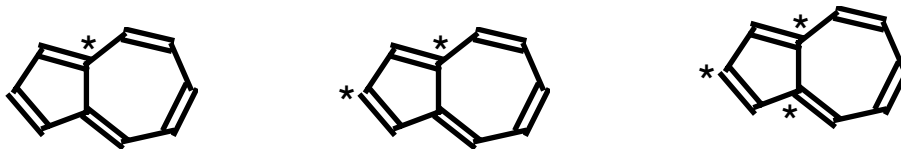
Anschliessend wird eine zweite Position des konjugierten Systems markiert, die sich in zwei Bindungen Abstand befindet. Dabei ist die Richtung nicht von Bedeutung:



So verfährt man weiter, bis alle möglichen Positionen markiert sind:

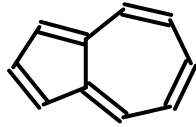


Man erkennt nun, dass nur jede zweite Position markiert ist. Es handelt sich demnach um ein alternierendes System. Wendet man das gleiche Verfahren auf ein nicht alternierendes System an, ergibt sich folgendes:



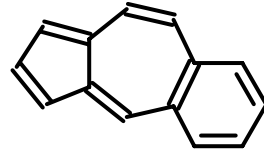
Nach drei Markierungen befinden sich jetzt zwei Sterne in nur einer Bindung Abstand. Ausgehend vom zuletzt angebrachten Stern stehen drei neue Positionen zur Verfügung. Es ist leicht ersichtlich, dass bei Ausnutzen sämtlicher Möglichkeiten alle Atome des konjugierten Systems markiert sind.

Sämtliche Regeln, die für konjugierte Systeme aufgestellt werden können, gelten prinzipiell nur für alternierende Systeme. Eine Regel besagt, dass sich bei Vergrößerung des konjugierten Systems die Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums zu grösseren Wellenlängen verschiebt. Vergrössert man nun aber das soeben behandelte Molekül Azulen um vier weitere Atome zum 5,6-Benzazulen, nimmt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ab:



Azulen

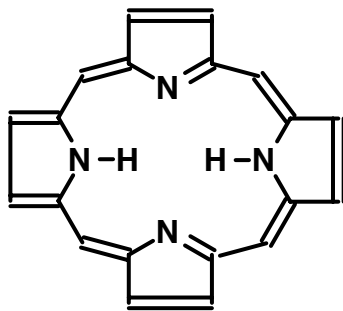
579 nm



5,6-Benzazulen

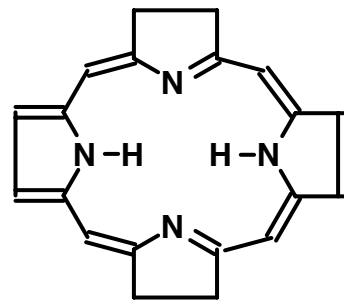
557 nm

Ein weiteres Beispiel zeigt eine ähnliche Situation. Ersetzt man im Naturstoff Porphyrin, einem nicht-alternierenden System, zwei Doppelbindungen durch Einfachbindungen, entsteht das alternierende System Tetrahydro-porphyrin mit einem höherwelligen Absorptionsmaximum trotz kleinerem konjugiertem System:



Porphyrin

630 nm

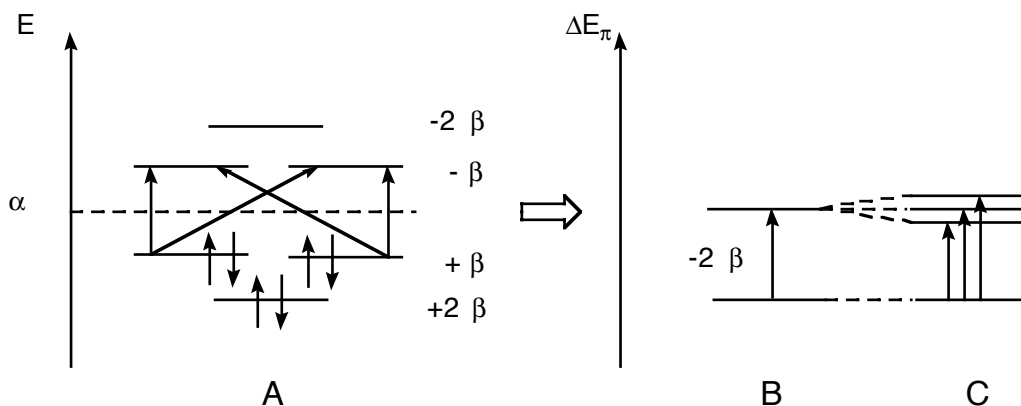


Tetrahydro-porphyrin

800 nm

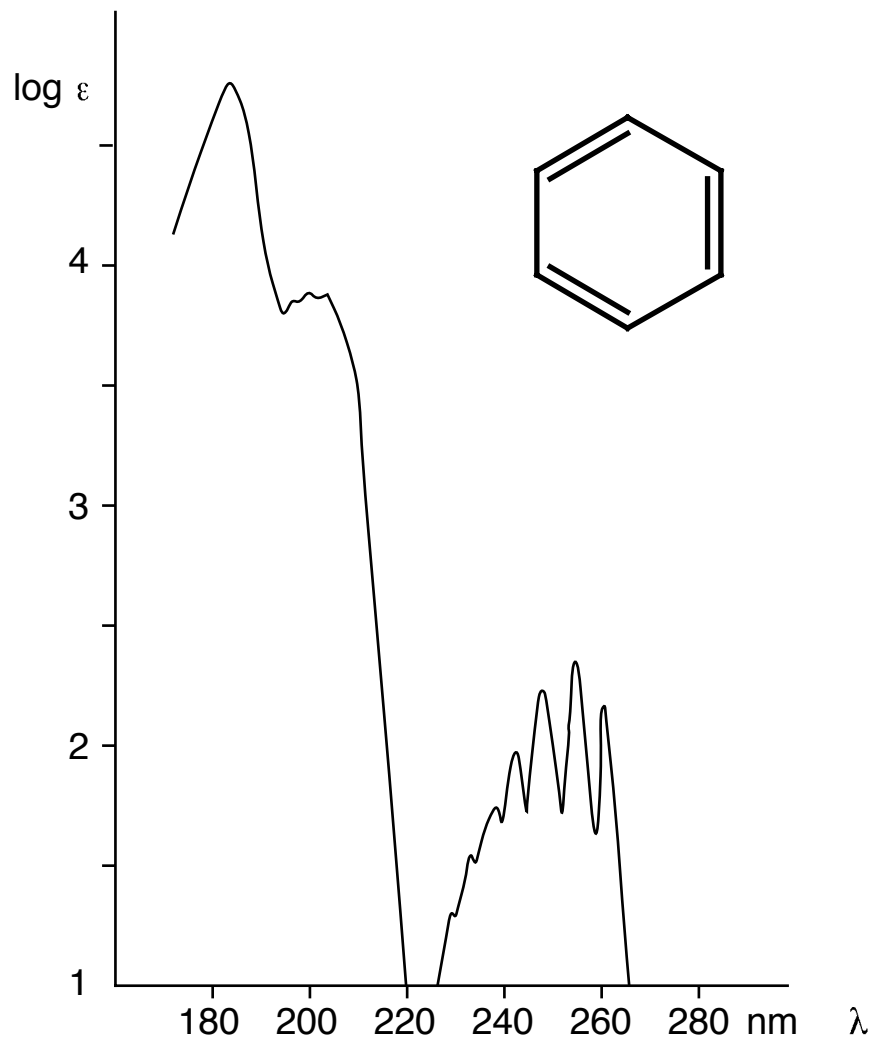
Aromatische Verbindungen

Hückel-MO-Verfahren versagen vollständig zur Rationalisierung des Elektronenspektrums von Benzol. Entsprechend dem HMO-Schema von Benzol (A) sind vier Übergänge gleicher Anregungsenergie $\Delta E_\pi = -2\beta$ zu erwarten (A,B):



Durch Aufspaltung der entarteten Zustände in B in drei Zustände (C; Elektronenwechselwirkung: vgl. z. B. E. Heilbronner und H.Bock, das HMO-Modell und seine Anwendung,

Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 308) ergibt sich ein Schema von Übergängen, die den drei längstwelligen Banden des Benzols bei 255, 198 und 180 nm entsprechen:




Absorptionsspektrum von Benzol

Bei der längstwelligen Bande ist eine Feinstruktur sichtbar. Dabei handelt es sich um Übergänge zu bestimmten vibratorischen Niveaus des elektronisch angeregten Zustandes.


Interpretation von Elektronenspektren

Da eine genaue Voraussage der Lage und Intensität einer Bande für realistische Fälle kaum möglich ist, wird man versuchen, nach Spektren geeigneter Modellverbindungen zu suchen. Es lassen sich dazu zwei Extremfälle unterscheiden:

a) Chromophor A  Chromophor B

Barriere für
Delokalisation

Bei Abwesenheit von Wechselwirkungen des Chromophors A mit dem Chromophor B ist das Elektronenspektrum der Verbindung, die die beiden Chromophore enthält, im wesentlichen durch eine Überlagerung der Spektren von A mit jenen von B gegeben.

b) Chromophor A  Chromophor B

Delokalisation

Stehen die Chromophore A und B in Delokalisation, ergibt sich ein neues Absorptionssystem, das im Extremfall in keiner einfachen Beziehung zu den Systemen A und B steht.