

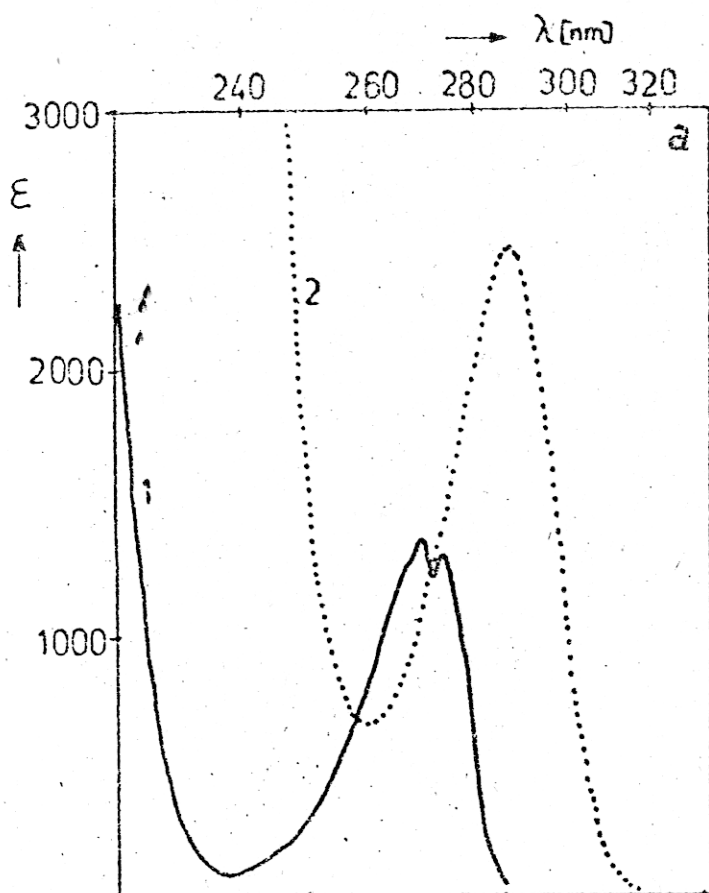
4. UV-VIS-Spektroskopie

4.1 Im UV-Spektrum von Aromaten beobachtet man im allgemeinen folgende Bandenkomplexe, die teilweise Schwingungsfinestruktur zeigen:

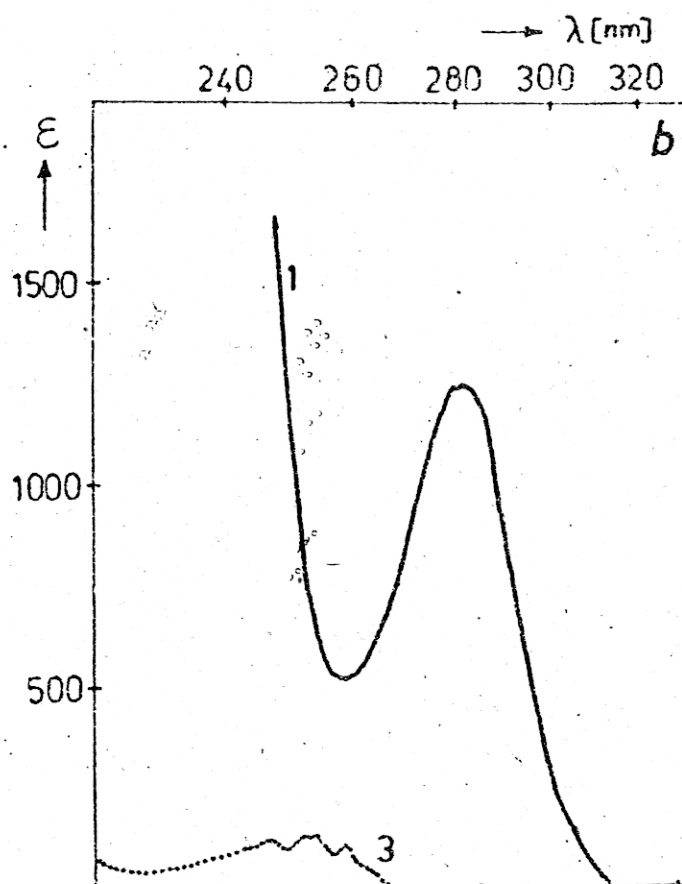
Bande	λ_{\max} [nm]	$\tilde{\nu}_{\max}$ [cm^{-1}]	ϵ_{\max}
A	180 - 185	56000 - 54000	40000
B	195 - 205	52000 - 49000	5000
C	230 - 260	43000 - 38000	250
D	320 - 330	31000 - 30000	1

(a) Ordnen Sie in den Spektren von Phenol und Anilin (jeweils in Wasser) diese Bandenkomplexe zu.

(b) In NaOH bzw. HCl als Lösungsmittel bilden sich Salze des Phenols bzw. des Anilins. Wie sind die beobachteten spektralen Veränderungen zu erklären?



(a) Phenol 1(in Wasser); 2(in 0.01 N NaOH)

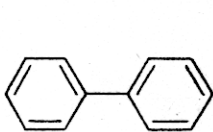
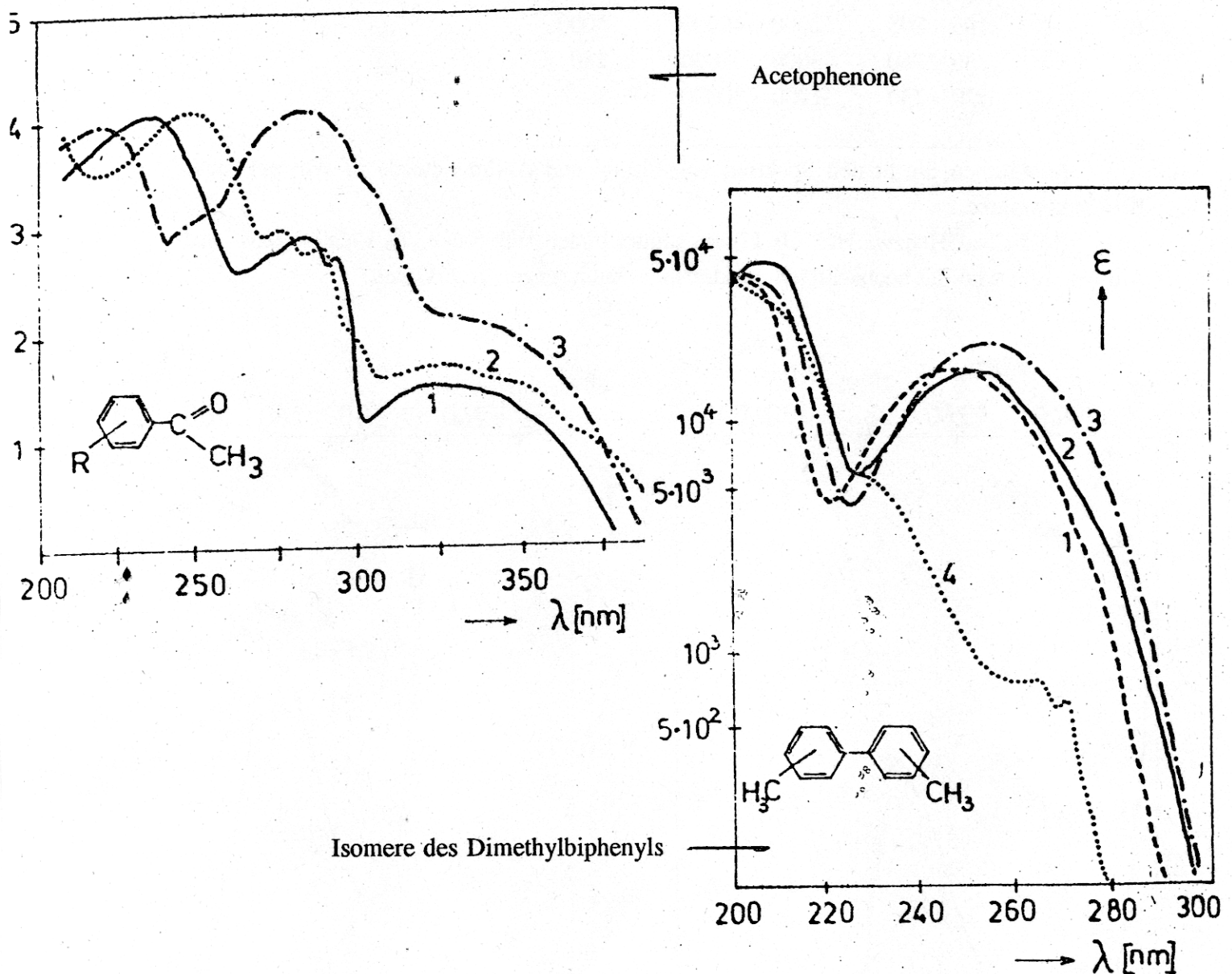


(b) Anilin 1(in Wasser); 2(in 0.01 N HCl)

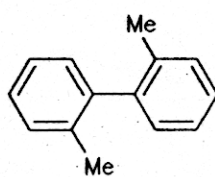
3

4.2 Interpretieren Sie die spektralen Veränderungen in den UV-Spektren von Acetophenon (1), (2) *p*-Chloracetophenon und (3) *p*-NH₂-Acetophenon. Verdeutlichen Sie sich die vorliegenden Unterschiede in der π -Elektronendelokalisation anhand von *mesomeren Grenzstrukturen*.

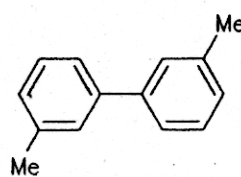
4.3 Erklären Sie die unterschiedliche Bandenlage in den UV-Spektren nachfolgender Verbindungen:



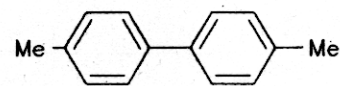
Spektrum 1



Spektrum 4

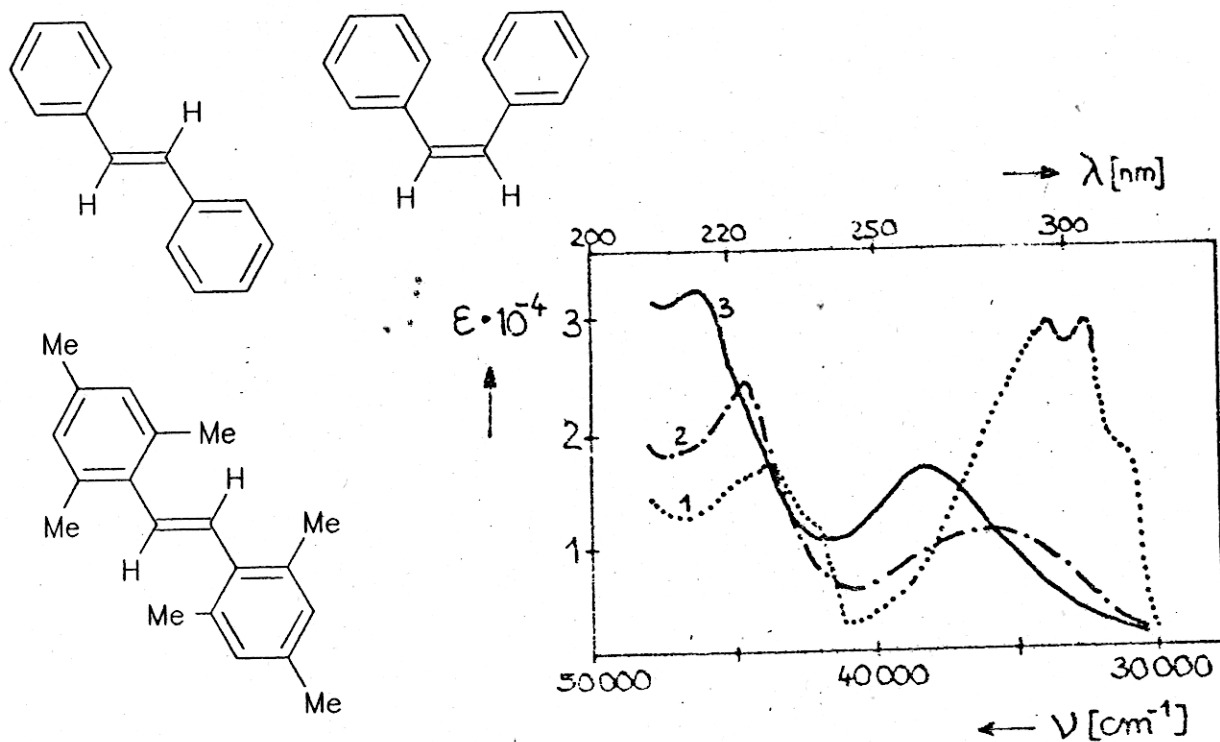


Spektrum 2



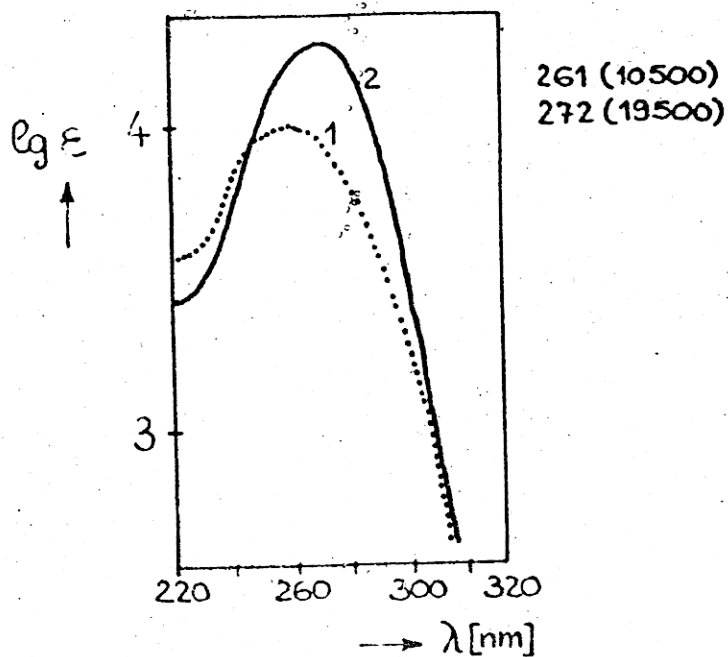
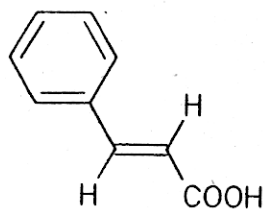
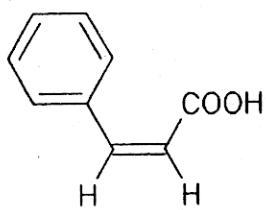
Spektrum 3

4.4 In der nachfolgenden Abbildung sind die Spektren der Stilbenisomere und des hexamethylsubstituierten *trans*-Stilbenderivates dargestellt. Versuchen Sie den Spektren die jeweiligen Isomeren zuzuordnen.



4.5 Nachfolgend sind von den Zimtsäureisomeren die UV- Spektren abgebildet. Ordnen Sie zu!

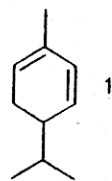
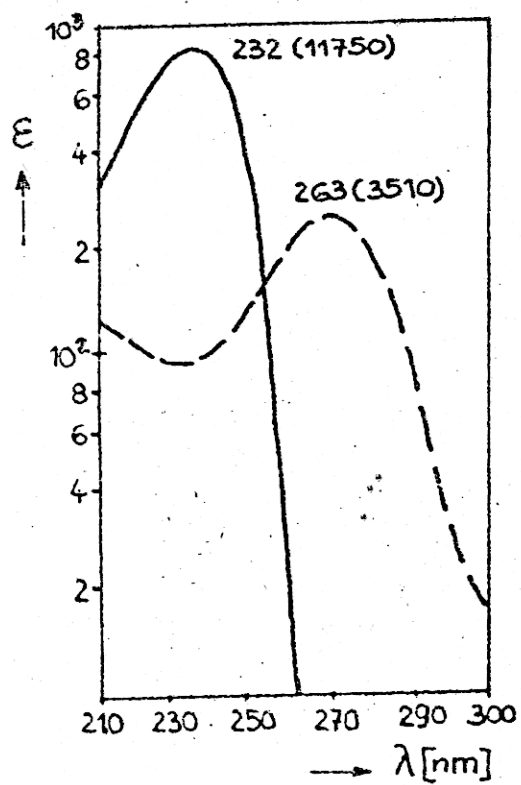
↑
↑



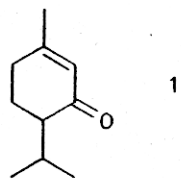
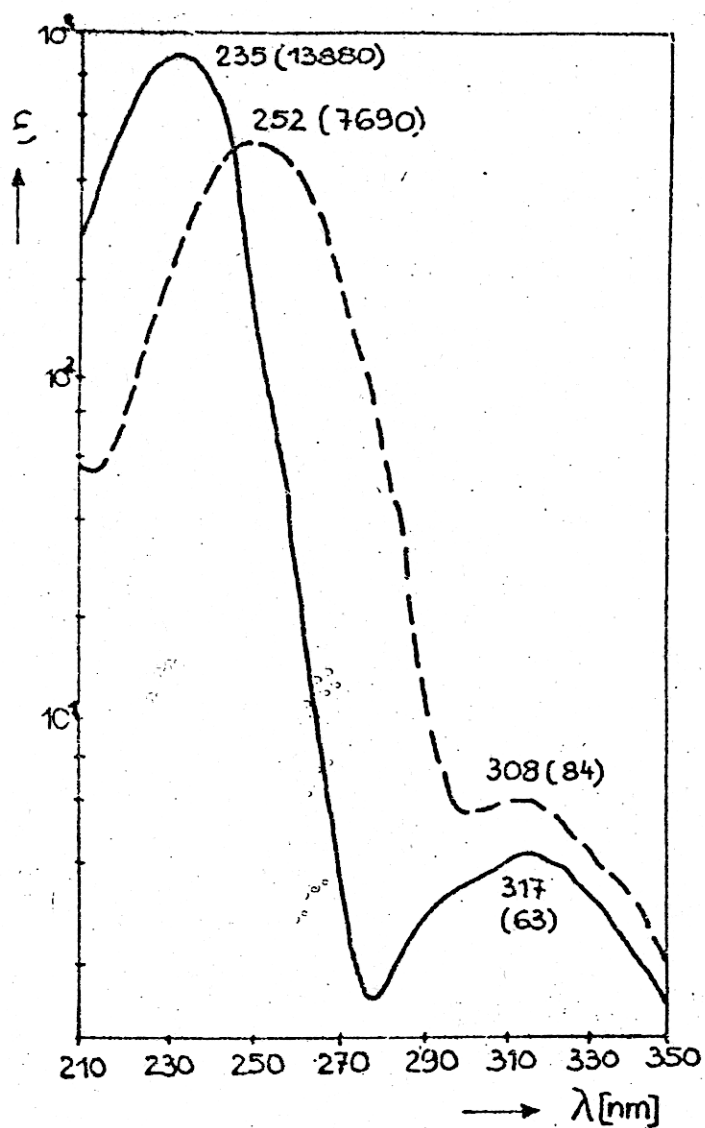
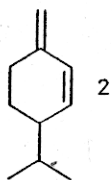
4.6 Unter Verwendung der Woodward'schen Dien- und Enon-Regeln für $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge sind die dargestellten Absorptionsbanden den jeweiligen Verbindungen (Dien bzw. Enon mit *endo*- oder *exo*-cyclischen Doppelbindungen) zuzuordnen.

Empirische Regeln zur Berechnung der Lage des Absorptionsmaximums λ_{\max} [nm] von Dienen und α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen (Lösungsmittel Ethanol)

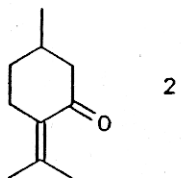
System	Grundwert		Inkrement					
	λ_{\max}	exocycl. Doppelb.	α Alk OH Cl	β Br Alk OH	γ, δ Alk	weitere conj. Doppelbind.		
Diene	214	5	5 - 17	17 - -	-	-	30	
	(heteroannular)		(NAlk ₂ : 60) (SAlk: 30) (OAlk: 6)					
	253	(homoannular)					$\text{CR}_2^\alpha = \text{CR}^\alpha - \text{CR}^\alpha = \text{CR}_2^\alpha$	
Enone	215	5	10 35 -	23 12 35	-		30	
	209	R = H - Aldehyde						
	197	R = OH - Carbonsäuren						
	197	R = OR - Carbonsäureester					$\text{O} = \overset{\beta}{\text{C}}\text{R} - \text{CR}^\alpha = \text{C}(\text{R}^\beta)_2$	
Dienone	245	5	10 35 15	23 12 30	18		30	
							heteroannular	
							60	
							homoannular	
							$\text{O} = \text{CR}^\alpha - \text{CR}^\alpha = \text{CR}^\beta - \text{CR}^\gamma = \text{CR}_2^\delta$	



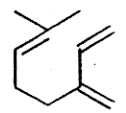
oder



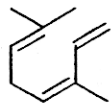
oder



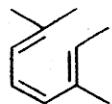
Strukturzuordnung mit Hilfe der Dien- bzw. Enon-Regeln:



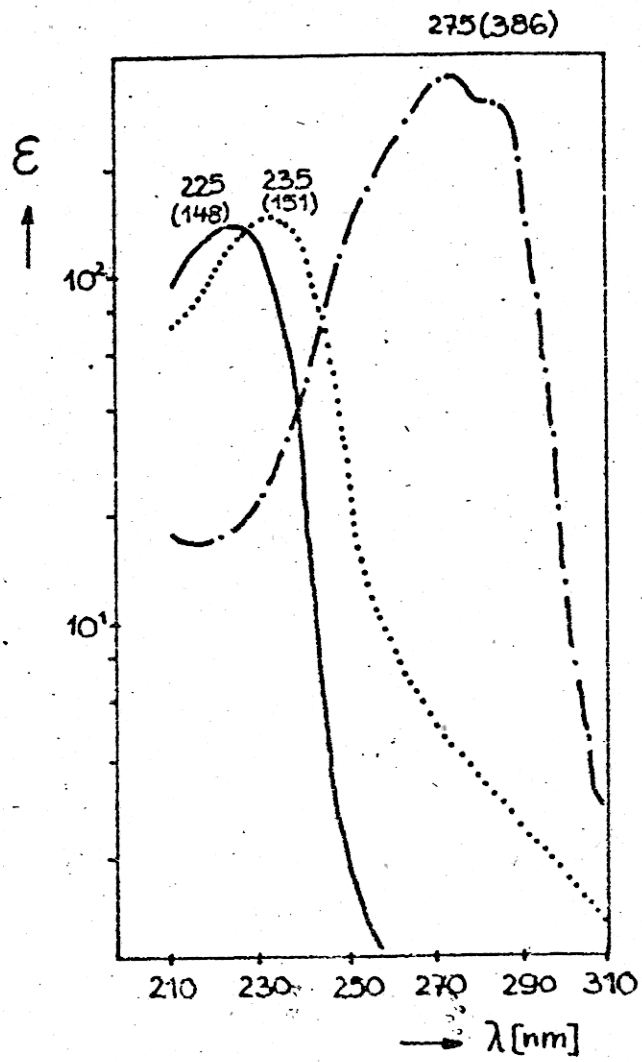
(a) Myrcen



(b) Ocimen



(c) allo-Ocimen



Strukturzuordnung mit Hilfe der Dien-Regeln

4.7 Mit Hilfe des IR- und UV-Spektrums ist die Struktur einer unbekannt organischen Verbindung des Molekulargewichts 70 aufzuklären.

Hinweis: Im IR-Spektrum sind die Absorptionen um 1700 cm^{-1} , um 2800 cm^{-1} und um 1400 cm^{-1} charakteristisch für die vorliegende Verbindung. Hieraus ergeben sich Strukturgruppen, deren Anordnung zueinander durch das UV-Spektrum festgelegt ist. Überprüfen Sie das Ergebnis durch Vergleich mit dem Molekulargewicht der gesuchten Substanz. Ist die Strukturzuordnung eindeutig festgelegt oder ergeben sich Strukturvarianten?

