

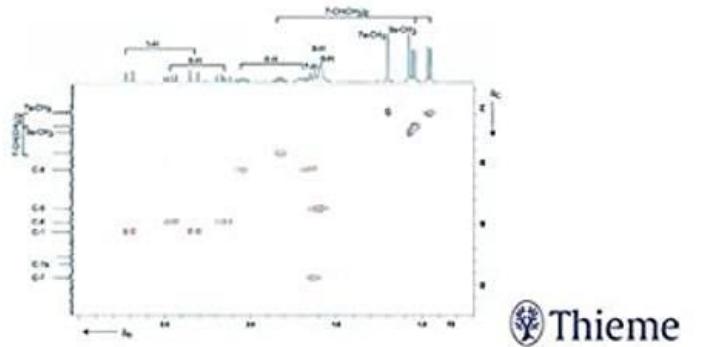


UV-VIS Spektroskopie

BaSS Modul

SS 2019

1. Elektromagnetische Strahlung
2. Lambert-Beer'sches Gesetz und Spektrometeraufbau
3. Molekülorbitale und Energiediagramme
4. Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Chromophoren
5. Solvatochromie



[Bienz, Bigler, Fox, Meier:](#)
[Spektroskopische Methoden in](#)
[der organischen Chemie](#)
„Hesse-Meier-Zeeh“
9. Auflage
Stuttgart, Thieme; 2016

- Ursprung Name: lat. *spectrum*= Bild der Seele, griech. *skopein*= schauen.
- Spektroskopische Methoden zerlegen Strahlung nach Energie, Wellenlänge oder Masse.
- Spektrometrie ist die quantitative Ausmessung eines Spektrum
- Mit UV-VIS Spektroskopie werden elektronische Übergänge von Valenzelektronen untersucht, sie wird daher auch als Elektronenspektroskopie bezeichnet.
- UV oder VIS Licht des elektromagnetischen Spektrums entspricht einer Energie, die Elektronen von ungesättigten organischen Systemen anregt. Es sind daher immer Doppelbindungen involviert und oft organische, farbige Chromophore mit ausgedehnten π -Systemen.
- Die genaue Analyse von UV-VIS Spektren wird sehr schnell anspruchsvoll, daher ist hier eine qualitative Beschreibung und Verständnis zielführend

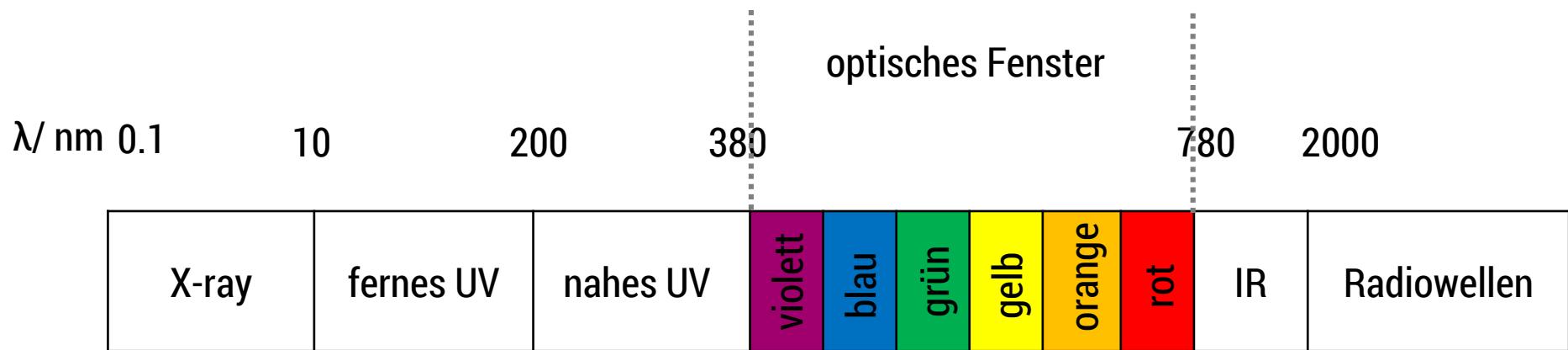
Überblick über Spektroskopiemethoden

Spektralbereich	Messmethode	Anregung	Informationsgehalt	λ	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ν/s^{-1}	E/eV
Radiowellen	NMR	magnetische Übergänge im Atomkern	Art der Nachbarkerne, elektronische Umgebung, Konformation, Dynamik	1 m	10^{-2}	10^8	10^{-6}
Mikrowellen	ESR	Spinsumkehr ungepaarter Elektronen von Molekülen	s. NMR, jedoch für ungepaarte Elektronen	1 mm	10^1	10^{11}	10^{-3}
Infrarot	Rotations-spektroskopie	Rotation von Molekülen	Atomabstände, elektr. Dipolmomente	100 μm	10^2	10^{12}	10^{-2}
	IR/RAMAN-Spektroskopie	Rotation und Schwingung von Molekülen	Atomabstände, Stärke chemischer Bindungen, Identifikation von Molekülgruppen, Konformation	10 μm	10^3	10^{13}	10^{-1}
sichtbares Licht	UV/VIS-Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz	elektronische Übergänge	elektronische Energieniveaus, Dissoziationsenergien, elektronische Umgebung, Konformation, Dynamik	1 μm	10^4	10^{14}	10^0
nahes UV				100 nm	10^5	10^{15}	10^1
fernes UV	Photoelektronenspektroskopie	Entfernung von Valenzelektronen	Ionisierungs- und Bindungsenergien	10 nm	10^6	10^{16}	10^2
Röntgenstrahlung	RÖNTGEN-absorption	Entfernung von Elektronen aus inneren Niveaus	Ionisierungenergien, Innere Energieniveaus	1 nm	10^7	10^{17}	10^3
	RÖNTGEN-beugung	Reflexion an periodischen Strukturen	Raumstruktur von Kristallen, Makromolekülen, Flüssigkeiten, v.d.W.-Räden	1 Å	10^8	10^{18}	10^4
γ -Strahlung	MÖßBAUER-spektroskopie	Resonanzabsorption der Atomkerne	Anordnung der Nachbaratome, elektr. Kenumgebung	1 pm	10^{10}	10^{20}	10^6

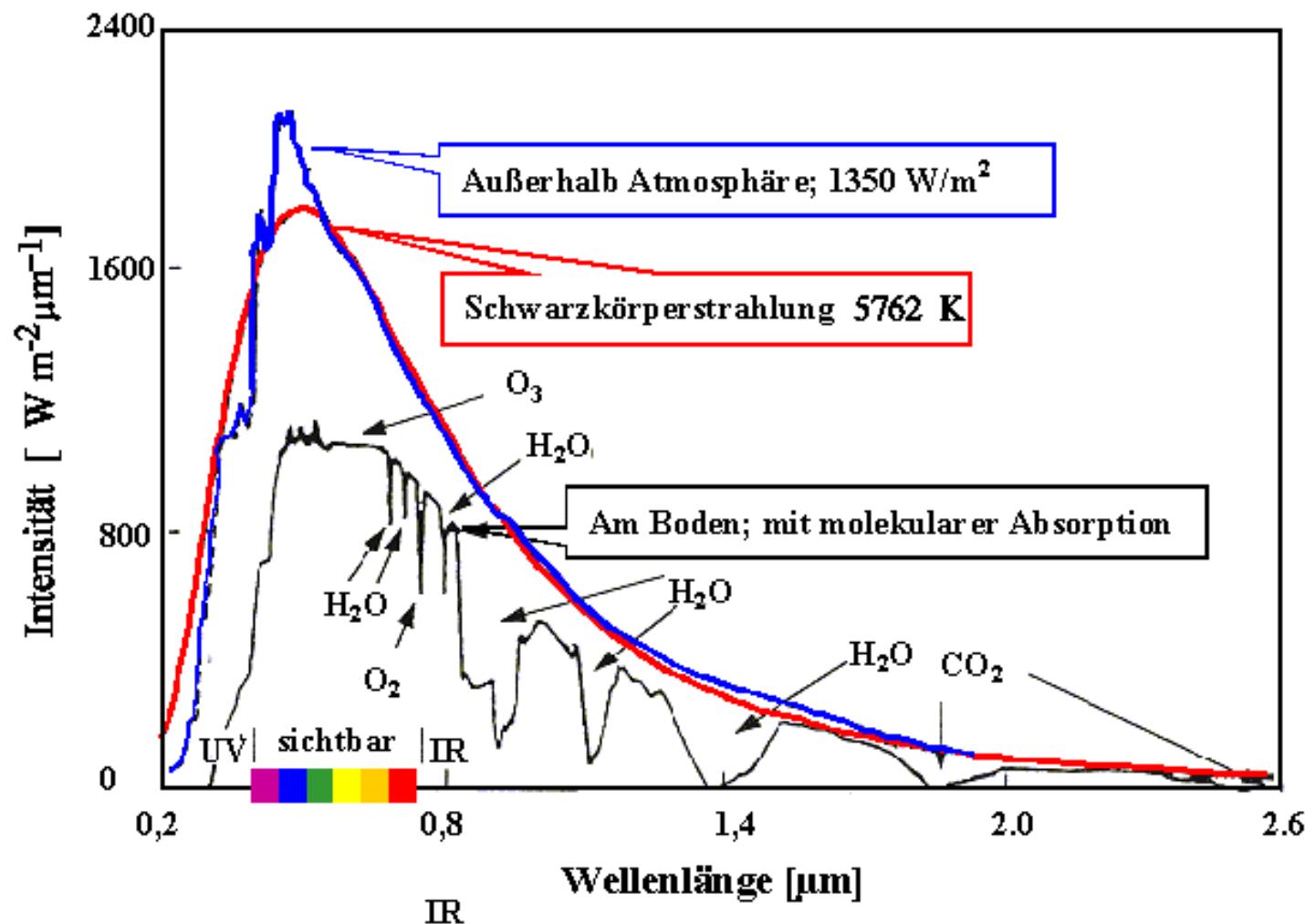
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

E: Energie, h: Planck'sches Wirkungsquantum, c: Lichtgeschwindigkeit, λ : Wellenlänge, $\tilde{\nu}$: Wellenzahl

Wechselwirkung (WW) von elektromagnetischer Strahlung mit Materie beruht auf dipolaren WW zwischen dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes und der Elektronenhülle des Moleküls

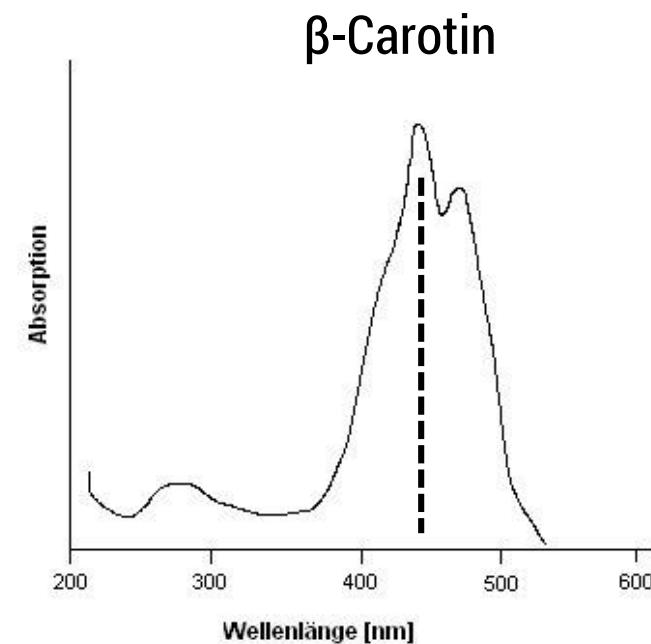
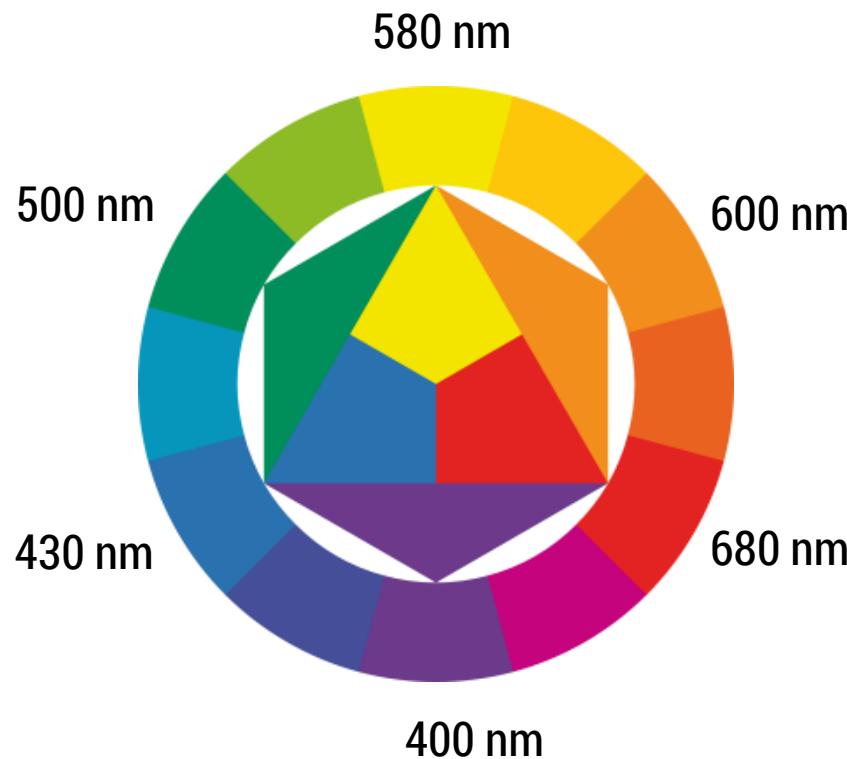


Das Sonnenspektrum

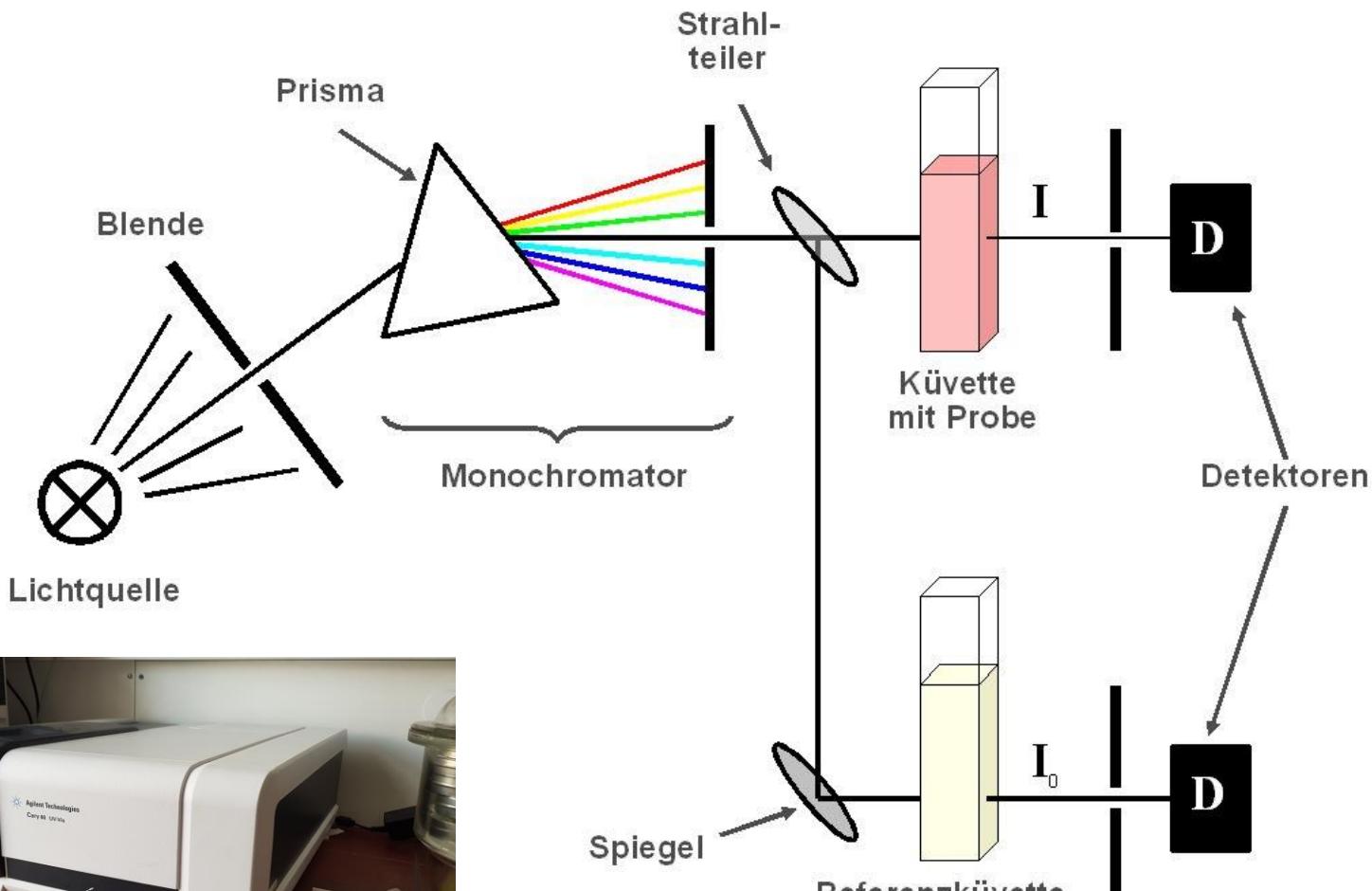


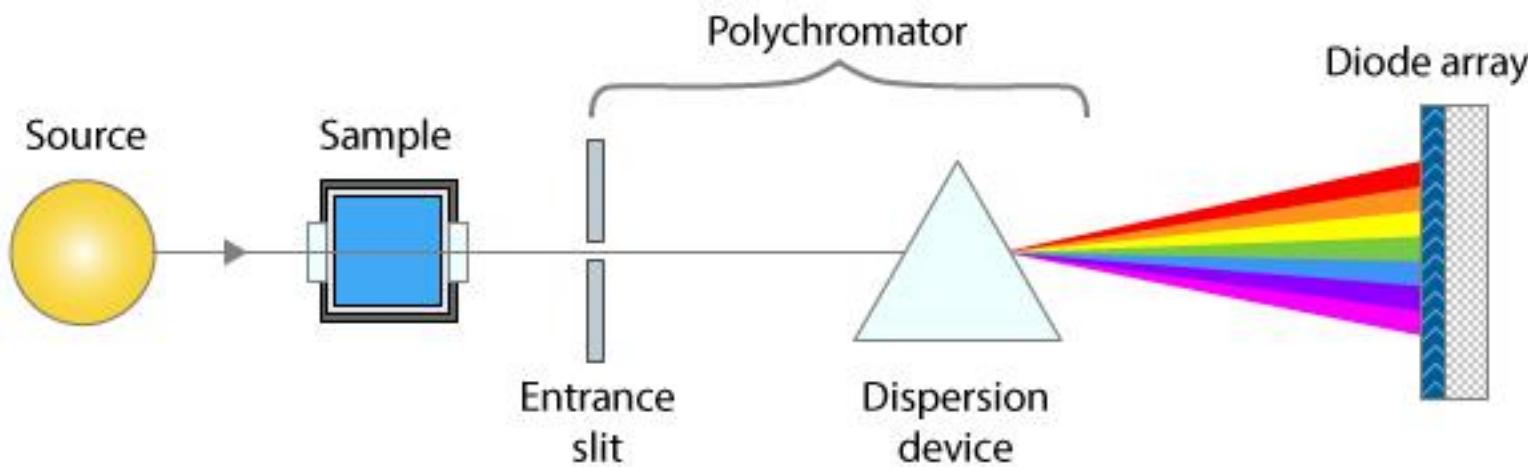
https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/kap_6/illustr/t6_4_1.html

Ein Farbstoff erhält seine Farbe durch Absorption der Komplementärfarbe



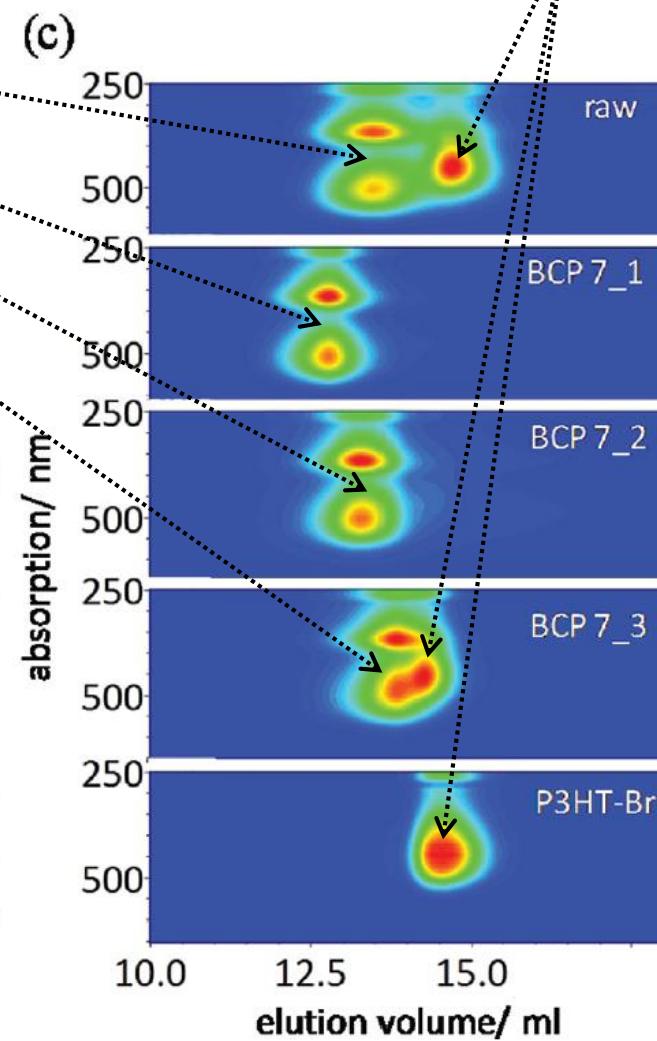
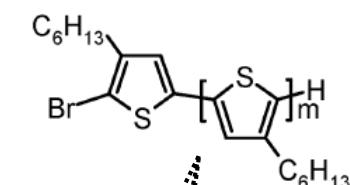
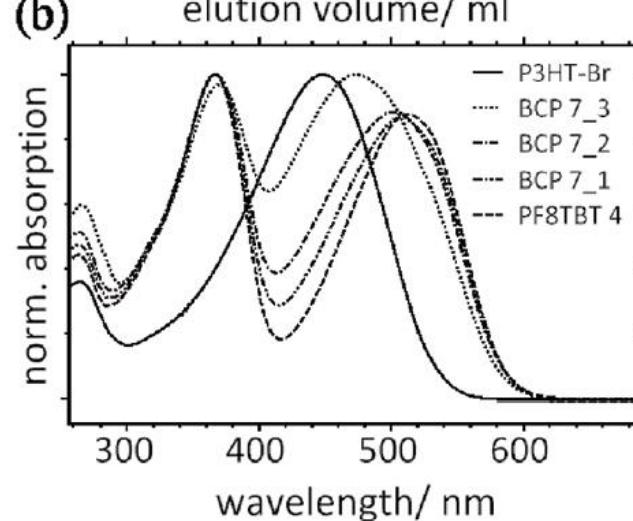
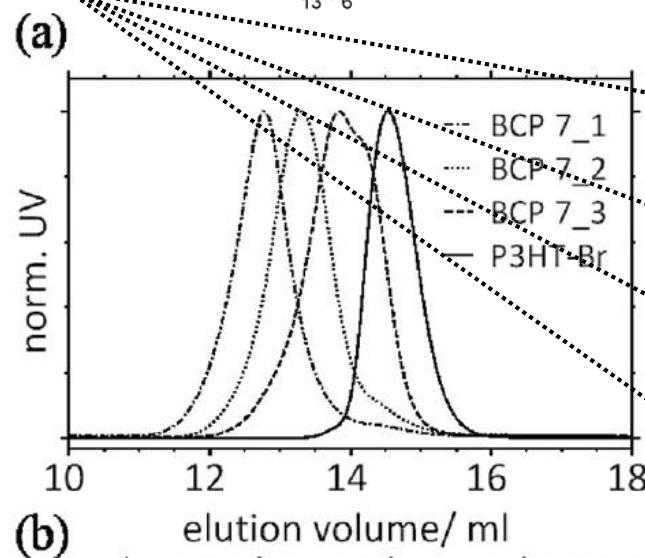
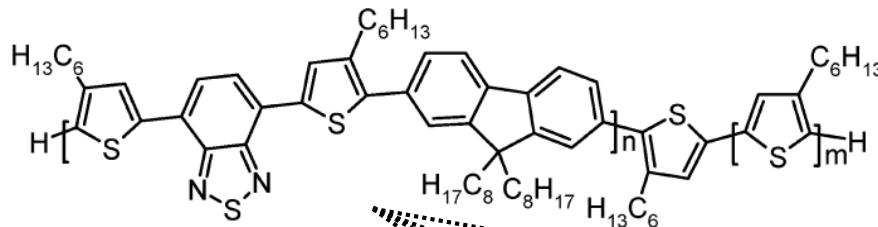
Klassisches UV-VIS Spektrometer

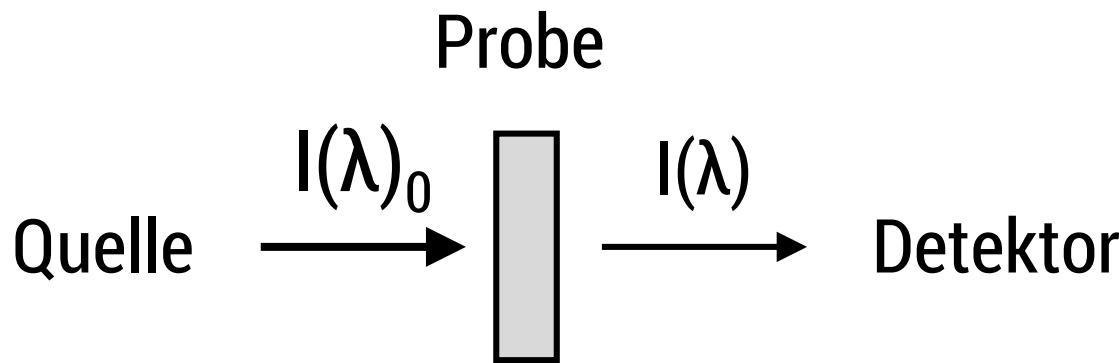




- Simultane Detektion aller Wellenlängen
- Erheblich schneller durch Photodiodenarray-Technologie
- Ermöglicht Verfolgung von schnellen Prozessen (Online-Analytik, Kinetikbestimmung, Detektion von Phasenübergängen, etc)

SEC mit Photodiodenarray-Detection





$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

E: Extinktion (A: Absorption, OD: optische Dichte), dimensionslos

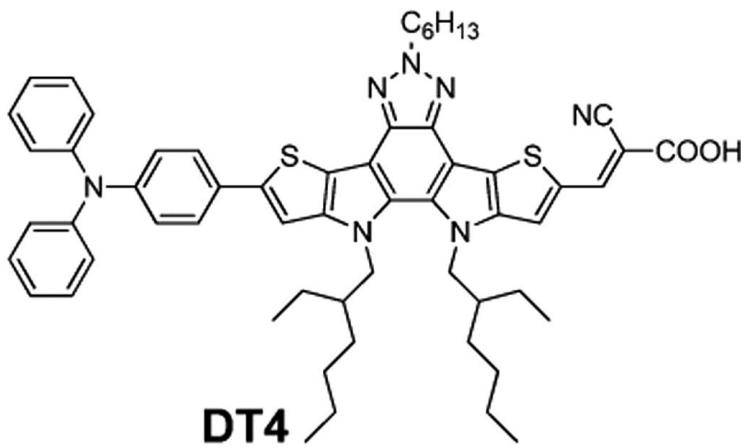
T: Transmission, dimensionslos

ε : Extinktionskoeffizient, $[L^*mol^{-1}cm^{-1}]$

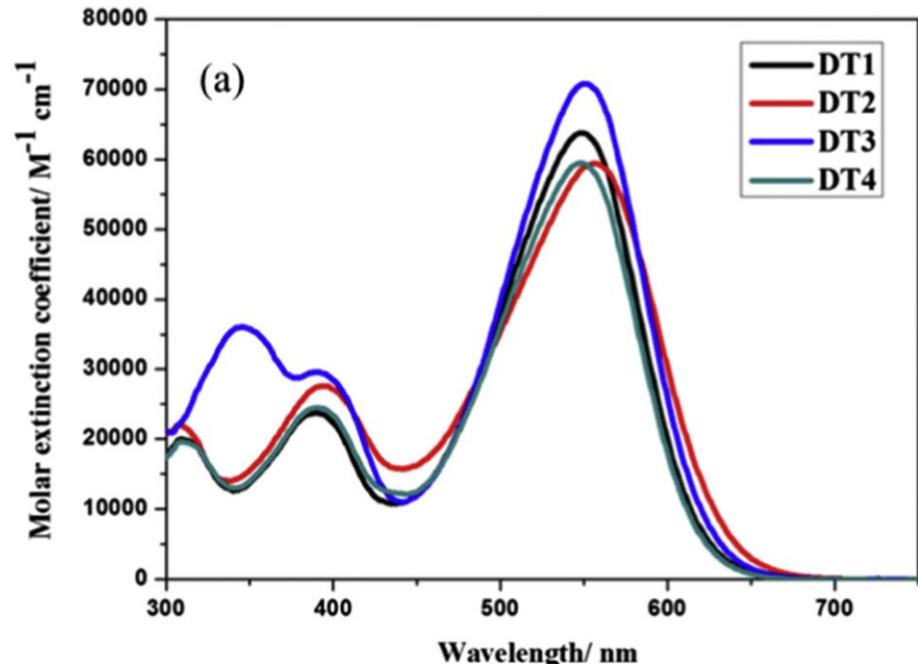
c: Konzentration, $[mol/L]$

d: Dicke Küvette, $[cm]$

$$T = \frac{I}{I_0}$$



Huang et al, Dyes and Pigments 2016, 125, 229



% des einfallenden Lichts absorbiert	Extinktion
50	0.3
90	1
99	2

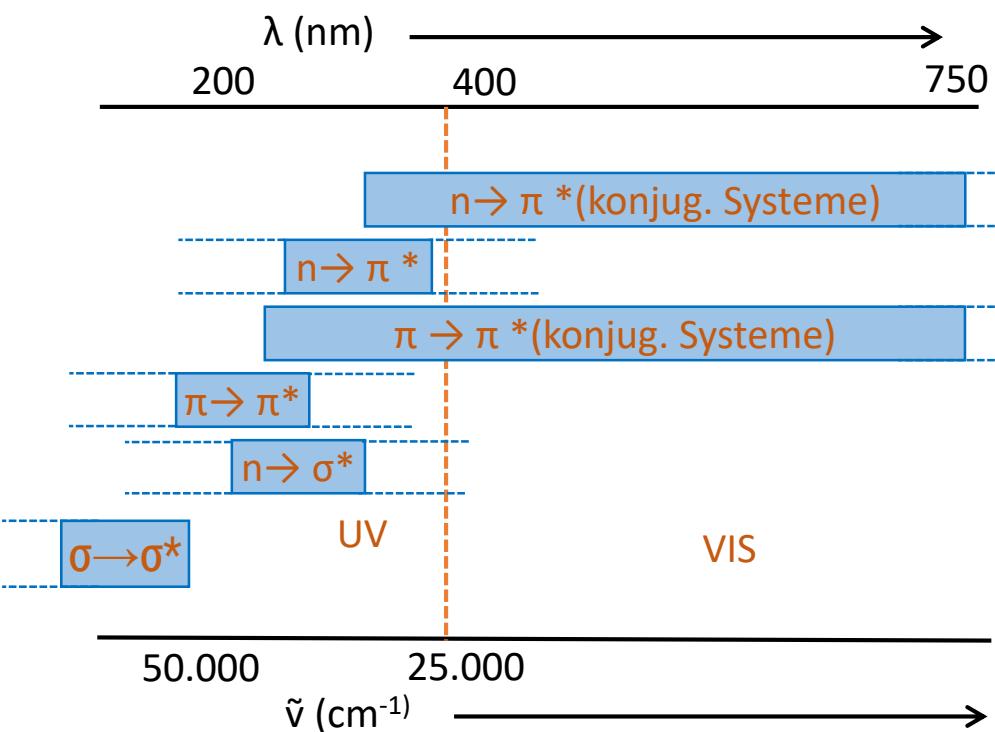
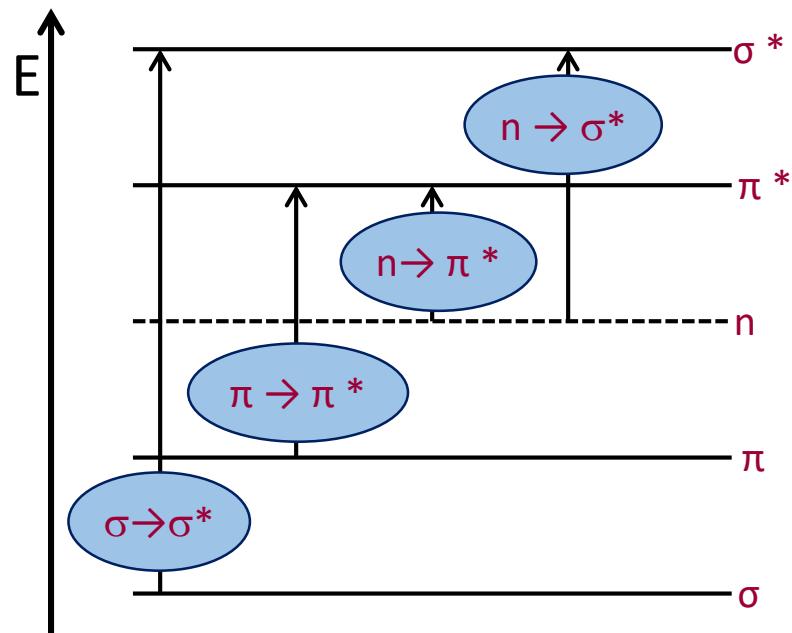
Typischer Wert für ϵ eines starken organischen Farbstoff $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 → 10^{-5} M Lösung in 1cm Küvette reicht aus um 90 % des Lichts zu absorbieren

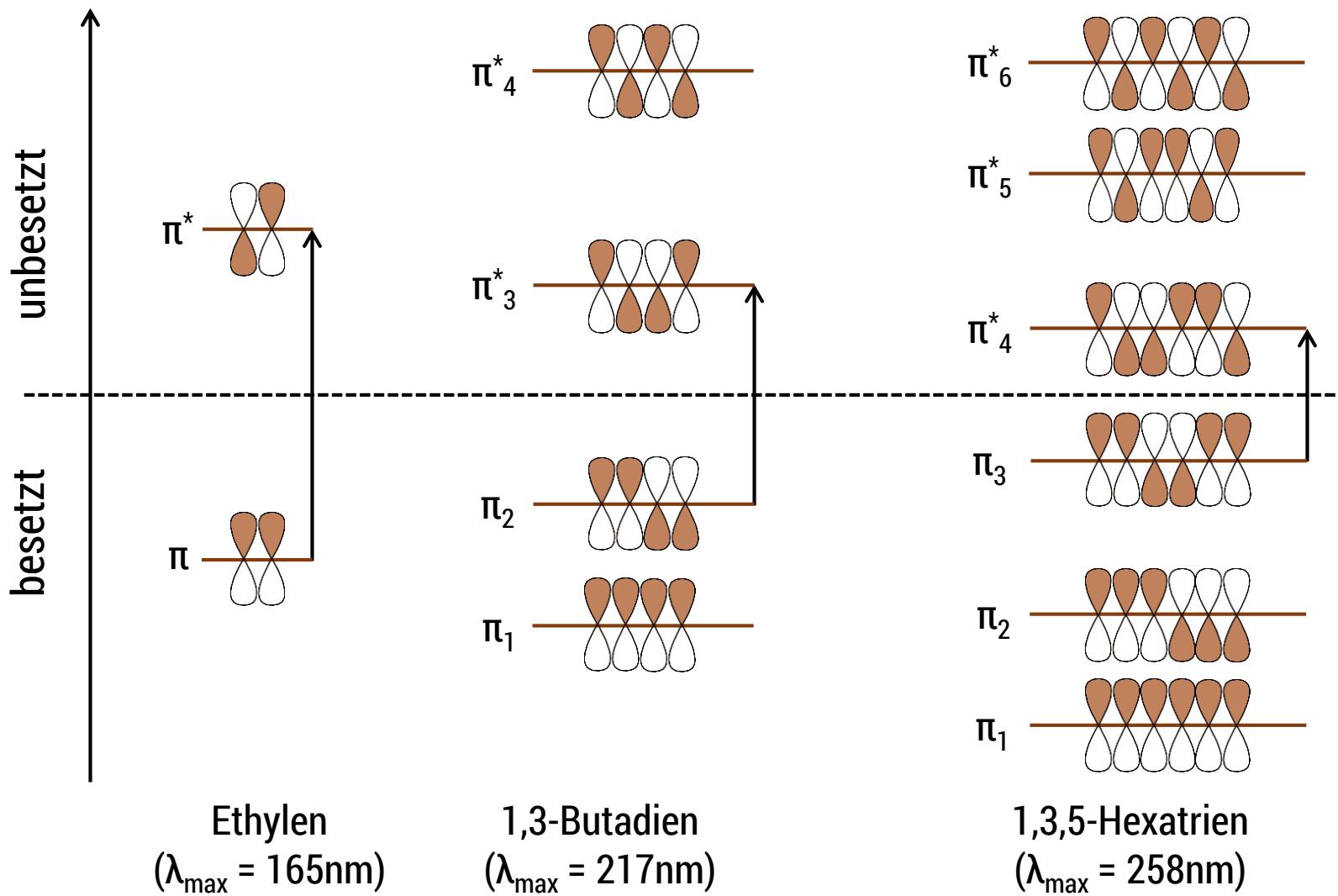
Medium	Untere Durchlässigkeitsgrenze (nm)*	Medium	Untere Durchlässigkeitsgrenze (nm)*
Wasser	200	Chloroform	245
Ethanol	205	Ethylpropionat	255
Acetonitril	210	Methylformiat	260
Cyclohexan	210	Tetrachlormethan	265
Cyclopentan	210	N,N-Dimethylformamid	270
Heptan	210	Benzol	280
Hexan	210	Toluol	285
Methanol	210	M-Xylool	290
Pentan	210	Pyridin	305
Isopropylalkohol	210	Aceton	330
Isooctan	215	Bromoform	360
Dioxan	220	Kohlenstoffdisulfid	380
Diethylether	220	Nitromethan	380
Glycerin	220	Quarzglas [#]	185
1,2-Dichloroethan	230	Vycor 791-Glas [#]	215
Dichlormethan	233	Pyrexglas [#]	306
Butylether	235	Polymethylmethacrylat [#]	322

*Abhängig von der Schichtdicke

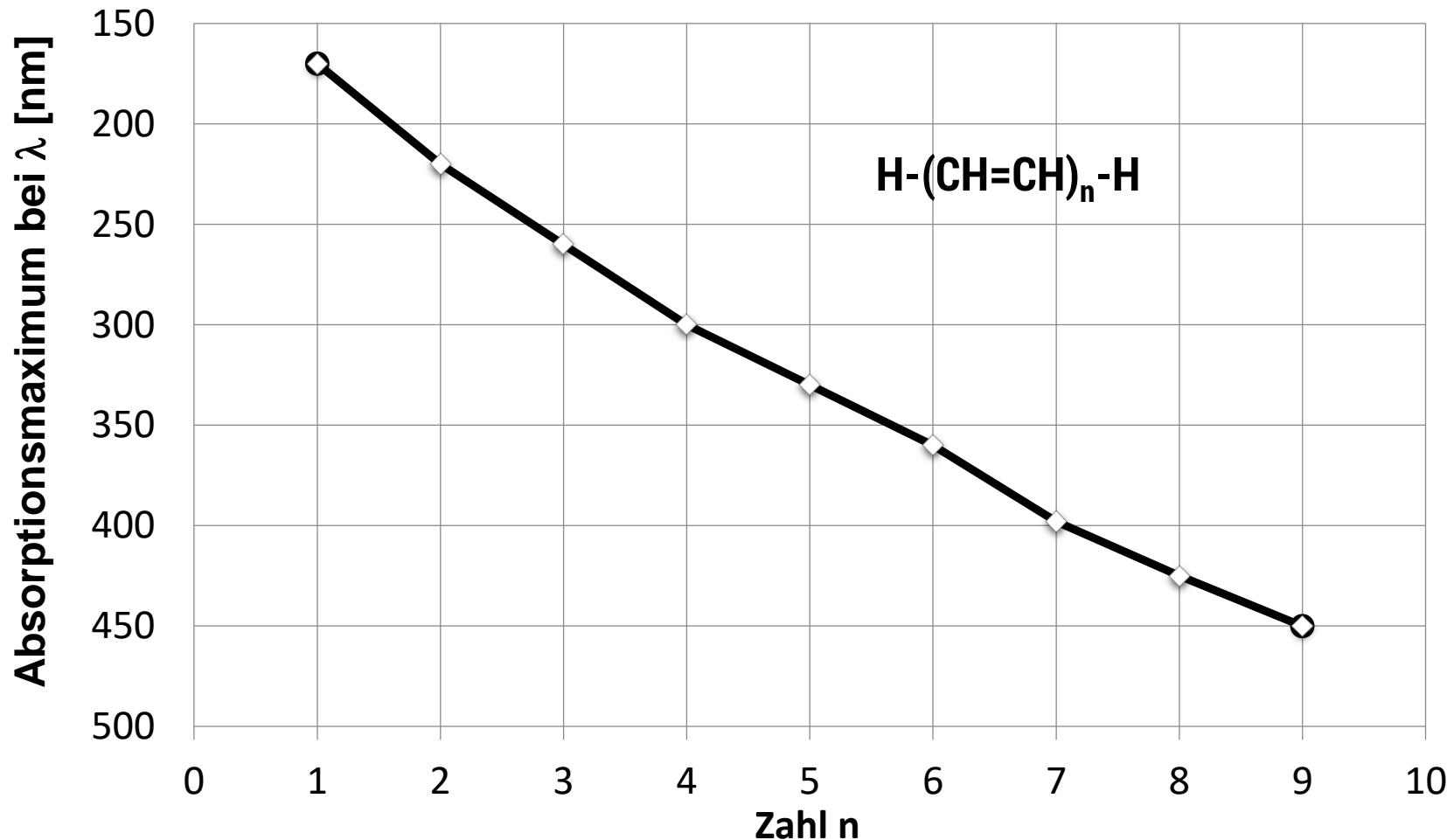
Jeweils auf 50% Durchlässigkeit bezogen

Elektronenübergänge und Absorptionsbereiche



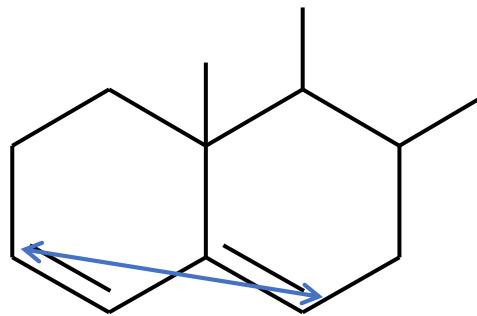


Die Länge des Polyens bestimmt die Bandlücke

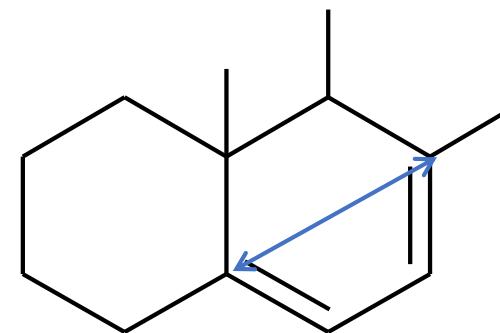


Cis- und transoide Diene können unterschieden werden

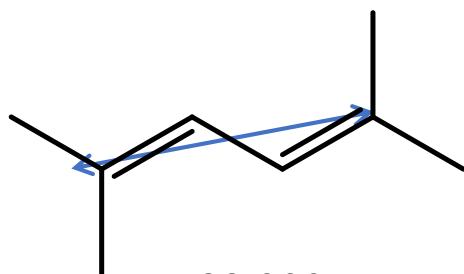
Aus der Größe des Extinktionskoeffizienten kann man oft erkennen, ob Diene *transoid* oder *cisoid* sind, weil sich die Dipollängen deutlich unterscheiden. Je länger der Dipol umso grösser der Extinktionskoeffizient:



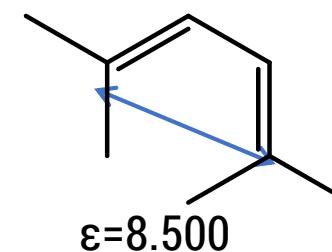
$$\epsilon = 20.000$$



$$\epsilon = 12.000$$

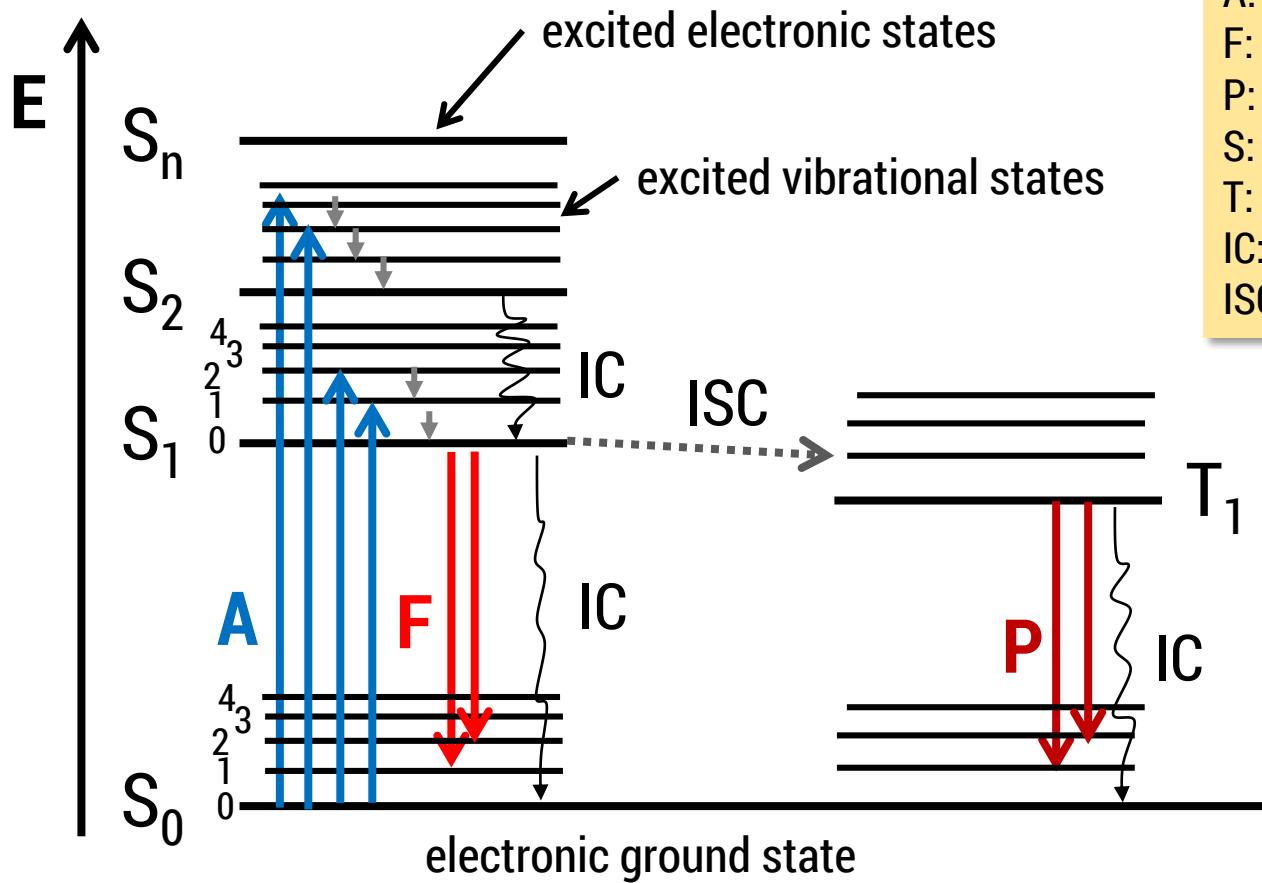


$$\epsilon = 23.000$$



$$\epsilon = 8.500$$

Das Jablonski Diagramm



A: absorption
F: fluorescence
P: phosphorescence
S: singlet state
T: triplet state
IC: internal conversion
ISC: intersystem crossing

Photoluminescence

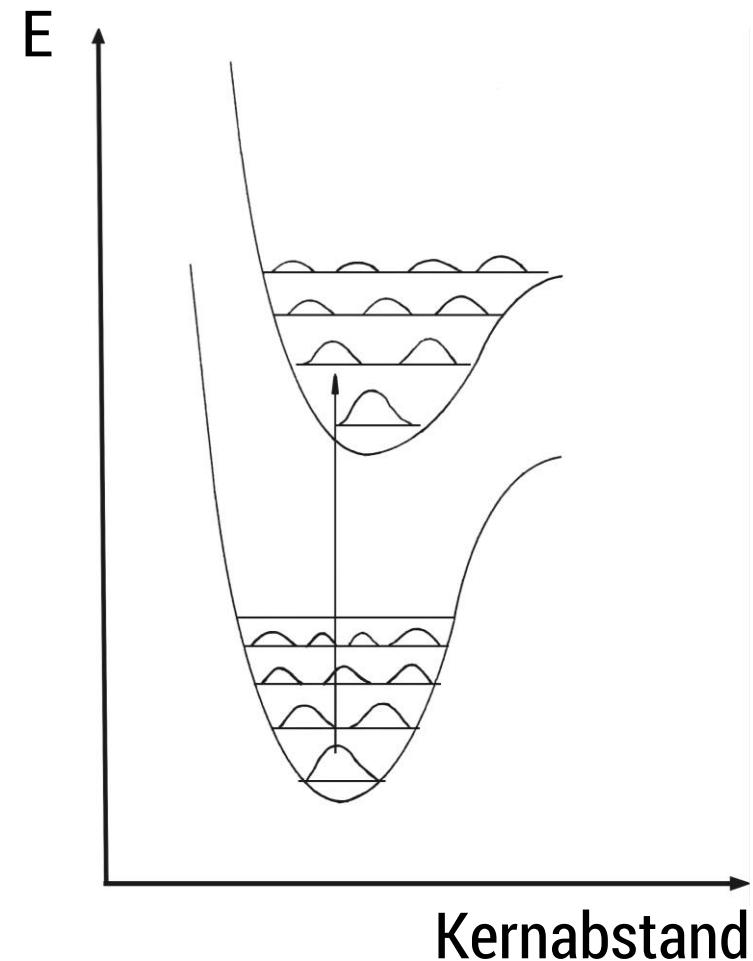
Rates:

- A: 10^{-15} s
- F: 10^{-7} - 10^{-9} s
- P: 10 - 10^{-5} s
- ISC: 10^{-3} - 10^{-8} s
- IC ($S_1 \rightarrow S_0$): 10^{-11} - 10^{-14} s

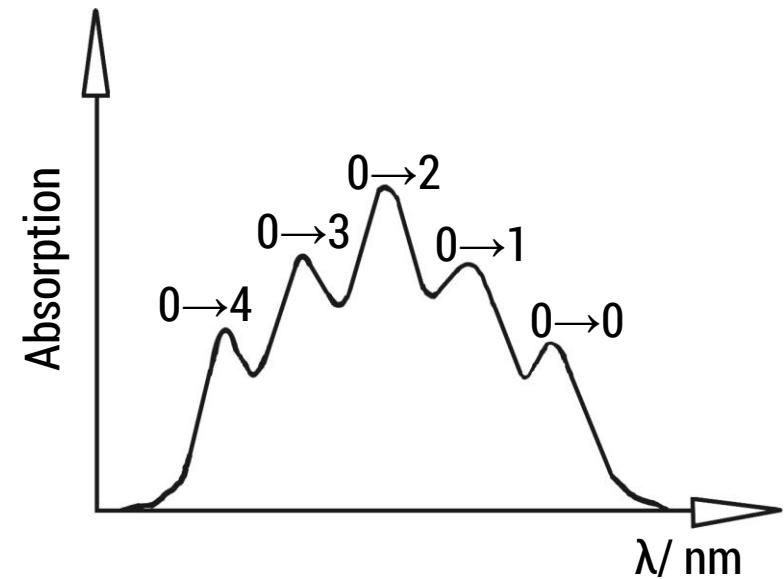
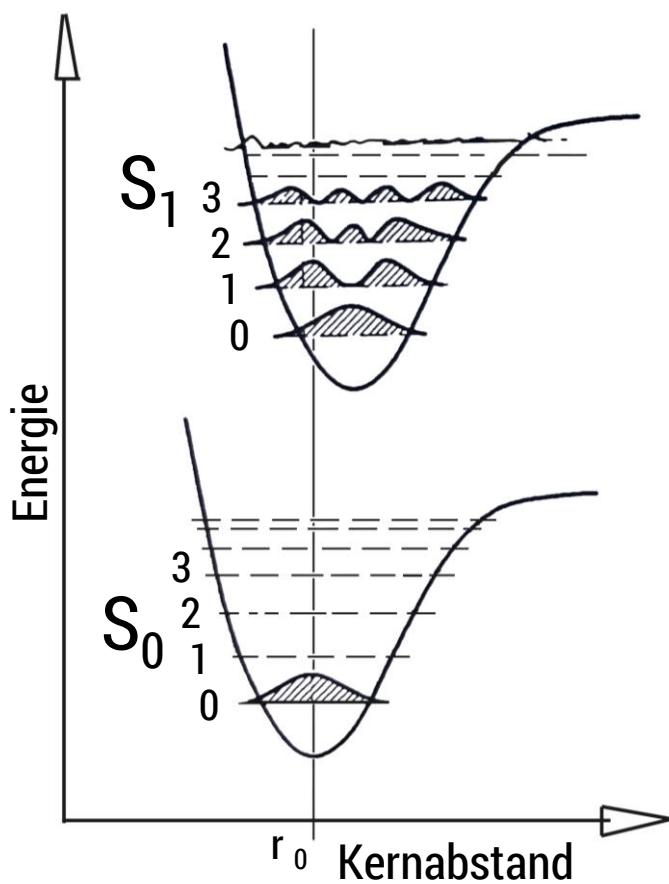
→ WW Licht mit Elektronenhülle führt zu angeregtem Zustand mit anderer Wellenfunktion.

→ Elektronische Übergänge finden sehr viel schneller statt (10^{-15} s) als Kernschwingung (10^{-13} - 10^{-11} s) → gleiche Kernkonfiguration wie im Grundzustand

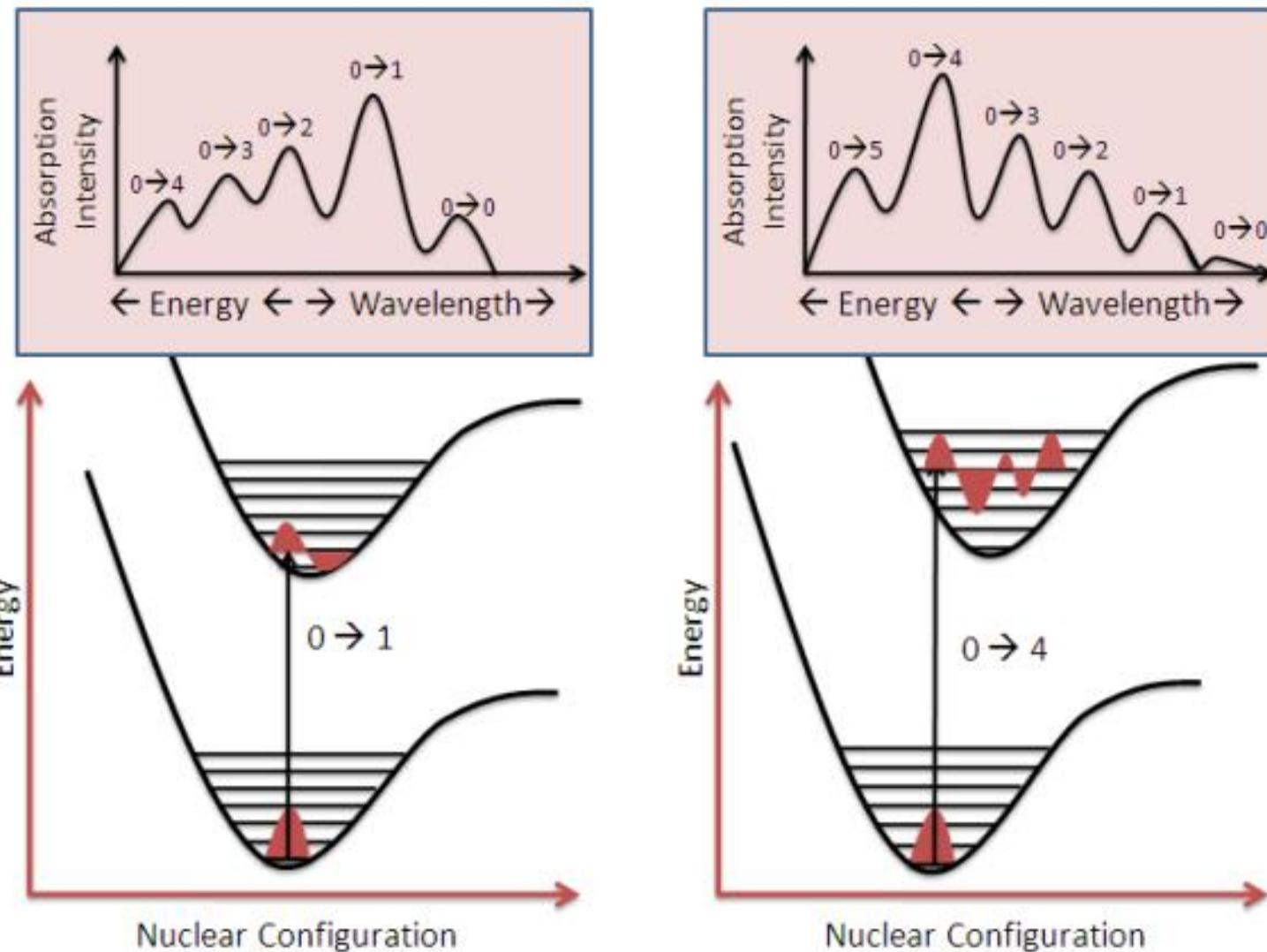
→ Daher erfolgen elektronische Übergänge „vertikal“, also zunächst ohne Reaktion der Kerne.



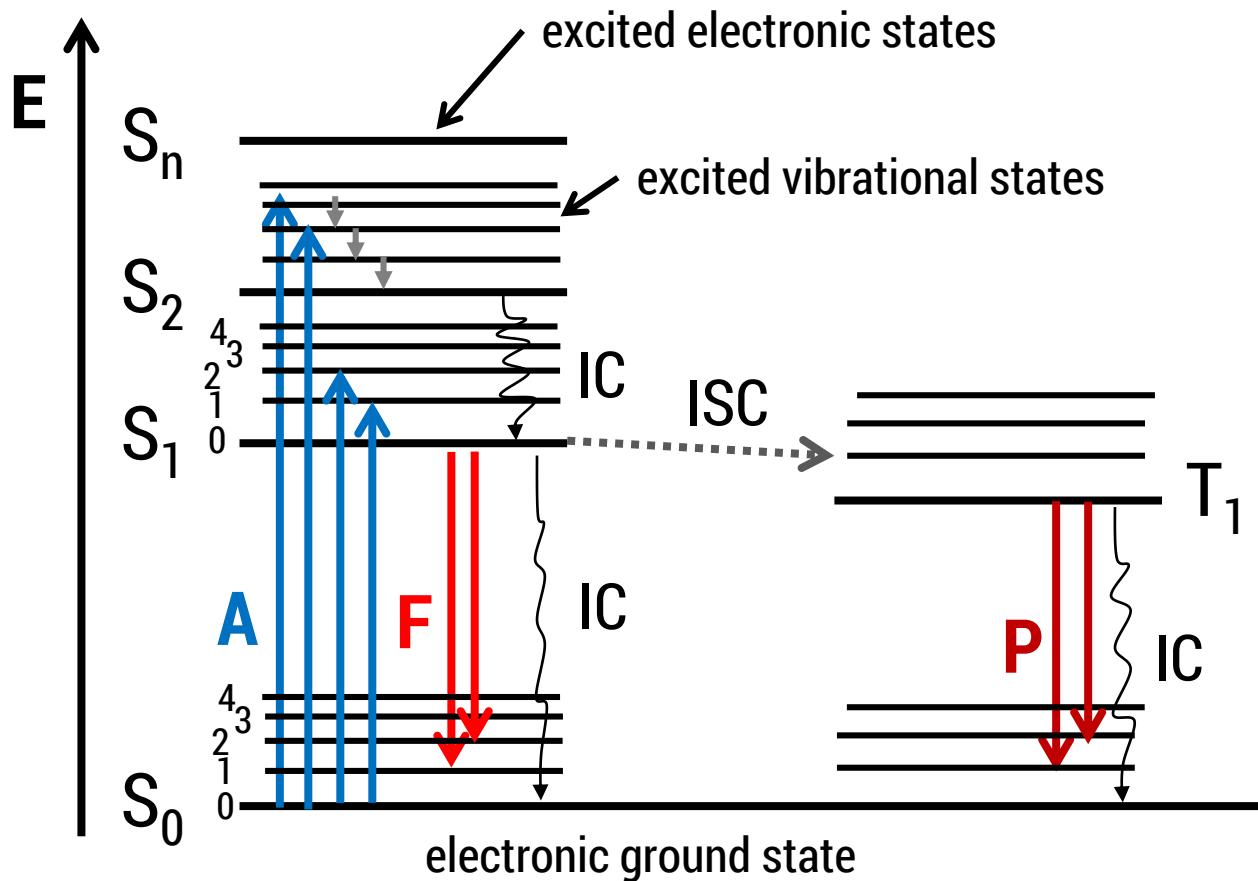
Die Intensitätsverteilung von Schwingungsbanden wird wesentlich durch das FC-Prinzip bestimmt: je größer die Überlappung der Elektronendichten von Ausgangs- und Endzustand, desto intensiver ist das entsprechende Spektralband



Franck-Condon-Prinzip 2



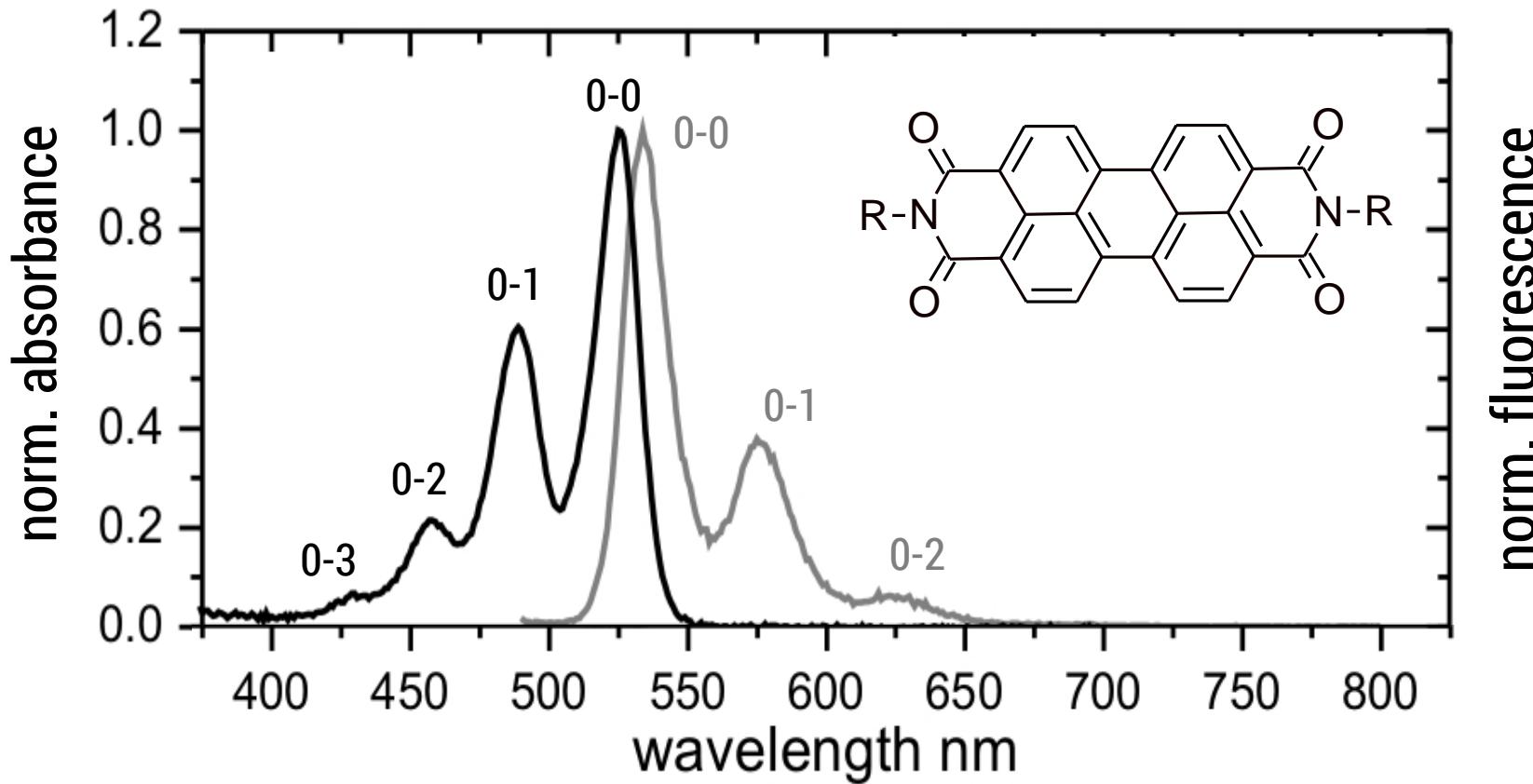
Das Jablonski Diagramm



Regel von Kasha:

Nach Anregung in S_n erfolgen thermische Relaxation und IC solange, bis der Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands erreicht wird. Aus diesem kann strahlende Desaktivierung in höhere Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands erfolgen.

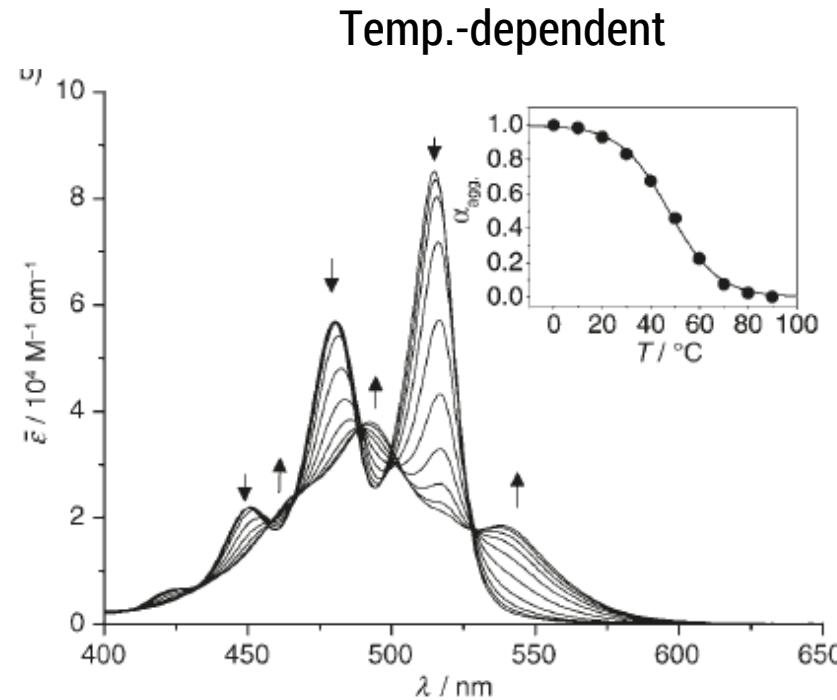
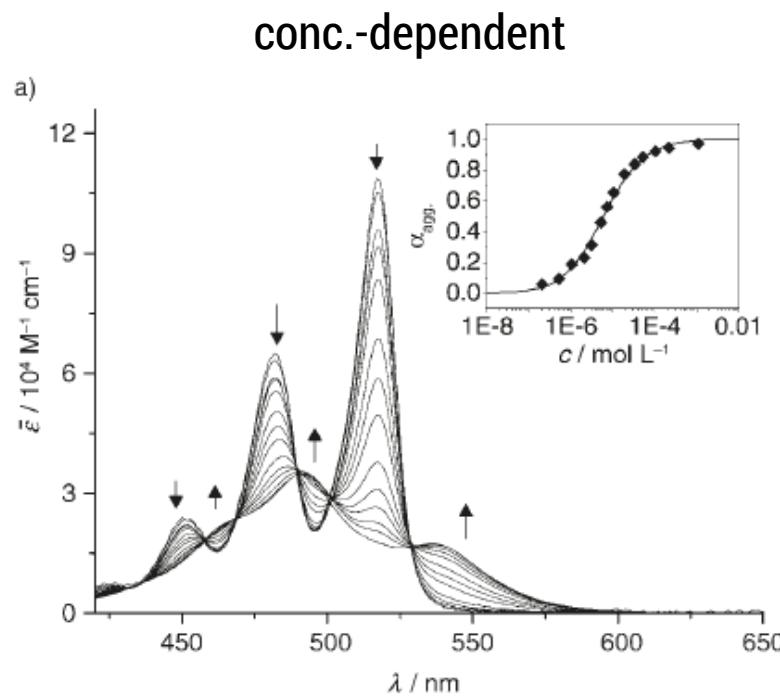
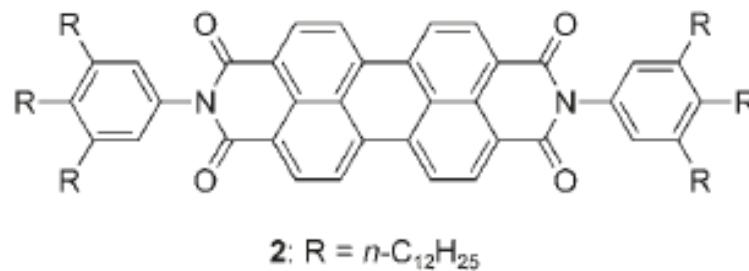
Beispiel: Absorption und Emission von Perylenebisimid



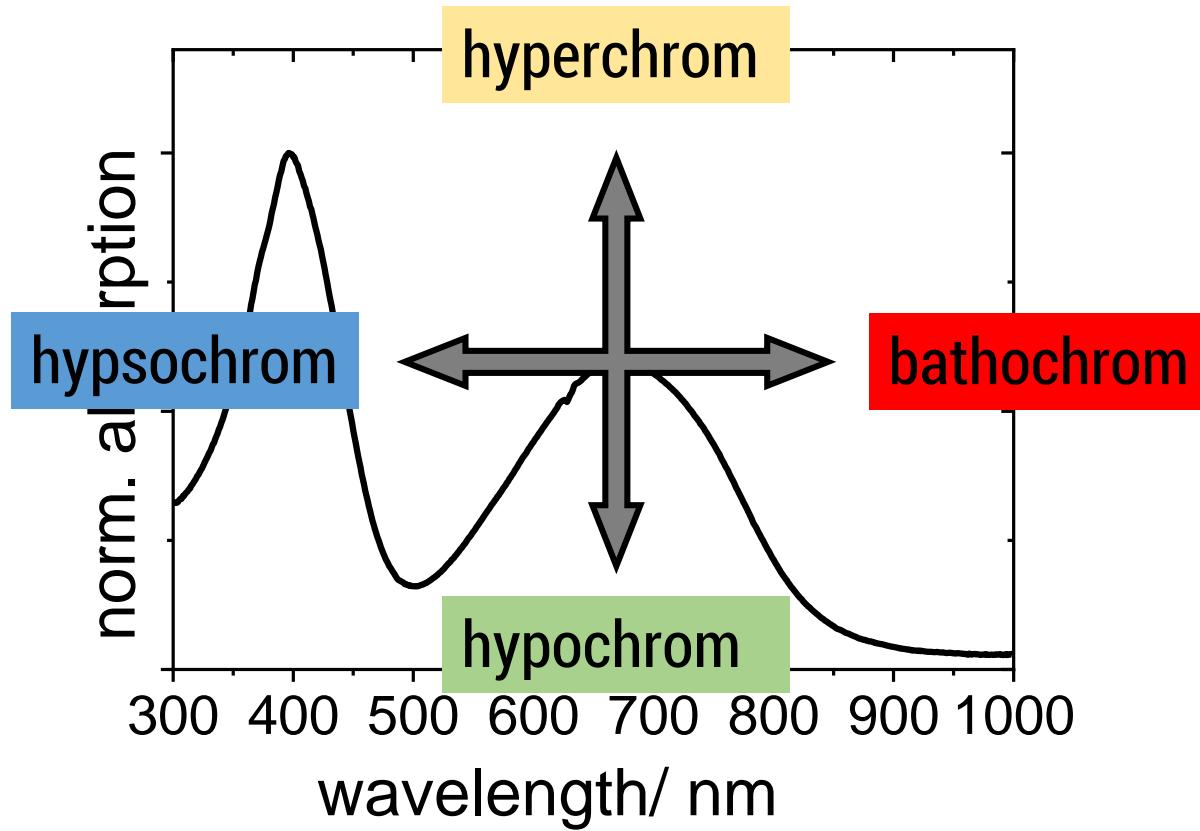
- Absorption immer 0-X, Emission immer 0-X (siehe Jablonskidiagramm)
- 0-0 am intensivsten (was heisst das?)

$c = 10^{-8} \text{ M}$

Aggregation von Chromophoren hat starken Einfluss auf UV-VIS Spektren



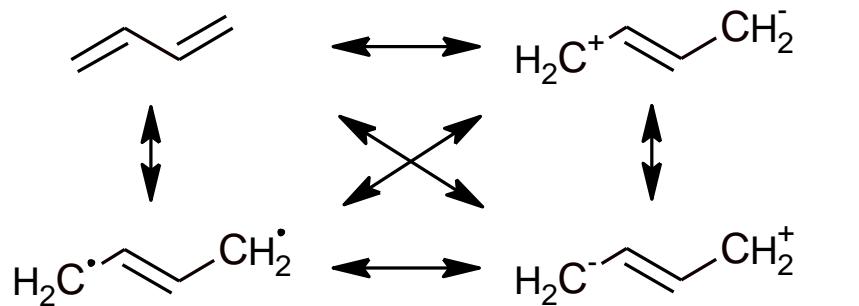
Chem. Eur. J. 2007, 13, 436 – 449



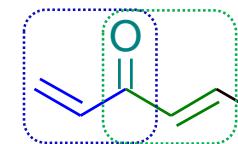
1. Die UV-VIS Spektroskopie liefert Informationen über den Bereich der absorbierten elektromagnetischen Strahlung
2. Die UV-VIS Spektroskopie liefert Informationen über Molekül-Molekül WW sowie über Molekül-Lösungsmittel WW
3. Detaillierte Aussagen über Bindungen, Molekülaufbau, etc. sind ohne weitere strukturelle Informationen nicht bzw schlecht möglich. Die einzige Information, die diesbezüglich getroffen werden kann, ist, dass nur ungesättigte Verbindungen UV-VIS aktiv sind
4. Im Jablonski Diagramm sind strahlende und nicht strahlende Prozesse zusammengefasst
5. Das Frank-Condon Prinzip besagt, dass elektronische Anregung vertikal verläuft
6. Das FC Prinzip besagt auch, das diejenige Vibrationsbande am intensivsten ist, die grössten Überlapp der Elektronendichten mit dem Grundzustand aufweist
7. Relative Verschiebungen im UV-VIS Spektrum werden hypsochrom (blau), bathochrom (rot), hypochrom (niedrigere Intensität) und hyperchrom (höhere Intensität) genannt.

- Konjugation (Chemie): sp^2 -C mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen bilden konjugierte π -Systeme, die durch Resonanz stabilisiert sind
- („Conjugation“ in der Polymerchemie meint manchmal auch die covalente Anknüpfung von zwei Ketten, Proteinen oder Farbstoffen an Ketten (e.g. „polymer-protein conjugation“)
- Daumenregel für konjugierte Systeme: „Umklappen“ der Doppelbindungen definiert die Größe eines π -Systems

butadiene:



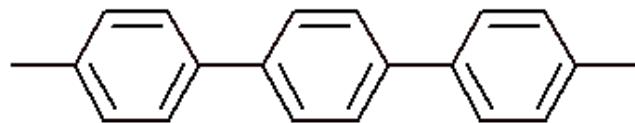
hexa-3,5-dien-2-one
 → conjugated



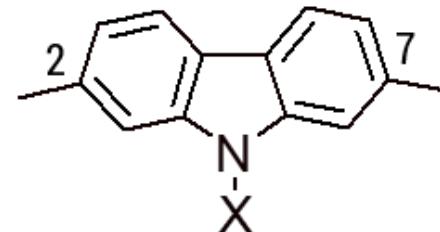
Hexa-1,4-dien-3-one
 → cross-conjugated

- Kreuzkonjugation: „Gabelung“ und Überlapp zweier Pi-Systeme, aber keine durchgehende Konjugation

conjugated

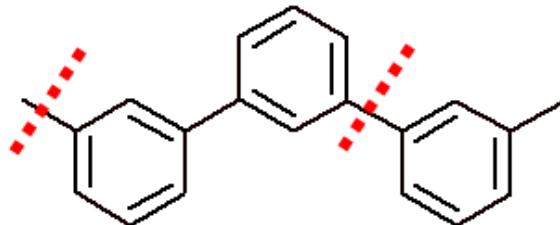


poly(*p*-phenylene)

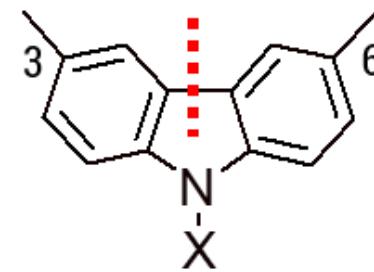


poly(2,7-carbazole)

non-conjugated



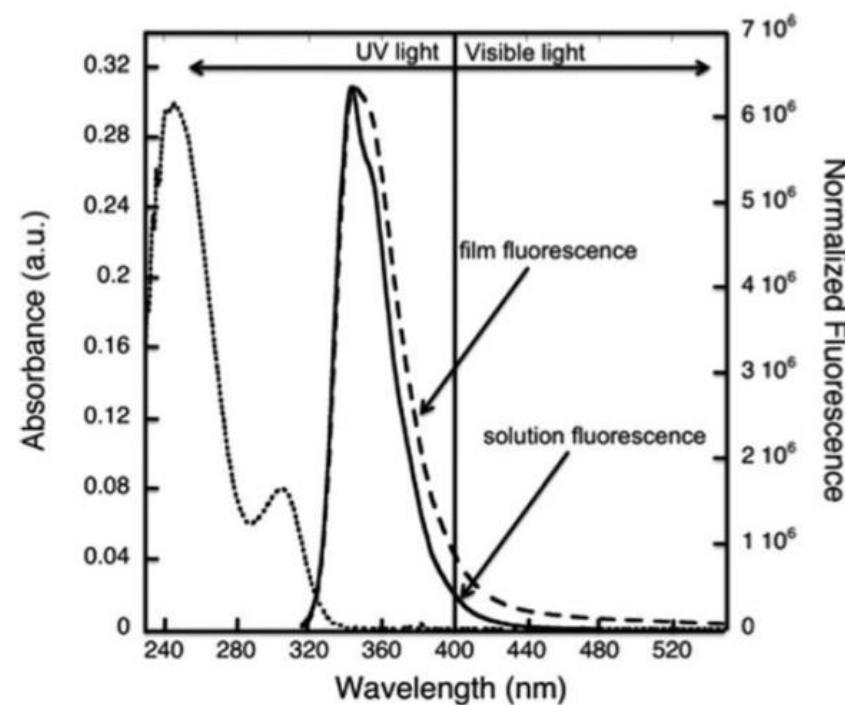
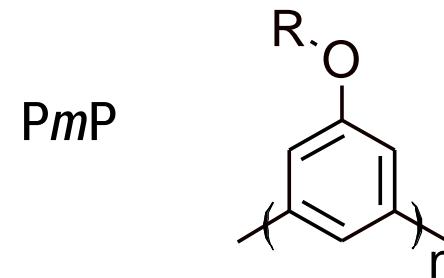
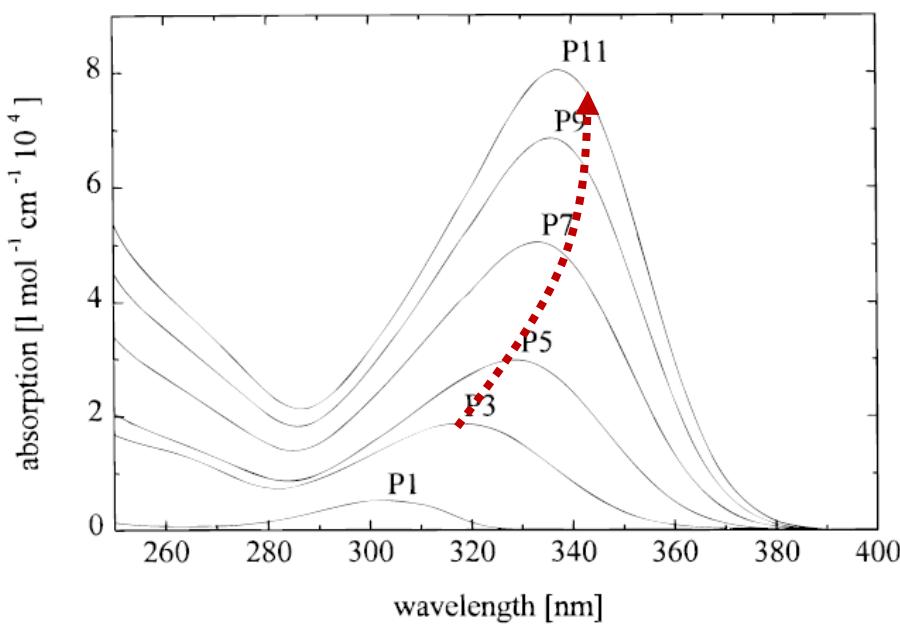
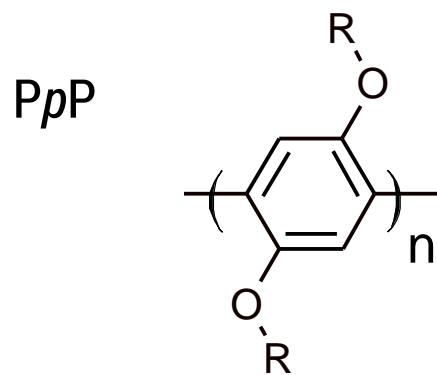
poly(*m*-phenylene)



poly(3,6-carbazole)

meta-substituierte Systeme weisen Konjugationsbrüche auf, die optischen Eigenschaften sind durch das Chromophors des größten π -Systems bestimmt.

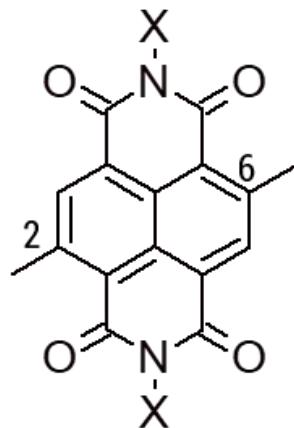
Beispiele für Konjugationsbrüche



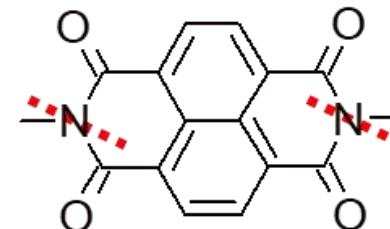
Remmers et al, *Macromolecules* 1999, 32, 1073-1079

Patel et al, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2011, 49, 557–565

Beispiele für Konjugationsbrüche

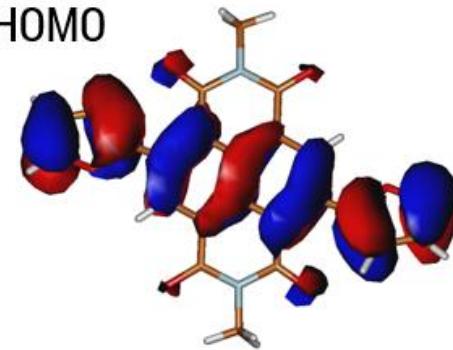


2,6-subst.
naphthalin
bisimides
(NDI)

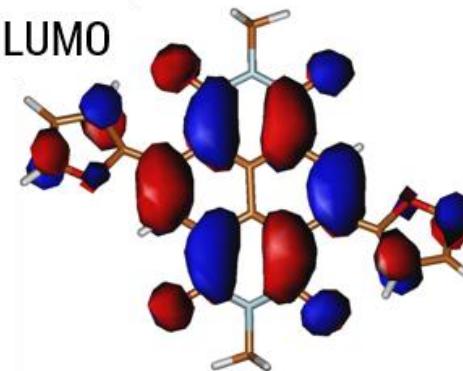


NDI N,N-incorp.

HOMO

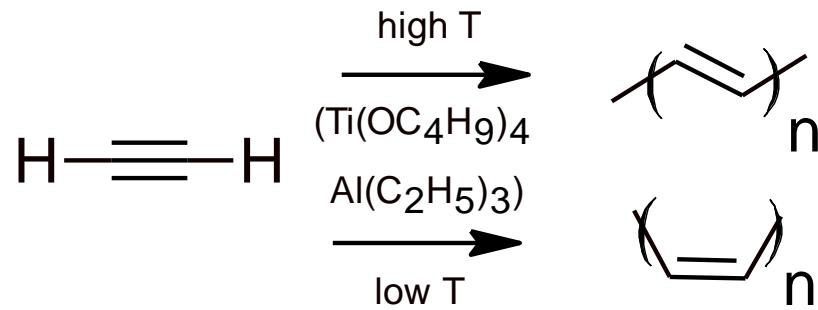


LUMO

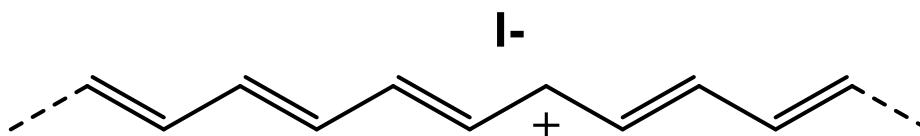


2,6-Derivatisierung/ Polymerisation führt zu Erweiterung der Konjugation, N,N-Einbau zu elektronischer Isolation bzw. zu Eigenschaften des einzelnen NDI Chromophors

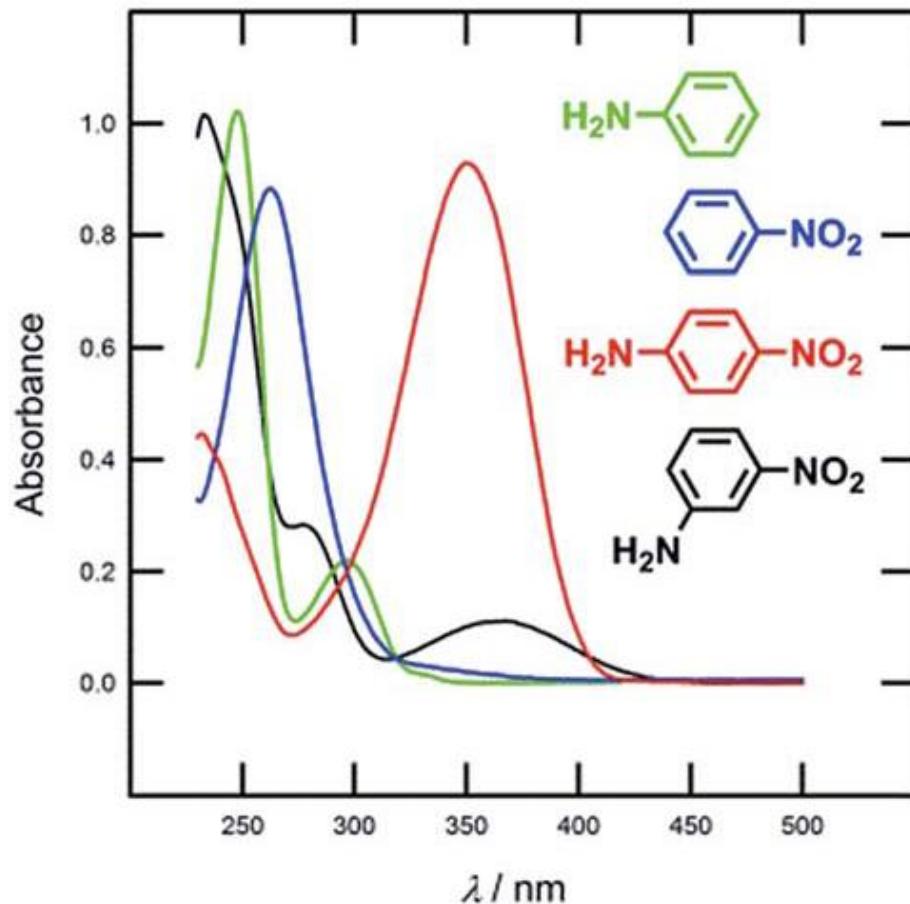
Unsubstituted polyacetylene: accidental discovery of „synthetic metals“ by Shirakawa 1967



Doping = oxidation
by I_2 ,
high amount
of catalyst



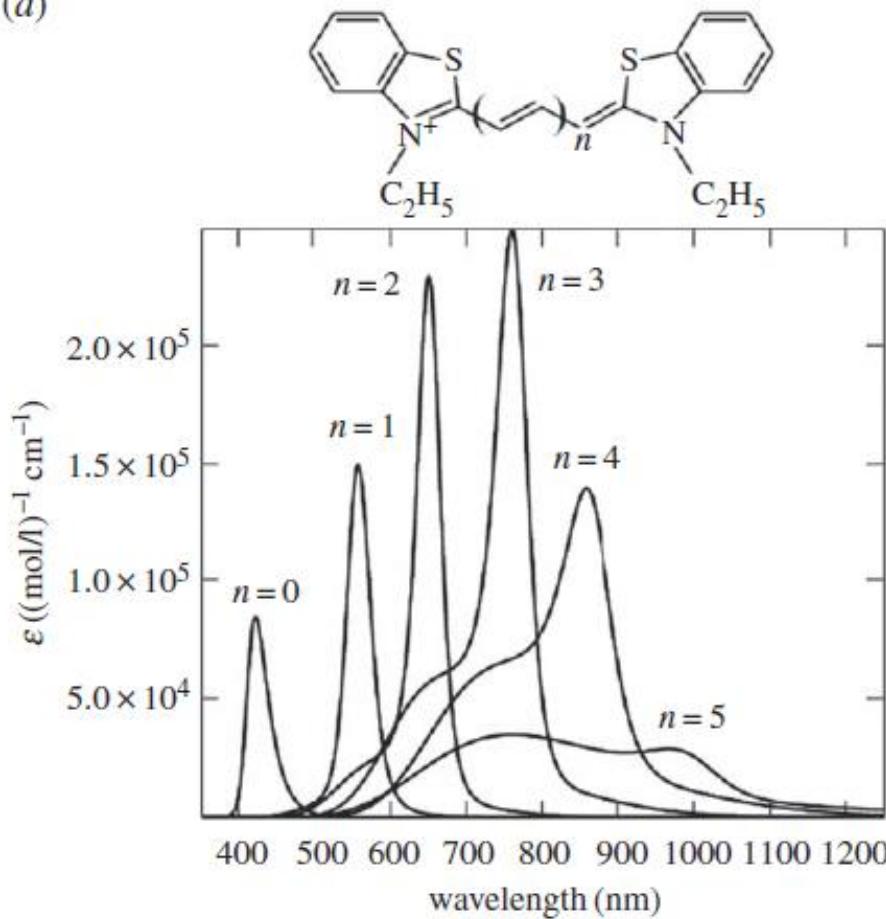
Optische Eigenschaften von Nitroanilin

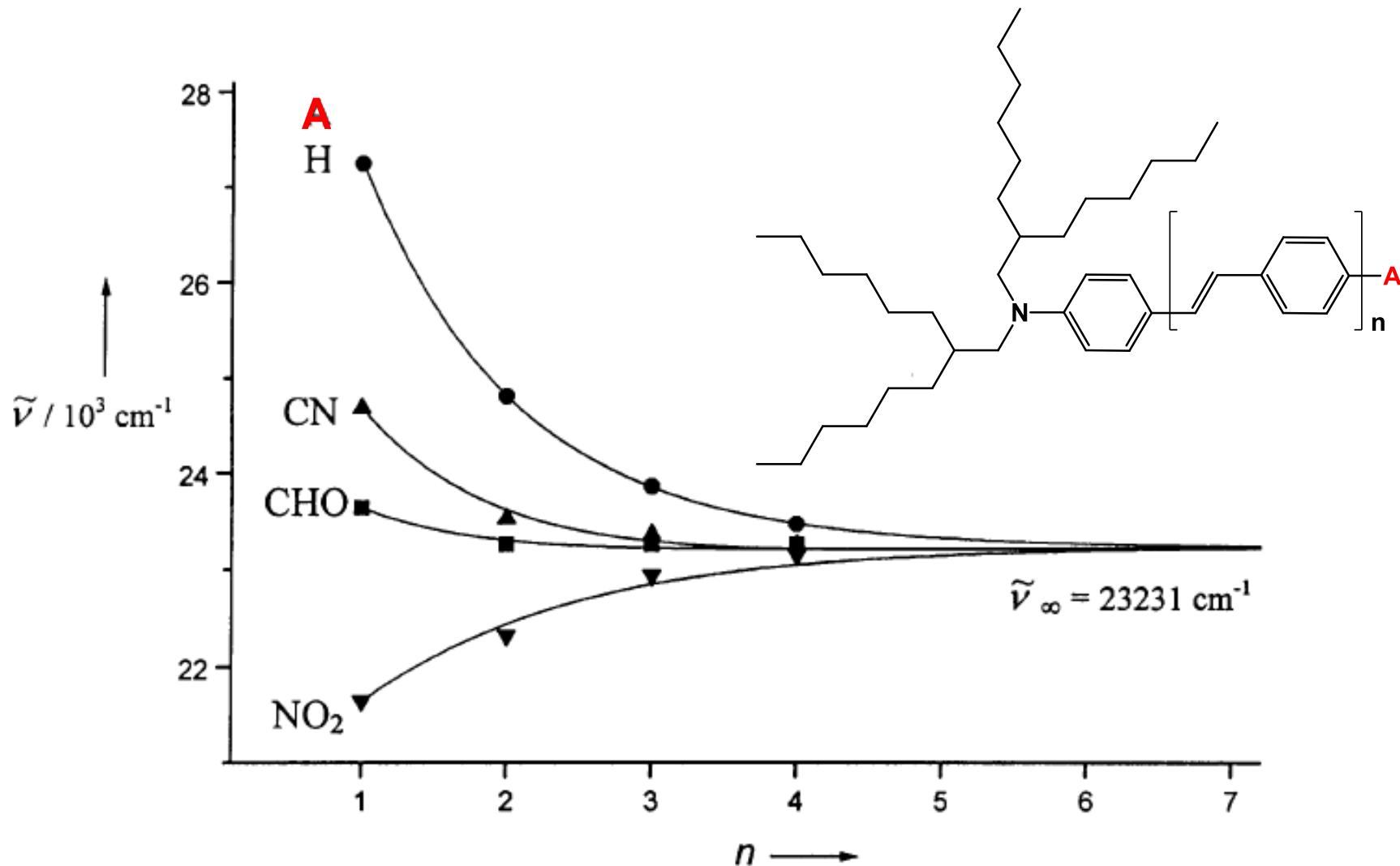


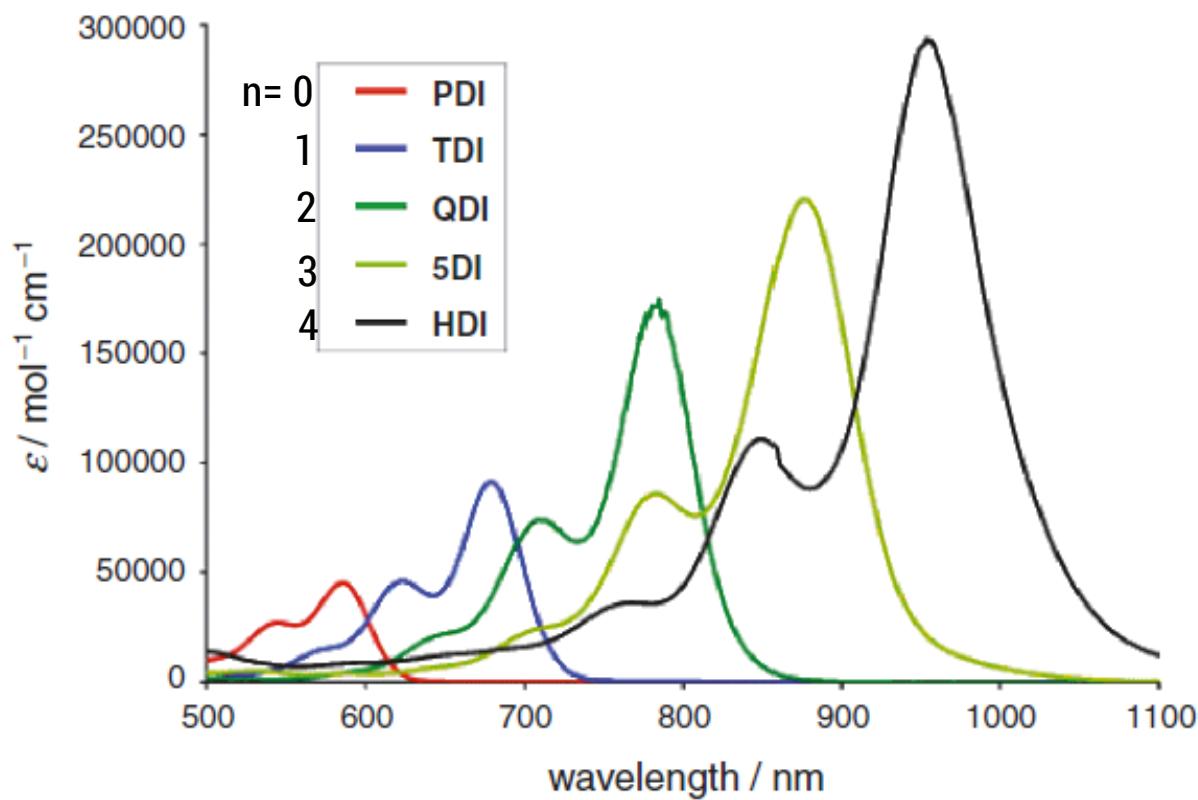
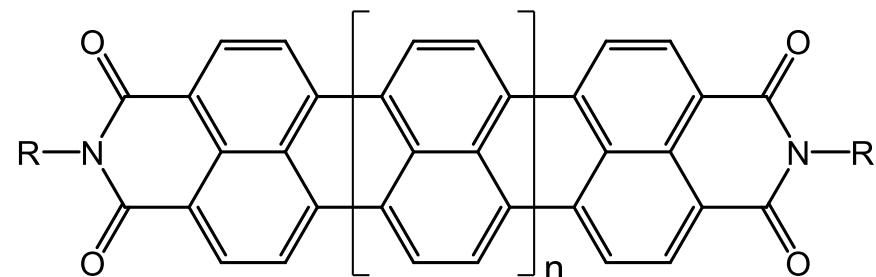
Nitroanilin ist ein einfaches „push-pull“ System, welche über eine π -Brücke (Phenyl) in Konjugation steht. Dieses Konzept wird oft bei Farbstoffen ausgenutzt, da hier hohe Extinktionskoeffizienten erhalten werden, und da über Wahl von D und A die qualitative Lage der Absorptionsbande eingestellt wird (sowie über die Länge der π -Brücke).

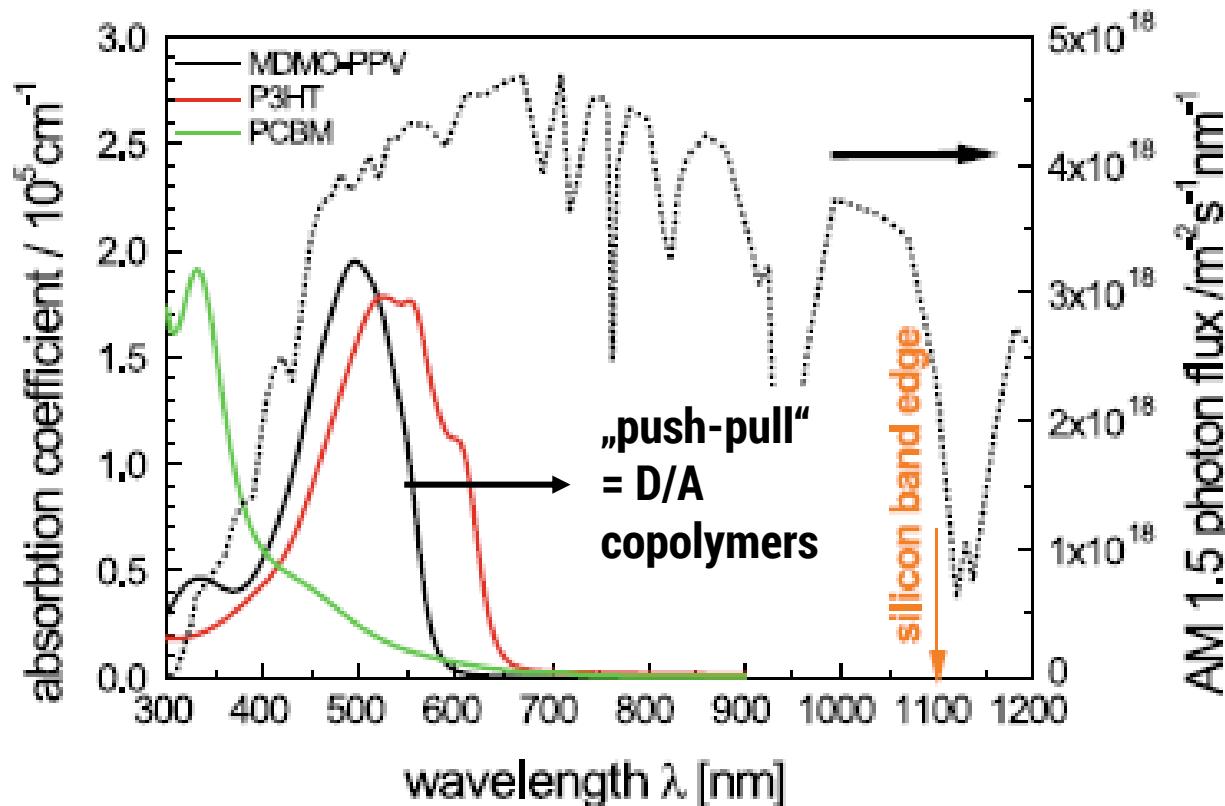
Bures et al, *RSC Advances* 2014, 4, 58826

(a)

V. V. Egorov, *R. Soc. open sci.* **4**: 160550

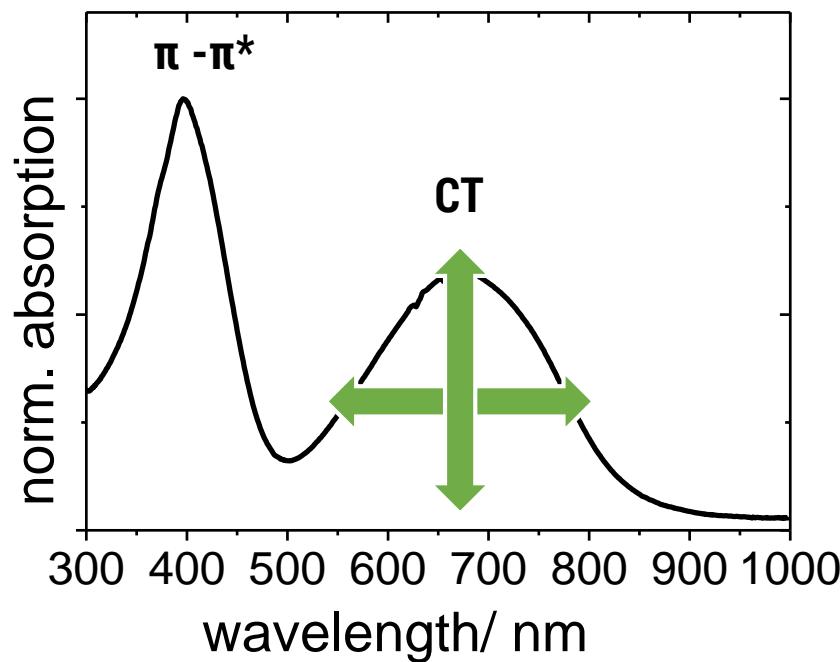
Meier et al, *Chem. Eur. J.* 2004, 10, 360

Müllen et al. *Chem. Lett.*, 2006, 35, 978

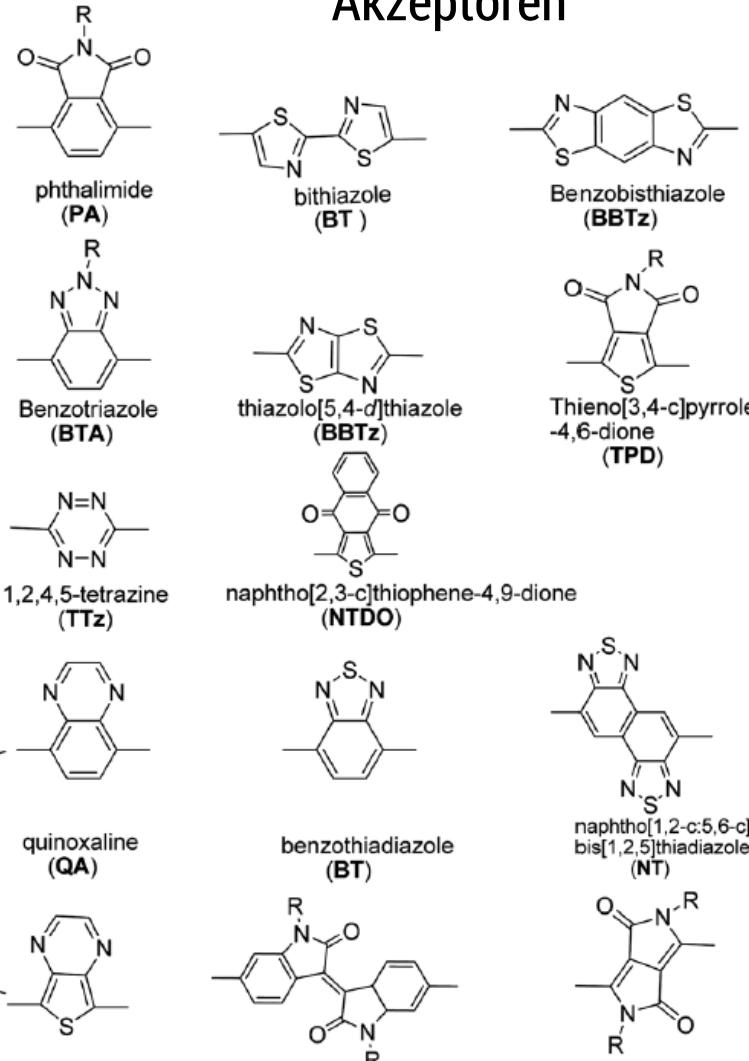


How do we create materials with

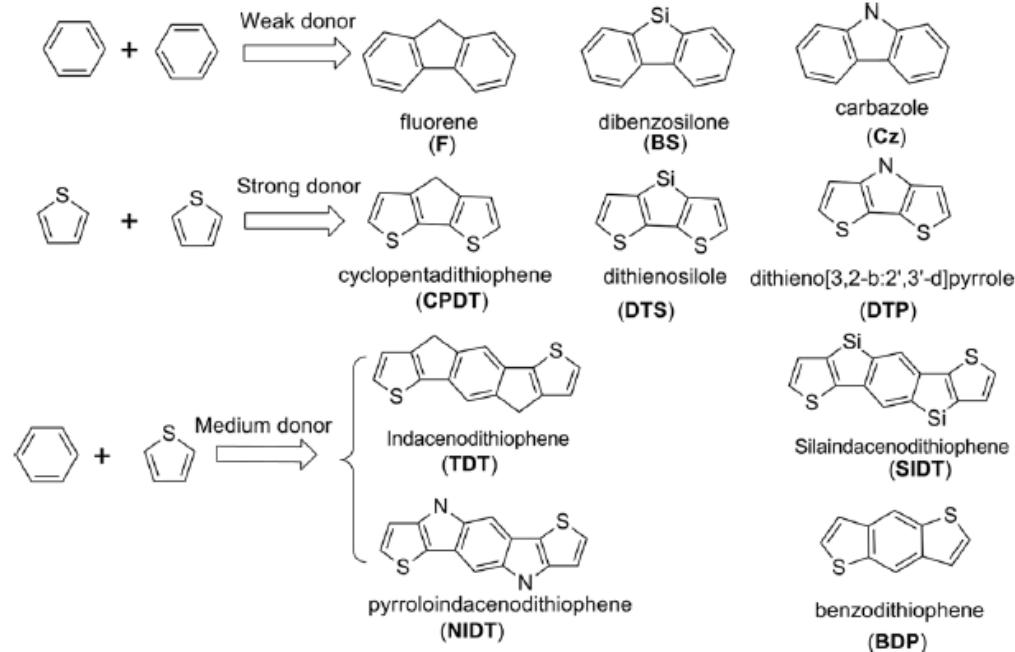
- a) tunable absorption (coverage of a certain wavelength region) and
- b) tunable extinction coefficient (oscillator strength) ?



Akzeptoren



Donoren



Synthese: alternierende Copolymerne Poly(D-A)

J. Mater. Chem. 2012, 22, 4178–418

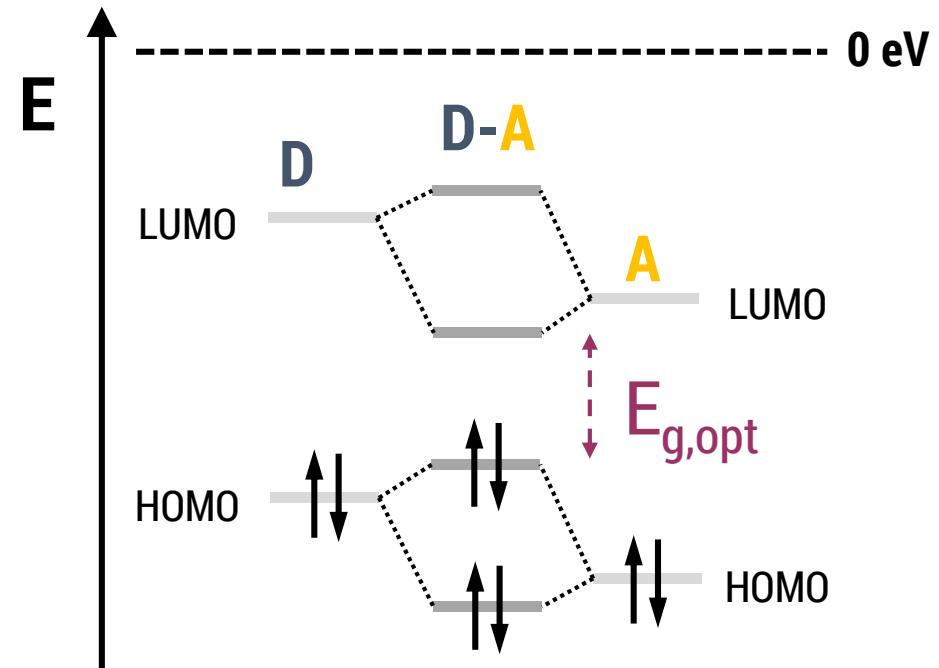
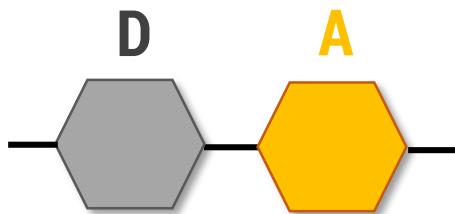
Push-pull copolymers

= donor-acceptor polymers

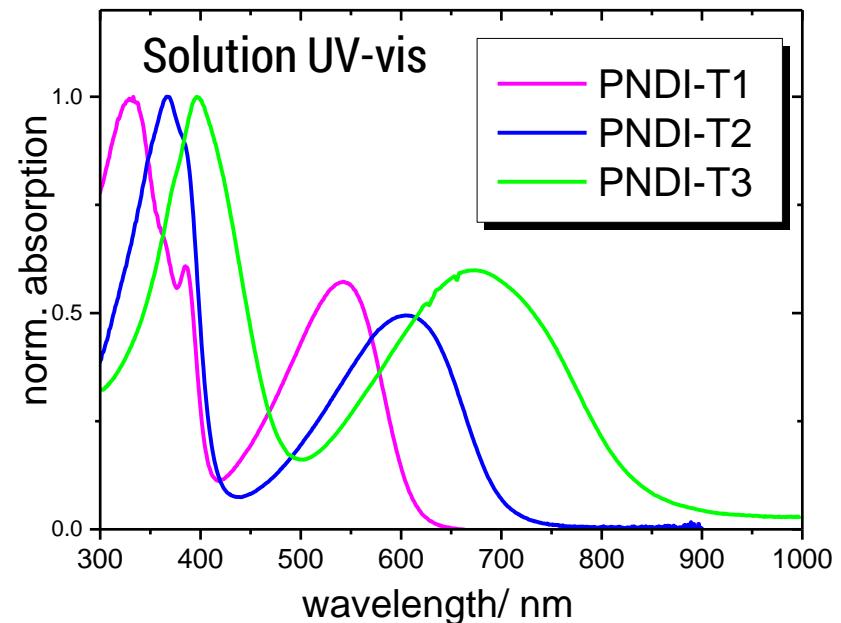
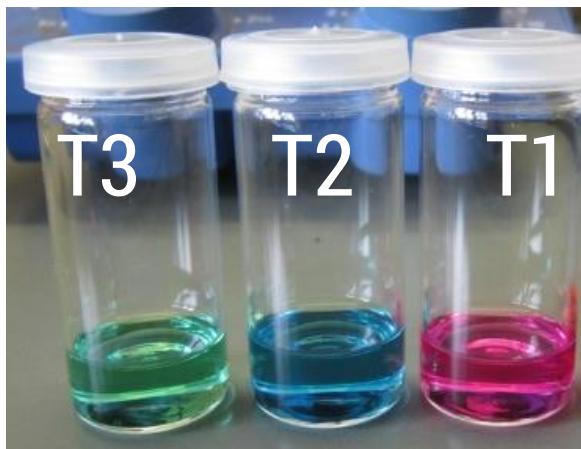
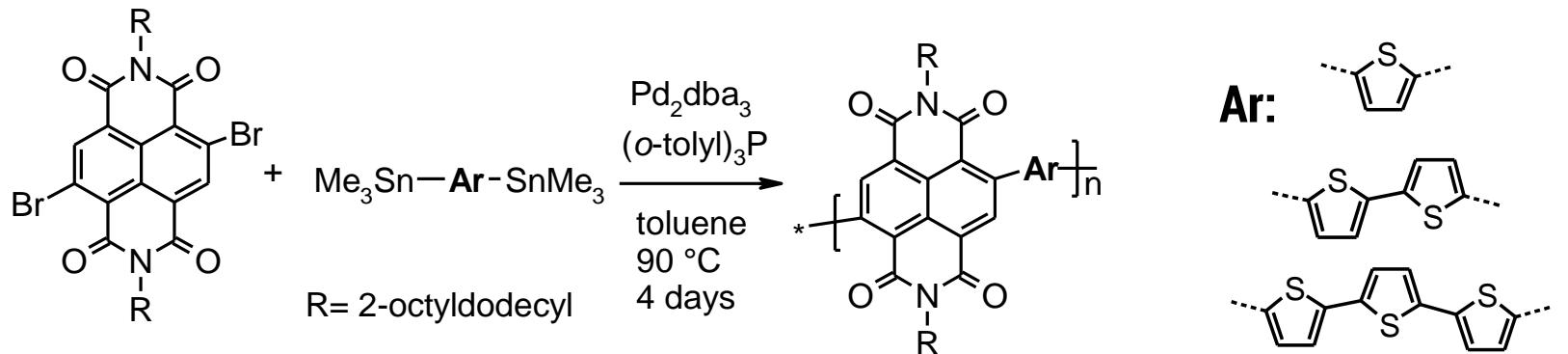
made up of alternating

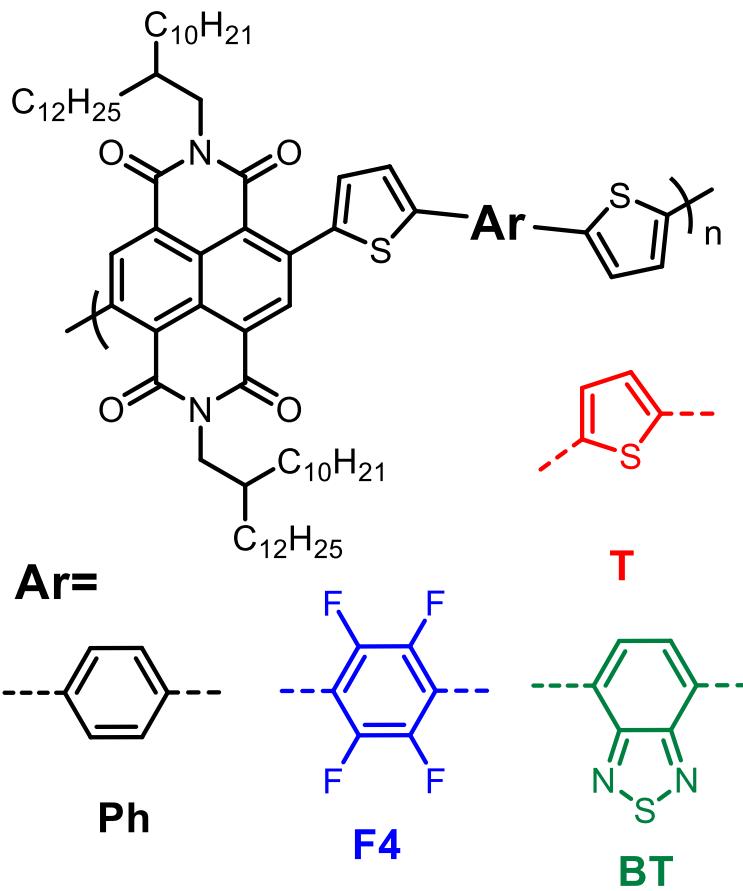
electron rich and electron

deficient aromatic units

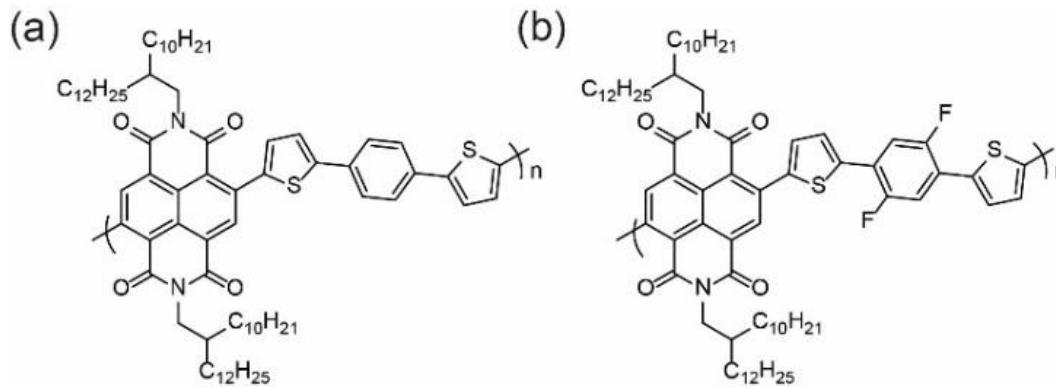


Increase donor strength \rightarrow HOMO less negativ $\rightarrow E_{g,CT}$ decreases \rightarrow absorption red shift
Increase acceptor strength \rightarrow LUMO less positiv $\rightarrow E_{g,CT}$ decreases \rightarrow absorption red shift

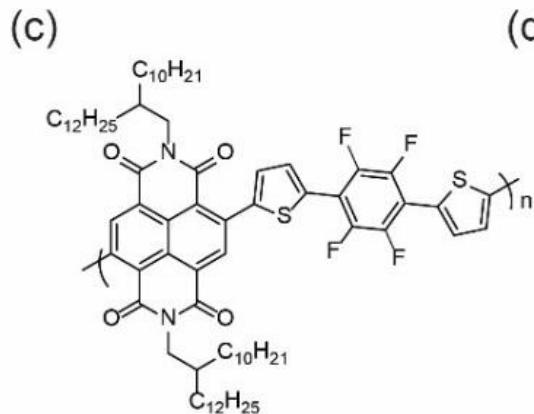




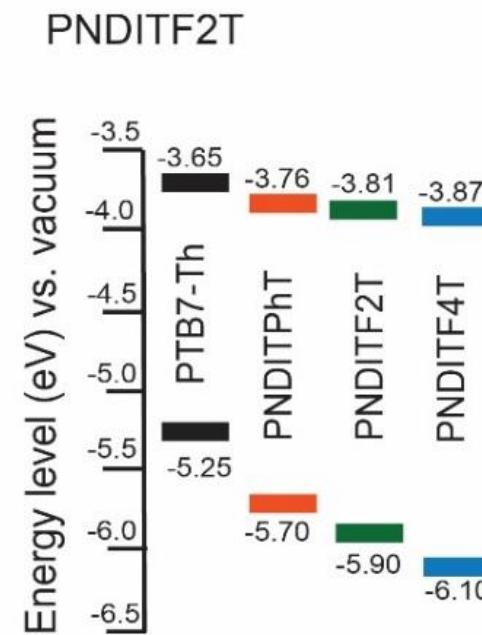
Variation der Donorstärke



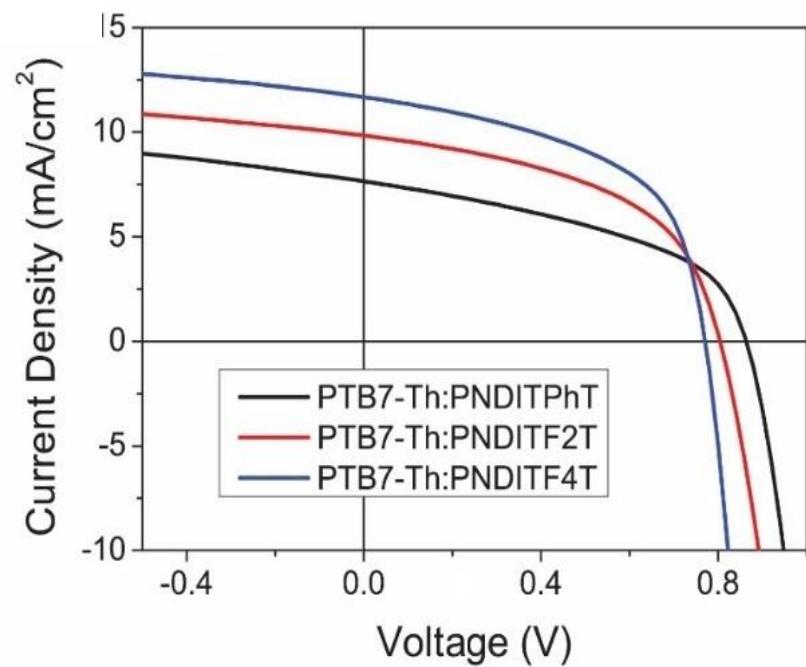
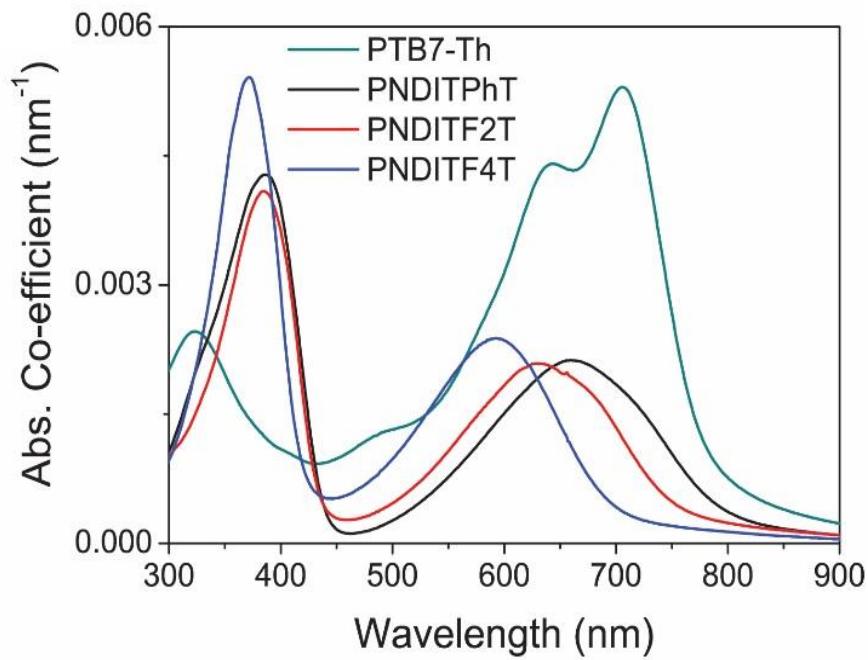
PNDITPhT



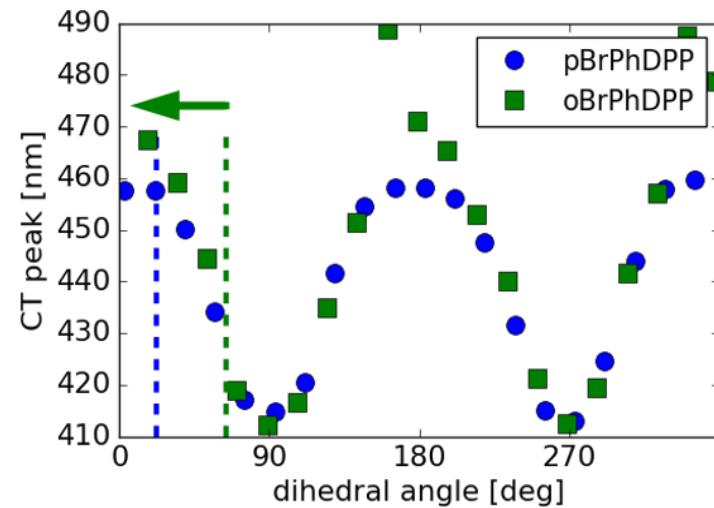
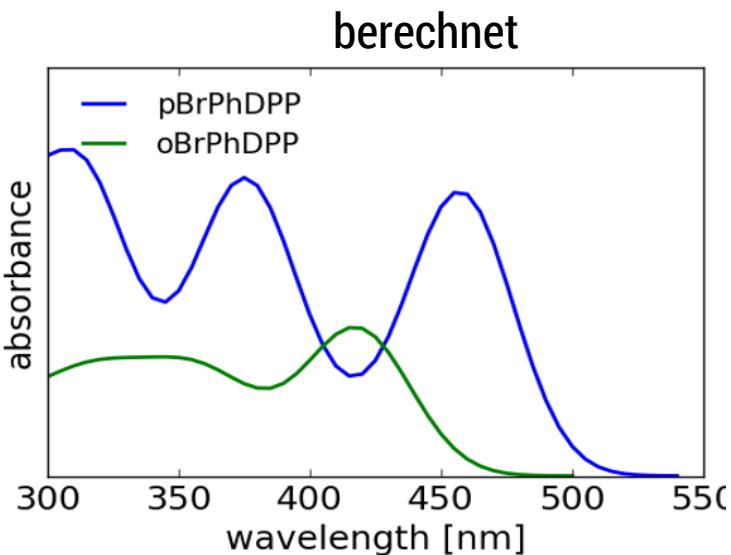
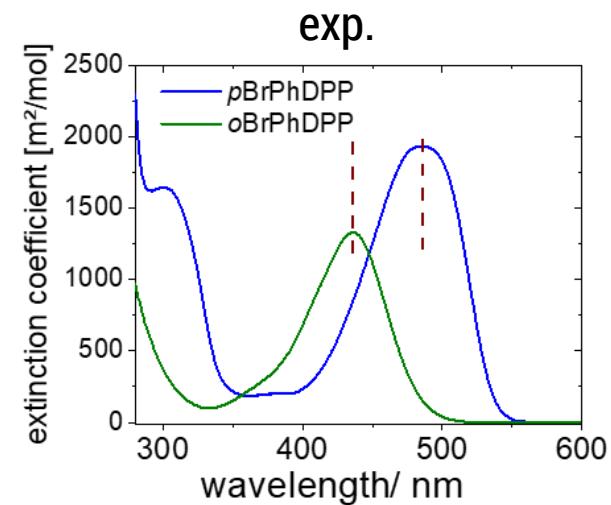
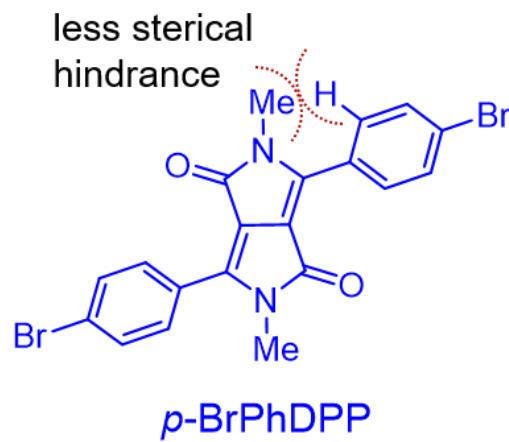
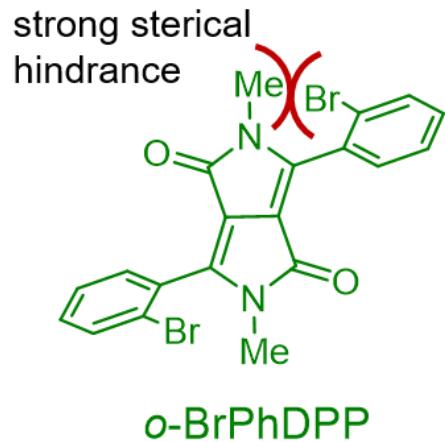
PNDITF4T



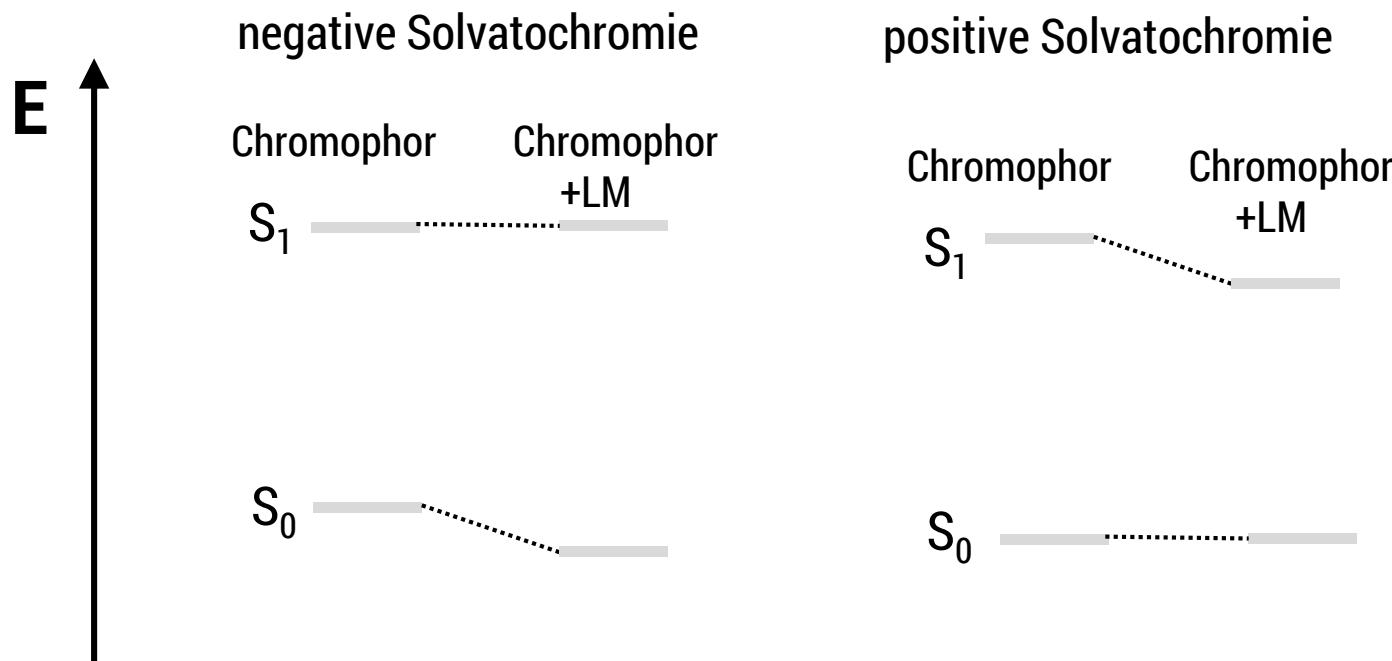
Komplementäre Absorption in PTB7:PNDITXT



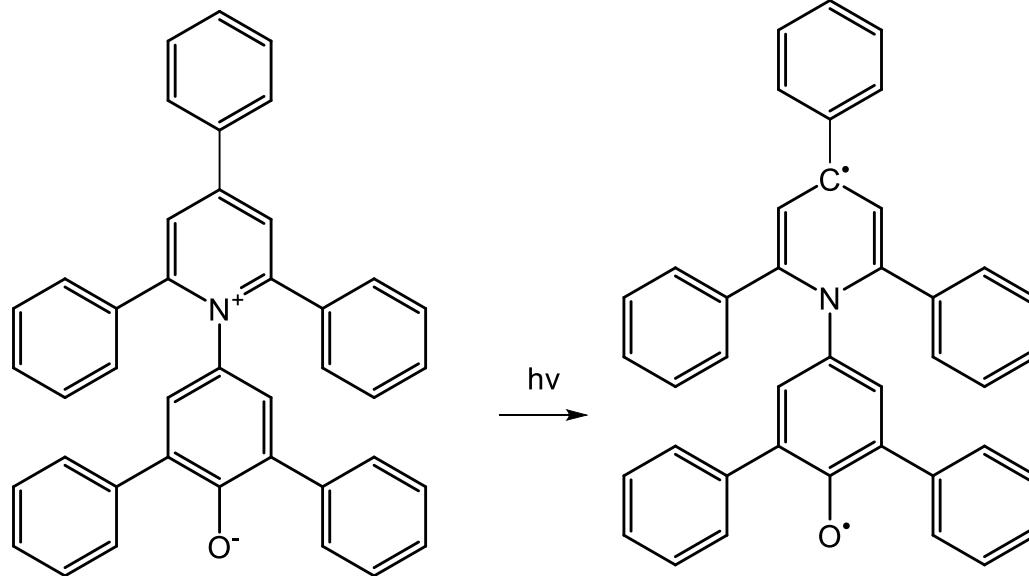
Torsion schwächt CT Bande ab



- Solvatochromie: Beeinflussung der Farbe/ Absorptionsspektrums eines Farbstoffes durch ein Lösungsmittel
- Negative Solvatochromie: hypsochrome Verschiebung, positive Solvatochromie: bathochrome Verschiebung des Absorptionsspektrums
- negative Solvatochromie wird durch polaren Grundzustand verursacht (Absenkung durch polare LM) → mehr Energie für Anregung benötigt
- positive Solvatochromie → angeregte Zustand polar → Energie für Anregung in polaren LM erniedrigt:



Reichardt's Betain: negative Solvatochromie



HOMO on phenoxide,
LUMO on pyridine !



1. Das Absorptionsmaximum konjugierter Systeme (wann ist ein System konjugiert?) ist umso langwelliger, desto ausgedehnter das π -System ist \rightarrow Konjugationslänge
2. Sterische Effekte, die den Grad der Planarisierung eines π -Systems reduzieren, führen zu einer kurzweligen Verschiebung (hypsochromen) Verschiebung des Absorptionmaximums
3. Das gleichzeitige Vorhandensein von elektronenschiebenden (+M, +I) und -ziehenden (-M, -I) Substituenten an den Enden des π -Systems (Kasten) führt zur starken bathochromen und hyperchromen Verschiebung des Maximums
4. D/A Copolymeren weisen eine CT Bande auf, deren Intensität und Lage durch Permutation der Bausteine leicht eingestellt werden kann
5. Torsion schwächt führt zu hypso- und hypochromen Verschiebung der CT Bande
6. Das Absorptionsverhalten ist mehr oder weniger abhängig vom Lösungsmittel, dies hängt vom Beitrag polarer Grenzstrukturen ab.