



UNIVERSITÄT REGENSBURG
Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie
Prof. Dr. B. Dick

PRAKTIKUM PHYSIKALISCHE CHEMIE
(Spektroskopie)

**Elektronische Übergänge in Molekülen.
Absorptionen im UV und im Sichtbaren**

1 Grundlagen

Im sichtbaren Spektralgebiet und nahen ultravioletten Bereich (UV) findet man Absorptionen, die hauptsächlich Übergängen zwischen elektronischen Energiezuständen der Atome oder Moleküle entsprechen. So sind z. B. sämtliche Farben und viele photochemische Reaktionen mit Übergängen zwischen elektronischen Zuständen verbunden. Bei der Vielfalt der Moleküle und der Unterschiedlichkeit der Elektronenstrukturen haben sich verschiedene Modelle zur Beschreibung der elektronischen Eigenschaften bewährt.

1.1 Organische Moleküle

Bei organischen Molekülen resultieren die hier zur Diskussion stehenden elektronischen Molekülzustände vorwiegend aus den $2s$ - und $2p$ -Zuständen der Kohlenstoffatome. Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen des Moleküls lassen sich durch bindende σ - und bindende π -Zustände sowie durch die zugehörigen antibindenden σ^* - und π^* -Zustände beschreiben. In Verbindungen mit Heteroatomen (wie N, O, S oder Halogenen) gibt es auch elektronische Zustände, die nicht an den Bindungen beteiligt sind und mit einem freien Elektronenpaar besetzt sind (nichtbindende Zustände, n -Zustände). Betrachtungen über die Stärke der Wechselwirkungen in den verschiedenen Zuständen ergeben ein einfaches, qualitativ gut verwendbares Energieniveauschema (Abb. 1) [1-4].

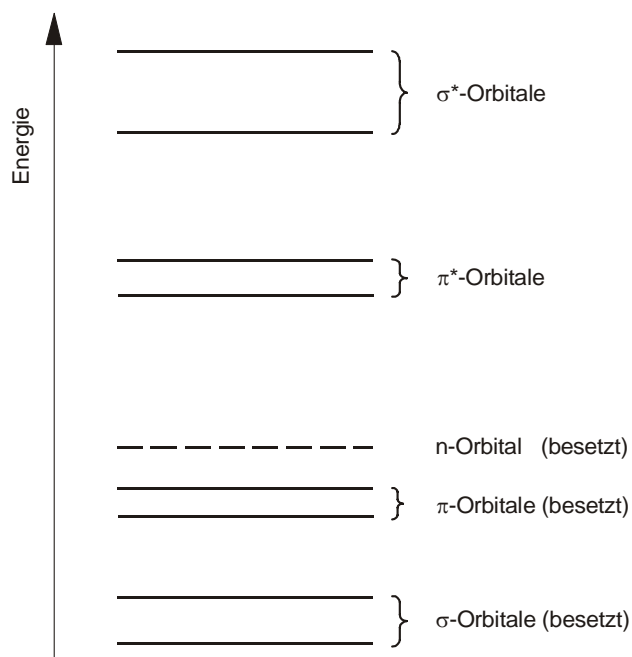


Abb. 1: Vereinfachtes Molekül-Orbitalschema für organische Moleküle. n-Orbitale treten nur in Molekülen auf, in denen sich Atome mit nichtbindenden Elektronen befinden. Die im Text diskutierten Besetzungen der Orbitale beziehen sich auf den Grundzustand des Moleküls. Elektronenanregungen aus besetzten Orbitalen in unbesetzte Orbitale führen zu angeregten Zuständen.

Elektronische Übergänge können nur von besetzten zu nicht besetzten oder nicht vollständig besetzten Zuständen stattfinden. Der im Grundzustand höchste besetzte Molekülzustand heißt HOMO (highest occupied molecular orbital). Der niedrigste nicht besetzte Zustand heißt LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Viele Moleküleigenschaften werden durch die HOMOs und LUMOs geprägt. Es können die folgenden Übergänge auftreten:

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge findet man nur, wenn freie Elektronenpaare vorhanden sind. Diese besetzen häufig das HOMO. Die Übergänge haben dann die geringste Übergangsenergie. (Abb. 1) $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind meistens sehr schwach (Grund: räumlich unterschiedliche Bereiche der n- und der π -Orbitale, siehe die Überlappungsregel, Abschnitt 1.1.3) Typische ϵ -Werte (ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient) liegen zwischen 5 und 200 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Tab. 1). Die energetischen Lagen sowie die Stärken der Absorptionsbanden von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen hängen relativ stark von der Polarität des Lösungsmittels ab.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge findet man bei allen Molekülen, bei denen π -Elektronen an der Bindung beteiligt sind. Enthält das Molekül keine freien Elektronenpaare, dann sind die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge diejenigen mit geringster Übergangsenergie (HOMO \rightarrow LUMO). Die energetischen Lagen der Absorptionsbanden verschieben sich mit wachsender Konjugationslänge der Moleküle zu kleineren Übergangsenergien (siehe Tab. 21. Erstrecken sich die Absorptionsbanden in den sichtbaren Spektralbereich, dann erscheinen die Moleküle farbig. Die ϵ -Werte liegen in dem weiten ϵ -Bereich von 10^1 bis $10^5 \text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, (Tab. 1-3 und 5) Im allgemeinen findet man pro Molekül mehrere $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge

$n \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge findet man bei gesättigten Molekülen mit Heteroatomen, die freie Elektronenpaare besitzen. Die Übergangsenergien liegen meistens über $40\,000\text{ cm}^{-1}$ (250 nm). Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten sind etwas höher als die der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. (Verbindungen dieses Typs werden häufig als Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen eingesetzt. Siehe Tab. 1 und 3).

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge werden insbesondere bei gesättigten Kohlenwasserstoffen gefunden, wobei die Übergangsenergien vorwiegend im Vakuum-UV-Gebiet liegen (unter $\approx 190\text{ nm}$). Diese Übergänge können nur mit speziellen Spektralphotometern (evakuierter Strahlengang) beobachtet werden. Die ϵ -Werte liegen in den gleichen Größenordnungen wie die der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (Tab. 1 und 3).

$\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

Die relativ schwachen hochenergetischen $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liegen meistens unter den sehr starken $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen verborgen.

In Abb. 2 sind die Energiebereiche der oben diskutierten Elektronenübergänge in übersichtlicher Form zusammengestellt. Die hier diskutierte sehr einfache Beschreibung der elektronischen Molekülzustände durch σ -, π - und n -Zustände hat den Charakter einer Abschirmfeldnäherung. Jedes Elektron "bewegt" sich im Molekül unabhängig von den anderen Elektronen (Einelektronennäherung). In dieser Näherung sind insbesondere die expliziten Wechselwirkungen der Elektronen untereinander, die Spins der Elektronen sowie die Wechselwirkungen mit den Molekülschwingungen vernachlässigt.

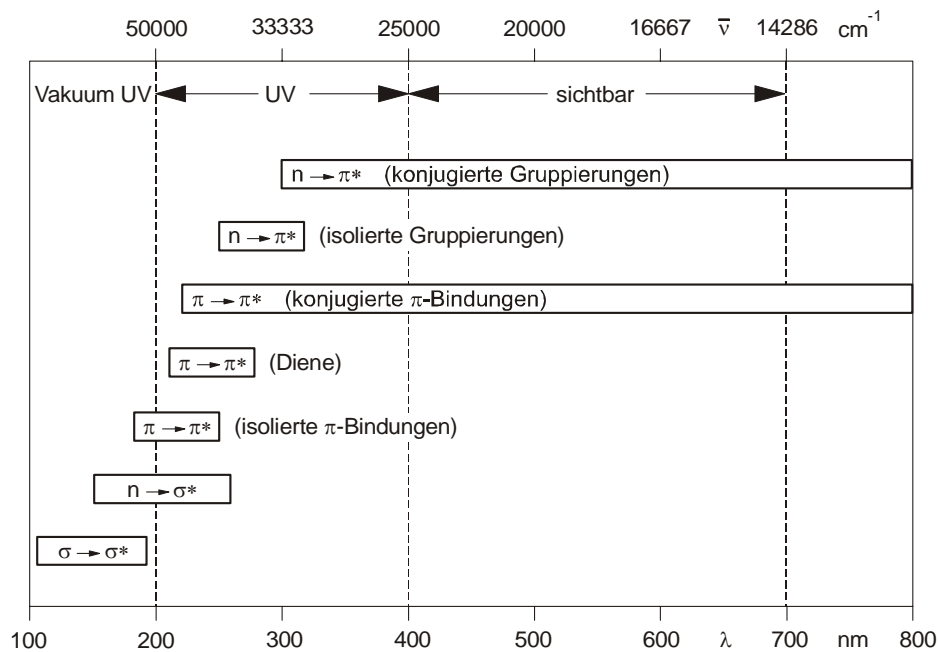


Abb. 2: Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergangstypen (nach [4])

1.2 Übergangsmetallkomplexe

Elektronische Übergänge in Übergangsmetallkomplexen führen sehr oft zu charakteristischen Farben. Cr^{3+} -Zentren bewirken z.B. die rote Farbe des Rubins oder die grüne Farbe des Smaragds. Die entsprechenden Absorptionsbanden lassen sich im wesentlichen durch Übergänge zwischen den durch das elektrische Feld der Liganden aufgespalteten d-Orbitalen erklären. Die theoretische Beschreibung erfolgt im Rahmen der Ligandenfeldtheorie [1, 7-10].

In vielen Übergangsmetallkomplexen findet man eine oktaedrische (Symbol: O_h -Symmetrie) oder eine nahezu oktaedrische Koordination der Liganden um das Zentralion (sechs koordinierende Liganden). Die d-Elektronenorbitale, die im freien Ion fünffach entartet sind, spalten in dieser Oktaeder-Symmetrie in einen dreifach und einen zweifach entarteten Zustand auf (Abb. 3). Die Größe der Aufspaltung wird traditionell mit Δ oder $10 Dq$ bezeichnet. Der Wert des sog. Feldstärkeparameters Dq läßt sich experimentell bestimmen. Er hängt unter anderem stark von der Art der Liganden ab. Diese lassen sich nach wachsender Ligandenfeldstärke in der **spektrochemischen Serie** ordnen (Tab. 6, Tab. 7).

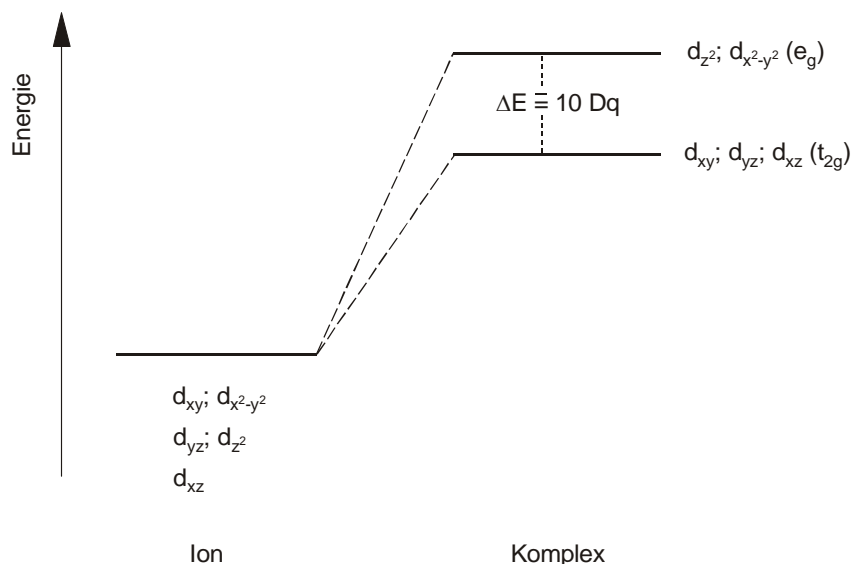


Abb. 3: Aufspaltung der d-Elektronenorbitale in einem oktaedrischen Feld. Den Zuständen des Komplexes werden die gruppentheoretischen Symbole e_g bzw. t_{2g} zugeordnet.

Es zeigt sich, dass die Einelektronen-Näherung, die zu dem in Abb. 3 dargestellten Orbitaldiagramm führt, im allgemeinen zu grob für eine Beschreibung der experimentellen Spektren ist. Die Ursache hierfür liegt insbesondere darin, dass dabei die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht vollständig berücksichtigt ist. Aus quantenmechanischen Rechnungen unter Einschluß der Elektronenwechselwirkung erhält man Orgel-Diagramme bzw. Tanabe-Sugano-Diagramme. Abb. 4 zeigt als Beispiel ein derartiges Orgeldiagramm für oktaedrische Chromkomplexe. [1, 7-10]

Elektronische Übergänge zwischen den aus den d-Orbitalen resultierenden Termen sind relativ schwach, da d-d-Übergänge z. B. in oktaedrischer Umgebung paritätsverboten sind. Die ϵ -Werte liegen für Übergänge zwischen Energie-Zuständen mit gleichem Spin (spin-erlaubte Übergänge, z.B. Quartett-Quartett-Übergänge) in der Größenordnung von $100 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ und für Übergänge zwischen Termen mit verschiedenem Spin (spin-verbotene Übergänge oder Interkombinationsübergänge, z.B. Quartett-Dublett-Übergänge) unter $10 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (bei Cr^{3+} -Komplexen).

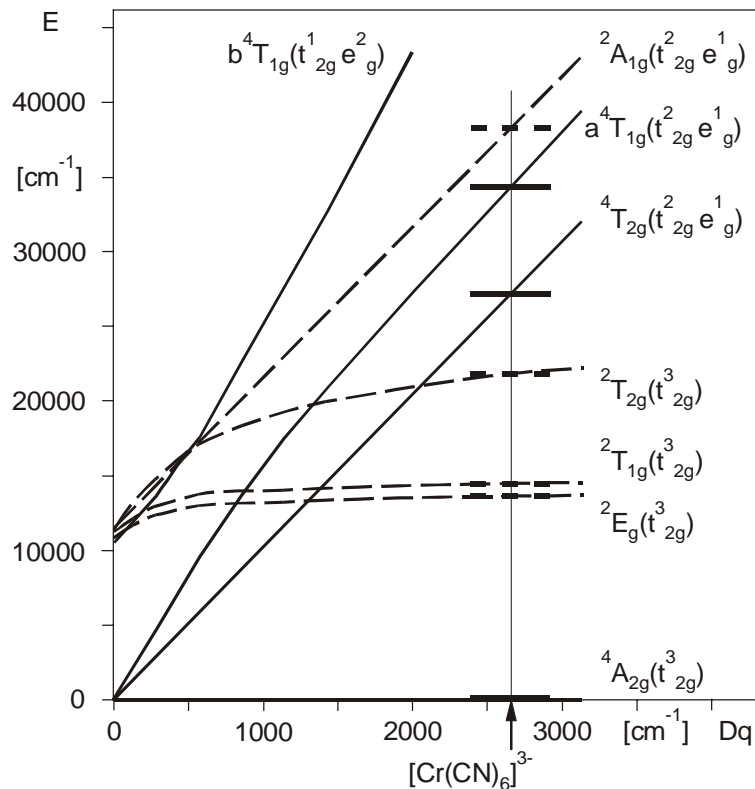


Abb. 4:
Berechnetes Energieniveauschema (Orgel-Diagramm) für oktaedrische Cr^{3+} -Komplexe.^a
Erläuterung zur Abb. 4

Aus diesem Diagramm kann man für Komplexe mit verschiedenen Liganden, sofern deren Dq-Werte bekannt sind, die Energieniveaus ablesen. Der Grundzustand liegt in der Abszisse. Als Beispiel ist die Konstruktion des Energieniveauschemas für $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ dargestellt. Nach Tab. 7 gilt für diesen Komplex $Dq = 2660 \text{ cm}^{-1}$. Die Schnittpunkte zwischen der Kurvenschar und der vertikalen Linie durch den Abszissenwert $Dq = 2660 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Energieniveaus des Komplexes $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. *Wichtige Aussage:* Nach quantenmechanischen Rechnungen hat der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand ${}^4A_{2g}$ und dem angeregten Zustand ${}^4T_{2g}$ in oktaedrischen Cr^{3+} -Komplexen immer den Wert $10 Dq$. ${}^4A_{2g} \leftrightarrow {}^4T_{2g}$ ist der niedrigste spin-erlaubte Übergang. Der entsprechende Absorptionspeak ist im allgemeinen sehr breit.

1.3 Auswahlregeln und Übergangsintensitäten für optische Übergänge

Die Aussage, ein Übergang sei "verboten", bezieht sich meistens auf eine bestimmte Näherung. In der Natur führen jedoch verschiedene Einflüsse wie Symmetrie-Erniedrigung, Spin-Bahn-Kopplung, Beimischung anderer Elektronenzustände usw. sehr oft dazu, dass die "verbotenen" Übergänge dennoch beobachtet werden können, allerdings nur mit kleinen Intensitäten. Je mehr dieser "Verbote" bestehen, desto kleiner ist der ϵ -Wert. Wichtige Regeln sind:

^a Häufig werden in den Ordinaten- und Abzissenmaßstäben nicht Energien, sondern auf einen Parameter B normierte Energien aufgetragen. B ist ein Racah Parameter, der zur Beschreibung der Elektron-Elektron Wechselwirkung dient. Er wird im allgemeinen empirisch ermittelt. Diese etwas modifizierten Diagramme sind die sog. Tanabe-Sugano-Diagramme (siehe z. B. [9, 10])

Laporte-Verbot

Besitzt das Molekül ein Symmetriezentrum (Inversionszentrum), so bezeichnet man einen Elektronen-Zustand als gerade (g), wenn seine Wellenfunktion bei Spiegelung am Inversionszentrum ihr Vorzeichen nicht ändert (gerade Parität). Anderenfalls spricht man von einem ungeraden (u) Zustand (mit ungerader Parität). Nach Laporte sind Elektronen-Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten.

Beispiel: Atomare p-Funktionen haben u-Parität, d-Funktionen haben g-Parität. Nach Laporte sind $p \leftrightarrow p$ -Übergänge und $d \leftrightarrow d$ -Übergänge paritätsverboten, $p \leftrightarrow d$ -Übergänge aber paritätserlaubt.

Spin-Verbot

Elektronen-Übergänge zwischen Zuständen mit verschiedenen Spin-Multiplizitäten sind verboten.

Überlappungs-Regel

Elektronenübergänge zwischen lokalisierten n-Zuständen (n-Elektronen sind im allgemeinen als Elektronenpaare an den Heteroatomen lokalisiert) und delokalisierten π^* -Zuständen sind verboten [4].

Um den Begriff des "Verbots" eines Elektronenüberganges mit der relativ einfach meßbaren Größe ϵ in Beziehung zu setzen, ist in Abb. 5 ein hypothetisches Spektrum dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten (für verschiedene Übergänge) über viele Zehnerpotenzen erstrecken können.

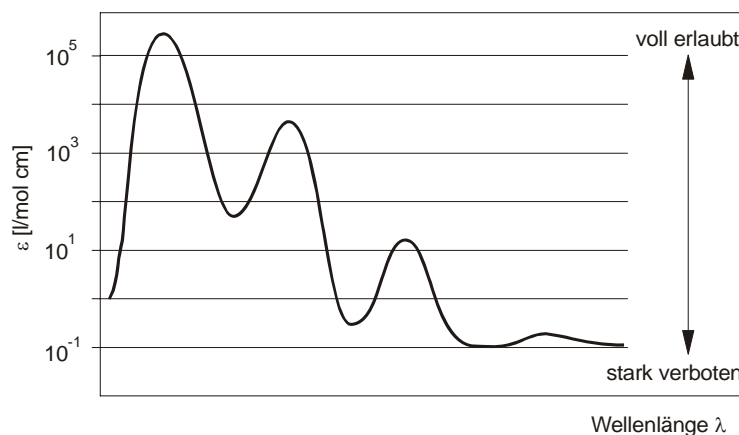


Abb. 5: Hypothetisches Spektrum einer Substanz mit verschiedenen, unterschiedlich stark erlaubten Übergängen. Die logarithmische Ordinatenskala für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ wurde gewählt, um das Spektrum in einem Bild darstellen zu können.

2 Aufbau des Spektralphotometers

Die Abb. 6 zeigt ein Schema des optischen Aufbaus des Spektralphotometers (UV 200 bzw. 210 von Shimadzu). Mit dem Umklappspiegel M_1 kann das Licht der Wolfram-Faden-Lampe W (Spektralbereich: ca. 350 nm bis zum nahen IR) oder das der Deuterium-Lampe D_2 (Spektralbereich: ca. 200 nm-350 nm) gewählt werden. Die Filter F_1 bis F_5 , dienen zur Blockierung höherer Ordnungen von Falschlicht (Gittermonochromator) und zur Streulichtverminderung. Der Wechsel der Filter erfolgt automatisch durch mechanische Kopplung mit dem Wellen-

längenvorschub, und zwar passend zum jeweiligen Spektralbereich. Das Licht gelangt durch den Eintrittsspalt S_1 in den Monochromator, wird mit den Spiegeln M_2 und M_3 auf das Gitter G geführt und dort spektral zerlegt reflektiert.

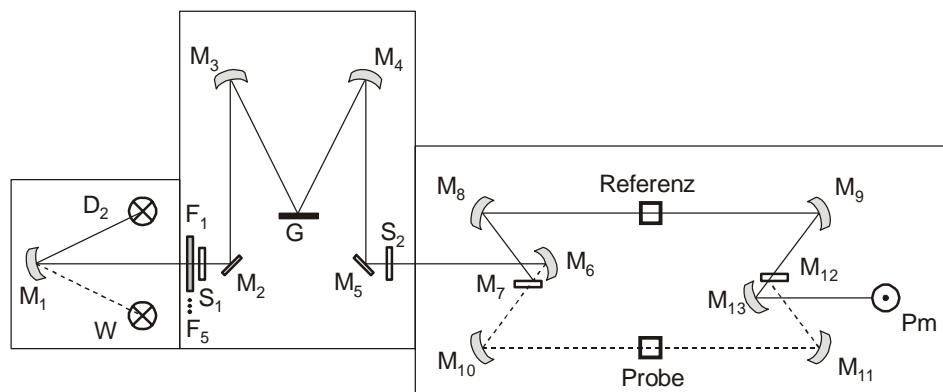


Abb. 6: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektralphotometers zur Messung der Absorption im UV- bzw. im sichtbaren Spektralgebiet

Über die Spiegel M_4 und M_5 verläßt je nach Gittereinstellung das gewünschte monochromatische Licht den Monochromator durch den Austrittsspalt S_2 . Anschließend wird mit Hilfe der Spiegelanordnung M_6 , M_8 und M_{10} und der sich drehenden Spiegelsektorscheibe M_7 der Lichtstrahl so zerlegt, dass er abwechselnd entweder über den Spiegel M_8 auf die Referenzküvette oder über den Spiegel M_{10} auf die Probenküvette geführt wird. Hinter den Küvetten wird das Licht durch eine entsprechende Spiegelanordnung (M_9 , M_{12} , M_{13} und M_{11}) wieder so zusammengeführt, dass abwechselnd Licht entweder aus dem Referenzstrahlengang oder aus dem Probenstrahlengang auf den Detektor (Photomultiplier P_m) trifft. Die beiden rotierenden Spiegelsektorscheiben M_7 und M_{12} müssen mit genau der gleichen Umdrehungszahl und korreliert miteinander laufen. Bei der elektronischen Verarbeitung der vom Photomultiplier gelieferten Ströme werden die beiden Signale aus dem Proben- bzw. Referenzstrahlengang getrennt verstärkt. Je nach Einstellung des Gerätes wird dann auf elektronischem Wege das Verhältnis der beiden Signale (Transmission) oder der negative dekadische Logarithmus dieses Verhältnisses (Extinktion) gebildet und anschließend auf dem Schreiber ausgegeben.

3 Lösungsmittel

Nimmt man Absorptionsspektren von Substanzen im gelösten Zustand auf, ist vom Lösungsmittel zu fordern, dass es im zu untersuchenden Spektralgebiet nicht absorbiert. Die Kenntnis der Absorption von Lösungsmitteln ist also eine Voraussetzung zur erfolgreichen Registrierung von Spektren. Von einigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist in der folgenden Tab. 8 die Durchlässigkeitsgrenze im UV angegeben. Das ist die Wellenlänge, bis zu der das Lösungsmittel (vom Sichtbaren aus) eingesetzt werden kann. Die angegebenen Grenzen gelten für Lösungsmittel, die für die UV-Spektroskopie speziell gereinigt sind (siehe auch Tab. 3).

4 Aufgabenstellungen

4.1 Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Das Lambert-Beersche Gesetz lautet:

$$T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d}$$
$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

T = Transmission, E = Extinktion, ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$], c = Konzentration des absorbierenden Stoffes [mol/l], d = Dicke der absorbierenden Schicht [cm]. Überprüfen Sie die Gültigkeit dieses Gesetzes für zwei Systeme:

K_2CrO_4 -Lösung

Variieren Sie

1. die Konzentration [mol/l] in den Schritten $c_1 = 4 \cdot 10^{-4}$, $c_2 = 1 \cdot 10^{-4}$, $c_3 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ bei konstanter Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$,
2. die Schichtdicke in den Schritten $d_1 = 0,1 \text{ cm}$, $d_2 = 2 \text{ cm}$ bei konstanter Konzentration $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Tragen Sie die gemessenen Extinktionswerte E für das langwellige Extinktionsmaximum als Funktion des Produktes ($c \cdot d$) auf. Die Meßpunkte, die aus der Variation der Konzentration bzw. der Schichtdicke resultieren, sollen durch unterschiedliche Symbole dargestellt werden. Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten ε . Legen Sie durch alle Meßpunkte **eine** Meßkurve.

Lösungsmittel $5 \cdot 10^{-3} \text{ n NaOH}$

$(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ (A) / $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ (B)-Lösung

Vermessen Sie die Lösungen mit folgenden $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen. Es müssen die in Klammern angegebenen Küvetten verwendet werden:

$c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1 mm)	$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1 cm)	$5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ (2 cm)
$3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1 mm)	$1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1 cm)	

Tragen Sie den Wert des Extinktionsmaximums der langwelligen Absorption über der Konzentration auf.

Hinweise:

Lösungsmittel $0,2\text{n H}_2\text{SO}_4$. Das Konzentrationsverhältnis (A:B) der Stammlösung beträgt 1:4.

Achtung: **Es ist eine Umrechnung der Extinktionswerte auf 1cm-Küvetten erforderlich!**

4.2 Lösungsspektren organischer Moleküle

Nehmen Sie die Absorptionsspektren folgender Substanzen auf (Konzentrationen in mol/l) (bis 200 nm (50.000 cm^{-1})):

Benzol	($7 \cdot 10^{-3}$)
Benzaldehyd	($5 \cdot 10^{-2}$ und $1 \cdot 10^{-4}$)
1,4-Diphenyl-1,3-Butadien	(siehe Aufschrift am Meßkolben)

Hinweise: Küvettendicke 1 cm, Abs. 0 ~ 2, Lösungsmittel n-Hexan (uvasol).

4.3 Lösungsspektrum eines Cr^{3+} -Komplexes

Nehmen Sie das Absorptionsspektrum eines oktaedrischen Cr^{3+} -Komplexes auf. (Die Konzentration ist auf dem Meßkolben angegeben.)

5 Experimentelle Hinweise

1. Das Spektralphotometer muß zu Beginn einer Meßreihe entsprechend der ausliegenden Vorschrift justiert werden.
2. Die Schreiberanzeige muß entsprechend der Anzeige des Spektralphotometers (z.B. Extinktionswerte) bei maximaler Transmission (keine Probe) und minimaler Transmission (mit dem Shutterblock unterbrochener Strahlengang) geeicht werden.
3. Bei ca. 350 nm muß von der Wolframfadenlampe auf die D_2 -Lampe umgestellt werden. Dazu müssen der Schreiber und das Spektralphotometer angehalten werden.
4. Die Referenzküvette wird immer mit dem gleichen Lösungsmittel gefüllt, mit dem die Probe gelöst wurde.
5. Die nicht mehr benötigten Lösungen werden in die dafür vorgesehenen Abfallkanister geschüttet.
6. Eine einwandfreie Absorptionsmessung ist nur möglich, wenn auf peinliche Sauberkeit der Küvetten geachtet wird. Die Küvetten dürfen nicht an den optischen Flächen berührt werden! Die Reinigung der Küvetten erfolgt mit destilliertem Wasser und anschließend mit Aceton. Gegebenenfalls können auch die jeweiligen Lösungsmittel verwendet werden. 1 cm- und 2 cm-Küvetten werden in der Zentrifuge getrocknet. Ausnahme: **Die 1mm-Küvetten dürfen nicht in der Zentrifuge getrocknet werden!** Bruchgefahr! Verwenden Sie zum Trocknen den Fön. Zerbrochene Küvetten müssen vom dafür verantwortlichen Studenten ersetzt werden. (Preis ca. 60,- Euro!)
7. Protokollführung
Die gesamte Protokollführung erfolgt auf dem Schreiberpapier. Es müssen neben den untersuchten Substanzen die Lösungsmittel und die Küvettendicke sowie sämtliche veränderbaren Gerätefunktionen notiert werden. Die Spektren sind in der Reihenfolge der Aufnahme durchnummerieren. Beachten Sie, dass Eichungen der Wellenlänge und die Extinktion auf dem Schreiberpapier erforderlich sind.

6 Auswertung



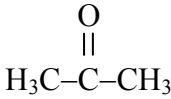
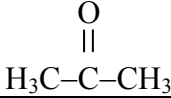

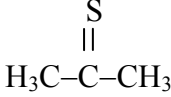

1. Diskutieren Sie, ob das Lambert-Beersche Gesetz für beide Lösungen (gem. 4.1) gilt. Falls das nicht der Fall ist, geben Sie eine Begründung an. Andernfalls bestimmen Sie aus der Steigung der Meßkurve den ε -Wert des entsprechenden Überganges. Geben Sie Ihr Ergebnis mit einem Meßfehler an.
2. Bestimmen Sie für alle Absorptionsübergänge der organischen Substanzen die energetischen Lagen der Absorptionsübergänge und die ε -Werte der Maxima. Ordnen Sie die Absorptionsbanden dem Elektronen-Übergangstyp ($n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ usw.) zu.
Hinweis: Die Auswertung soll in dem beiliegenden Auswerteschema 1 erfolgen.
3. Um welches Ligandensystem handelt es sich bei dem untersuchten Cr^{3+} -Komplex? Beachten Sie dazu die Tabelle mit den Dq-Werten (Tab. 7). Geben Sie ferner für alle auftretenden Übergänge unter Verwendung des Orgeldiagramms (Abb. 4) die gruppentheoretischen Symbole an. Bestimmen Sie die ε -Werte der Übergänge.
Hinweis: Auswertung mit Hilfe des Auswerteschemas 2 durchführen.

Literaturverzeichnis

- [1] B. Dick oder H. Yersin: Vorlesung "Physikalische Chemie"
- [2] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", G.Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- [3] R. Demuth, F. Kober: "Grundlagen der Spektroskopie", Diesterweg Salle, Verlag Sauerländer 1977, S. 65 ff.
- [4] H. G. O. Becker: "Einführung in die Photochemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart 1983, Kap.1 und 2.
- [5] N. J. Turro: "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin/Cummings Publ.Co., Menlo Park, California 1978.
- [6] D. H. Williams, I. Fleming: "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", G.Thieme Verlag, Stuttgart 1971.
- [7] H. L. Schläfer, G. Gliemann: "Einführung in die Ligandenfeldtheorie", Akad. Verlagsges. Frankfurt/Main 1967.
- [8] A. B. P. Lever: "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam 1984, S. 419.
- [9] D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford: "Inorganic Chemistry", Oxford.University Press, Oxford 1991, S. 441 ff
- [10] F. A. Cotton, G. Wilkinson: "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 591 ff

Tab. 1: UV-Absorption einfacher chromophorer Gruppen (nach Ref. [2, 4, 5]).

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge (λ_{\max} , ϵ_{\max}) zeigen eine relativ starke Lösungsmittelabhängigkeit.

Chromophor	Übergang	Beispiel	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH ₄	122	intensiv
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-CH ₃	130	intensiv
-O-	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₂ O	167	1500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -O-C ₂ H ₅	189	2000
-S-	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-S-CH ₃	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -S-S-C ₂ H ₅	250	380
-N- 	$n \rightarrow \sigma^*$	NH ₃	194	5700
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -NH ₂	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₅ C ₂ -NH-C ₂ H ₅	193	3000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(H ₅ C ₂) ₃ N	213	6000
-Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI ₃	349	2170
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₂ C=CH ₂	165	16000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₅ C ₂ -CH=CH-C ₂ H ₅	185	7940
-C≡C-	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC≡CH	173	6000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-C≡C-C ₂ H ₅	172	2500
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=O	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$		187	950
	$n \rightarrow \pi^*$		273	14
	$n \rightarrow \pi^*$		460	schwach
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	190	8000
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	279	15
-N-N-N- -N=O	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-N-N-CH ₃	347	15
	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	300	100
	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	665	20
-NO ₂	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-NO ₂	210	10000
	$n \rightarrow \pi^*$		278	10
-O-N=O	$\pi \rightarrow \pi^*$		219	1120
	$n \rightarrow \pi^*$		357	56

Tab. 1: Fortsetzung

C=C-C=C	$\pi \rightarrow \pi^*$		220	20000
C=C-C=O	$n \rightarrow \pi^*$		350	30
	$\pi \rightarrow \pi^*$		220	20000
Benzene	$\pi \rightarrow \pi^*$		260	200
Naphthalene	$\pi \rightarrow \pi^*$		310	200
Antracene	$\pi \rightarrow \pi^*$		380	10000

Tab. 2: Langwelligste Absorptionspeaklagen und ϵ_{\max} -Werte einiger Polyene des Typs konjugierter all-trans-Polyene R - (CH=CH)_n - R (nach [2, 6])

n	R = CH ₃		R = C ₆ H ₅	
	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
1	174	24000	306	24000
2	227	24000	334	48000
3	275	30200	358	75000
4	310	76500	384	86000
5	342	122000	403	94000
6	380	146000	420	113000
Lösungsmittel	Petrolether bzw. Ether		Benzol	

Tab. 3: Absorption gesättigter Verbindungen (nach [4])

Verbindung	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	Übergang
CH ₄	125	-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ -CH ₃	135	-	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
H ₂ O	167	7000	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ OH	183	500	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ -O-CH ₃	185	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ NH ₂	213	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ Cl	173	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃	258	-	$n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ (CH ₂) ₅ SH	224	126	$n \rightarrow \sigma^*$

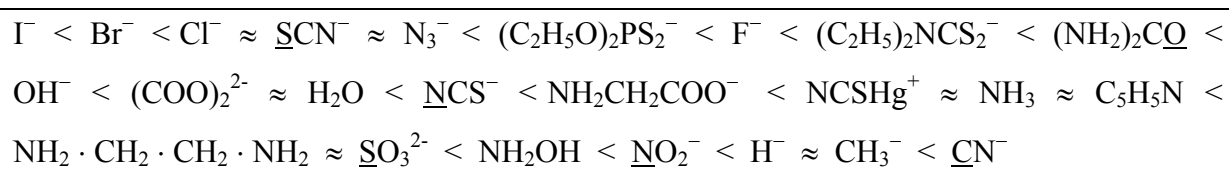
Tab. 4: Absorptionspeaklagen und ϵ_{\max} -Werte (Hauptmaxima) einiger Polyine des Typs $\text{Me}(\text{C} \equiv \text{C})_n\text{Me}$ (nach [2, 6])

n	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]
2	-	-	250	160
3	207	135000	306	120
4	234	281000	354	105
5	260,5	352000	394	120
6	284	445000	-	-

Tab. 5: UV-Absorption mono-substituierter Benzole $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{R}$ (nach [2]). Bei den meisten Übergängen handelt es sich um $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge.

Substituenten R	langwelliger, intensiver Übergang		langwelliger, schwacher Übergang		Solvens
	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	λ_{\max} [nm]	ϵ_{\max} [l/mol·cm]	
-H	204	7400	254	204	Wasser
	198	8000	255	230	Cyclohexan
-CH ₃	207	9300	260	300	Ethanol
-C ₂ H ₅	200	31600	259	158	Ethanol
-CH(CH ₃) ₂			251	250	Hexan
-F			259	1290	Ethanol
-Cl	210	7400	264	190	Wasser
-Br	210	7900	261	192	Wasser
-I	207	7000	257	700	Wasser
-OH	211	6200	270	1450	Wasser
-O ⁻	235	9400	287	2600	Wasser
-OCH ₃	217	6400	269	1480	Wasser
-OC ₆ H ₅	255	11000	272	2000	Wasser
			278	1800	
-NH ₂	230	8600	280	1430	Wasser
-NH ₃ ⁺	203	7500	254	160	Wasser
-N(CH ₃) ₂	251	12900	293	1590	Alkohol
-NO ₂			269	7800	Wasser
-CH = CH ₂	244	12000	282	450	Ethanol
-C \equiv CH	236	12500	278	650	Hexan
-C \equiv N	224	13000	271	1000	Wasser
-CH = O	242	14000	280	1400	Hexan
			330	60	
-CO - CH ₃	243	13000	278	1100	Ethanol
			319	50	
-COOH	230	11600	273	970	Wasser
-COO ⁻	224	8700	268	560	Wasser
-SO ₃ H	213	7800	263	290	Ethanol

Tab. 6: Spektrochemische Serie: Ordnung der Liganden nach steigender Ligandenfeldstärke (Dq-Parameter). Je weiter rechts ein Ligand steht, desto stärker ist sein Ligandenfeld und desto stärker ist die in Abb. 3 gezeigte Aufspaltung. Die am Zentralion koordinierenden Atome der Liganden sind unterstrichen.



Tab. 7: Dq-Werte für einige Cr³⁺-Komplexe [8], DMSO = OS(CH₃)₂; urea = (NH₂)₂CO; ox = (COO)₂²⁻; acac = (CH₃ · CO · CH · CO · CH₃)⁻; en = NH₂-CH₂-CH₂-NH₂

Oktaedrische Komplexe	Dq-Werte [cm ⁻¹]
[CrCl ₆] ³⁻	1380
[CrF ₆] ³⁻	1490
[Cr(DMSO) ₆] ³⁺	1580
[Cr(urea) ₆] ³⁺	1620
[Cr(NO ₃) ₆] ³⁻	1700
[Cr(ox) ₃] ³⁻	1740
[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺	1740
[Cr(NCS) ₆] ³⁻	1770
[Cr(acac) ₃] ⁰	1790
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	2160
[Cr(en) ₃] ³⁺	2190
[Cr(CN) ₆] ³⁻	2660

Tab. 8: UV-Durchlässigkeitsgrenzen für verschiedene Lösungsmittel (uvasol)

Petrolether	195 nm	Tetrachlorkohlenstoff	257 nm
Ligroin		Schwefelkohlenstoff	340 nm
n-Hexan		Methanol	200 nm
n-Heptan		Ethanol	
n-Oktan		Diethylether	200 nm
Cyclohexan		Benzol	270 nm
Decalin	210 nm	Tetrahydrofuran	274 nm
Methylenchlorid	240 nm	Dioxan	240 nm
Chloroform		Wasser	185 nm

Auswerteschema 1: Spektren organischer Moleküle

Substanz	λ_{max} [nm] experiment. Wert	$\bar{\nu}_{\text{max-1}}$ [cm ⁻¹] experiment. Wert	ϵ_{max} [l/mol·cm] experiment. Wert	λ_{max} [nm] Lit./Tab.	ϵ [l/mol·cm] Lit./Tab.	Zuordnung der Übergänge zu den beteiligten MOs	Begründungen / Bemerkungen

Auswerteschema 2: Lösungsmittelpektrum eines Cr³⁺-Komplexes

λ_{max} [nm]	$\bar{\nu}_{\text{max}}$ [cm ⁻¹]	ϵ_{max} [l/mol·cm]	$\Delta\bar{\nu}_{1/2}$ [cm ⁻¹] Halbwertsbreite	Zuordnung	Begründungen / Bemerkungen

Dq-Wert:

Ligandensystem: