

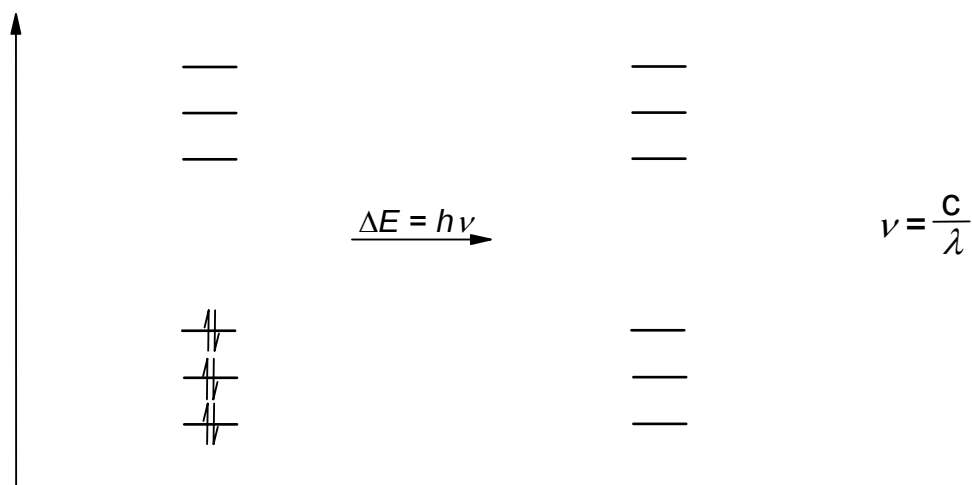
Vorlesung 25

Elektronenspektren Organischer Verbindungen (Vollhardt, 3. Aufl., S. 650-654, 4. Aufl. S. 725-729; Hart, S. 453-455; Buddrus, S. 41-45, S. 310-312)

Warum sind manche Substanzen farbig, andere nicht?

Sonnenlicht (bzw. Licht einer Glühlampe) ist weißes Mischlicht, welches alle Wellenlängen des sichtbaren Bereichs (380-760 nm) enthält.

Elektronen können durch Absorption von UV- oder sichtbarem Licht in energetisch höherliegende Orbitale angehoben werden. Der Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des absorbierten Lichts und der Anregungsenergie wird durch die Einstein-Gleichung gegeben

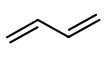
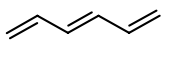
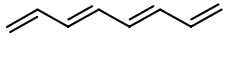


Wird beispielsweise blaues Licht absorbiert, d. h. wird dem weißen Licht der Blauanteil entzogen, erscheint das durchgelassene oder reflektierte Licht dem Auge als rot-orange (Komplementärfarbe von blau).

Absorbiertes Licht Wellenlänge	Farbe	Farbeindruck (beobachtete Farbe)
730	purpur	grün
640	rot	blaugrün (cyan)
590	orange	blau
550	gelb	indigoblau
530	gelbgrün	violett
510	grün	purpur (magenta)
490	blaugrün	rot
450	blau	orange
425	indigoblau	gelb
400	violett	grünlich-gelb

Der Sinneseindruck „orange“ kann also auf zwei unterschiedliche Weisen zustande kommen: Der thermisch angeregte Natriumdampf erscheint orange, weil Licht der Wellenlänge 589 nm emittiert wird. Orange erscheint aber auch eine Substanz, die blaues Licht absorbiert, d. h., wenn dem Weiß-Licht der Blau-Anteil fehlt.

Alkane, Alkene, Ether, Amine usw. sind farblos, da ihre Absorptionsbanden nicht im sichtbaren Bereich liegen. Mit zunehmender Länge des konjugierten Systems von Polyenen verkleinert sich der Abstand zwischen π und π^* -Orbitalen. Wenn die Absorptionsbande in den sichtbaren Bereich (> 380 nm) hineinreicht, erscheint die Substanz farbig.

Chromophor	Übergang	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$
C-C oder C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	~ 150	~ 800
	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 185	~ 650
 , 	$n \rightarrow \sigma^*$	~ 195	~ 600
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	724
	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	552
	$\pi \rightarrow \pi^*$	268	446
	$\pi \rightarrow \pi^*$	290	412
β -Carotin (11 konjugierte Doppelbindungen)	$\pi \rightarrow \pi^*$	497	241

Das Lambert-Beersche Gesetz gibt den Zusammenhang zwischen Absorption A und molarem Absorptionskoeffizienten ε wieder

$$I_E = I_A 10^{-\varepsilon c l}$$

$$\lg(I_A/I_E) = A = \varepsilon c l$$

I_A = ursprüngliche Lichtintensität

I_E = Lichtintensität nach Durchtritt durch Küvette

A = Absorption (auch optische Dichte, früher: Extinktion, engl.: absorbance)

ε = molarer Absorptionskoeffizient (früher: Extinktionskoeffizient, eng.: molar absorptivity)

c = Konzentration / mol l^{-1}

l = Küvettenlänge / cm

Chromatographische Trennverfahren

Der durch die Historie begründete Begriff „Chromatographie“ (Farben-Schreibung) ist irreführend, weil chromatographische Verfahren die Trennung farbiger wie auch farb- loser Stoffe ermöglichen.

Erste Trennung von Blattfarbstoffen durch Tswett 1906

Versuch: Chromatographische Trennung von Blattgrünextrakt an Tafelkreide: Ein aus Spinatblättern hergestellter Farbstoffextrakt wird auf ein Stück Tafelkreide aufgebracht. Stellt man die Kreide in eine Mischung aus Benzin und Toluol, wandern die Farbstoffe mit dem Lösungsmittel nach oben. Die Substanzen wandern umso weiter, je weniger polar sie sind: Oben Carotin (orange), Mitte Xanthophyll (gelb), unten Chlorophyll A (grün) und Chlorophyll B (gelbgrün).

Chromatographische Trennverfahren können sowohl im präparativen Maßstab (ich möchte aus einem Substanzgemisch einen Reinstoff isolieren) wie auch für analytische Zwecke (welche Stoffe sind in welcher Menge in einem Substanzgemisch enthalten?) eingesetzt werden.

Sie beruhen auf heterogenen Gleichgewichten: Adsorptionsgleichgewichten oder Verteilungsgleichgewichten.

Adsorptionsisothermen: Adsorption eines Stoffes an Oberflächen als Funktion von Partialdruck bzw. Konzentration

Verteilungsgleichgewichte: Nernstscher Verteilungssatz $\frac{c_{\text{Phase A}}}{c_{\text{Phase B}}} = K$

Henry-Dalton $\frac{p_{\text{Gas}}}{c_{\text{Lösung}}} = K_p$

Es erfolgt immer die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen einer mobilen Phase (flüssig oder gasförmig) und einer stationären Phase (Feststoff oder immobilisierte Flüssigkeit).

Mobile Phase \ Stationäre Phase	Fest	Flüssig
Flüssig	Säulenchromatographie Schichtchromatographie HPLC Papierchromatographie	HPLC (reverse phase)
Gasförmig		Gaschromatographie (GLC)

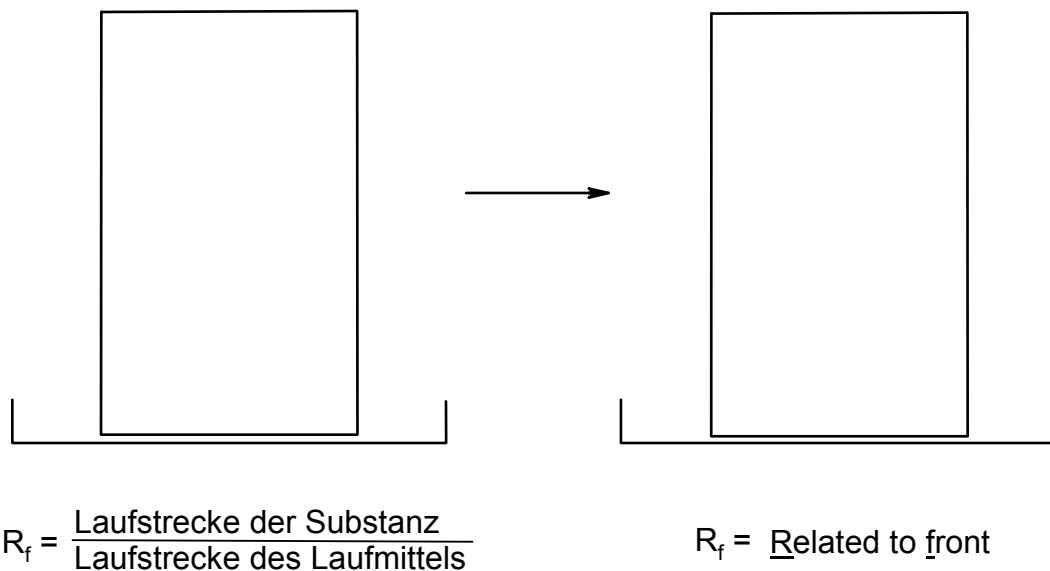
Säulenchromatographie: (Versuch):

Ein Farbstoffgemisch wird in einer Glassäule auf Aluminiumoxid (stationäre Phase) aufgetragen. Nach dem Eindringen des Gemisches wird die Säule mit Toluol (mobile Phase) aufgefüllt. Die Schwerkraft reicht aus, dass Toluol an der stationären Phase vorbeifließt, wobei die Farbstoffe, je nach Polarität, unterschiedlich rasch mitwandern.

HPLC (High performance (pressure) liquid chromatography) ist eine moderne Trennmethode, die als stationäre Phase sehr kleine Partikel verwendet, wodurch die Oberfläche der stationären Phase und damit die Trennleistung stark ansteigt. Da die Schwerkraft zu gering ist, um einen ausreichenden Fluss der mobilen Phase durch die feinkörnige stationäre zu bewerkstelligen, muss durch Pumpen der Druck erhöht werden, so dass statt der Glassäulen Stahlsäulen verwendet werden müssen.

Schichtchromatographie (Versuch):

Ein Farbstoffgemisch wird auf eine mit Kieselgel beschichtete Glasplatte aufgetragen. Anschließend wird diese Glasplatte in einen Entwicklungstrog, in dem sich ca. 1 cm hoch Toluol befindet, gestellt. Aufgrund der Kapillarkräfte steigt Toluol in der Kieselgelschicht nach oben, wobei wie im vorherigen Versuch die Farbstoffe je nach Polarität unterschiedlich weit mitwandern.

**Papierchromatographie**

Die Papierchromatographie ist der Schichtchromatographie ähnlich. Die zu trennenden Substanzen verteilen sich zwischen der mobilen Phase und den Mizellen der Cellulose.

Gaschromatographie (Versuch):

Im Einspritzblock wird ein Substanzgemisch verdampft, das von einem Gasstrom durch die stationäre Phase transportiert wird. Das Verteilungsgleichgewicht zwischen Gas- und immobilisierter flüssiger Phase hängt weitgehend vom Siedepunkt der zu trennenden Komponenten ab. Im Versuch wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, der am Auslass mit fahlblauer Flamme brennt. Das Auftreten der einzelnen organischen Substanzen erkennt man an der Gelbfärbung bzw. Grünfärbung (halogenhaltige Substanzen am heißen Kupferdraht) der Flamme.

Analytische Gaschromatographen verwenden häufig 10-50 m lange Kapillarsäulen mit einem Durchmesser von 0.1-0.5 mm. Die Innenseiten der Kapillaren sind mit einer hochsiedenden viskosen Flüssigkeit beschichtet. Je nach Siedepunkt und Affinität zur stationären Phase wandern die Komponenten der Substanzgemische verschieden schnell und erreichen zu unterschiedlichen Zeiten (Retentionszeiten üblicherweise 1 bis 30 min) den Detektor.

Sowohl für die HPLC wie auch für die Gaschromatographie stehen heute chirale stationäre Phasen zur Verfügung, mit deren Hilfe die Trennung von Enantiomeren gelingt.

Zum quantitativen Nachweis der getrennten Substanzen verwendet man bei der HPLC häufig Detektoren, die die UV-Vis-Absorption bzw. den Brechungsindex messen. Bei der Gaschromatographie sind Flammenionisationsdetektoren gebräuchlich.

Häufig wird die analytische Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie gekoppelt, so dass in einem Arbeitsgang Trennung und Strukturbestimmung der verschiedenen Komponenten erfolgt.