

Versuch SS2: UV-Vis-Spektroskopie

Aufgabenstellung

Ermitteln Sie den molaren Extinktionskoeffizienten von 4-Nitroanilin (**1**) in Ethanol und bestimmen Sie anhand dieser Daten die Konzentration einer unbekannt Probe.

Weiterhin ist das solvatochrome Verhalten zweier Farbstoffe (**2,3**) in fünf ausgewählten Lösungsmitteln zu untersuchen und zu charakterisieren. Mittels Farbstoff **3** ist der $E_T(30)$ -Wert eines unbekannt Lösungsmittels zu bestimmen! Entscheiden Sie, um welches Lösungsmittel es sich dabei handelt.

Grundlagen

Die UV-Vis-Spektroskopie ist eine Elektronenspektroskopie, d.h. es werden Elektronen (Valenzelektronen) angeregt. Trifft Strahlung im UV- oder sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf ein organisches Molekül, kann bei erfüllter Resonanzbedingung ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO angeregt werden. Die mit dieser Anregung verbundene Schwächung der Intensität der Strahlung wird wellenlängenabhängig in der UV-Vis-Spektroskopie detektiert. Der Frequenzbereich eines UV-Vis-Spektrums liegt normalerweise in einem Bereich von 180–800 nm. Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge kann mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale getroffen werden. Gemäß dem MO-Schema spalten Orbitale bei Überlappung in bindende (σ , π), nicht bindende (n) und antibindende Orbitale (π^* , σ^*) auf (siehe Abb. 1, **A**). Dementsprechend werden die Elektronenübergänge kurz mit $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ usw. bezeichnet. Da die Energie zwischen den bindenden und dem antibindenden Orbital mit dem Ausmaß der Überlappung der Atomorbitale zunimmt, liefern σ -Orbitale eine erheblich größere Aufspaltung als π -Orbitale (Abb. 1, **B**).^[1,2]

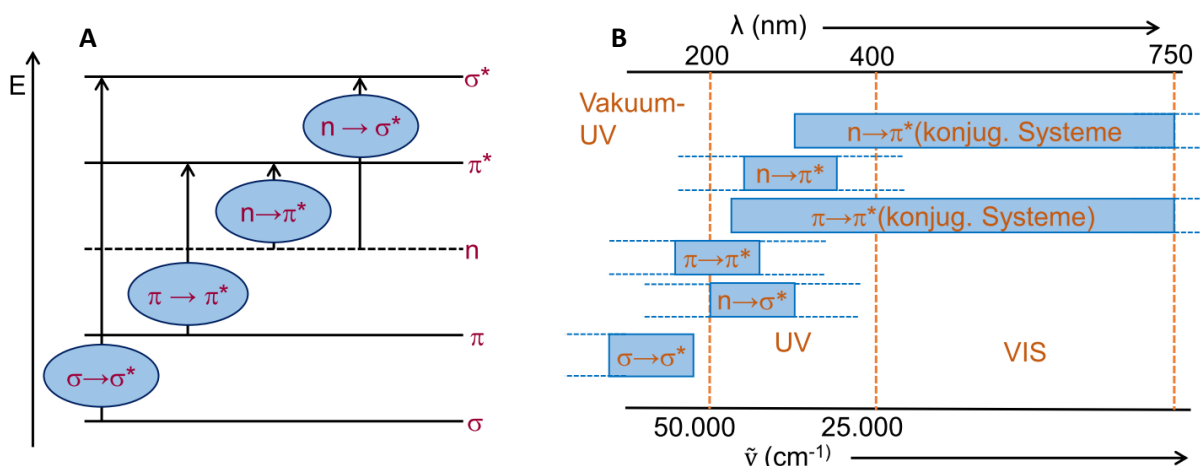


Abb. 1: schematische Darstellung von A) Molekülorbitale und Elektronenübergänge und B) typische Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge.^[1]

Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip ist die Absorptionswahrscheinlichkeit am größten für einen vertikalen Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand, d.h. alle Molekülparameter (Bindungslängen, -winkel, Konformation, Solvatationskäfig, usw.) bleiben während des Übergangs erhalten.^[1,2]

UV-Vis Banden sind keine scharfen Linien, sondern werden stets als breite Banden erhalten. Dies hat mehrere Gründe:

- die Elektronenanregung ist mit einer ganzen Kaskade möglicher Schwingungs- und Rotationsanregungen gekoppelt
- Stöße der Moleküle mit Lösungsmittelmolekülen führen zu der sog. Stoßverbreiterung
- in polaren Lösungsmitteln erfolgt eine Wechselwirkung mit den permanenten und induzierten Dipolen der Lösungsmittelmoleküle
- Wasserstoffbrückenbindungen

Das UV-Vis-Spektrum wird jedoch nicht nur von der Lage, Gestalt und Feinstruktur der Banden bestimmt, sondern auch durch deren Intensität. Gemäß dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz ist die Absorption der Anzahl absorbierender Moleküle proportional, so dass sich folgender mathematischer Zusammenhang ergibt.^[1]

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl.1})$$

E = Extinktion (Absorption)

I_0 = Intensität des eintretenden Lichtstrahls

I = Intensität des austretenden Lichtstrahls

ε = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

c = Konzentration [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

d = Schichtdicke der Küvette [cm]

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz gilt für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen ($c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Mit Kenntnis des Extinktionskoeffizienten ist es möglich, bei einer bestimmten Wellenlänge die Konzentration einer Farbstoff-Lösung zu bestimmen. Der Betrag des Extinktionskoeffizienten ist von der Wahrscheinlichkeit der Elektronenanregung sowie dem Absorptionsquerschnitt des Chromophors abhängig. Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die dimensionslose Oszillatorstärke. Beträgt diese Null, so ist der Übergang trotz erfüllter Resonanzbedingung verboten. Verbotene Übergänge sind durch kleine Extinktionskoeffizienten ($\varepsilon = 1-100$) charakterisiert. Es gelten folgende Auswahlregeln:^[1,2]

- *Spin-Verbot*: Während eines Übergangs darf sich der Gesamtspin des Systems nicht ändern.
- *Symmetrie-Verbot*: Elektronenübergänge zwischen Orbitalen gleicher Parität sind verboten (Regel von LAPORTE)
- *Überlappungs-Verbot*: Elektronenübergänge zwischen Orbitalen, die sich nicht oder nur wenig überlappen, sind verboten. (z.B. Charge Transfer-Übergänge)

Die UV-Vis-Spektrometrie ist jedoch nicht nur für Konzentrationsbestimmungen geeignet. Mit Hilfe der UV-Vis-Spektrometrie können ebenso Gleichgewichte untersucht und die Kinetik chemischer Reaktionen verfolgt werden. Die einzige Voraussetzung dafür ist, dass mindestens eine beteiligte Komponente im ultravioletten oder sichtbaren Bereich absorbiert.

Unter Solvatochromie wird im Allgemeinen die Änderung der Wellenlänge der UV-Vis Absorption eines Chromophoren beim Übergang von wenig polaren zu polaren Lösungsmitteln verstanden.^[3-6] Dabei kann zwischen positiver und negativer Solvatochromie unterschieden werden. Verschiebt sich das UV-Vis-Absorptionsmaximum mit Zunahme der Polarität des Lösungsmittels zu größeren Wellenlängen („Rotverschiebung“, bathochromer Shift), wird dies als positive Solvatochromie bezeichnet.

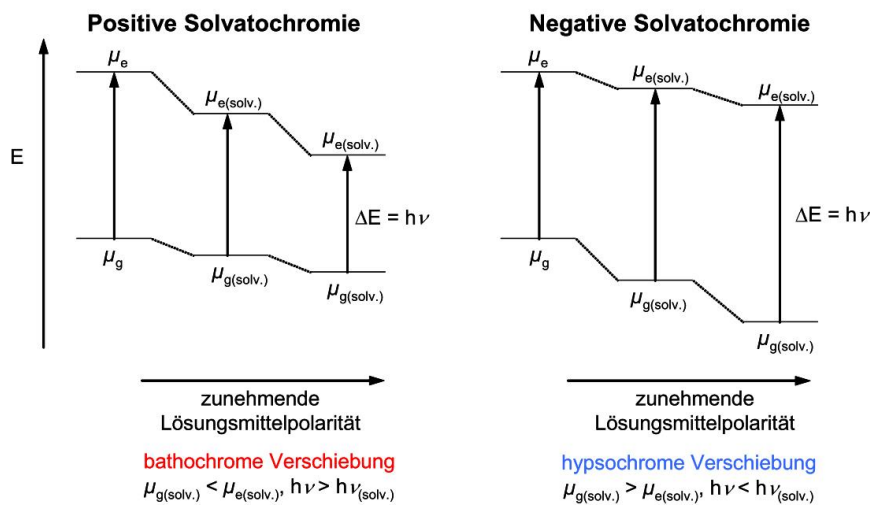


Abb. 2: Schematische Darstellung des Einflusses von polaren Lösungsmitteln auf die Übergangsenergien ΔE zwischen elektronischen Grundzustand μ_g und erstem angeregten Zustand μ_e eines dipolaren Chromophors.^[4]

Dementsprechend ist eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen („Blauverschiebung“, hypsochromer Shift) mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels charakteristisch für eine negative Solvatochromie.^[3,4] Grundlage der Solvatochromie ist die differenzierende Solvation des elektronischen Grundzustandes und des ersten Anregungszustandes eines Chromophors unter Wirkung des FRANCK-CONDON-Prinzips (Abb. 2).

Wird mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels der erste angeregte Zustand aufgrund eines höheren Dipolmomentes stärker als der Grundzustand solvatisiert und somit stabilisiert, resultiert daraus ein bathochromer Shift. Wird hingegen mit Zunahme der Lösungsmittelpolarität der Grundzustand infolge Solvatation besser stabilisiert, liegt eine negative Solvatochromie vor, resultierend in einem hypsochromen Shift (Abb. 2).^[3] Das Solvatationsvermögen eines Lösungsmittels ist dabei abhängig von der Gesamtheit der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gelösten und des Lösungsmittels. Diese schließen sowohl nichtspezifische Wechselwirkungen wie beispielsweise Coulomb-, Induktions- und Dispersionswechselwirkungen als auch spezifische Wasserstoffbrückenbindungsdonor- und -akzeptor-, Elektronenpaardonor- und -akzeptor-Wechselwirkungen sowie Charge-Transfer-Wechselwirkungen ein.^[3-5] Dieser komplexe Sachverhalt wird in Abb. 3 verdeutlicht.

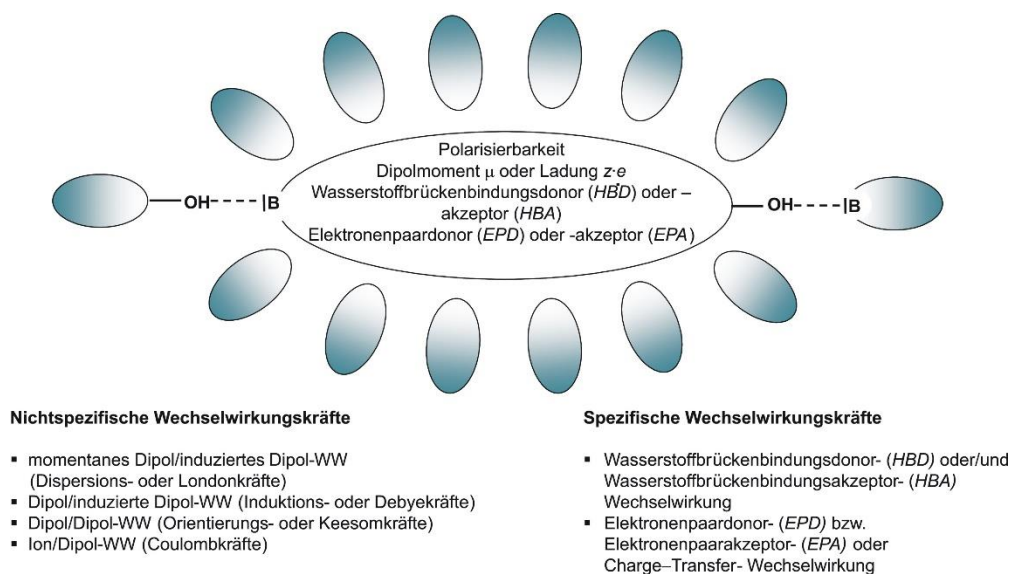


Abb. 3: Schematische 2D-Darstellung der nichtspezifischen und spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen einer gelösten Spezies (neutrales Molekül oder Ion) und 14 Lösungsmittelmolekülen aus der ersten Solvatationshülle (entnommen aus^[6]).

Nitroanilinderivate stellen eine etablierte Gruppe von solvatochromen Farbstoffe dar und finden vielfältige Anwendung als Indikatoren für die Ermittlung von Lösungsmittelpolaritäten.^[3,5] Das solvatochrome Verhalten dieser Substanzklasse beruht auf dem starken *push-pull* Charakter des aromatischen π -Systems (NO_2 : $-M$ -Effekt; NH_2 , NHR , NR_2 : $+M$ -Effekt. Die NO_2 -Gruppe und NHR - bzw. NH_2 -Funktion bietet zudem Funktionalitäten, welche sich als Wasserstoffbrückendonator bzw. -akzeptor eignen. Lösungsmittel, welche als Wasserstoffbrückenbindungsdonatoren (*hydrogen bond donating*, HBD) bzw. als-akzeptoren (*hydrogen bond accepting*, HBA) agieren, können mit diesen beiden Funktionalitäten in Wechselwirkung treten, wodurch die Stärke des jeweiligen M -Effektes beeinflusst wird und einer Verschiebung des UV-Vis Absorptionsmaximums resultiert (Abb.4).

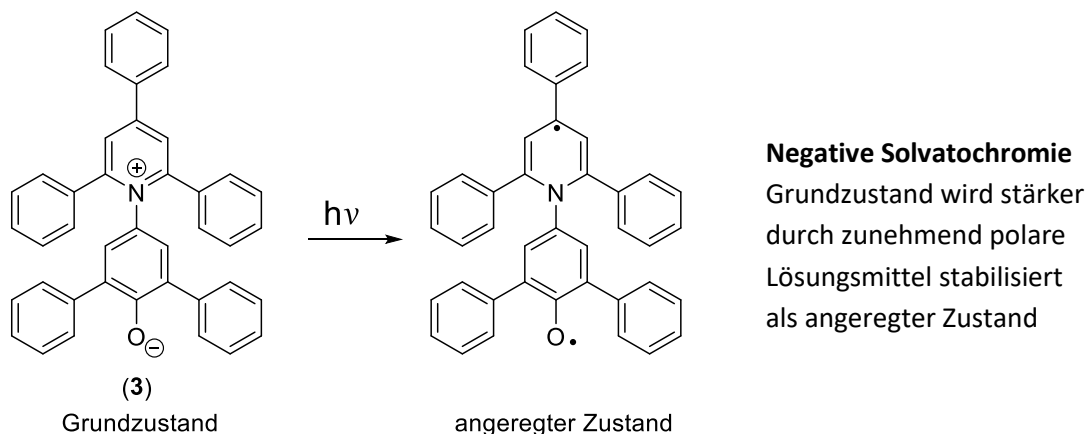
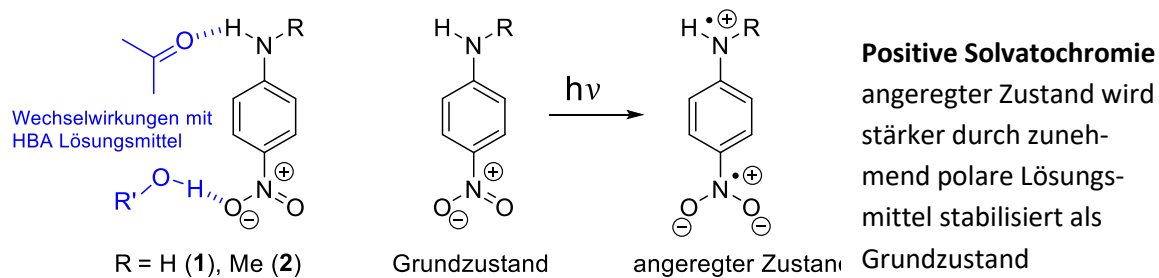


Abb.4: Ausgewählte Vertreter der Nitroanilinfarbstoffe (**1,2**) sowie der REICHARDT'sche Betainfarbstoff 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat (**3**) zur Ermittlung der $E_T(30)$ -Skala.

Eine weitere wichtige Klasse der solvatochromen Farbstoffe stellen die intramolekularioniden Farbstoffe, wie beispielsweise Pyridinium-*N*-phenolbetaine dar, bei welchen eine Elektronenakzeptordonor- mit einer Elektronenakzeptor-Gruppe über ein konjugiertes System verbunden ist. Mit Anregung erzeugt die Ladungsüberführung zwischen den beiden Gruppen eine wesentliche Änderung des Dipolmomentes in Größe und Richtung, resultierend in einer deutlichen Verschiebung des UV-Vis Absorptionsmaximums (siehe Abb. 2). Wie aus Abb. 3 hervorgeht, kann aufgrund der vielfältigen Wechselwirkungen der komplexe Prozess der Solvataion nicht allein durch eine einzige physikalische Größe wie z. B. die Dielektrizitätskonstante (ϵ_r) oder das Dipolmoment (μ) des Lösungsmittels beschrieben werden. Ausgehend von kinetischen, thermodynamischen oder spektroskopischen Daten geeigneter Referenzprozesse wurden verschiedene empirische Lösungsmittelpolaritätsskalen aufgestellt. REICHARDT *et al.* nutzten die außergewöhnlich große Solvatochromie des 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat-Farbstoffes (Abb. 4, **3**) zur Charakterisierung von Lösungsmittelpolaritäten und stellten auf dieser Grundlage eine umfassende Lösungsmittelskala auf.^[3] Die $E_T(30)$ -Werte sind aus der Lage des längstwelligsten Absorptionsmaximums berechnete molare Übergangsenergien.

$$E_T(30) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\max}} \cdot N_A = \frac{28590 \left[\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1} \right]}{\lambda_{\max}} \quad (\text{Gl. 2})$$

In Tab. 1 ist eine Auswahl an Lösungsmitteln mit den dazugehörigen $E_T(30)$ -Werten gezeigt.^[3]

Tab 1.: ausgewählte Lösungsmittel mit den dazugehörigen $E_T(30)$ -Werten.^[3]

Lösungsmittel	$E_T(30)$ -Wert in kcal/mol	Lösungsmittel	$E_T(30)$ -Wert in kcal/mol	Lösungsmittel	$E_T(30)$ -Wert in kcal/mol
Cyclohexan	30.9	Chloroform	39.1	Acetonitril	45.6
Toluol	33.9	Dichlormethan	40.7	2-Propanol	48.5
Diethylether	34.5	1,2-Dichlorethan	41.3	EtOH	51.9
Dioxan	36.0	Aceton	42.2	MeOH	55.4
THF	37.4	DMF	43.2	Formamid	56.6
Ethylacetat	38.1	DMSO	45.1	Wasser	63.1

Ausführung

Chemikalien und Geräte

- UV-Vis Spektrometer MCS 400 (Carl Zeiss Jena GmbH)
- 2 Küvetten mit Deckel (Quarz, Dicke 1 cm)
- EtOH, Cyclohexan, getrocknet über Na; Dichlormethan, getrocknet über CaH₂; DMSO, Acetonitril, spezialrein für Spektroskopie
- 4-Nitroanilin (**1**), *N*-Methyl-4-nitroanilin (**2**)
- 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridinium-1-yl)phenolat (**3**)
- Mikrospatel
- 25 ml - Maßkolben, 1 mL, 5 mL, 10 mL Vollpipetten

Versuchsablauf

Vor der Messung erfolgt die Einstellung der Parameter (Auswahl Wellenlängenbereich, Integrationszeit,..) sowie eine Dunkelstrommessung. Als Referenz für die Messungen erfolgt eine Aufnahme des UV-Vis Absorptionsspektrums des reinen Lösungsmittels, dies erfolgt vor der Messung.

1. (a) Stellen Sie aus der bereitgestellten Stammlösung von **1** in EtOH ($c_1 = 6 \cdot 10^{-5}$ mol/L) durch Verdünnen mit EtOH mittels Vollpipetten und 25 mL Maßkolben eine Verdünnungsreihe der folgenden Konzentrationen her. $c_2 = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c_4 = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $c_5 = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L und vermessen diese. (b) Zusätzlich nehmen Sie das UV-Vis-Absorptionsspektrum einer Ihnen unbekanntenen Konzentration c_6 von **1** in EtOH auf.

- Die Farbstoffe **2** und **3** werden in Cyclohexan, Acetonitril, Ethanol, Dichlormethan und DMSO gelöst und anschließend ebenfalls UV-vis spektroskopisch vermessen.
- Aufnahme des UV-Vis Absorptionsspektrums von **3** in einem Ihnen unbekanntem Lösungsmittel

Auswertung

- (a) Bestimmen Sie mit Hilfe des LAMBERT-BEERschen Gesetzes den Extinktionskoeffizienten ε von **1** in EtOH (graphische Abbildung). (b) Ermitteln Sie ausgehend von der Verdünnungsreihe die Konzentration c_6 der Lösung.
- Ermitteln Sie die λ_{\max} -Werte der Farbstoffe **2** und **3**. Charakterisieren Sie die Beobachtungen bezüglich der Lage und Verschiebung des UV-Vis Absorptionsmaximums in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels (bathochromer oder hypsochromer Shift). Geben Sie eine Erklärung für die beobachteten Verschiebungen an.
- Berechnen Sie ausgehend von λ_{\max} den $E_T(30)$ -Wert der Lösung und entscheiden Sie, um welches Lösungsmittel es sich dabei handeln könnte.

Literatur:

- [1] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**
- [2] Atkins oder andere einschlägige Bücher der Physikalischen Chemie
- [3] C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [4] C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339–351.
- [5] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [6] C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 105–113.