

4. Elektronenspektroskopie - Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich (UV/VIS)

4.1. Allgemeines, Literatur

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:

$$\lambda : 180\text{--}800 \text{ nm}$$

$$\text{bzw. } E : 666\text{--}150 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{bzw. } \nu : 1.67 \cdot 10^{15}\text{--}3.75 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{bzw. } \tilde{\nu} : 55'556\text{--}12'500 \text{ cm}^{-1}$$

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.

4.1.1. Literatur (Lehrbücher und Monographien)

- T. Frost, M.A. Russell, B.J. Clark,
UV Spectroscopy. Practical Techniques, Instrumentation and Data Handling,
Chapman & Hall, London, 1993.

- D. A. Harris, C. L. Bashford,
Spectrophotometry & Spectrofluorimetry, A Practical Approach,
IRL Press Limited, Oxford, Washington, 1987.

- H. H. Jaffé, M. Orchin,
Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy,
J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.

- M. Klessinger, J. Michl,
Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, 1989.

- B. M. Krasovitskii, B. M. Bolotin,
Organic Luminescent Materials,
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988.

- H. H. Perkampus,
UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986.

- A. I. Scott,
Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products,
Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, Frankfurt, 1964.

- W. Schmidt,
Optische Spektroskopie, 2. Auflage,
Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

4.1.2. Literatur (Datensammlungen)

- J. G. Grasselli, W. R. Ritchey,
Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds, 2nd Edition,
CRC Press, Cleveland, 1973.

- H. M. Hershenson,
Ultraviolet Absorption Spectra,
Index for 1930-1954, 1955-1959, 1960-1963,
Academic Press, New York, 1956, 1961, 1966.

- K. Hirayama,
Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds,
Plenum Press, New York, Washington, London, 1967.

- Organic Electronic Spectral Data Volume I-XV , 1946 - 1973,
Interscience, New York, 1960-1979.

- Ultraviolet Spectral Data,
Manufacturing Chemists Association Research Project,
Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., USA .

- Sadtler Standard Spectra Ultra Violet,
Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa., USA.

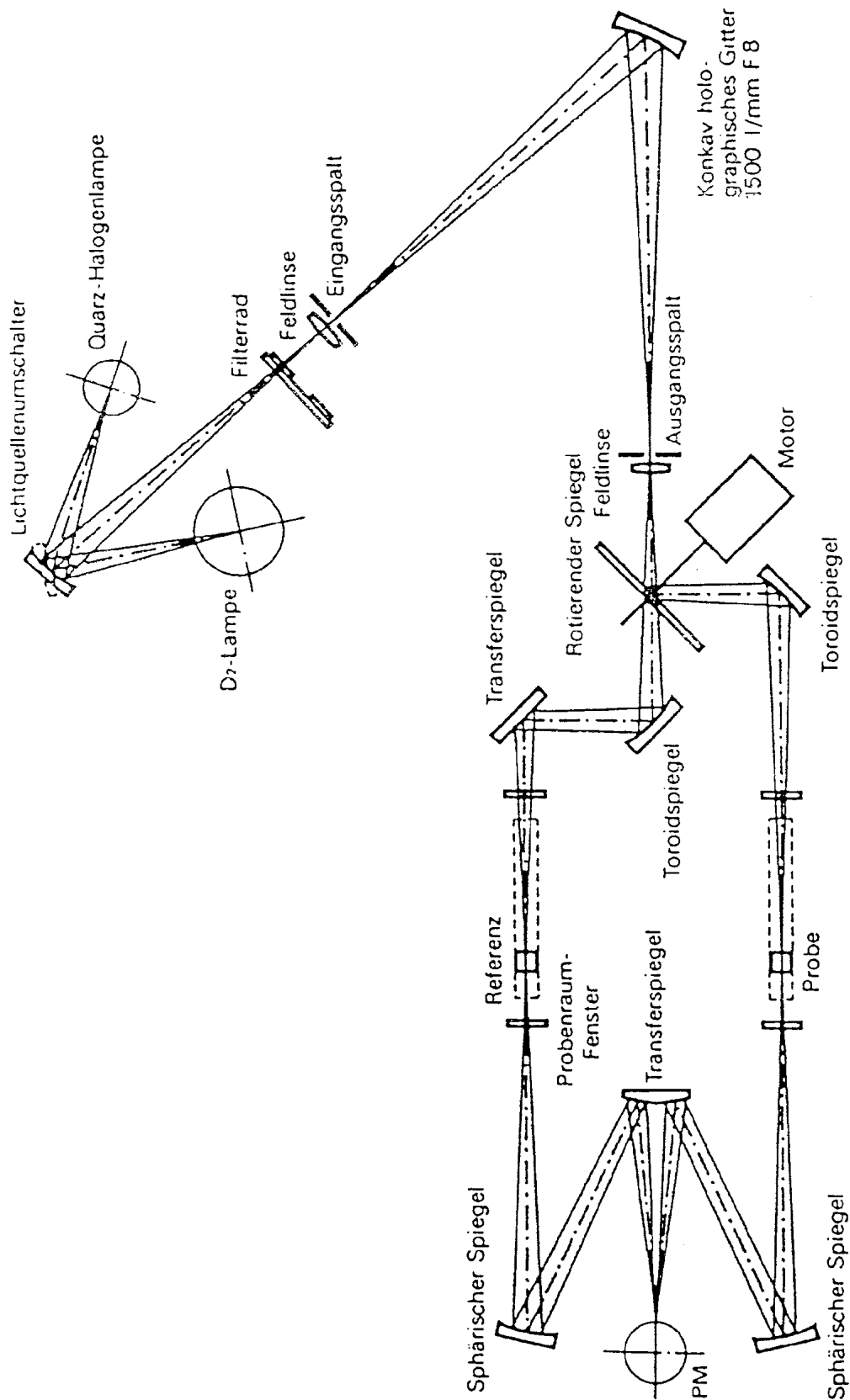
4.2. Aufnahmetechnik

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. In der folgenden Tabelle ist für einige gebräuchliche Lösungsmittel die kleinste Wellenlänge angegeben, bei der mit Zellen von 1 cm Dicke gearbeitet werden kann. Bei noch kleineren Wellenlängen ist für die meisten heute üblichen Spektrometer eine Messung kaum mehr sinnvoll möglich.

Lösungsmittel	kleinste Wellenlänge [nm]
Acetonitril	190
Wasser	191
Cyclohexan	195
Hexan	201
Methanol	203
Ethanol	204
Ether	215
Dichlormethan	220
Chloroform	237
Tetrachlormethan	257

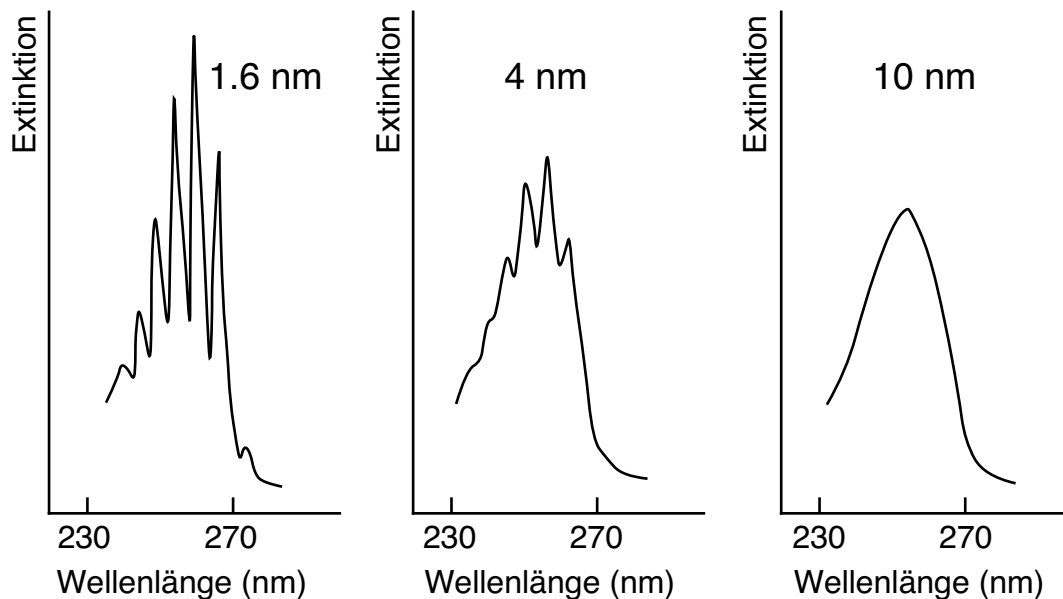
Da UV/VIS-Spektren oft relativ glatte Kurvenzüge darstellen, reicht die Angabe der Wellenlänge (λ_{\max}) und des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (ϵ_{\max}) für die Absorptionsmaxima meistens aus. Oft werden diese Angaben nur für das längstwellige Absorptionsmaximum gemacht.

4.2.1. Schematische Darstellung eines UV-Spektrophotometers



4.2.2. Spaltbreite

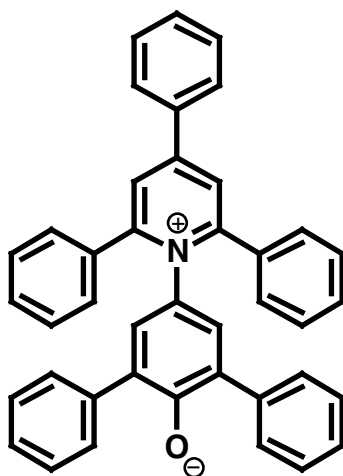
In der UV-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt. Der Monochromator, meist ein optisches Gitter, fächert die polychromatische Strahlung der Lichtquelle gemäss der Wellenlänge auf. Mit einer Blende wird nun ein kleiner Teil des Spektrums ausgelesen und für die weitere Messung 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.

4.2.3. Lösungsmiteleinflüsse, solvatochromer Effekt

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.

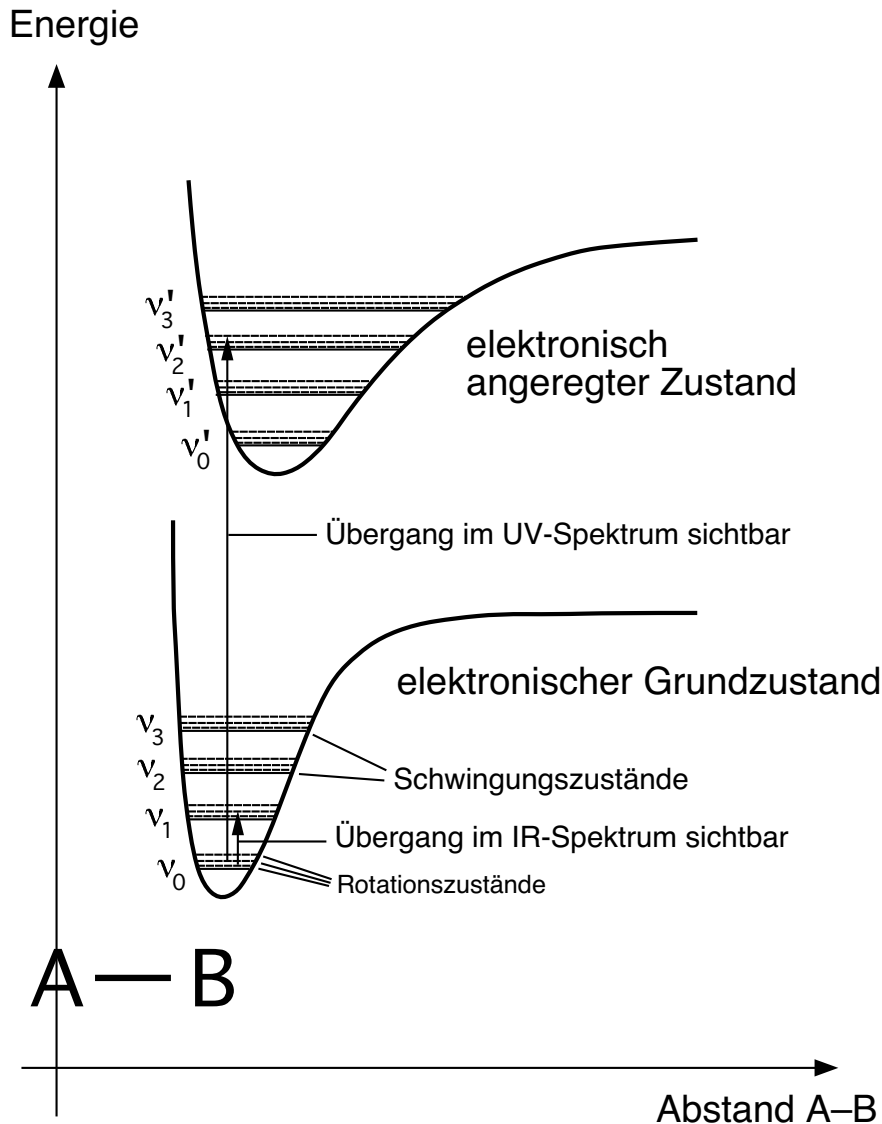


Lösungsmittel	λ_{max} (nm)	Farbe	Polarität
Diphenylether	810		↓
Anisol	771	gelb	
Aceton	677	grün	
Isopentanol	588	blau	
Ethanol	550	violett	
Methanol	516	rot	
Wasser	453		

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.

4.3. Elektronische Anregung

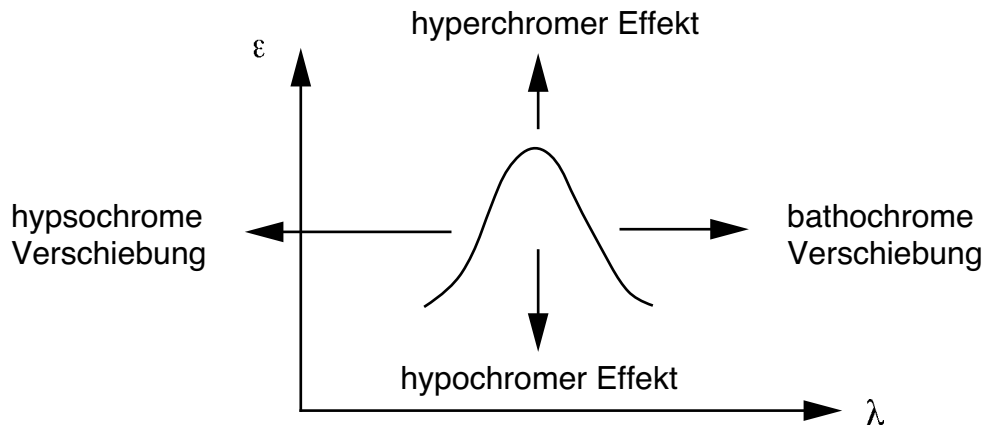
Elektronische Anregungen sind insofern komplex, als bei der Absorption eines Photons nicht nur ein Elektron angeregt wird, sondern gleichzeitig auch Schwingungs- und Rotationsübergänge stattfinden können. In der folgenden Figur sind die Energieniveaus eines hypothetischen zweiatomigen Moleküls A–B dargestellt.



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.

4.4. 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:

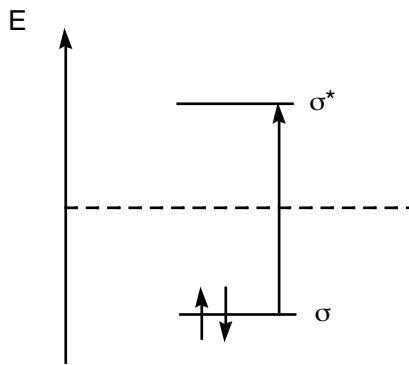


4.4.1. Einfache Chromophore

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 antibindende 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.

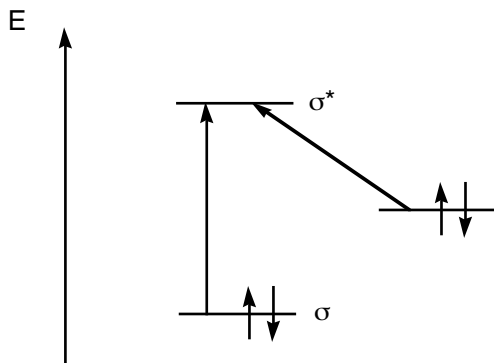
Einfache, nicht konjugierte Chromophore sind im Allgemeinen für die organisch-chemische Strukturanalytik diagnostisch nicht sehr wertvoll. So liegen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - und oft auch $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge in einem instrumentell schwer zugänglichen Spektralbereich (< 200 nm). 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

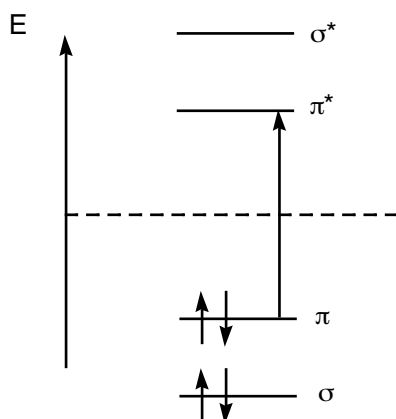
Hypothetisches Molekül **A-B** mit **nicht-bindendem Elektronenpaar**:



$n \rightarrow \sigma^*$ -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.

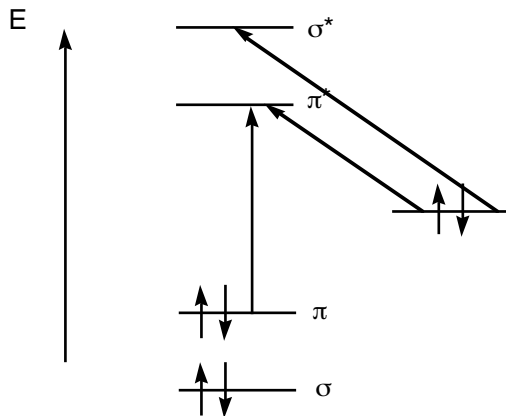
Hypothetisches Molekül **A=B** :



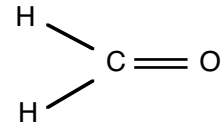
$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang

	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.

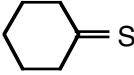


$n \rightarrow \pi^*$ -Übergang:	304 nm ($\epsilon = 18$)
$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang:	208 nm
$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang:	vermutlich um 180 nm

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

4.4.2. UV-Absorption einfacher Chromophore

Chromophor	Verbindung	Übergang	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Lösungsmittel	
C-C	CH ₃ -CH ₃	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	stark	Gas	
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	stark	Gas	
C-O	CH ₃ -OH	$n \rightarrow \sigma^*$	177	200	Hexan	
	CH ₃ -O-CH ₃	$n \rightarrow \sigma^*$	184	2500	Gas	
C-N	(C ₂ H ₅) ₂ NH	$n \rightarrow \sigma^*$	193	2500	Hexan	
	(CH ₃) ₃ N	$n \rightarrow \sigma^*$	199	4000	Hexan	
C-S	CH ₃ SH	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800	Gas	
		$n \rightarrow \sigma^*$	235	180	Gas	
	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	4500	Gas	
S-S		$n \rightarrow \sigma^*$	225	1800	Gas	
	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	$n \rightarrow \sigma^*$	194	5500	Hexan	
C-Cl	CH ₃ Cl	$n \rightarrow \sigma^*$	250	380		
C-Br	n-C ₃ H ₇ Br	$n \rightarrow \sigma^*$	173	200	Hexan	
C-I	CH ₃ I	$n \rightarrow \sigma^*$	208	300	Hexan	
C=C	CH ₂ =CH ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	259	400	Hexan	
	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	162.5	15000	Heptan	
C=O	(CH ₃) ₂ C=O	$n \rightarrow \sigma^*$	196.5	11500	Heptan	
		$\pi \rightarrow \pi^*$	166	16000	Gas	
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900	Hexan	
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	Hexan	
			$n \rightarrow \pi^*$	200	50	Gas
			$n \rightarrow \pi^*$	210	50	Gas
		$n \rightarrow \pi^*$	210	150	Wasser	
		$n \rightarrow \pi^*$	220	63	Wasser	
		$n \rightarrow \pi^*$	191	15200	Acetonitril	

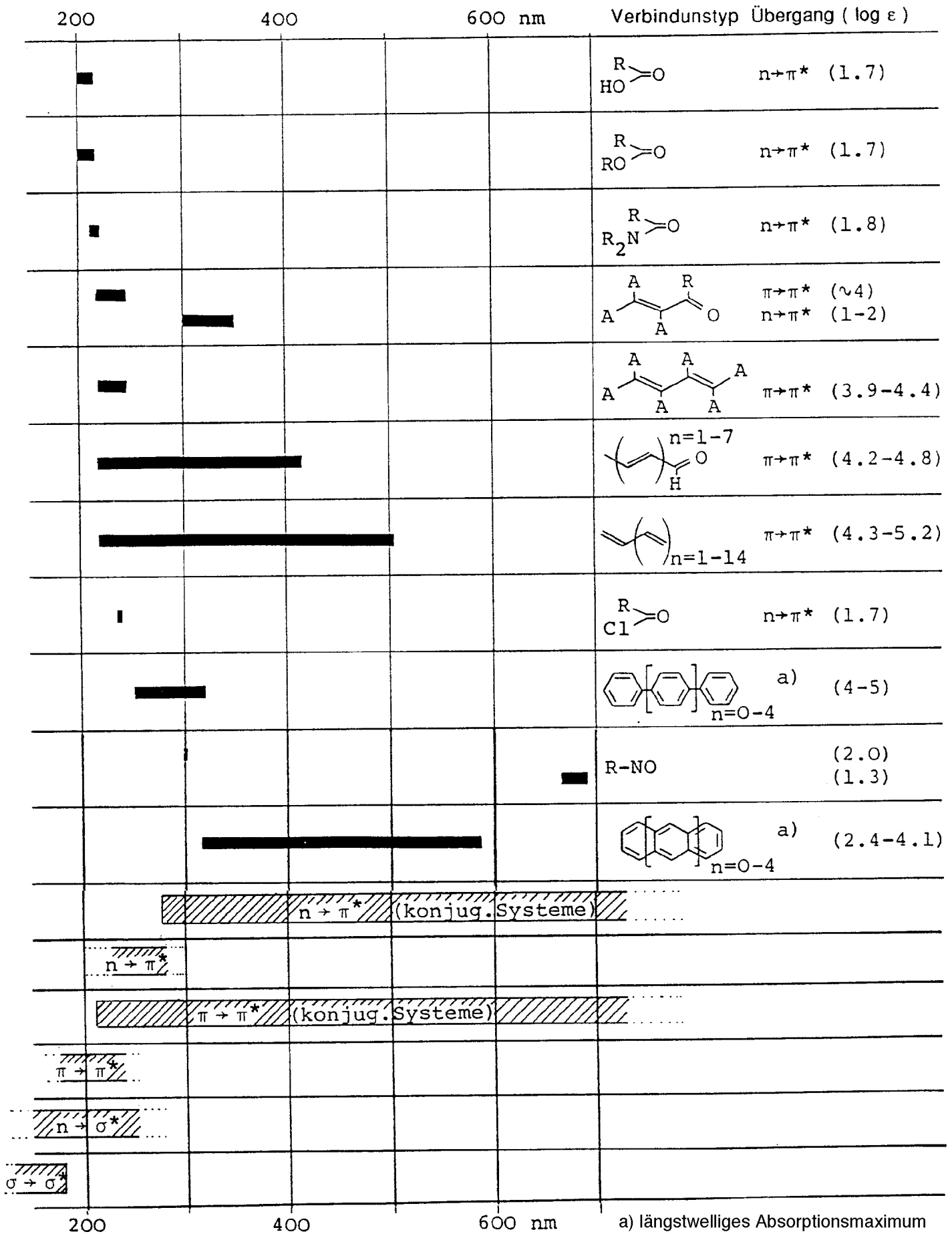
Chromophor	Verbindung	Übergang	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max}	Lösungsmittel
C=N	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array}$		265	15	Wasser
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$		193	2000	Ethanol
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NONa}$		265	200	Ethanol
N=N	$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$	$n \rightarrow \pi^*$	340	16	Ethanol
N=O	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}$	$n \rightarrow \pi^*$	300	100	Ether
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{NO}_2$		665	20	
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-NO}$		276	27	Ethanol
	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-O-NO}$		218	1050	
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$		313-384	20-40	Ethanol
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$		260	15	Ethanol
C=S	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		460	schwach	
			495	schwach	Ethanol
C=C	$\text{HC}\equiv\text{CH}$		173	6000	Gas
	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-C}=\text{C}-\text{CH}_3$		177.5	10000	Hexan
			196	2000	
			222.5	160	
C=N	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$		<190		
X=C=Y	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$		170	4000	
			227	630	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$		227	360	
			375	20	
	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$		230	4000	
			270	25	
	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}=\text{C}=\text{S}$		250	1200	Hexan

4.4.3. Konjugierte Chromophore

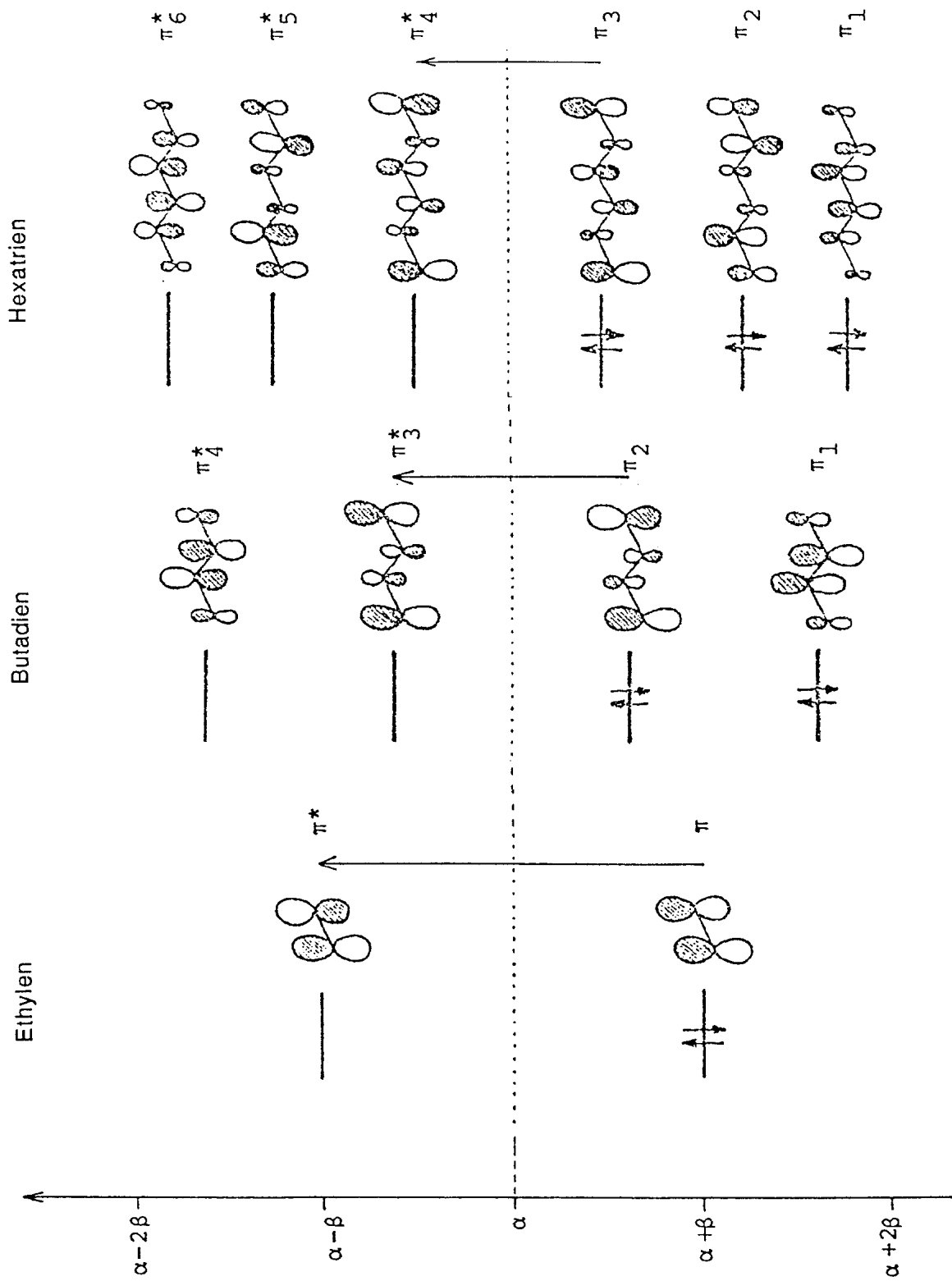
Konjugierte Chromophore sind für die Strukturanalytik wesentlich wertvoller als die in 4.4.1. diskutierten einfachen Chromophore. Mit zunehmender Delokalisation wird die Energiedifferenz für den $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang im Allgemeinen kleiner, so dass die Wellenlänge der entsprechenden Absorptionsbande steigt. Meist 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.

4.4.3.1. Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des absorbierten Lichtes und der beobachteten Farbe

Absorbiertes Licht		Beobachtete Farbe
Wellenlänge nm	Entsprechende Farbe	
400	violett	grünlichgelb
425	indigoblau	gelb
450	blau	orange
490	blaugrün	rot
510	grün	purpur
530	gelbgrün	violett
550	gelb	indigoblau
590	orange	blau
640	rot	blaugrün
730	purpur	grün

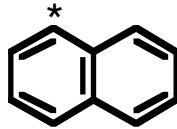


a) längstwelliges Absorptionsmaximum

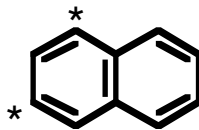
4.4.3.3. π -MO's berechnet nach dem Hückel-MO-Verfahren

4.4.3.4. Konjugierte Systeme: alternierend und nicht-alternierend

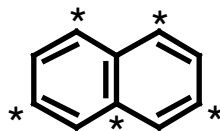
Regeln über die Lage von Absorptionsmaxima gelten nur für alternierende Systeme. Man erkennt sie über folgendes Verfahren, das am Beispiel des Naphthalins erläutert wird. Eine beliebige Position des konjugierten Systems wird mit einem Stern markiert:



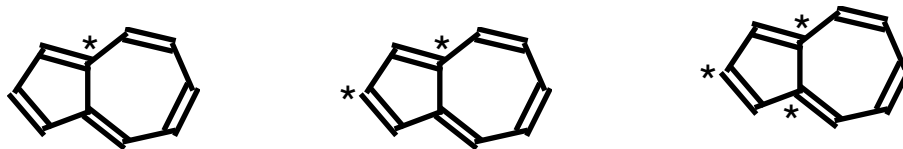
Anschliessend wird eine zweite Position des konjugierten Systems markiert, die sich in zwei Bindungen Abstand befindet. Dabei ist die Richtung nicht von Bedeutung:



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

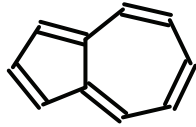


Man erkennt nun, dass nur jede zweite Position markiert ist. Es handelt sich demnach um ein alternierendes System. Wendet man das gleiche Verfahren auf ein nicht alternierendes System an, ergibt sich folgendes:



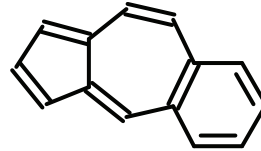
Nach drei Markierungen befinden sich jetzt zwei Sterne in nur einer Bindung Abstand. Ausgehend vom zuletzt angebrachten Stern stehen drei neue Positionen zur Verfügung. Es ist leicht ersichtlich, dass bei Ausnutzen sämtlicher Möglichkeiten alle Atome des konjugierten Systems markiert sind.

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

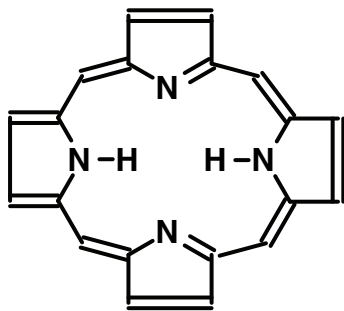
579 nm



5,6-Benzazulen

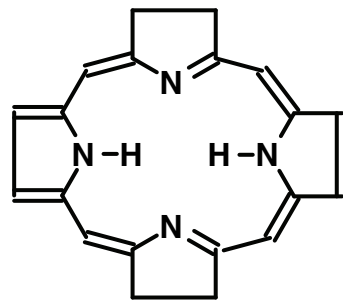
557 nm

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



Porphyrin

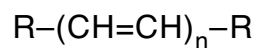
630 nm



Tetrahydro-porphyrin

800 nm

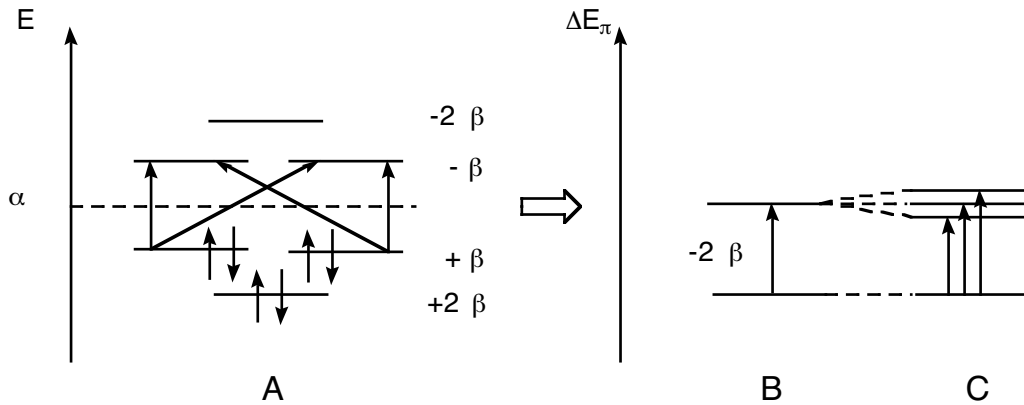
4.4.3.5. Längstwellige Absorptionsmaxima von trans-Polyenen



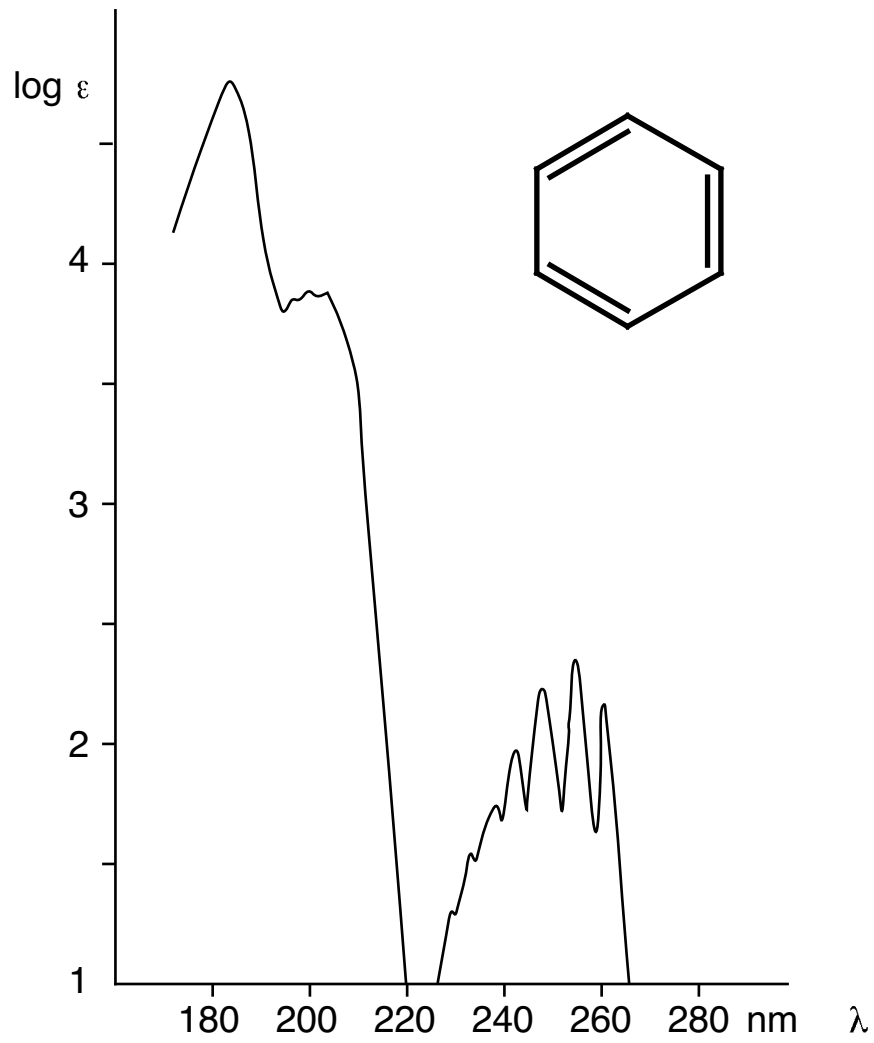
R	n	λ_{\max}	ϵ	Lösungsmittel
H	3	267.5	56'000	Hexan
CH ₃	3	274.5	30'000	Hexan
H	4	304		Hexan
CH ₃	4	310	76'500	Hexan
H	5	334	118'000	Hexan
CH ₃	5	342	122'000	Hexan
CH ₃	6	380	146'500	Chloroform
CH ₃	7	401		Chloroform
CH ₃	8	411		Chloroform

4.4.3.6. 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):



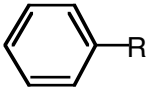
Durch Aufspaltung der entarteten Zustände in B in drei Zustände (C; Elektronenwechselwirkung: vgl. z. B. E. Heilbronner und H. Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 308) ergibt sich ein Schema von Übergängen, die den drei längstwelligen Banden des Benzols bei 255, 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.

4.4.3.8. UV-Absorption von aromatischen Verbindungen

Substituent R (Lösungsmittel)	Übergänge							
	$\pi \rightarrow \pi^*$ (erlaubt)		$\pi \rightarrow \pi^*$ ("verboten")		$\pi \rightarrow \pi^*$ (Substituent in Delokalisation mit aromatischem System)		$n \rightarrow \pi^*$ (Substituent mit nichtbindendem Elektronenpaar)	
	λ_{\max} [nm]	ϵ	λ_{\max} [nm]	ϵ	λ_{\max} [nm]	ϵ	λ_{\max} [nm]	ϵ
	~180 bis 230	~2000 bis 10000	~250 bis 290	~100 bis 2000	~220 bis 250	~10000 bis 30000	~275 bis 350	~10 bis 100
-H (Cyclohexan)	198	8000	255	230				
-CH ₃ (Hexan)	208	7900	262	230				
-OH (Wasser)	211	6200	270	1450				
-O ⁻ (Wasser)	235	9400	287	2600				
-NH ₂ (Wasser)	230	8600	280	1430				
-NH ₃ ⁺ (Wasser)	203	7500	254	160				
-NO ₂ (Hexan)	208	9800	270	800	251	9000	322	150
	213	8100						
-Cl (Ethanol)	210	7500	257	170				
-CH=CH ₂ (Ethanol)			282	450	244	12000		
-C≡CH (Hexan)			278	650	236	12500		
-COCH ₃ (Ethanol)			278	1100	243	13000	319	50
-CHO (Hexan)			280	1400	242	14000	~ 330	~ 60
-COOH (Wasser)	202	8000	270	800	230	10000		
-C≡N (Wasser)			271	1000	224	13000		

4.4.3.9. Additivitätsregeln

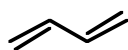
Zur Abschätzung der Lage von Absorptionsbanden existieren eine Reihe von brauchbaren Regeln, und zwar für

- Diene und Polyene
- α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen
- aromatische Carbonylverbindungen

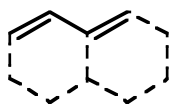
4.4.3.10. UV-Absorption von Dienen und Polyenen

(Woodward–Fieser-Regeln für die Abschätzung der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges)

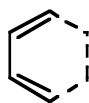
Grundsystem :



acyclisch
(bzw. in nicht kondensierten Ringen) 217 nm



heteroannular 214 nm

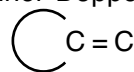


homoannular 253 nm

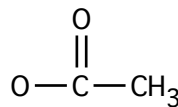
Inkrememente

pro weitere konjugierte Doppelbindung + 30 nm

pro exocyclische Lage einer Doppelbindung (C=C) + 5 nm



pro Substituent: C-Substituent + 5 nm



+ 0 nm

O-Alkyl + 6 nm

S-Alkyl + 30 nm

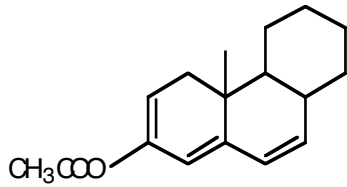
Cl, Br + 5 nm

N(Alkyl)₂ + 60 nm

Lösungsmittelinkrememente (Korrektur für Lösungsmittel) : ~0 nm

Beispiel:

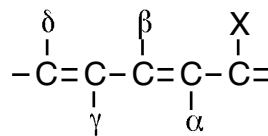
Es ist die Lage der Absorptionsbande für die folgende Verbindung abzuschätzen:



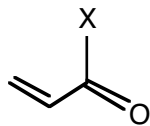
Grundwert (homoannular)	253 nm
weitere konjugierte Doppelbindung	30 nm
exocyclische Doppelbindung	5 nm
3 C-Substituenten	15 nm
	<hr/>
abgeschätzt	303 nm
experimentell	306 nm

4.4.3.11. UV-Absorption von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

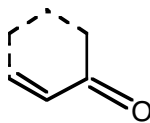
(Erweiterte Woodward-Regeln für die Abschätzung der Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges)



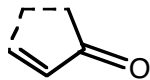
Grundsystem:



X : Alkyl	215 nm
X : H	207 nm
X : OH, OAlkyl	193 nm



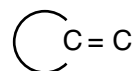
215 nm



202 nm

Inkrement:

pro weitere konjugierte Doppelbindung	+ 30 nm
pro exocyclische Lage einer Doppelbindung (C = C)	+ 5 nm



pro homoannulare Lage einer Dienkomponente
(homoannulare Anordnung von Doppelbindungen)



+ 39 nm

pro Substituent an π -Elektronensystem in	(Inkrement in nm)				
	α	β	γ	δ	weiter
C-Substituent	10	12	18	18	18
OH	35	30		50	50
OCOCH ₃	6	6	6	6	6
OAlkyl	35	30	17	31	31
SAlkyl		85			
Cl	15	12			
Br	25	30			
N(Alkyl) ₂		95			

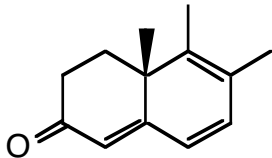
Lösungsmittelinkremente:
(Korrektur für Lösungsmittel)

Wasser	+8 nm
Ethanol, Methanol	0 nm
Chloroform	-1 nm
Dioxan	-5 nm
Diethylether	-7 nm
Hexan, Cyclohexan	-11 nm

Die entsprechenden Inkremente sind zum Wert für das geeignete Grundsystem zu addieren, um schliesslich eine Abschätzung der Lage der Absorptionsbande für die Aufnahme des Spektrums im spezifizierten Lösungsmittel zu erhalten. Bei gekreuzt konjugierten Systemen ist der Wert für den jeweils längstwellig absorbierenden Chromophor zu berechnen.

Beispiel:

Es ist die Lage der Absorptionsbande der folgenden Verbindung in Ethanol als Lösungsmittel zu berechnen:

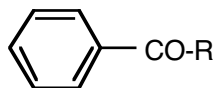


Grundwert	215 nm
2 weitere konjugierte Doppelbindungen	60 nm
exocyclische Doppelbindung	5 nm
homoannulare Dienkomponente	39 nm
C-Substituent in β	12 nm
3 weitere C-Substituenten	54 nm
Lösungsmittelinkrement	0 nm
	<hr/>
abgeschätzt (für Ethanol)	385 nm
experimentell (in Ethanol)	388 nm

4.4.3.12. UV-Absorption von aromatischen Carbonylverbindungen

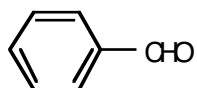
(Scott-Regeln für die Abschätzung der Lage des langwelligen, erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges {Ethanol als Lösungsmittel})

Grundsystem:

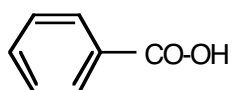


R : Alkyl, Alicyclus

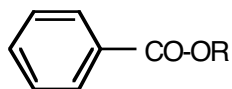
246 nm



250 nm



230 nm



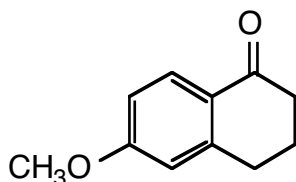
230 nm

Inkrement (in nm)

pro Substituent in	ortho	meta	para
Alkyl, Alicyclus	3	3	10
OH, OAlkyl	7	7	25
O ⁻	11	20	78
Cl	0	0	10
Br	2	2	15
NH ₂	13	13	58
NHCOCH ₃	20	20	45
N(CH ₃) ₂	20	20	85

Beispiel:

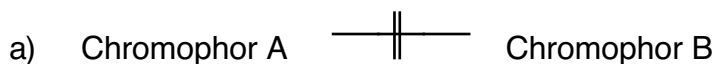
Es ist die Lage des langwelligen, erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges für die folgende Verbindung abzuschätzen:



Grundwert	246 nm
Alicyclus in o-Stellung	3 nm
OAlkyl in p-Stellung	25 nm
	<hr/>
abgeschätzt	274 nm
experimentell	276 nm

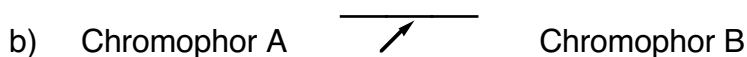
4.5. Interpretation von Elektronenspektren

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:



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.



Delokalisation

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