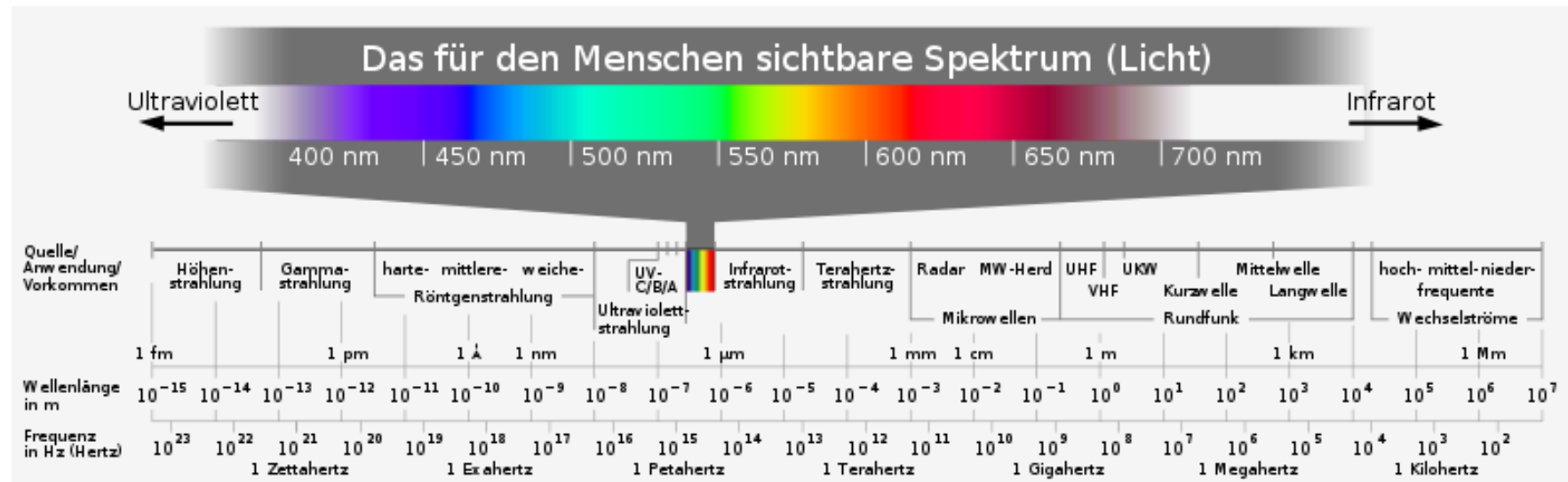


UV-VIS Spektroskopie



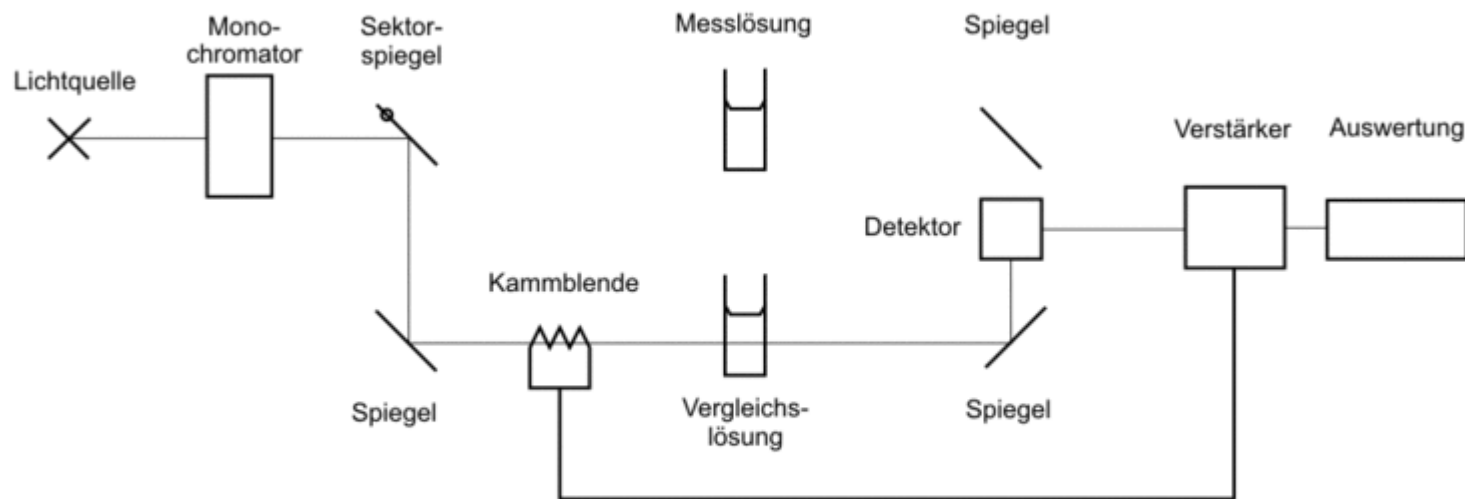
UV-VIS Spektroskopie

Messbereich:		25000	-	13333 cm ⁻¹
	VIS ca.	400	-	750 nm
		50000	-	25000 cm ⁻¹
	UV	200	-	400 nm
	Vakuum-UV	< 200 nm		

UV-VIS Spektroskopie

	Abkürzung	Wellenlängenbereich	Photonenenergie
<i>Nahes UV</i> („Schwarzlicht“)	UV-A	380–315 nm	3,26–3,94 eV
<i>Mittleres UV</i> (Dornostrahlung)	UV-B	315–280 nm	3,94–4,43 eV
<i>Fernes UV</i>	UV-C-FUV	280–200 nm	4,43–6,2 eV
<i>Vakuum-UV</i>	UV-C-VUV	200–100 nm	6,20–12,4 eV
<i>Extremes UV</i>	EUV, XUV	100 –1 nm	12,4–1240 eV

Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometer



Lambert-Beersches-Gesetz

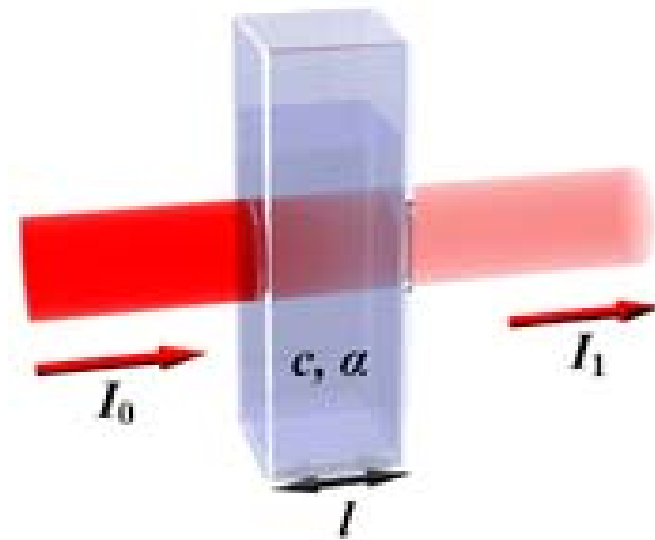
$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

$$\epsilon' = \frac{4\pi k^{\prime}}{\lambda} c$$

$$I_1 = I_0 e^{-\epsilon^* c d}$$

$$-\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \epsilon^* c d$$

$$-\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \epsilon c d \quad \epsilon = \lg(e) \epsilon^* \approx 0,434 \epsilon^*$$

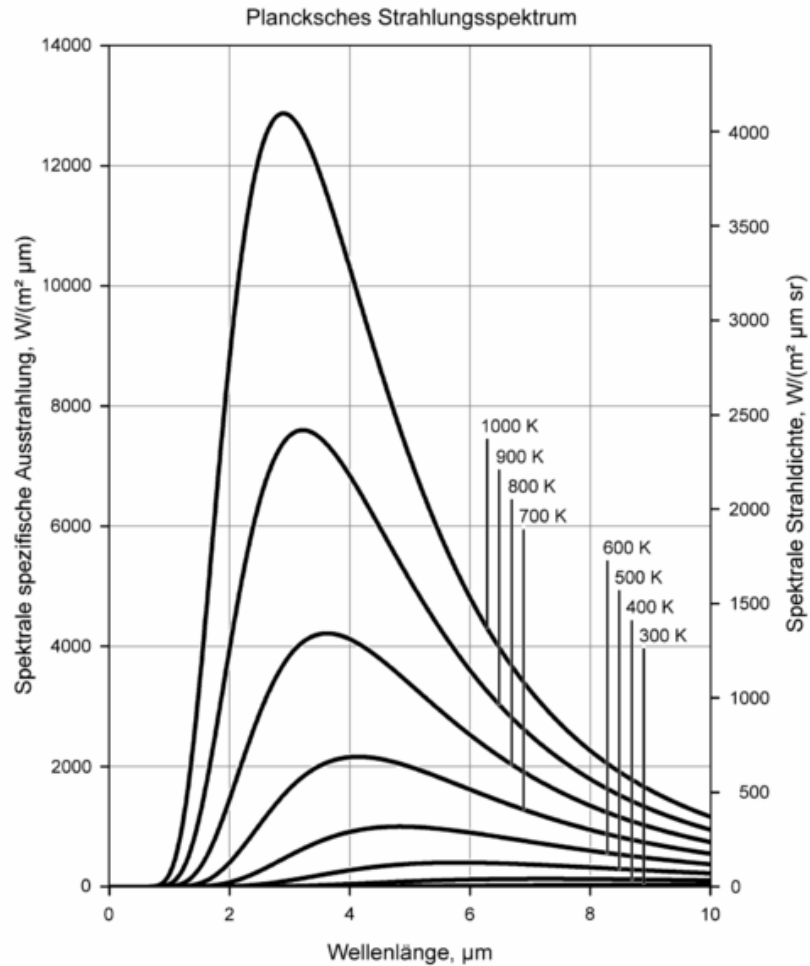


UV-VIS Spektroskopie

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

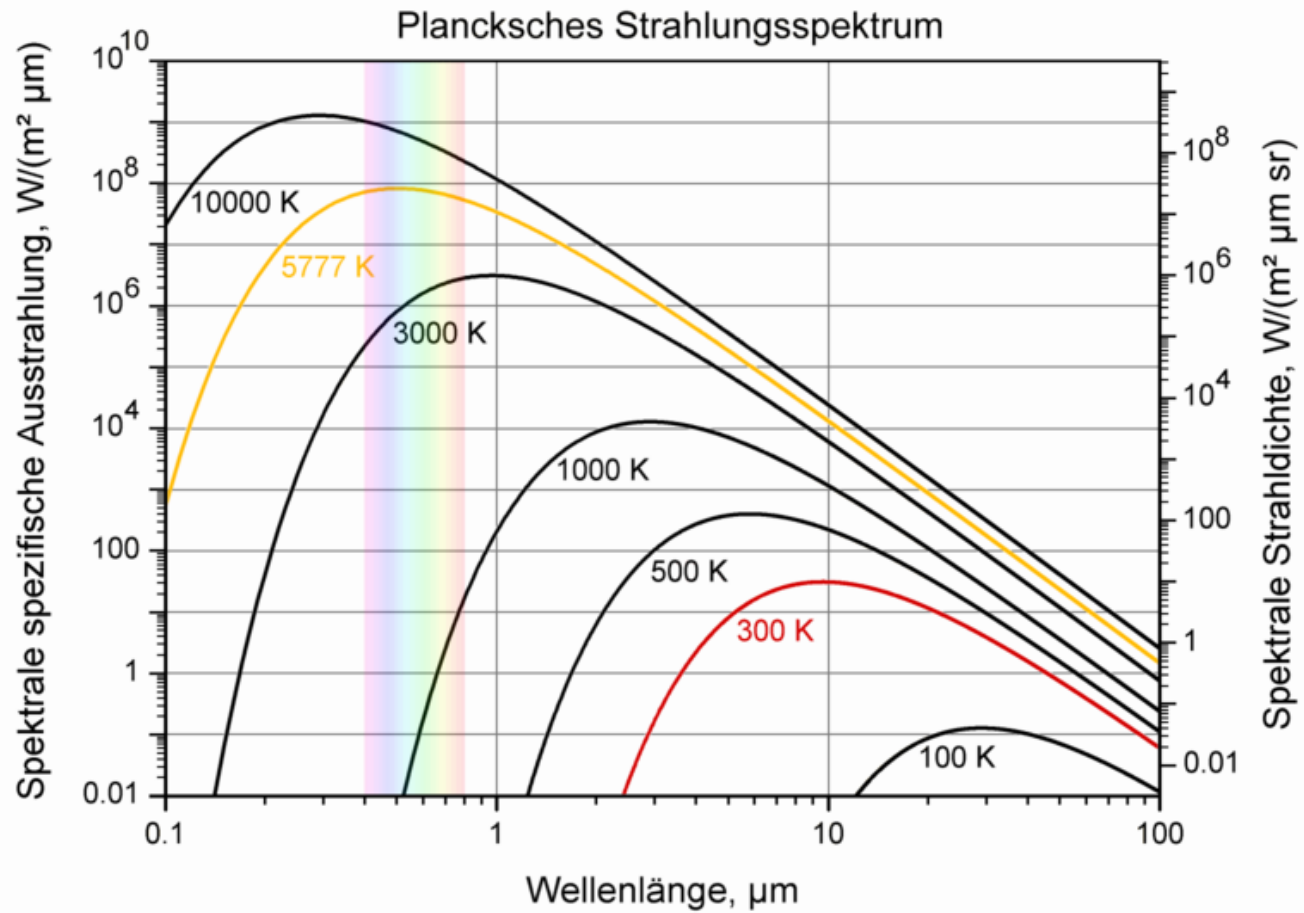
$$E = h \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \approx \frac{1239,8 \text{ eV}}{\frac{\lambda}{\text{nm}}}$$

UV/Vis-Quellen

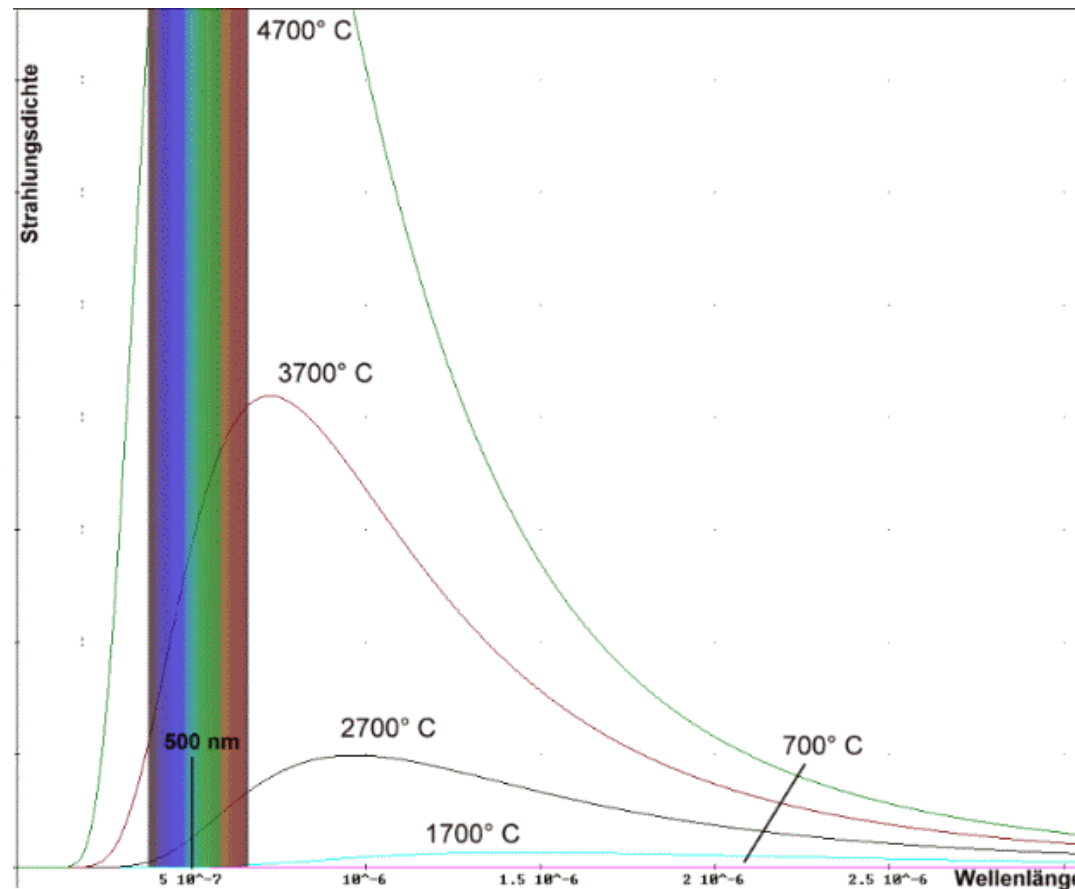


$$U_{\nu}^{\circ}(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1}$$

UV/VIS-Quellen



UV/VIS-Quellen



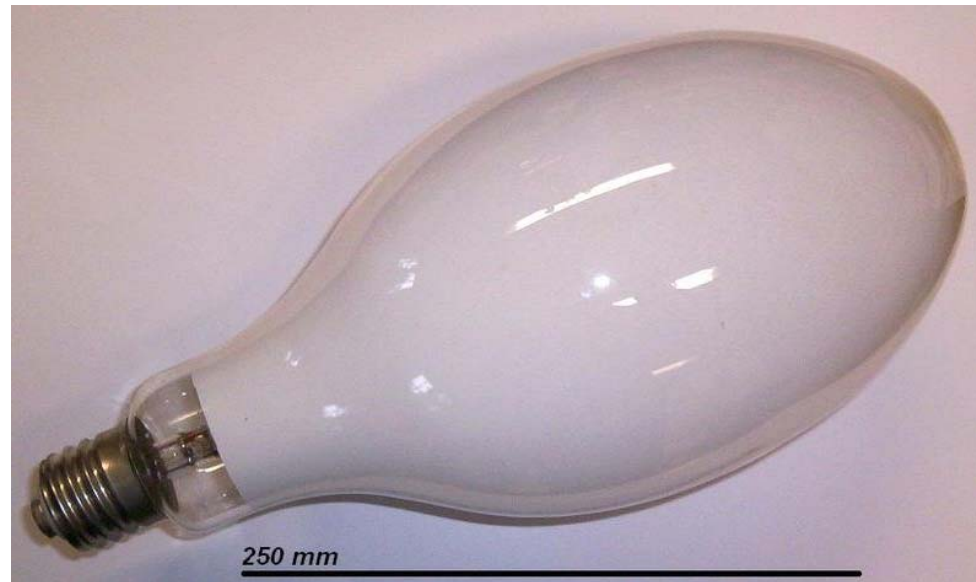
Strahlungsleistung eines schwarzen Strahlers

UV/VIS-Quellen



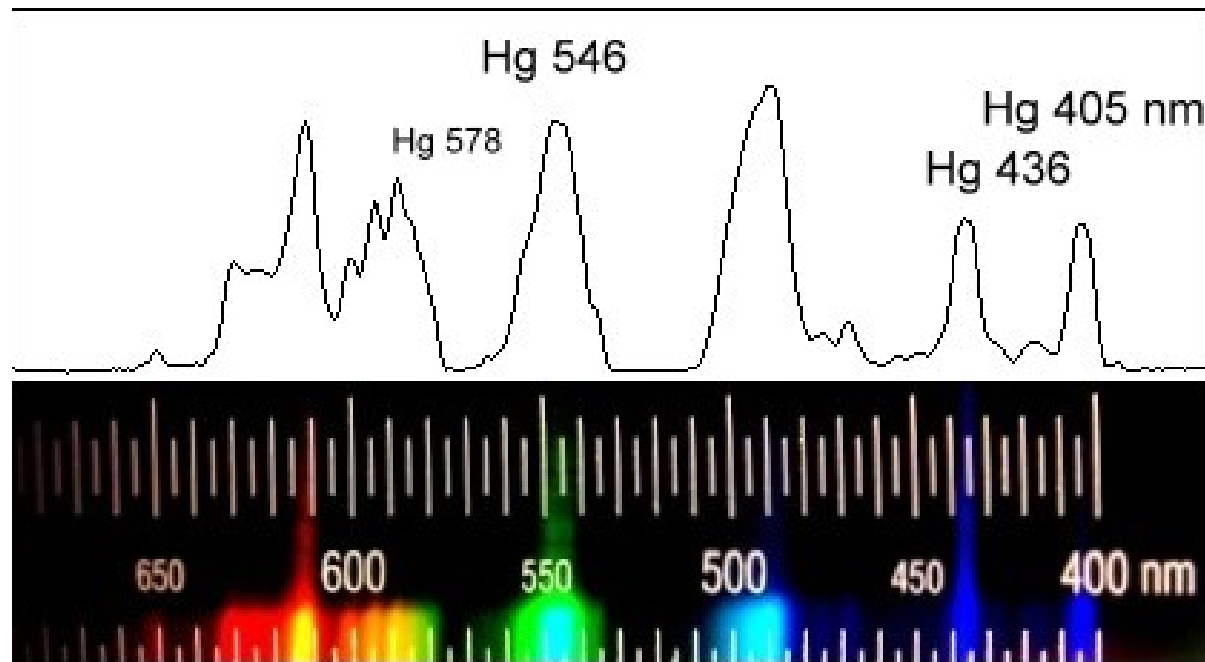
Eine **Glühwendel** leuchtet bei
ca. 700 °C rot, orange bis gelb bei 2500 °C.

UV/VIS-Quellen



Quecksilberdampf-Hochdrucklampe, Ausführung mit leuchtstoffbeschichtetem äußerem Glaskolben, Leistung 1kW

UV/VIS-Quellen



Spektrogramm einer Quecksilberdampfampe.

UV/VIS-Quellen



Leuchtstofflampen in verschiedenen Ausführungsformen

UV/VIS-Quellen



Schwarzlicht: Kunst mit fluoreszierenden Materialien.

UV-Schäden

UV-B Strahlung:

direkte DNA-Schäden, Sonnenbrand, vermehrte Melaninproduktion.

UV-A Strahlung:

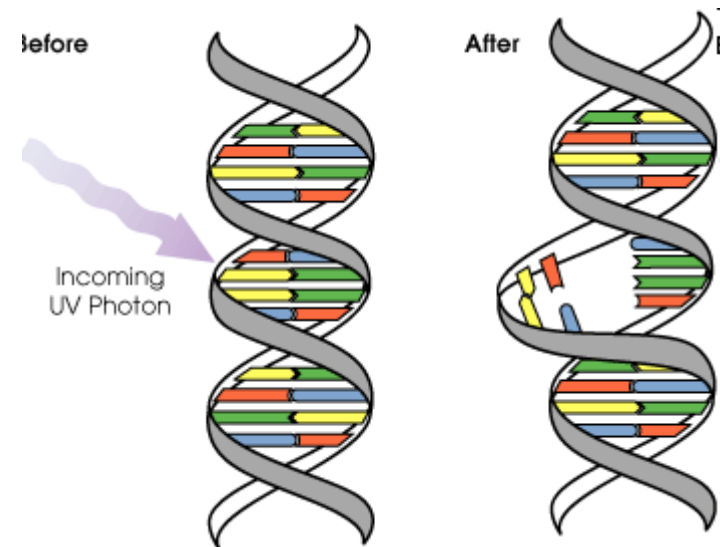
indirekte DNA-Schäden, Melanome

Denaturierung von Zelleiweiß

Augenlinsentrübung: Hohe UV-B-Dosen

Schädigung von Kunststoffen, Farbpigmenten und Lacken. Organische Farben bleichen aus, Kunststoff trübt sich ein und wird spröde

Schutz ist durch resistente Pigmente oder geeignete Materialwahl möglich.



UV-Schäden

Zerstörung von Vegetation: UV-C-Bereich haben Pflanzen fast keinen Schutz.

UV-A und UV-B wird von Pflanzen unterschiedlich vertragen, hohe Intensitäten führen zum Absterben,

an UV-A können sich Landpflanzen „gewöhnen“.

Ultraviolett erzeugt aus sogenannten **Vorläufersubstanzen** (Abgase) bei hoher Sonneneinstrahlung auch bodennah Ozon, welches lungenschädigend und pflanzenschädigend wirkt (Smog).

Das **Lichtbogenschweißen** ist eine intensive Ultraviolettquelle, Schweißer und umstehende Personen müssen sich schützen.

Raumfahrt: Intensives UV-B und UV-C erfordern besondere Materialien, besonders für die Raumanzüge und deren Visiere zum Außeneinsatz.

UV-VIS Spektroskopie

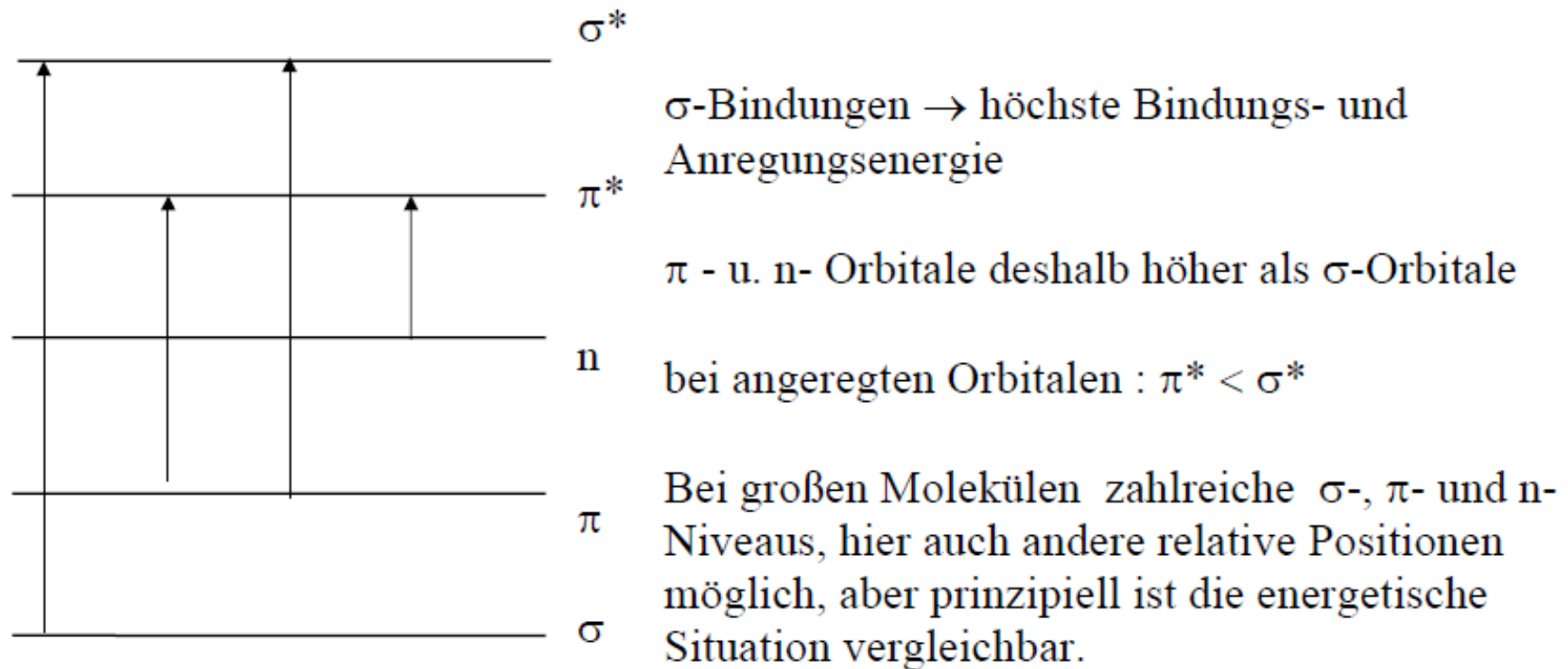
absorbierende Wellenlänge des Moleküls,
die **Struktur** und **Farbe!**

anregbare Valenzelektronen in Molekülen:

- σ -Elektronen: meist nur mit UV-Strahlung $< 200\text{nm}$
Ausnahme \rightarrow schwere Atome, die an Bindungen beteiligt sind
- π -Elektronen - insbesondere bei konjugierte π -Elektronen-Systemen
- n-Elektronen - „nichtbindende“, freie Elektronenpaare
- ungepaarte Elektronen \rightarrow Radikale
- d- und f- Elektronen der Nebengruppen

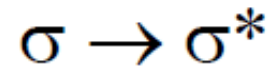
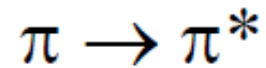
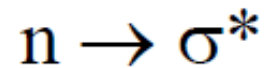
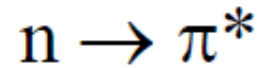
UV-VIS Spektroskopie

In organischen Verbindungen: σ -, π -, n- Elektronenanregung



UV-VIS Spektroskopie

Klassifikation der Elektronenübergänge:

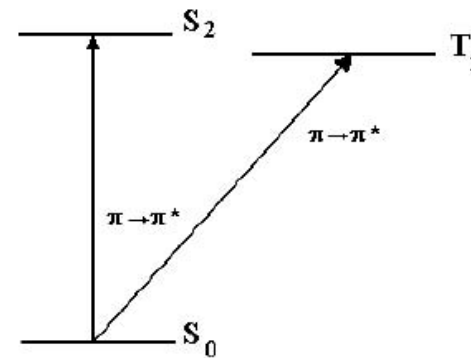
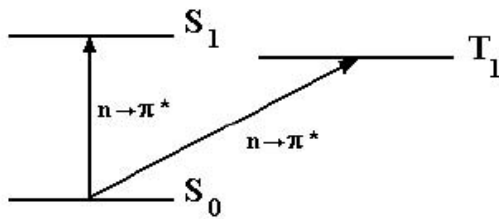


Beispiel

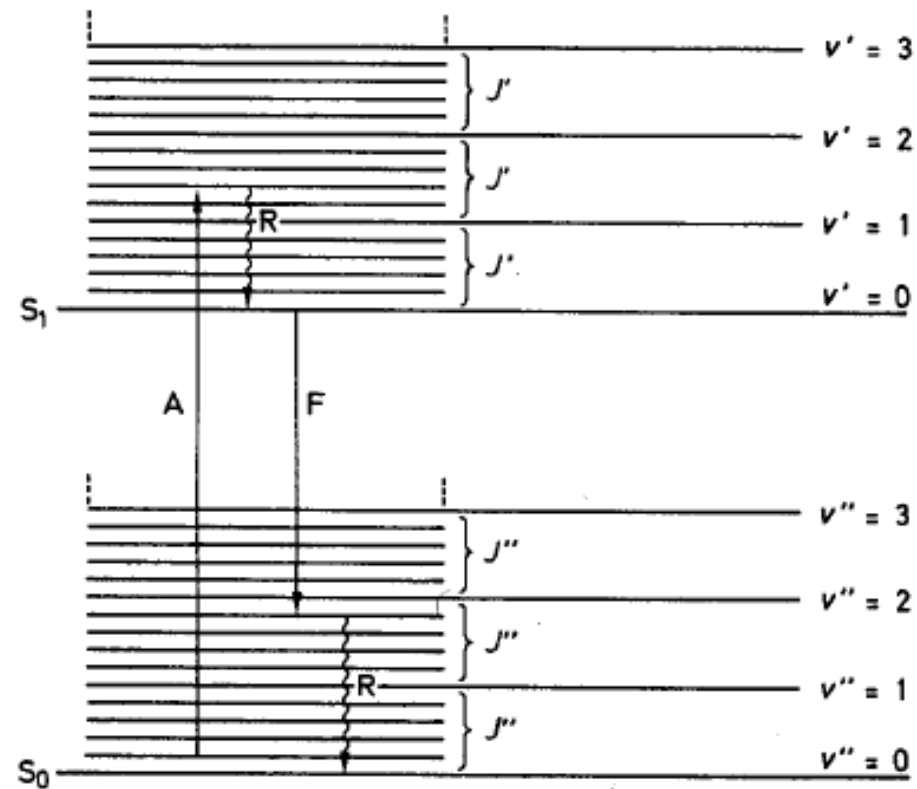
1. Ausgangspunkt ist ein beliebiges, nicht radikalisches Molekül mit Heteroatomen
2. Betrachtung von $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung, alle nicht an der Anregung beteiligten Niveaus können dann vernachlässigt werden, weil sich in den besetzten Niveaus die Spins zu 0 addieren.

UV-VIS Spektroskopie

		Gesamtspin S	Energieniveaus
Grundzustand:	... $(\pi\downarrow\uparrow); (n\uparrow\downarrow)$	0	Singulett S_0
nach $n\rightarrow\pi^*$ -Anregung	... $(\pi\uparrow\downarrow); (n\uparrow); (\pi^*\downarrow)$	0	Singulett S_1
oder	... $(\pi\uparrow\downarrow); (n\uparrow); (\pi^*\uparrow)$	1	Triplet T_1
nach $\pi\rightarrow\pi^*$ -Übergang	... $(\pi\uparrow); (n\uparrow\downarrow); (\pi^*\downarrow)$	0	Singulett S_2
oder	$(\pi\uparrow); (n\uparrow\downarrow); (\pi^*\uparrow)$	1	Triplet T_2



UV-VIS Spektroskopie



Kombination von Rotations-, Schwingungs- und Elektronenübergängen

UV-VIS Spektroskopie

$$Q_{j \rightarrow j+1} = \int \varphi_j M \varphi_{j+1} d\tau$$

M ... Dipolmomentvektor ($M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$)

UV-VIS Spektroskopie

Bei den betrachteten Elektronenübergängen sind stets die folgenden Auswahlregeln zu beachten (u. a. Laporte-Regel):

1. Spinregel: Der Gesamtspin muss erhalten bleiben

Bsp.: Übergänge zwischen verschiedenen Spinmultiplizitäten sind verboten

UV-VIS Spektroskopie

2. Verbot von Übergängen gleicher Parität,

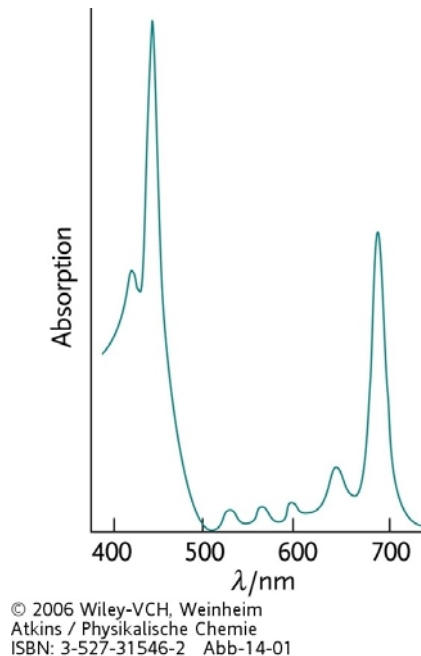
Bsp: verboten ist der Übergang $3s \rightarrow 4s$
erlaubt ist der Übergang $3s \rightarrow 3p/4p$
verboten ist der Übergang
von gerade \rightarrow gerade (Orbital)

Achtung: Verboten heißt nicht, dass
diese Übergänge nicht vorkommen

Bsp.: wegen der Vibrationskopplung der Kerne beobachtet

3. Überlappungsregel: nur bei ähnlicher Symmetrie und Größe

UV-VIS Spektroskopie



Das Absorptionsspektrum von Chlorophyll im sichtbaren Bereich.
Das Moleküle absorbiert rote und blaue Strahlung und lässt grünes
Licht passieren

UV-VIS Spektren: Intensitäten

$\epsilon/\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

erlaubte Übergänge

bis 10^6

symmetrieverbotene Übergänge

(oft $n \rightarrow \pi^*$)

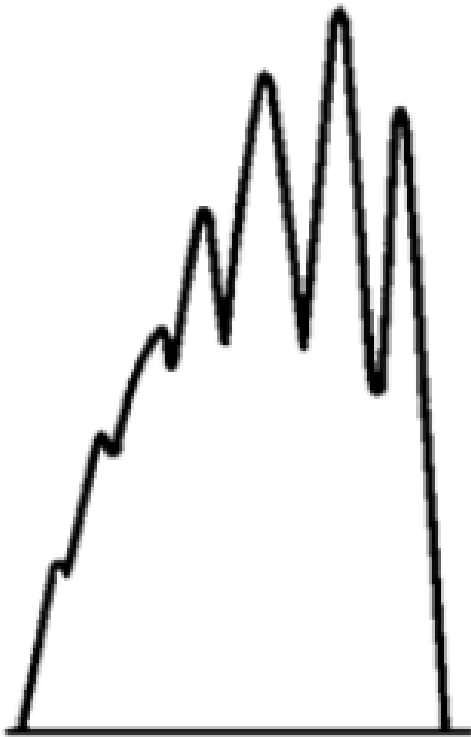
bis 10^2

spinverbotene Übergänge

$S \rightarrow T$

$\approx 10^{-2}$

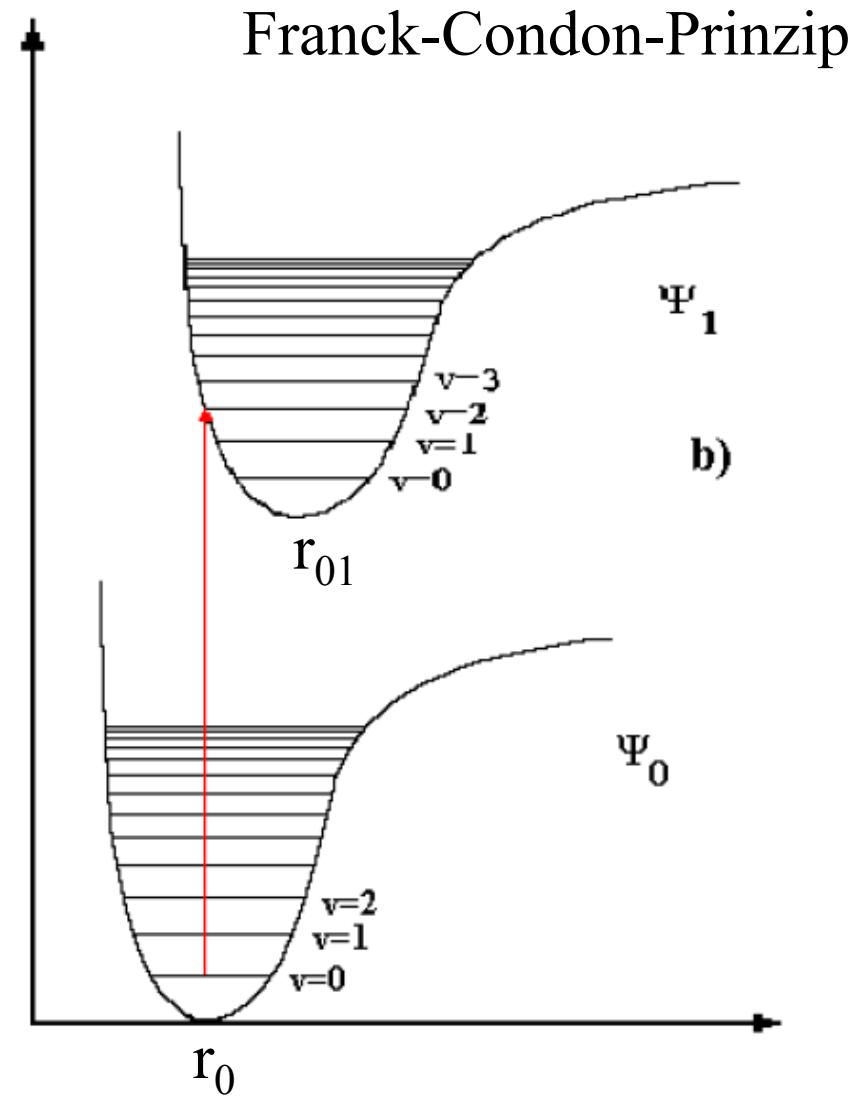
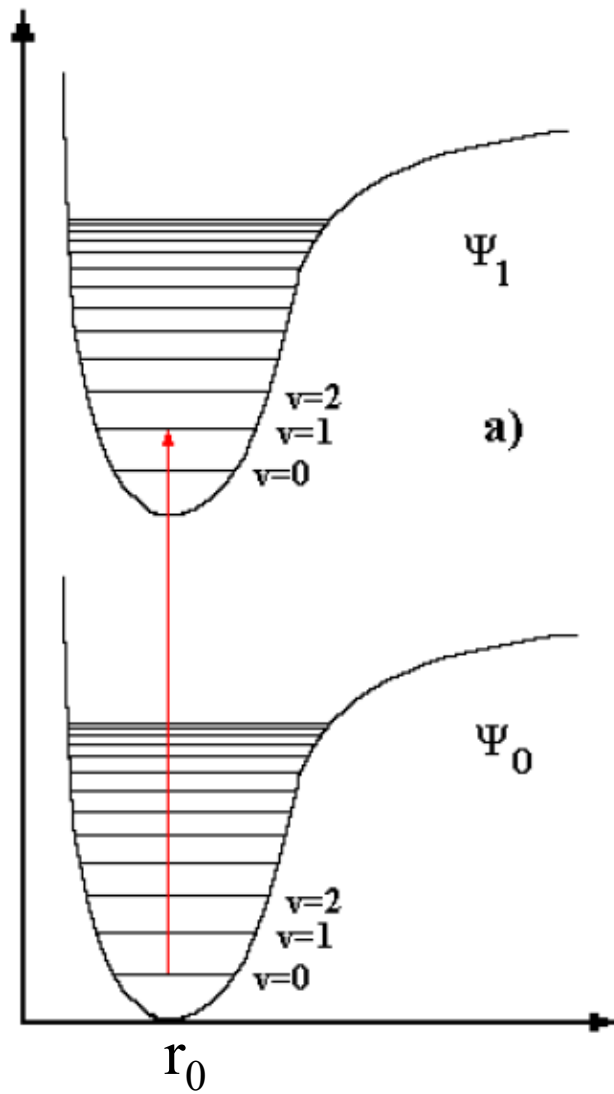
UV-VIS Spektren: Form



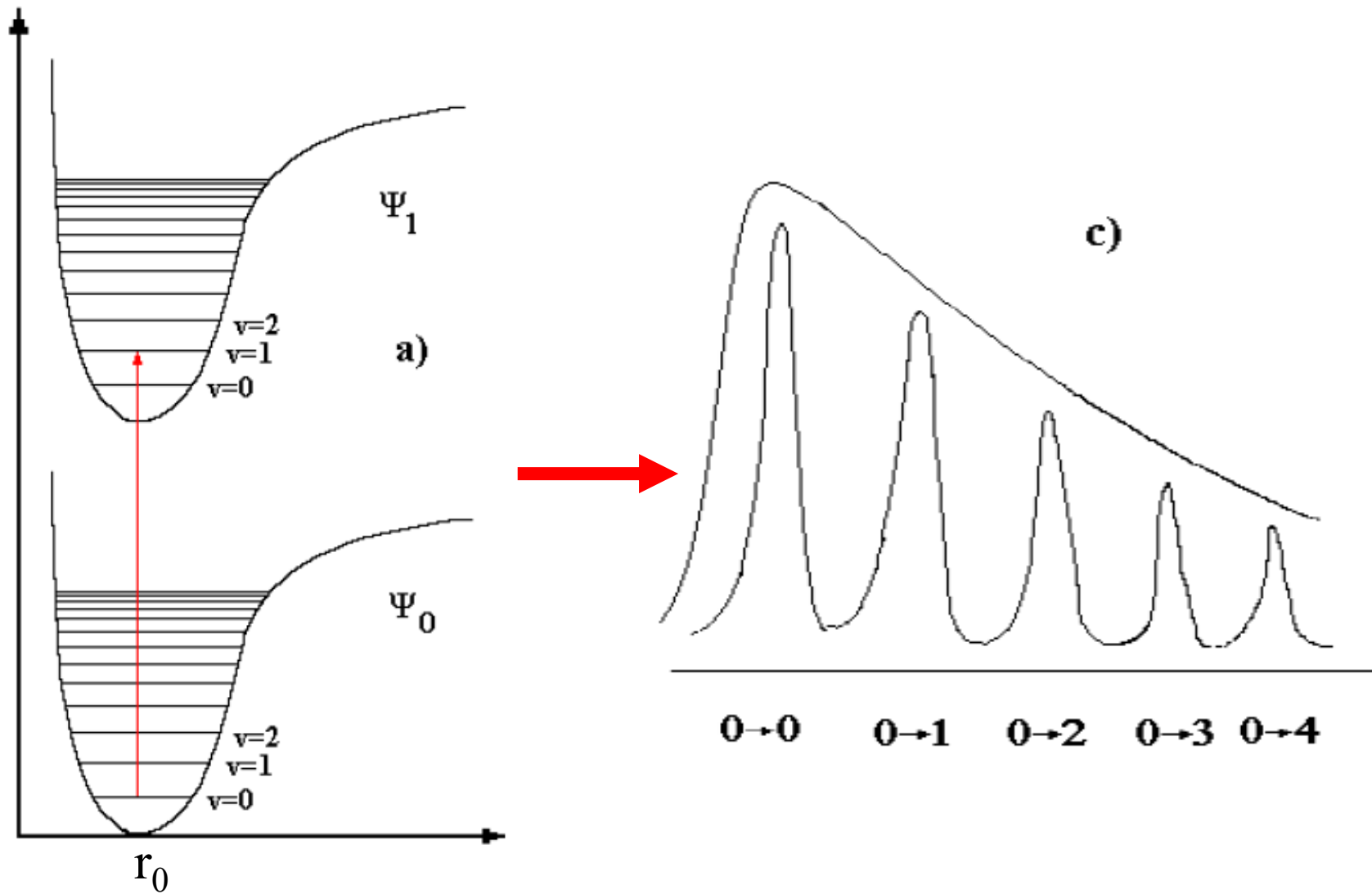
Schwingungs- und Rotationsfeinstruktur
auflösbar, teilweise auch noch
in der flüssigen Phase

Ausschnitt aus dem
UV-Spektrum des Benzols

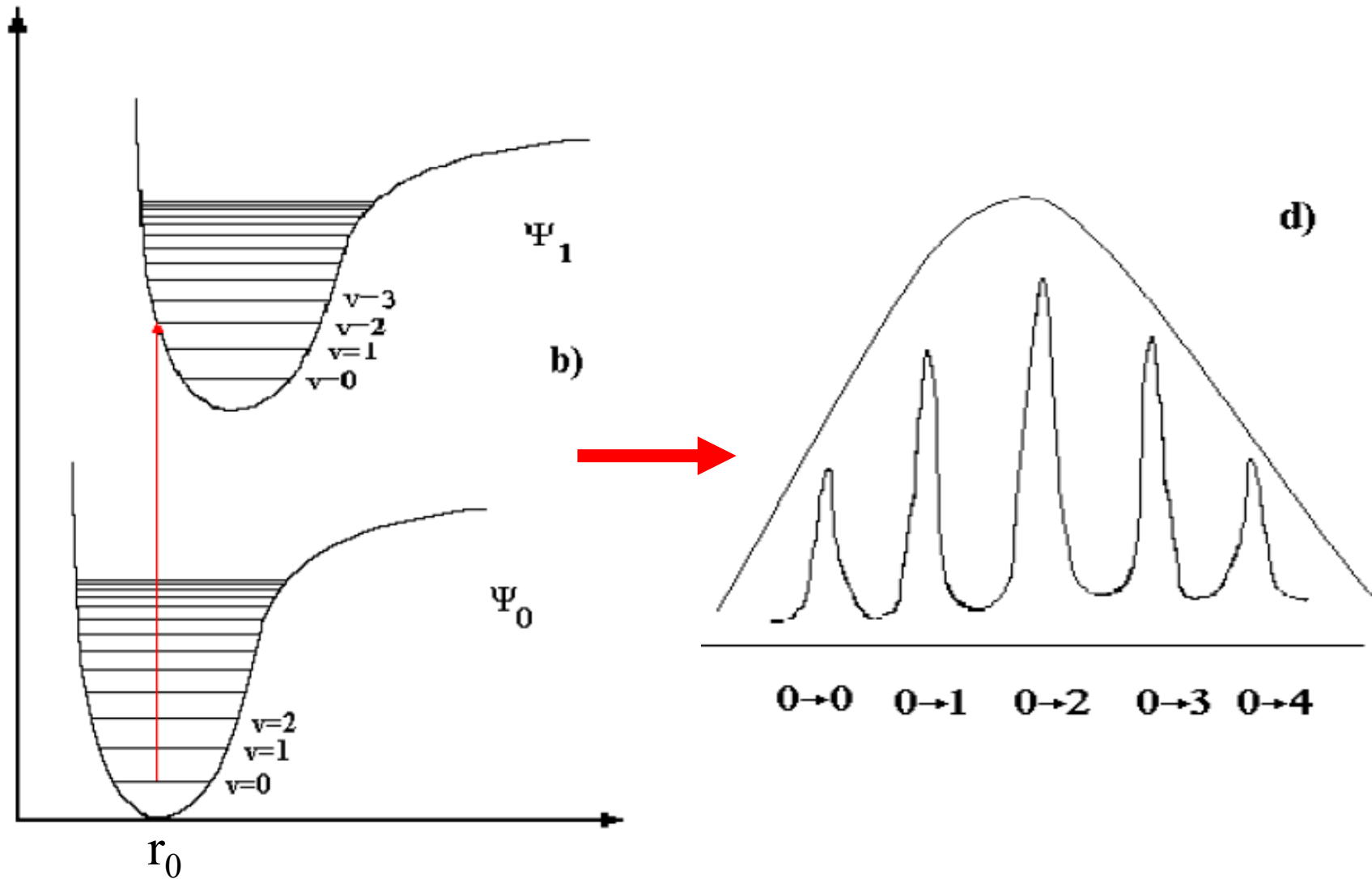
UV-VIS Spektren: Form



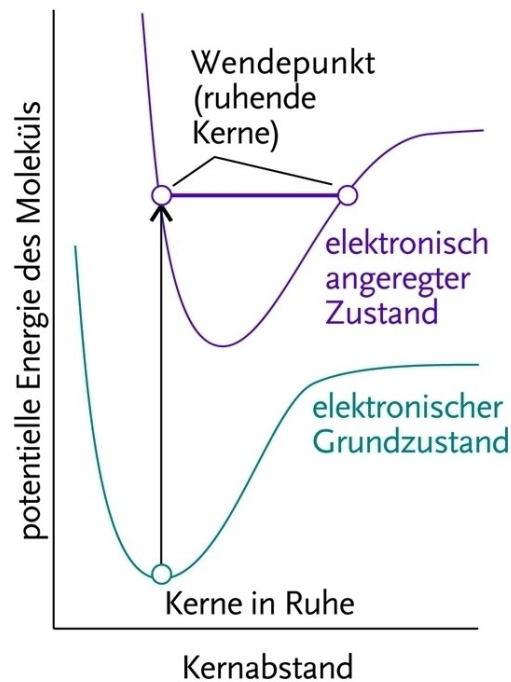
UV-VIS Spektren: Form



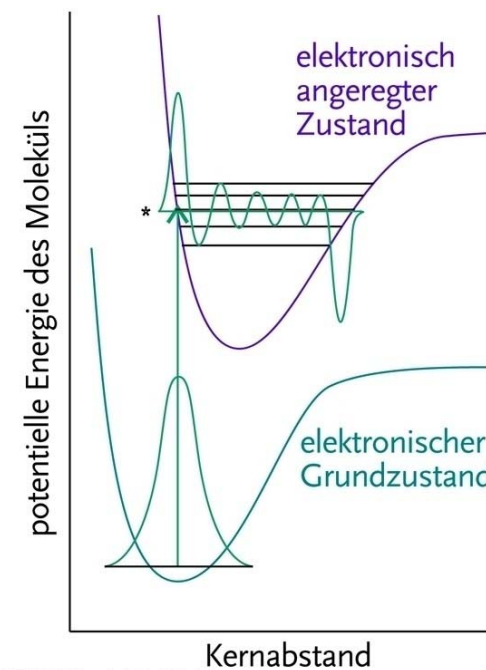
UV-VIS Spektren: Form



UV-VIS Spektroskopie: Franck-Condon-Prinzip

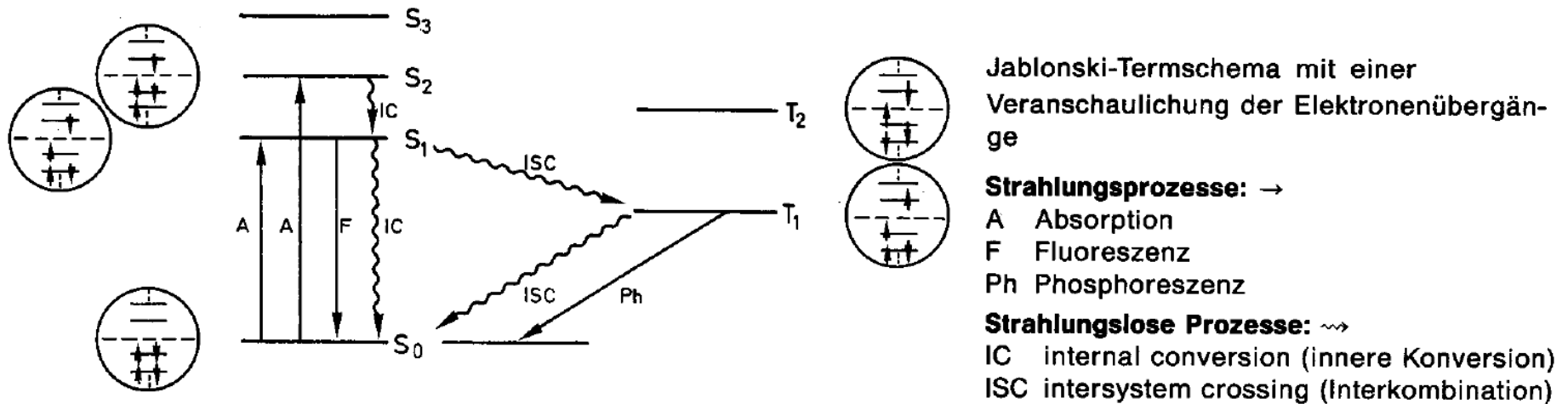


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-07



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-08

UV-VIS Spektren: Emission

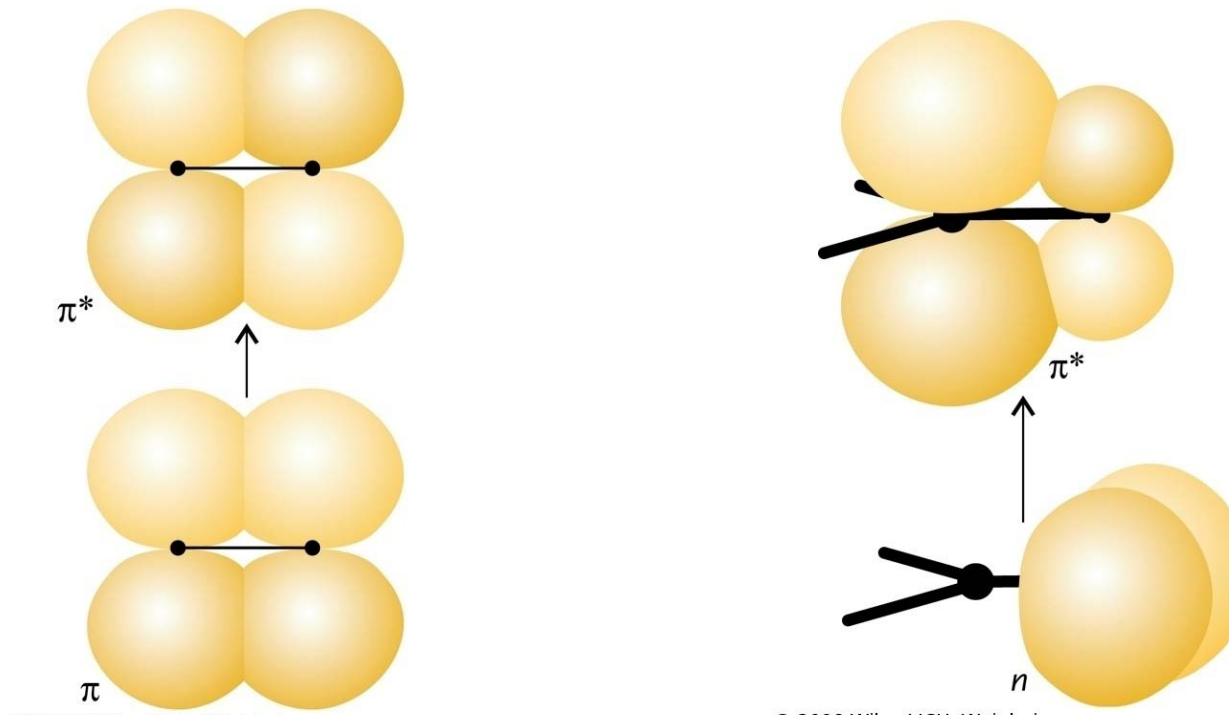


UV-VIS Spektren

Spektren für Moleküle sind charakteristisch hinsichtlich:

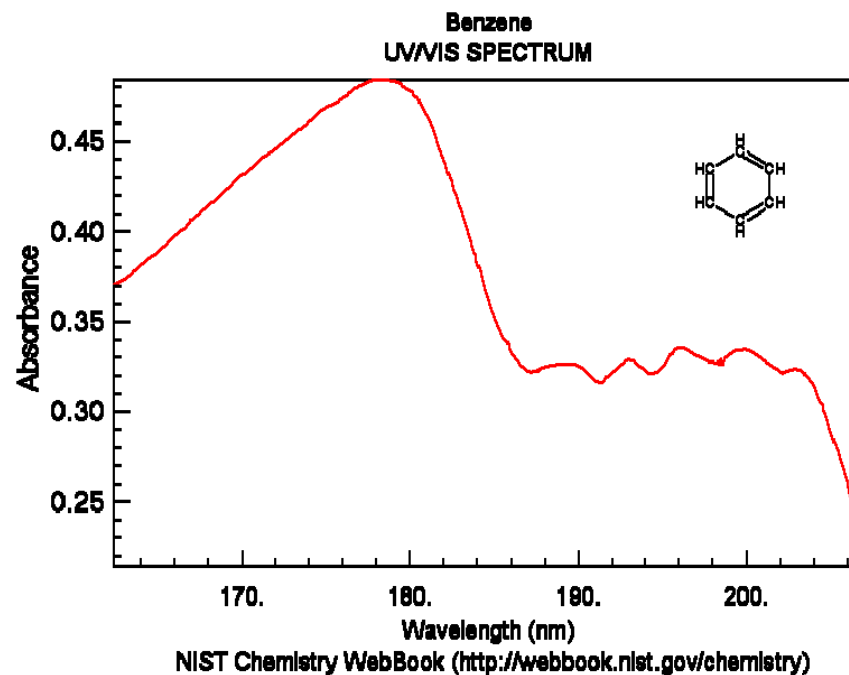
1. Bandenlage
2. Intensität
3. Bandenform

UV-VIS Spektren



UV-VIS Spektren: isolierte Chromophore

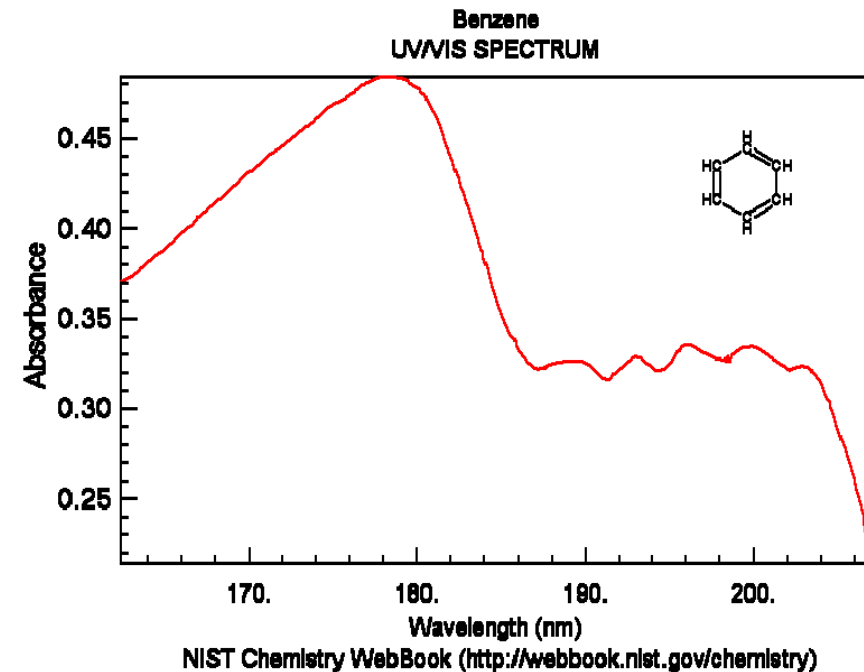
	λ_{max} (nm)
H ₂ O	163
CH ₃ OH	183
NH ₃	192
CH ₃ NH ₂	213
CH ₃ Cl	173
CH ₃ Br	204
CH ₃ I	258



Gesättigte Verbindung mit Heteroatom (Chromophor): $n \rightarrow \sigma^*$

UV-VIS Spektren: gesättigte Verbindungen

	λ_{max} (nm)
H ₂ O	163
CH ₃ OH	183
NH ₃	192
CH ₃ NH ₂	213
CH ₃ Cl	173
CH ₃ Br	204
CH ₃ I	258



Gesättigte Verbindung mit Heteroatom (Chromophor): $n \rightarrow \sigma^*$

UV-VIS Spektren: gesättigte Verbindungen

einfachste chromophore Gruppe $>C=C<$

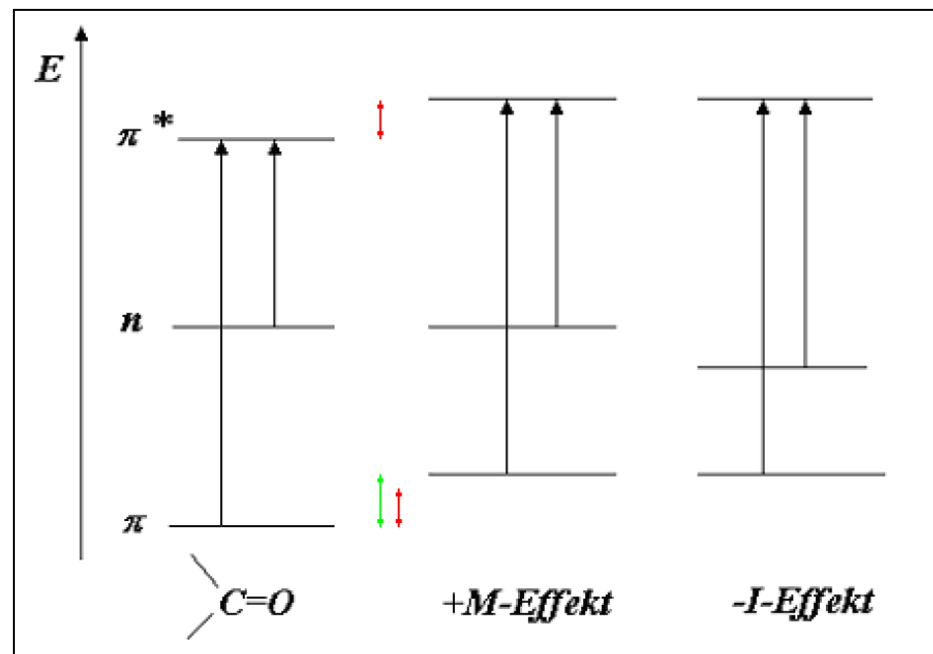
	λ_{\max} des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang
Ethen	162 nm
2-Methyl-propen	175 nm

Zweites Beispiel: Carbonyl - Gruppe $>C=O>$;
hier außerdem n-Elektronen, deshalb gibt es sowohl

$n \rightarrow \pi^*$ als auch $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge

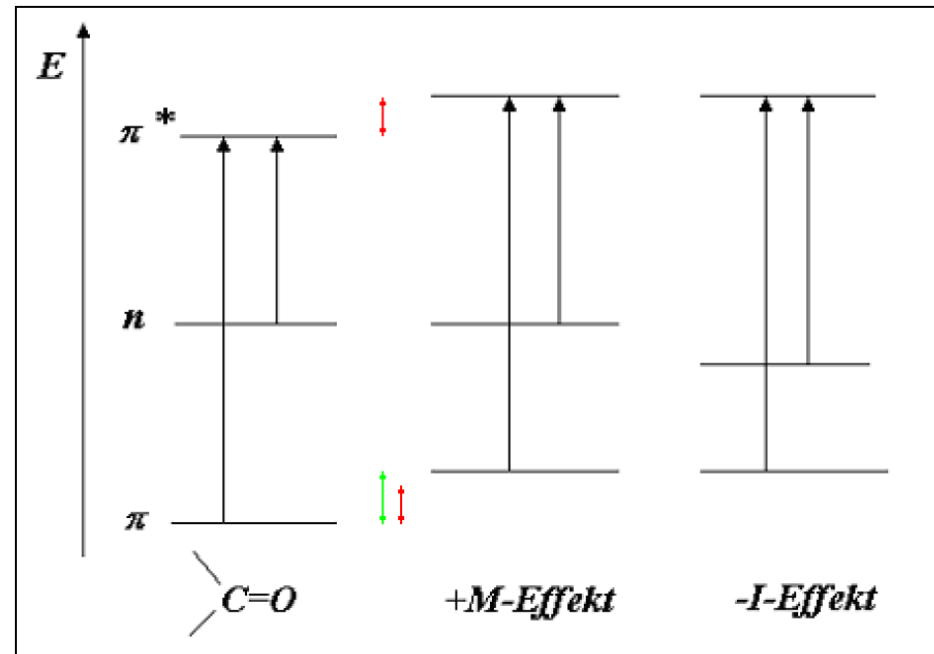
UV-VIS Spektren: Beispiele

Beispiele	λ_{\max} (nm)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	170	280
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$		293
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	185	279
$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$		204



UV-VIS Spektren: Beispiele

langwellig

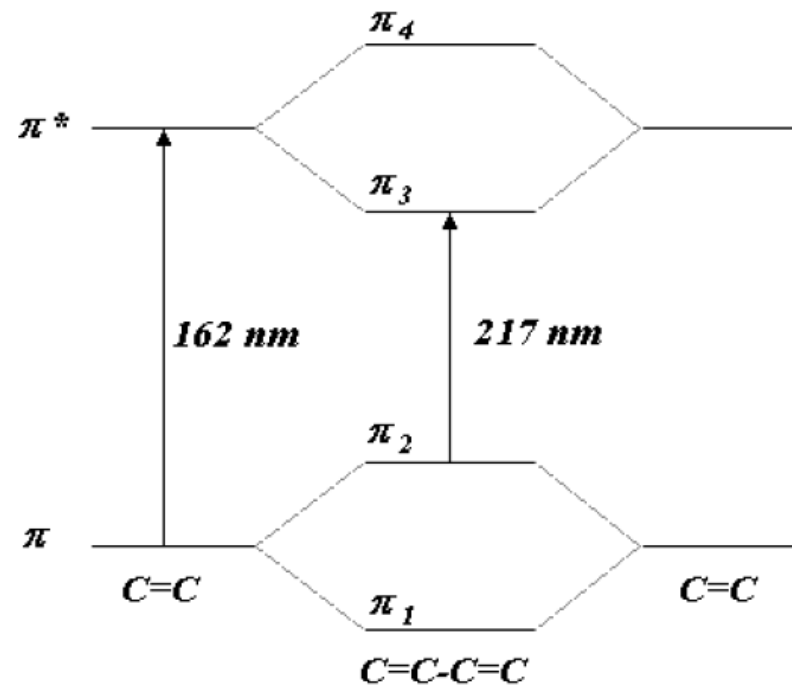
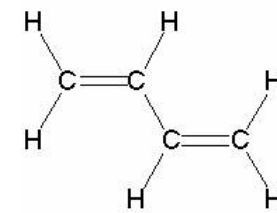


bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$ Bande
hypsochrome Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ - Bande

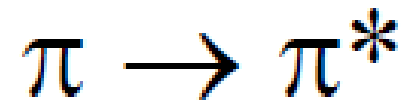
hypsochrome Verschiebung des $n - \pi^*$ - Übergangs.

UV-VIS Spektren: konjugierte Chromophore

Beispiel: Ethen \rightarrow Butadien
 \uparrow \uparrow
162 nm 217 nm



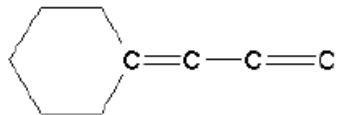
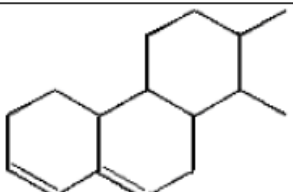
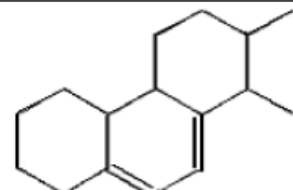
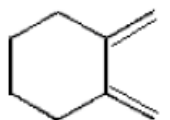
UV-VIS Spektren: Strukturinkremente



Beispiel C=C-C=C (konjugierte Diene)

Gruppe	Inkrement (nm)
offenkettiges Dien	217
heteroannulares Dien:	214
homoannulares Dien:	253
a) weitere konjugierte C=C- Bindung	30
b) alkylsubstituiert oder Ringbruchstück	5
c) exocyclische Lage einer Doppelbindung	5

UV-VIS Spektren: Strukturinkremente

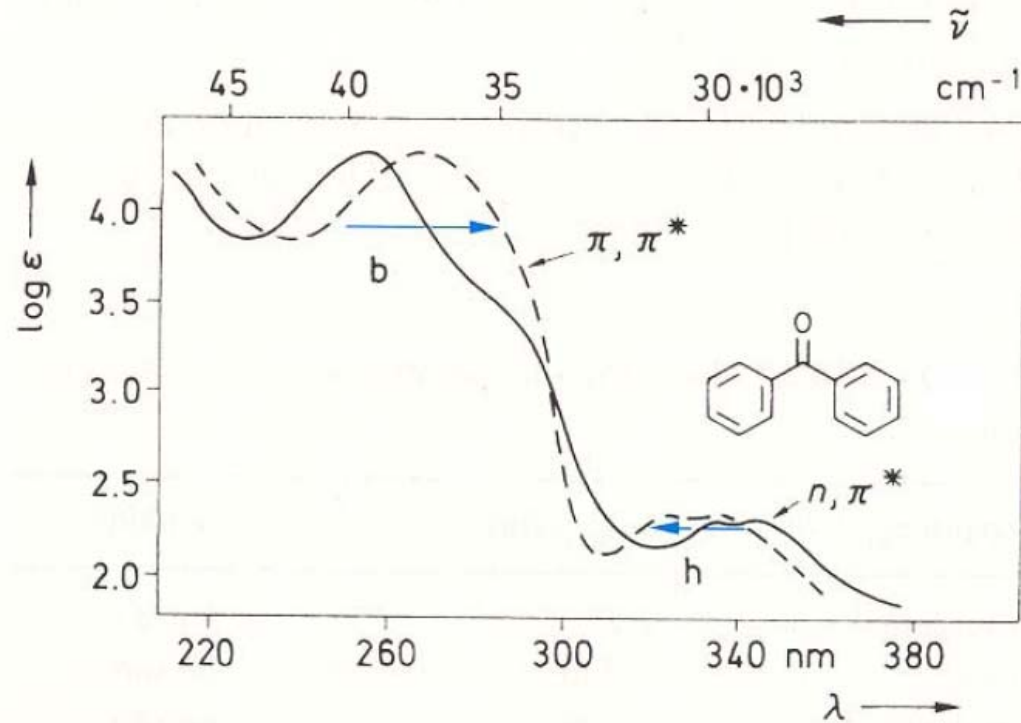
Beispiele	λ_{\max}	
	berechnet	gemessen
$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	$217 + 2 \cdot 5(\text{b}) = 227$	226
	$217 + 2 \cdot 5(\text{b}) + 5(\text{c}) = 232$	232
	$214 + 3 \cdot 5(\text{b}) + 5(\text{c}) = 234$	234
	$253 + 4 \cdot 5(\text{b}) + 2 \cdot 5(\text{c}) = 283$	282
	$253 + 2 \cdot 5(\text{b}) + 2 \cdot 5(\text{c}) = 273$	220

UV-VIS Spektren: Lösungsmittelleffekte

Beim Übergang von Spektren im Gaszustand zu Spektren in Lösung sowie beim Übergang von unpolaren zu polaren Lösungsmitteln:

bathochrome Verschiebung von ($\pi \rightarrow \pi^*$)Banden,
hypsochrome Verschiebung von ($n \rightarrow \pi^*$)Banden

UV-VIS Spektren: Lösungsmittelleffekte



Absorptionsspektrum von Benzophenon

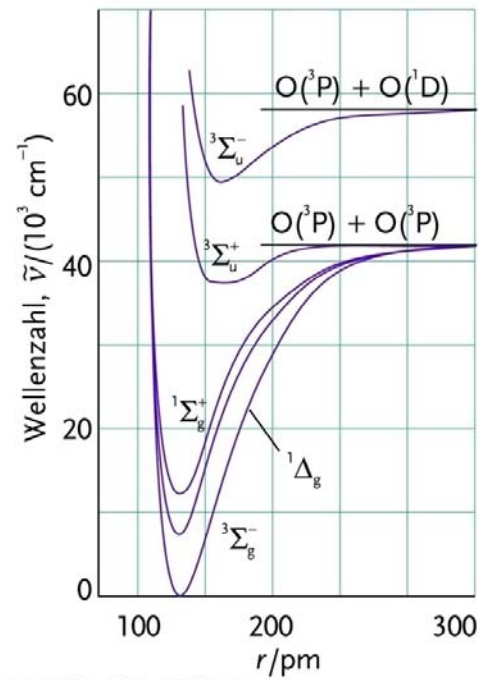
———— in Cyclohexan

----- in Ethanol

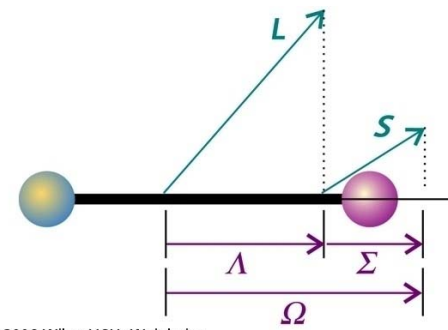
b bathochromer Solvens-Effekt (bei Erhöhung der Polarität)

h hypsochromer Solvens-Effekt (bei Erhöhung der Polarität)

UV-VIS Spektroskopie

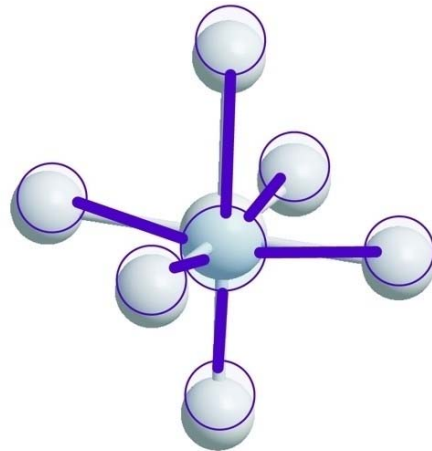


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Atkins / Physikalische Chemie
 ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-03

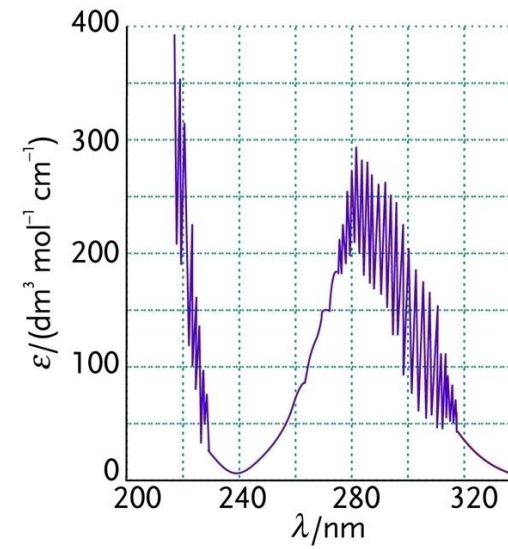


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
 Atkins / Physikalische Chemie
 ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-04

UV-VIS Spektroskopie

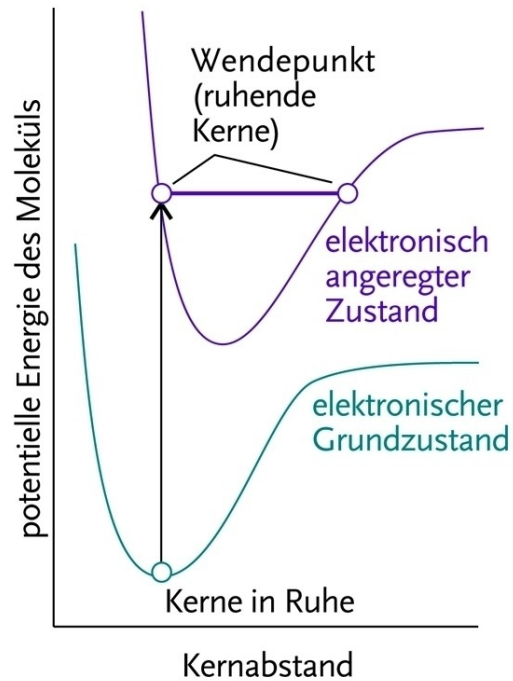


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-05

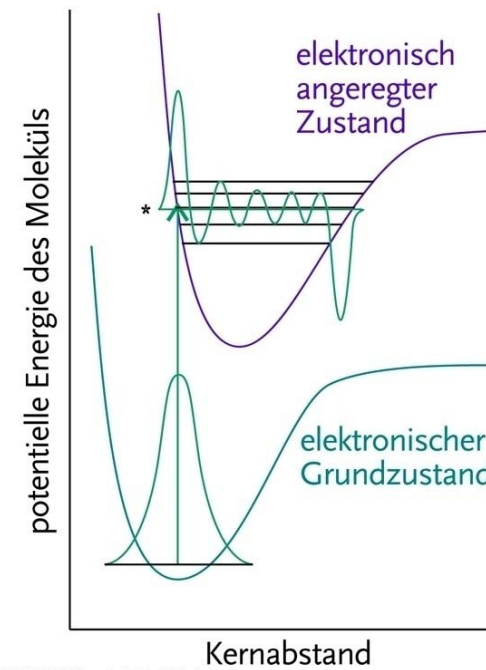


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-06

UV-VIS Spektroskopie

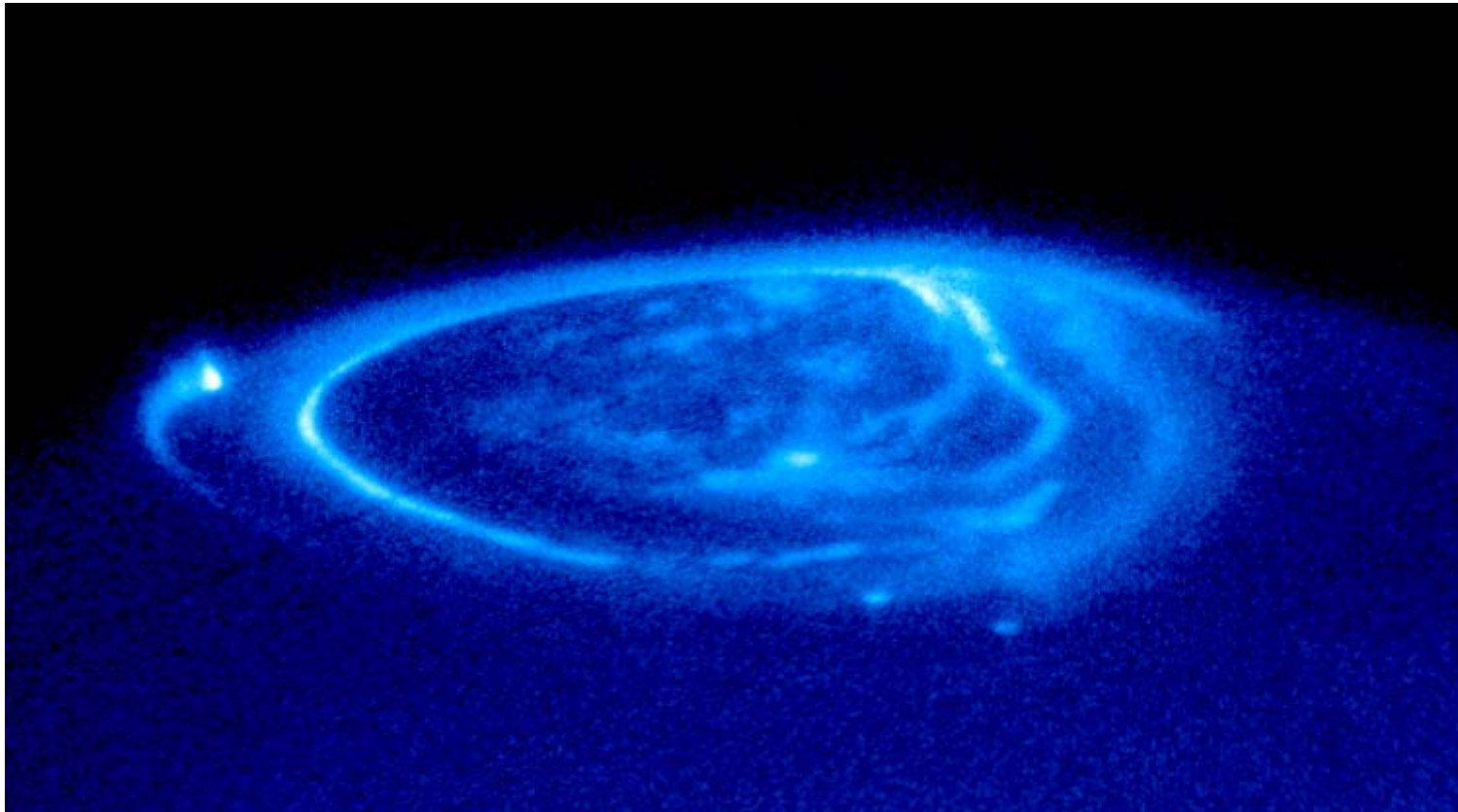


© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-07



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-14-08

UV-VIS Spektroskopie



Polarlicht über Jupiter Nordpol, vom Hubble Space Telescope im UV-Spektrum fotografiert