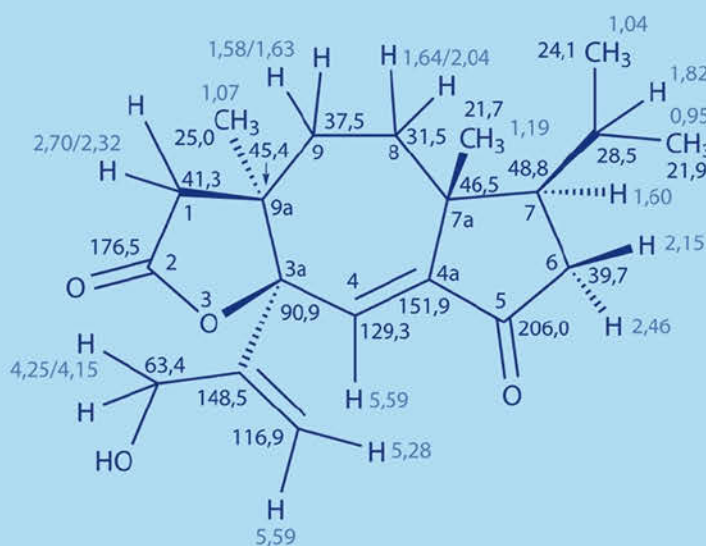


Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Hesse – Meier – Zeeh

Stefan Bienz
Laurent Bigler
Thomas Fox
Herbert Meier



9., überarbeitete und
erweiterte Auflage

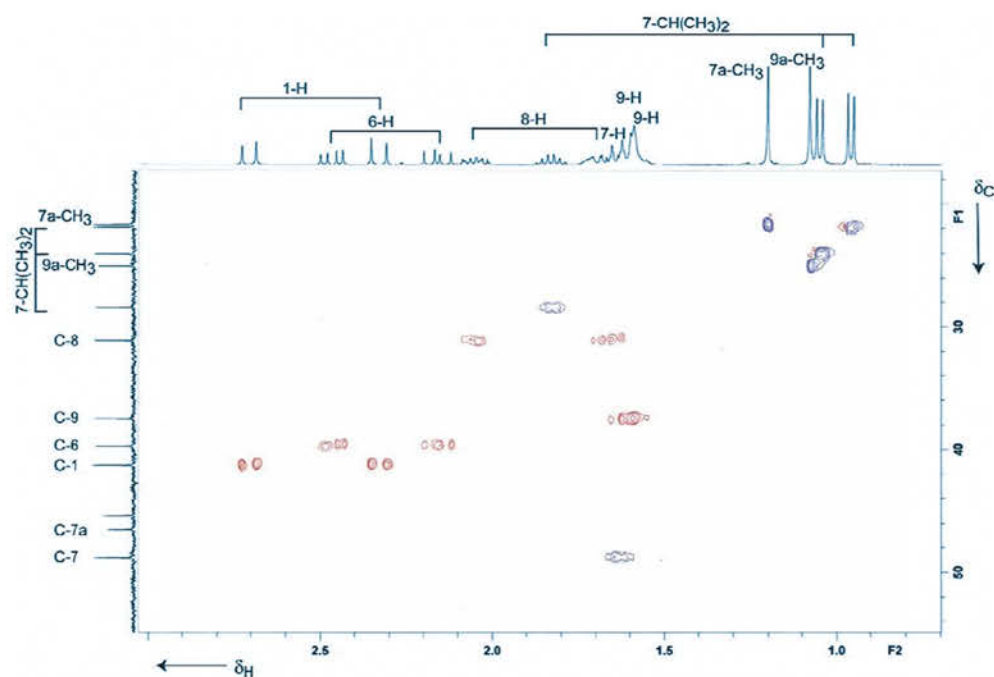
UV/Vis

IR, Raman

NMR

MS

Anwendungsbeispiele



1

UV/Vis-Spektren

S. 1

2

Infrarot- und Raman-Spektren

S. 37

3

Kernresonanz-Spektren

S. 75

4

Massenspektren

S. 261

5

Umgang mit Spektren und
analytischen Daten an Beispielen

S. 387

6

Anhang

S. 425

Hesse-Meier-Zeeh

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

Stefan Bienz

Laurent Bigler

Thomas Fox

Herbert Meier

9., überarbeitete und erweiterte Auflage

343 Abbildungen

452 Formelbilder und Schemata

131 Tabellen

Georg Thieme Verlag
Stuttgart · New York

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar

1. Auflage 1979 5. Auflage 1995
 2. Auflage 1984 6. Auflage 2002
 3. Auflage 1987 7. Auflage 2005
 4. Auflage 1991 8. Auflage 2012

© 1979, 2016 Georg Thieme Verlag KG
 Rüdigerstraße 14
 D-70469 Stuttgart

Unsere Homepage: www.thieme.de

Printed in Germany

Umschlaggestaltung: Thieme Verlagsgruppe
 Umschlaggrafiken: Bei den im Buch besprochenen Methoden (UV/Vis, IR, Raman, NMR, MS) zur Strukturanalytik organischer Verbindungen spielt die mehrdimensionale NMR-Spektroskopie eine besondere Rolle. Das Umschlagbild zeigt eine ^{13}C , ^1H - Verschiebungskorrelation (HSQC) eines Naturstoffs/ des Naturstoffs Lepistol.

Zeichnungen: Jan Rohlf, Berlin; Hanne Haeusler, Tübingen; Kornelia Wagenblast, Tübingen

Satz: Konrad Tritsch, Print und digitale Medien GmbH, 97199 Ochsenfurt

Gesetzt in: InDesign CS5.5

Druck: Aprinta Druck GmbH, Wemding

ISBN 978-3-13-576109-1 1 2 3 4 5 6

Auch erhältlich als E-Book:

eISBN (PDF) 978-3-13-160039-4

eISBN (epub) 978-3-13-179369-0

Autoren der 9. Auflage:

Prof. Dr. Stefan Bienz
 Institut für Chemie
 Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

PD Dr. Laurent Bigler
 Institut für Chemie
 Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

Dr. Thomas Fox
 Institut für Chemie
 Universität Zürich
 Winterthurerstrasse 190
 CH-8057 Zürich

Prof. Dr. Herbert Meier
 Institut für Organische Chemie
 Johannes-Gutenberg-Universität
 Duesbergweg 10–14
 D-55099 Mainz

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, dass es sich um einen freien Warennamen handelt.

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Vorwort zur 9. Auflage

Die Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden hat in den vergangenen Jahrzehnten eine rasante Entwicklung genommen. Die rasche Folge von überarbeiteten und erweiterten Neuauflagen dieses Buches trägt dieser Entwicklung Rechnung. Moderne Methoden der Strukturanalytik werden anhand von Beispielen beschrieben, ohne etwas ältere, häufig verwendete Verfahren ganz beiseite zu lassen. Darüber hinaus wird der unterschiedliche Ausrüstungsstandard der spektroskopischen Abteilungen berücksichtigt. In der Kernresonanz z.B. existiert ein weiter Bereich zwischen 60- und 1000-MHz-Geräten, die ganz unterschiedliche Möglichkeiten bieten.

Zielsetzung des Buches ist zunächst die begleitende Lektüre zu Vorlesungen und Seminaren über (organische) Strukturanalytik. Danach soll das Buch bei Diplom-, Master- und Doktorarbeiten und generell bei Forschungsprojekten die wissenschaftliche Basis bieten, um Strukturprobleme organischer Verbindungen zuverlässig zu lösen. Fehlerhafte Strukturen oder Strukturdaten treten immer noch erstaunlich häufig in Publikationen auf, obwohl sie mit modernen spektroskopischen Methoden vermieden werden könnten. Die Lösung komplexer Strukturprobleme bietet einen fesselnden Anreiz, eine herausfordernde „Knobelei“, auf streng wissenschaftlicher Basis.

Die Neuerungen und Erweiterungen der 9. Auflage sind überwiegend, aber nicht ausschließlich in den Kapiteln 3 und 5 zu finden.

Die Ergänzungen im Kapitel 3 'Kernresonanz-Spektren' betreffen im methodischen Bereich vor allem 2D-Techniken: E-COSY, DOSY, HSQC-TOCSY, HSQC-NOESY und INADEQUATE. Da organische Moleküle im Wesentlichen auf Kohlenstoffgerüsten

aufgebaut sind, spielen ^{13}C -NMR-Signale eine besondere Rolle. Leider gibt es gerade bei ihnen viele Fehlzuordnungen. Häufig findet man daher in Fachzeitschriften bloße Auflistungen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen ohne jede Zuordnung. Damit geht ein wichtiges Kriterium für den Strukturnachweis neuer Verbindungen verloren. Die Diskussion der ^{13}C -NMR-Verschiebungen nimmt in der 9. Auflage einen breiten Raum ein. Die maßgeblichen Effekte, vor allem die Verteilung der Elektrodendichte, werden an vielen Beispielen erörtert. Zusätzlich wurde die nach Substanzklassen geordnete Tabelle der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen (Abschnitt 3.5.3) auf über 30 Druckseiten erweitert.

Das vollständig neu erstellte Kapitel 5 'Umgang mit Spektren und analytischen Daten an Beispielen' zeigt anhand von zehn Fällen, wie man analytische Daten beschreibt und mit welchen Strategien man daraus zu Strukturvorschlägen kommt. Die dabei behandelten Verbindungen wurden ausnahmslos mit modernen Geräten gemessen und beziehen aktuelle Anwendungen von 2D-NMR und HR-MS ein.

Als Zusatz wird ein frei zugänglicher elektronischer Übungsteil neu zur Verfügung gestellt, der stetig erweitert werden soll.

Bei der Erstellung der 9. Auflage sind wir zu besonderem Dank verpflichtet: Herrn Heinz Kolshorn, Herrn Dr. Johannes Liermann und Frau Ingrid Schermann (alle Universität Mainz) sowie Frau Jrene Lehmann, Herrn Urs Stalder, Yvonne Forster und den Studierenden des Organisch-chemischen Praktikums II (alle Universität Zürich).

*Herbert Meier
im Namen der Autoren*

Vorwort zur 1. Auflage

Es ist kein einfaches Unterfangen, die in den letzten Jahren angesammelten Untersuchungsergebnisse in der UV-, IR-, NMR- und Massenspektrometrie in einem Taschenbuch zu komprimieren. Um dies zu erreichen, muss man Kompromisse schließen und Schwerpunkte setzen. Demgemäß wurde versucht, die zum Verständnis der einzelnen Methoden notwendigen Grundlagen und das für Anwendung in der täglichen Praxis des Organikers Wesentliche in leicht verständlicher Form zusammenzufassen. Soweit es möglich war, wurden spezielle Techniken der einzelnen Methoden erwähnt und anhand von Beispielen erläutert. In anderen Fällen sind ergänzende Hinweise auf die einschlägige Fachliteratur gegeben. Am Schluss des Buches sind einige ausgearbeitete, integrierende Beispiele angeführt. Diese Beispiele sollen einerseits das methodische Vorgehen bei der Lösung von Problemen aus der Struktur-Analytik aufzeigen und andererseits anschaulich belegen, dass die kombinierte Anwendung verschiedener spektroskopischer Methoden erfolversprechender und zuverlässiger ist als die Anwendung nur einer Methode. Die weitaus größte Zahl aller Strukturaufklärungen werden heute in Hochschule und Industrie auf diese Weise schnell und einfach bewältigt. Es

wäre jedoch übertrieben zu behaupten, dass alle Strukturprobleme allein mit spektroskopischen Methoden lösbar sind, es sei denn, eine Röntgen-Strukturanalyse wird durchgeführt. Chemische Umwandlungen oder Abbau-Reaktionen müssen auch heute teilweise noch zur exakten Strukturaufklärung herangezogen werden.

Wir hoffen, dass der angehende Chemiker durch dieses Buch das notwendige Rüstzeug für die Anwendung der spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie erhält und die Erfolgsaussichten jeder einzelnen Methode bei der Lösung von Strukturproblemen richtig einzuschätzen lernt.

Für die Anfertigung von Spektren und die Durchsicht des Textes im NMR-Kapitel sei den Herren H. Kolshorn, H. Petersen und U. Plücken, Tübingen, besonders gedankt und für die Durchsicht des Textes des Massenspektrometrie-Kapitels sowie für wertvolle Anregungen den Herren N. Bild, A. Guggisberg, H. Kühne und H. Suess, Zürich.

Zürich, im Mai 1979

*Manfred Hesse
Herbert Meier
Bernd Zeeh*

Inhalt

1 UV/Vis-Spektren		1			
<i>H. Meier</i>					
1.1	Theoretische Einführung	... 2	2.12	Beispiele von IR-Spektren	... 59
1.1.1	Elektromagnetische Wellen und Elektronenübergänge	... 2	2.13	EDV als Hilfsmittel für die IR-Spektroskopie	... 63
1.1.2	Lichtabsorption und Spektrum	... 7	2.14	Quantitative IR-Spektroskopie	... 67
1.2	Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren	... 10	2.15	Raman-Spektroskopie	... 68
1.3	Chromophore	... 11	2.15.1	Anregungsmechanismen	... 68
1.3.1	Einzelne chromophore Gruppen und ihre Wechselwirkung	... 11	2.15.2	Auswahlregeln	... 69
1.3.2	Olefine, Polyene	... 12	2.15.3	Raman-Spektrometer	... 70
1.3.3	Benzen und benzoide Aromaten	... 15	2.15.4	Anwendungen	... 71
1.3.4	Heteroaromaten	... 19	2.15.5	Gegenüberstellung von IR und Raman	... 73
1.3.5	Carbonyl-Verbindungen	... 20		Literatur	... 74
1.3.6	Konjugierte Oligomere und Polymere	... 22			
1.3.7	Aggregierte Moleküle, Charge-Transfer-Komplexe	... 25			
1.4	Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie	... 26			
1.5	Derivativ-Spektroskopie	... 29			
1.6	Chiroptische Methoden	... 29			
	Literatur	... 34			
2 Infrarot- und Raman-Spektren		37	3 Kernresonanz-Spektren		75
<i>T. Fox</i>					
2.1	Einführung	... 38	3.1	Physikalische Grundlagen	... 76
2.2	Grundlagen	... 38	3.1.1	Resonanzphänomen	... 76
2.3	IR-Spektrometer	... 40	3.1.2	Chemische Verschiebung	... 77
2.3.1	Klassisches (scanning) IR-Spektrometer	... 41	3.1.3	Spin-Spin-Kopplung	... 79
2.3.2	Fourier-Transform-(FT)-Spektrometer	... 41	3.1.4	Linienbreite	... 86
2.4	Probenzubereitung	... 42	3.1.5	Intensität	... 87
2.4.1	Messungen in Transmission	... 43	3.2	NMR-Spektren und Molekülstruktur	... 89
2.4.2	Reflexionsmessungen	... 43	3.2.1	Moleküle mit „festen“ Kernpositionen	... 89
2.4.3	Raman-Messungen	... 44	3.2.2	Innermolekulare Beweglichkeit	... 89
2.5	IR-Spektrum	... 44	3.2.3	Chemische Austauschprozesse	... 97
2.5.1	Anzahl und Arten von Schwingungen	... 44	3.3	¹H-Kernresonanz-Spektroskopie	... 104
2.5.2	Spektreninterpretation	... 45	3.3.1	Probenvorbereitung und Aufnahme von ¹ H-NMR-Spektren	... 104
2.6	Charakteristische Absorptionen: Übersicht	... 48	3.3.2	¹ H-chemische Verschiebungen	... 108
2.7	IR-Absorptionen von Einfachbindungen zu Wasserstoff	... 49	3.3.3	¹ H, ¹ H-Kopplungen	... 113
2.7.1	(C—H)-Absorption	... 49	3.3.4	Kopplungen mit anderen Kernen	... 120
2.7.2	(O—H)- und (N—H)-Absorptionen	... 49	3.3.5	Korrelation von ¹ H-Verschiebungen mit Struktur- elementen	... 121
2.8	IR-Absorptionen von Dreifachbindungen und kumulierten Doppelbindungen	... 54	3.3.6	Inkrement-Systeme zur Abschätzung von ¹ H-Verschiebungen	... 129
2.9	IR-Absorptionen von Doppelbindungen C=O, C=N, C=C, N=N, N=O	... 54	3.3.7	¹ H-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	... 129
2.10	IR-Absorptionen aromatischer Verbindungen	... 59	3.3.8	Besondere Methoden	... 129
2.11	IR-Absorptionen im Fingerprint-Bereich	... 59	3.3.9	Zweidimensionale ¹ H-NMR-Spektroskopie (2D- ¹ H-NMR)	... 143
			3.3.10	Spektren-Simulation	... 151
			3.3.11	Kernresonanz-Spektren von orientierten Phasen und Festkörpern	... 152
			3.3.12	Kopplung von Trennmethode und NMR-Messung	... 153
			3.4	¹³C-Kernresonanz-Spektroskopie	... 154
			3.4.1	Probenvorbereitung und Aufnahme von ¹³ C-NMR-Spektren	... 154
			3.4.2	¹³ C-chemische Verschiebungen	... 156
			3.4.3	Korrelation von ¹³ C-Verschiebungen mit Strukturelementen	... 167
			3.4.4	Inkrement-Systeme zur Abschätzung von ¹³ C-Verschiebungen	... 167
			3.4.5	¹³ C, ¹ H-Kopplungen	... 172
			3.4.6	Kopplungen von ¹³ C mit anderen Kernen (D, F, N, P)	... 173
			3.4.7	¹³ C- ¹³ C-Kopplungen	... 176
			3.4.8	Besondere Methoden	... 180
			3.4.9	Mehrdimensionale ¹³ C-NMR-Spektren	... 191
			3.4.10	Festkörperspektren	... 202

3.5	Kombination von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie	... 205	4.5	Probenvorbereitung	... 346
3.5.1	Vollständige Zuordnung der ¹ H- und ¹³ C-NMR-Signale	... 205	4.5.1	Reinigung, Aufbereitung und Aufkonzentration	... 346
3.5.2	Verwendung von Datenbanken	... 208	4.5.2	Abgabe und Angabe der Probeneigenschaften	... 348
3.5.3	¹ H- und ¹³ C-NMR-Daten exemplarischer Vertreter der wichtigsten Verbindungsklassen	... 212	4.5.3	Spezifische Vorbereitungen für die Messung	... 349
3.6	Kernresonanz-Spektroskopie anderer Kerne	... 244	4.6	Artefakte	... 351
3.6.1	¹⁹ F-Kernresonanz-Spektroskopie	... 244	4.6.1	Memory-Effekt	... 351
3.6.2	³¹ P-Kernresonanz-Spektroskopie	... 246	4.6.2	Artefakt-Bildung in der Quelle	... 351
3.6.3	¹⁵ N-Kernresonanz-Spektroskopie	... 248	4.6.3	Erkennen von Artefakten	... 354
3.6.4	Vollständige Zuordnung der Signale von ¹ H, ¹³ C und Heterokernen	... 253	4.6.4	Verhinderung von Artefakt-Bildung	... 355
3.6.5	Weitere Kerne	... 255	4.7	Tabellen zur Massenspektrometrie	... 355
	Literatur	... 256	4.7.1	Häufig detektierte Ionen	... 356
			4.7.2	Häufig beobachtete Massendifferenzen	... 365
			4.7.3	Isotopenverhältnisse halogener Verbindungen	... 372
			4.7.4	Lösungsmittel und Verunreinigungen	... 373
			4.7.5	Isotopen der natürlichen Elemente	... 379
4	Massenspektren	261	4.8	Literatur	... 384

S. Bienz und L. Bigler

4.1	Einführung	... 262	5	Umgang mit Spektren und analytischen Daten an Beispielen	387
4.2	Grundsätzliches zur Massenspektrometrie	... 263	S. Bienz und L. Bigler		
4.2.1	Prinzip der Massenspektrometrie	... 263	5.1	Einführung	... 388
4.2.2	Das Massenspektrum	... 264	5.2	Charakterisierung von Verbindungen	... 388
4.3	Instrumentelle Aspekte	... 275	5.3	Strukturaufklärung von vermeintlich bekannten Verbindungen und unerwarteten Produkten aus Synthesen	... 397
4.3.1	Probenzuführung und Ionen-Typen	... 275	5.4	Strukturaufklärung von vollständig unbekanntem Verbindungen	... 405
4.3.2	Ionisation	... 277	5.5	Literatur	... 424
4.3.3	Analysatoren und Detektoren	... 288	6	Anhang	425
4.3.4	Kopplung zu chromatographischen Methoden	... 299	6.1	Sachverzeichnis	... 426
4.3.5	Auswahl der Methode	... 303	6.2	Spezifische Verbindungen	... 433
4.4	Strukturaufklärung	... 306			
4.4.1	Vorbereitung der Interpretation	... 306			
4.4.2	Strukturinformation aus der HR-MS	... 308			
4.4.3	Fragmentierungen in der EI-MS	... 310			
4.4.4	Collision Induced Decomposition (CID)	... 329			
4.4.5	Nachbargruppenwechselwirkung und Stereoisomere	... 335			
4.4.6	Spektrenbibliotheken	... 337			
4.4.7	Spezielle Techniken	... 340			
4.4.8	Aufklärung von Fragmentierungsmechanismen	... 344			

Kostenfreie Übungen zum Download

Jetzt herunterladen! Zusätzlich zu den im Buch enthaltenen Beispielen gibt es unter www.thieme-chemistry.com Übungsaufgaben kostenfrei für alle Interessierten.

Zugang zum Downloadbereich für Dozenten

Alle Spektren aus dem Buch sind für Dozenten zum Download im Internet verfügbar. Um diesen kostenfreien Service nutzen zu können, ist eine Registrierung aus urheberrechtlichen Gründen notwendig. Dozenten können ihre persönlichen Zugangsdaten zum Downloadbereich per E-Mail an marketing@thieme-chemistry.com unter Angabe der vollständigen Universitätsadresse anfordern.

1

Herbert Meier

UV/Vis-Spektren

- 1.1 Theoretische Einführung ... 2
- 1.2 Probenvorbereitung und Aufnahme der Spektren ... 10
- 1.3 Chromophore ... 11
- 1.4 Anwendungen der UV/Vis-Spektroskopie ... 26
- 1.5 Derivativ-Spektroskopie ... 29
- 1.6 Chiroptische Methoden ... 29

1 UV/Vis-Spektren

1.1 Theoretische Einführung

1.1.1 Elektromagnetische Wellen und Elektronenübergänge

Elektromagnetische Strahlung wird durch die **Wellenlänge** λ oder die **Frequenz** ν charakterisiert. Diese Größen sind durch die Gleichung

$$\nu \cdot \lambda = c$$

miteinander verknüpft; c ist die **Lichtgeschwindigkeit** (im Vakuum $\approx 2.998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Ein Lichtquant der Frequenz ν hat die **Energie**

$$E = h\nu$$

Das Planck-Wirkungsquantum h beträgt $\approx 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$. Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Molekülen führt bei der Absorption im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtes (selten im nahen Infrarot NIR) zur Anregung von Elektronen, im Allgemeinen Valenzelektronen.

Abb. 1.1 veranschaulicht diesen Sektor des elektromagnetischen Spektrums. An das für das menschliche Auge sichtbare Licht (Vis) schließt sich unterhalb von $\lambda = 400 \text{ nm}$ der UV-Bereich an. Wegen der unterschiedlichen biologischen Wirkung wird eine Unterteilung in UV-A (400–320 nm), UV-B (320–280 nm) und UV-C (280–10 nm) getroffen. Oberhalb von $\lambda = 750 \text{ nm}$ beginnt der IR-Bereich, zunächst das nahe **Infrarot** (NIR). Am langwelligen Ende des IR liegt der **Terahertz**-Bereich ($100 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \text{ mm}$, $100 \text{ cm}^{-1} \geq \tilde{\nu} \geq 10 \text{ cm}^{-1}$, $3 \cdot 10^{12} \text{ Hz} \leq \nu \leq 3 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$). Es folgen der **Mikrowellen**-Bereich ($1 \text{ mm} \leq \lambda \leq 30 \text{ cm}$) und der **Radiowellen**-Wellenbereich ($\lambda > 30 \text{ cm}$). **Molekülspektroskopie** wird in allen genannten Wellenlängen-Bereichen betrieben. Außer den UV/VIS-Spektren in diesem Kapitel, sind die IR-Spektren (Kapitel 2) und vor allem die NMR-Spektren (Kapitel 3) für die Strukturaufklärung

organischer Verbindungen wichtig. Die **Kernresonanzspektroskopie** findet in Magnetfeldern mit Radiowellen statt. Kristallstrukturen werden durch Streuung von **Röntgenstrahlen** bestimmt. Sonnenlicht besteht im Mittel aus 44% IR, 52% Vis und 4% UV-A. Der UV-B-Anteil liegt im %-Bereich.

Wird sichtbares Licht einer bestimmten Spektralfarbe absorbiert, dann erkennt das menschliche Auge die **Komplementärfarbe**:

absorbierte Spektralfarbe	Komplementärfarbe
violett	gelbgrün
blau	gelb
grünblau	orange
blaugrün	rot
grün	purpur
gelbgrün	violett
gelb	blau
orange	grünblau
rot	blaugrün
purpur	grün

Die Wellenlänge wurde früher häufig in Ångström ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ oder $\text{m}\mu$) angegeben, heute verwendet man Nanometer ($1 \text{ nm} = 1 \text{ m}\mu = 10^{-9} \text{ m}$). Anstelle der Frequenz in s^{-1} ist es üblich, die **Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} anzugeben.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

Bezieht man die Energie auf ein Lichtquant oder einen einzelnen atomaren oder molekularen Prozess, so ist als Einheit 1 eV (Elektronenvolt) gebräuchlich. Bei einem Mol, nämlich $6.02 \cdot 10^{23}$ Lichtquanten, wird die Energie in kJ angegeben. Energie und Wellenzahl sind direkt proportional zueinander.

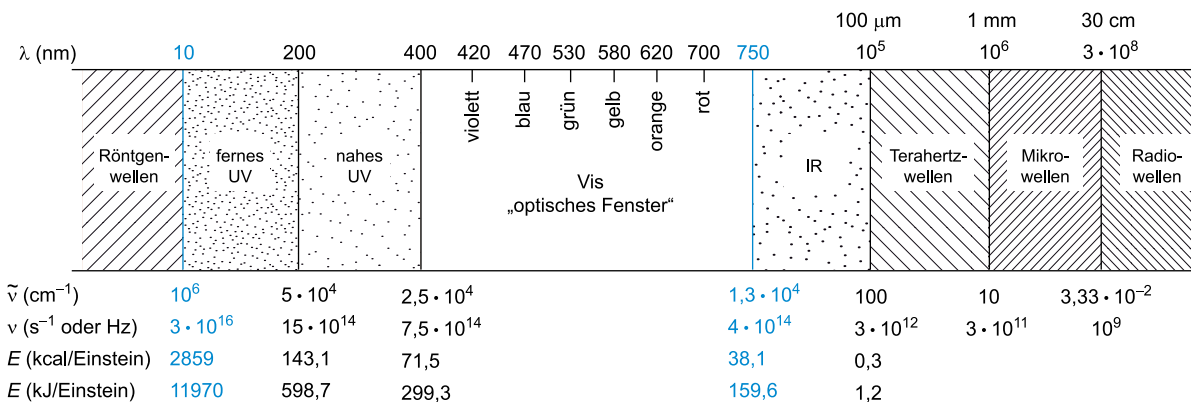


Abb. 1.1 Elektromagnetisches Spektrum (1 Einstein = 1 mol Lichtquanten)

Zur Umrechnung empfiehlt sich als Faustregel:

$$1 \text{ eV} \triangleq 23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \triangleq 8066 \text{ cm}^{-1}$$

$$1000 \text{ cm}^{-1} \triangleq 12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \triangleq 84 \text{ cm}^{-1}$$

Trifft Licht mit geeigneter Frequenz ν auf ein Molekül im **Grundzustand** ψ_0 , dann kann es **absorbiert** werden und das Molekül in einen **elektronisch angeregten Zustand** ψ_1 anheben. Durch **spontane Emission** bzw. durch zusätzlich unter dem Einfluss der Lichtwelle **stimulierte Emission** kann das System in den Grundzustand zurückkehren. Das Wort „kann“ drückt dabei die **Übergangswahrscheinlichkeiten** für die beiden Strahlungsprozesse Absorption und Emission aus (**Abb. 1.2**).

Der Zusammenhang mit den beim Elektronenübergang beteiligten Orbitalen ist aus **Abb. 1.3** ersichtlich. Bei Gültigkeit von Koopmans Theorem entspricht die Energie des HOMO dem negativen Ionisierungspotenzial ($IP \sim 8$ bis 11 eV) und die Energie des LUMO der negativen Elektronenaffinität ($EA \sim +1$ bis -1 eV). Die Orbitalenergien beziehen sich hier auf Einzelelektronen-Konfigurationen. Es gilt laut **Abb. 1.3**

$$E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO}) = IP - EA \quad \text{und}$$

$$E(S_1) - E(S_0) = h\nu = IP - EA - J + 2K$$

Die Energiedifferenz zwischen dem untersten leeren Orbital (LUMO) und dem höchsten doppelt besetzten Orbital (HOMO) ist erheblich größer als die Anregungsenergie A für den Übergang vom Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 . Die Differenz geht auf die unterschiedliche Elektronenwechselwirkung (Coulomb-Term J , Austausch-Term $2K$) zurück. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist in dieser Näherung

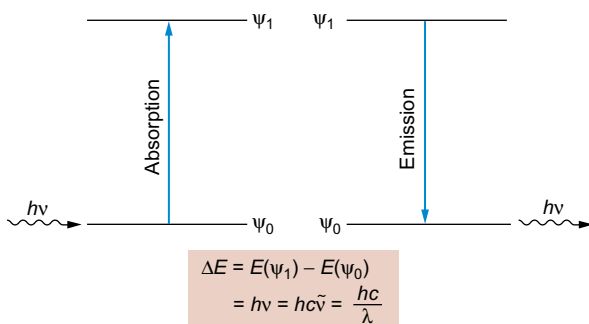


Abb. 1.2 Elektronenübergänge und Strahlungsprozesse

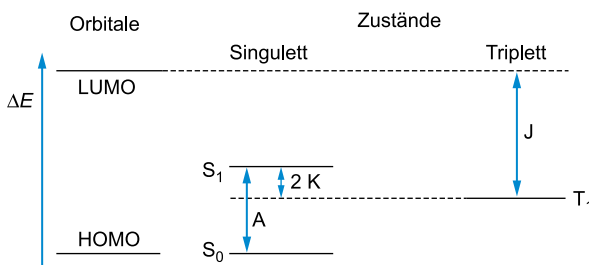


Abb. 1.3 Energieschema für den Elektronenübergang zwischen HOMO und LUMO

gleich $2K$. Wegen $K > 0$ liegt der unterste Triplettzustand T_1 stets unter S_1 . Moleküle mit gleichem HOMO-LUMO-Abstand können ganz unterschiedliche Anregungsenergien haben. Ein klassisches Beispiel ist das farblose Anthracen, das eine gleich große HOMO-LUMO-Energiedifferenz besitzt wie das blaue Azulen. Eine weitere Folge der Konfigurationswechselwirkung kann sein, dass der HOMO-LUMO-Übergang nicht dem energieärmsten Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ entspricht (vgl. S. 15).

Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die dimensionslose **Oszillatorstärke** f_{01} , die klassisch den effektiven Bruchteil von negativen Ladungseinheiten (Elektronen) wiedergibt, die den betreffenden Übergang vollziehen (oszillieren). Das quantenmechanische Gegenstück zu f ist der Vektor des **Übergangsmoments** M_{01} , der die Veränderung des **Dipolmoments** während des Übergangs repräsentiert. Die **Dipolstärke** $D_{01} = |M_{01}|^2$ ist direkt proportional zu f_{01} . Bei $D_{01} = M_{01} = f_{01} = 0$ ist trotz erfüllter **Resonanzbedingung** $\Delta E = h\nu$ ein Übergang nicht möglich. Bei kleinen f -Werten spricht man von einem **verbotenen Übergang**, bei f -Werten nahe an 1 von einem **erlaubten Übergang**.

Bei zweiatomigen oder linearen mehratomigen Molekülen kann man wie bei Atomen aufgrund des Satzes von der Erhaltung des Drehimpulses **Auswahlregeln** für die erlaubten Übergänge zwischen zwei verschiedenen elektronischen Zuständen aufstellen. Diese Regeln münden für die übrigen Moleküle, die natürlich das weitaus überwiegende Kontingent darstellen, in **Übergangsverbote** ein.

Das **Spin-Verbot** besagt, dass sich der **Gesamtspin** S bzw. die **Multiplizität** $M = 2S + 1$ während des Übergangs nicht ändern darf, dass also z.B. Singulett-Zustände ($S = 0, M = 1$) bei der Absorption oder Emission in Singulett-Zustände, nicht aber in Triplett-Zustände ($S = 1, M = 3$) übergehen können. M_{01} kann auch aufgrund der Symmetrie der Orbitale (die durch die Wellenfunktion φ_0 und φ_1 beschrieben werden und den elektronischen Anteil der Gesamtfunktionen ψ_0 und ψ_1 darstellen) verschwinden. Man spricht vom **Symmetrie-Verbot**. Ein einfach verständlicher Spezialfall davon liegt in den zentrosymmetrischen Molekülen vor, deren Wellenfunktionen bezüglich der Inversion am Symmetriezentrum symmetrisch (gerade) oder antisymmetrisch (ungerade) sind. Das Symmetrie-Verbot besagt hier, dass Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher **Parität** (Paritätsverbot, Regel von Laporte) untersagt sind.

erlaubt: $g \rightarrow u$	verboten: $g \leftrightarrow g$
$u \rightarrow g$	$u \leftrightarrow u$

Durch Kernbewegungen kann die Symmetrie erniedrigt werden, sodass Symmetrie-verbotene Übergänge doch zu beobachten sind. (Als Beispiel für einen vibronisch erlaubten Übergang sei die langwellige Absorptionsbande des Benzens genannt; vgl. S. 15.)

Eine weitere Möglichkeit für das Verschwinden des elektronischen Übergangsmoments ist durch das sog. **Überlappungs-Verbot** gegeben. Es wird wirksam, wenn sich die beiden beim Elektronenübergang beteiligten Orbitale nicht oder nur wenig räumlich überlappen. Das ist ganz offensichtlich

Tab. 1.1 Nomenklatur der Elektronenübergänge (Absorption)

System	Zustands-symbole	Zustand	Beispiele für Elektronen-übergänge
enumerativ	S_0	Singulett-Grundzustand	$S_0 \rightarrow S_1$
	S_1, S_2, S_3, \dots	höhere Singulett-zustände	$S_0 \rightarrow S_2$ $S_0 \rightarrow S_3$
	T_1, T_2, T_3, \dots	Tripletzustände	$T_1 \rightarrow T_2$
nach Mulliken	N	Grundzustand	$V \leftarrow N$
	Q, V, R	Anregungszustände	$Q \leftarrow N$
nach Platt	A	Grundzustand	$B \leftarrow A$
	B, C, L	Anregungszustände	$C \leftarrow A$ $L \leftarrow A$
nach Kasha	σ, π, n	Ausgangsorbitale	$\sigma \rightarrow \sigma^*$
	σ^*, π^*	Orbitale der angeregten Elektronen	$\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$
nach der Gruppentheorie	Symbole d. Symmetrieklassen		${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$
	A: sym.	} bez. Drehung um die Drehachse(n)	${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$
	B: antisym.		${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$
			${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$
			${}^1A'_1 \leftarrow {}^1A'_1$
	E: 2-fach entarteter Zustand		
	T: 3-fach entarteter Zustand		
	Indizes:		
	g: sym.	} bez. Inversion	
	u: antisym.		
1: sym.	} bez. C_2 -Achsen, die senkrecht zu C_n sind		
2: antisym.			
': sym.	} bez. Symmetrieebene σ_h (senkrecht zu C_n)		
": antisym.			

bei einem intermolekularen **Charge-Transfer-Übergang** der Fall, bei dem im Komplex der Elektronenübergang vom Donator- auf das Akzeptor-Molekül erfolgt. Es gibt auch zahlreiche intramolekulare Beispiele für das Überlappungsverbot. (Vgl. den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei Carbonyl-Verbindungen, S. 20.) Das Überlappungsverbot ist ein Spezialfall des Symmetrie-Verbots.

Spielt man die Zahl der Möglichkeiten für die Elektronenübergänge zwischen je zwei Orbitalen eines Moleküls durch, so stellt man fest, dass die Verbote die Regel und die erlaubten Übergänge die Ausnahme sind. Häufig treten jedoch auch verbotene Übergänge auf, allerdings mit geringerer Übergangswahrscheinlichkeit, d.h. kleinem f -Wert ($10^{-1} \geq f \geq 10^{-6}$). Am striktesten gilt das Spin-Verbot. Bei wirksamer Spin-Bahnkopplung (z.B. durch Schweratome) oder bei der Anwesenheit paramagnetischer Spezies beobachtet man jedoch auch Spin-verbotene Übergänge.

Denkt man sich das untersuchte Molekül in einem kartesischen Koordinatensystem, dessen Achsen man z.B. mithilfe der

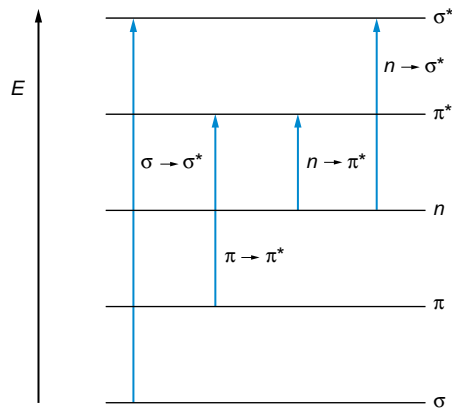


Abb. 1.4 Molekülorbitale und Elektronenübergänge

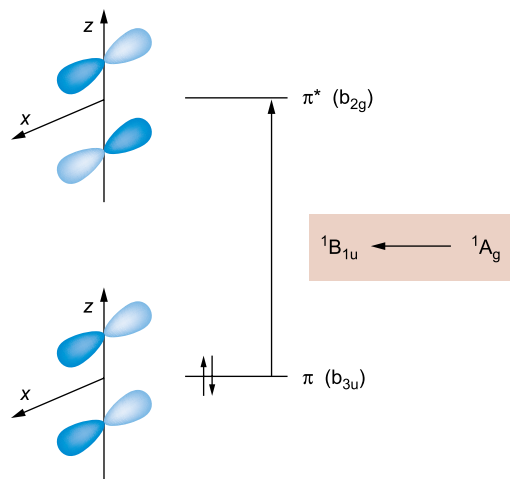


Abb. 1.5 Elektronenübergang $\pi \rightarrow \pi^*$ in Ethen (1)

Molekülachsen festlegt, so kann man den Vektor M_{01} in seine räumlichen Komponenten M_x , M_y und M_z zerlegen. Bei $M_{01} \neq 0$ muss wenigstens eine der drei Komponenten ungleich 0 sein. Bei $M_x = M_y = 0$ und $M_z \neq 0$ ist die absorbierte bzw. emittierte Strahlung in z-Richtung **polarisiert**. Diese optische Anisotropie der Moleküle lässt sich jedoch normalerweise nicht beobachten, da die Moleküle unorientiert vorliegen. Polarisationsmessungen werden an Einkristallen oder an verstreckten Kunststoff-Folien durchgeführt.

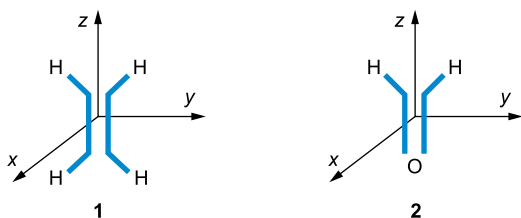
Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale (MO) treffen. Aus besetzten **bindenden** σ - und π -Orbitalen oder aus den **nichtbindenden** n -Orbitalen (einsame Elektronenpaare) kann ein Elektron in die leeren, **antibindenden** π^* - oder σ^* -Orbitale angehoben werden. Entsprechend werden die Elektronenübergänge kurz mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ usw. bezeichnet (Abb. 1.4).

Außer dieser Nomenklatur auf einer vereinfachten MO-Basis gibt es zur Kennzeichnung von Elektronenzuständen und den zwischen ihnen möglichen Übergängen noch weitere gebräuchliche Systeme, von denen insbesondere das letzte der Tab. 1.1, die gruppentheoretische Bezeichnung, hervorzuheben ist. (Vgl. dazu ein Lehrbuch über Symmetrie in der Chemie.)

Tab. 1.2 Symmetrieklassen und Charaktere der Punktgruppe D_{2h}

D_{2h}	I	Symmetrieelemente							
		$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
a_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
b_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
b_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
b_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
a_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
b_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
b_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
b_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Zur Erläuterung von erlaubten und verbotenen Elektronenübergängen seien hier Ethen (1) und Formaldehyd (2) als einfache Moleküle besprochen.



Denkt man sich das σ -Bindungsgerüst des Ethens in der yz -Ebene eines dreidimensionalen Koordinatensystems, dann zeigen die p -Keulen des π - und des π^* -Orbitals in die x -Richtung (Abb. 1.5, S. 4). Das Ethen-Molekül hat dann folgende Symmetrieelemente:

- die drei Koordinatenachsen als 2-zählige Symmetrieachsen $C_2(z)$, $C_2(y)$, $C_2(x)$;
- den Koordinatenursprung als Inversionszentrum i (Punktspiegelung);
- die drei Koordinatenebenen als Symmetrieebenen $\sigma(xy)$, $\sigma(xz)$, $\sigma(yz)$.

Ethen gehört somit zur Symmetrie D_{2h} . Tab. 1.2 zeigt in der ersten Spalte die Symmetrieklassen dieser Punktgruppe. Die erste Zeile enthält die oben genannten Symmetrieelemente und aus gruppentheoretischen Gründen die Identität I . Jedes Orbital von 1 muss einer bestimmten Symmetrieklasse von D_{2h} angehören. (Zu einer solchen Betrachtung eignen sich nur Gruppenorbitale und nicht etwa das einzelne C-H Bindungsorbital.) Die Charaktere +1 und -1 in der Tab. 1.2 bringen das symmetrische bzw. antisymmetrische Verhalten gegenüber der betreffenden Symmetrieelemente zum Ausdruck.

Aus Abb. 1.5 und Tab. 1.2 erkennt man, dass das π -Orbital zur Symmetrieklasse b_{3u} und das π^* -Orbital zur Symmetrieklasse b_{2g} gehört. Die Multiplikation der Charaktere für jedes Elektron ergibt, dass der Singulett-Grundzustand S_0 von 1 ein 1A_g -Zustand ($b_{3u} \times b_{3u} = a_g$) und der erste elektronisch angeregte Singulettzustand S_1 ein ${}^1B_{1u}$ -Zustand ($b_{3u} \times b_{2g} = b_{1u}$) ist.

Die Charakterentafel (Tab. 1.2) enthält als ganz rechte Spalte das Symmetrieverhalten der x -, y -, z -Komponente des

Übergangsvektors M . Die z -Komponente transformiert sich wie b_{1u} (B_{1u}). Damit ist der Übergang $\pi \rightarrow \pi^*$ (${}^1B_{1u} \leftarrow {}^1A_g$) erlaubt und in der z -Richtung, also der Richtung der Doppelbindung polarisiert. Er wird im Bereich von 165 nm gefunden.

Das zweite Beispiel, Formaldehyd (2), gehört zur Punktgruppe C_{2v} mit folgenden aus der Zeichnung ersichtlichen Symmetrieelementen:

- zweizählige Drehachse $C_2(z)$
- Spiegelebene $\sigma_v(xz)$
- Spiegelebene $\sigma_v(yz)$, die Ebene des σ -Bindungsgerüsts

Tab. 1.3 enthält die zu C_{2v} gehörenden Symmetrieklassen und ihr Symmetrieverhalten.

Die in der Valenzschale befindlichen Orbitale des Formaldehyds sind Abb. 1.6 zu entnehmen. Es sind Gruppenorbitale mit von unten nach oben steigender Energie. Die Symmetrieklassen sind aus den Orbitalbildern und der Eintragung des Formaldehyd-Moleküls 2 in das Achsenkreuz ersichtlich. Wie schon bei der Besprechung des Ethens betont, hätte es keinen Sinn, einzelne C-H Bindungsorbitale zu betrachten, da sie nicht einer Symmetrieklasse der Punktgruppe C_{2v} zuzuordnen sind. Die in der Abbildung nicht enthaltenen $1s$ -Orbitale von C und O haben die Kennzeichnung $1a_1$ und $2a_1$. Danach folgen $3a_1$, $4a_1$, $1b_2$, $5a_1$, $1b_1$ und $2b_2$, die 6 mal 2 Elektronen aufnehmen. An die besetzten Orbitale schließen sich die unbesetzten, antibindenden Orbitale $2b_1^*$, $6a_1^*$, $3b_2^*$ und $7a_1^*$ an. Der energieärmste Übergang $2b_1^* \leftarrow 2b_2$ ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, wobei das p_y -Orbital des Sauerstoff-Atoms als nichtbindendes Orbital ein Elektron an das π^* -Orbital der CO-Doppelbindung abgibt. Der Singulett-Grundzustand S_0 , ein 1A_1 -Zustand, geht dabei in einen $S_1({}^1A_2)$ -Zustand über (nach Tab. 1.3: $b_2 \times b_1 = a_2$). Der rechten Spalte der Tab. 1.3 entnimmt man, dass keine Komponente des Übergangsvektors sich wie a_2 transformiert. Damit ist der Übergang symmetrieverboten. Das entspricht dem o. g.

Tab. 1.3 Symmetrieklassen und Charaktere der Punktgruppe C_{2v}

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
a_1	+1	+1	+1	+1	z
a_2	+1	+1	-1	-1	
b_1	+1	-1	+1	-1	x
b_2	+1	-1	-1	+1	y