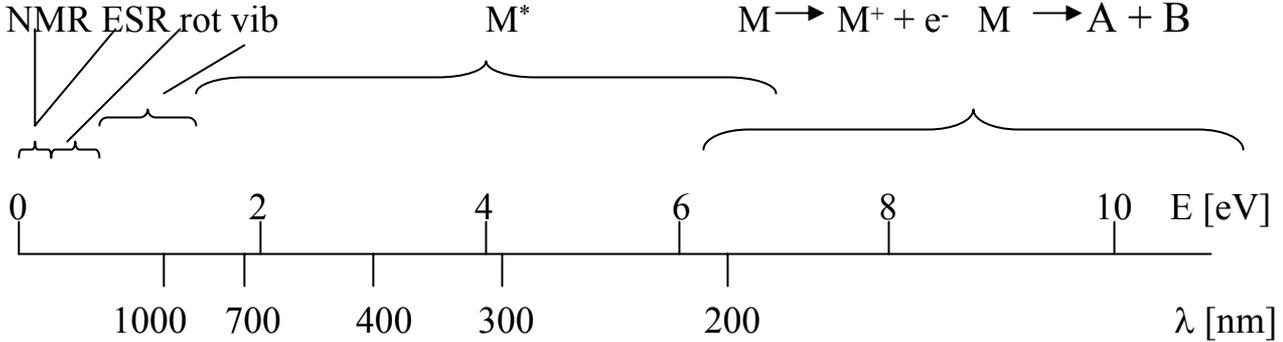


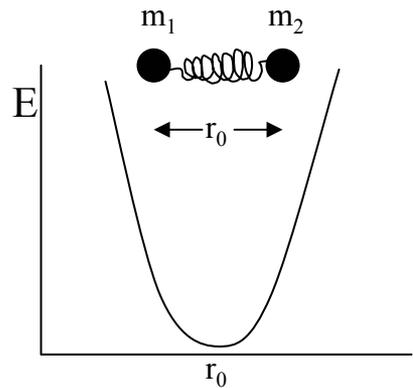
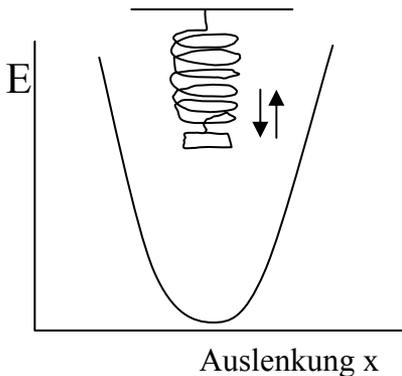
Energieaufgelöste Beobachtung der Wechselwirkung Materie - elektromagnetische Strahlung : Spektroskopie



UKW IR NIR VIS UV Vakuum-UV Röntgen, γ
 KW MW

IR-Spektroskopie: Molekülschwingungen

Harmonischer Oszillator



Feder:

Zweiatomiges Molekül

Hook'sches Gesetz: $F = -k \cdot y$ Potentielle Energie: $dE = -F dy = k y dy$

$$\int_0^E dE = \int_0^y k y dy \quad E = 1/2 k y^2$$

Bewegungsgleichung:

$x = x(t)$, x_0 : max. Auslenkung, Amplitude

$$x = x_0 \cos(2\pi \nu t)$$

ν = Schwingungsfrequenz

Schwingungsfrequenz

Schwingungsfrequenz eines mechanischen Oszillators:

Newton: $F = m \cdot a$, d. h. $F = m \cdot d^2y/dt^2$ mit $F = -ky$ folgt: $y = (m/k) \cdot d^2y/dt^2$

Lösung der Differentialgleichung $\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$

Für ein System mit mehreren Massen: $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ $\mu = \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}$
 (Relativbewegung, Schwerpunkt konstant)

(keine Translation)
 Konsequenzen: ν steigt mit steigender Kraftkonstante
 ν sinkt mit zunehmender Masse
 ν unabhängig von Amplitude

Grundfrequenz ν z. B. Chloroform: C-H-Streckschwingung: 3005 cm^{-1}
 CDCl_3 : C-D-Streckschwingung: 2220 cm^{-1}

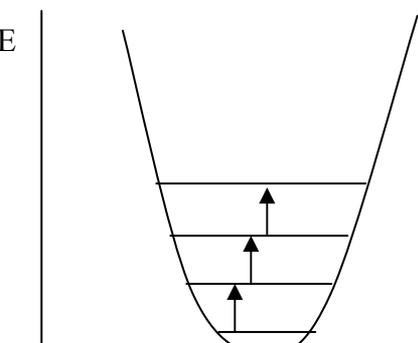
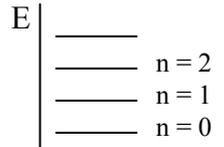
Quantenmechanische Betrachtung

Aus der Schrödingergleichung folgt: $E_{\text{vib}} = h \nu_0 (n + 1/2)$

mit E_{vib} = Energieeigenwerte, ν_0 = Grundfrequenz, n = Schwingungsquantenzahl

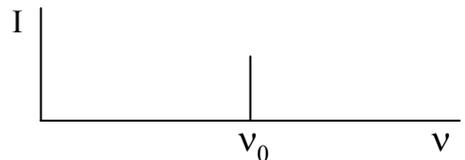
Grundzustandsenergie: $E_0 = 1/2 h \nu_0$

diskrete Energieniveaus: $E_0 = 1/2 h \nu_0$ $E_1 = 3/2 h \nu_0$ $E_3 = 5/2 h \nu_0$..



$$\Delta n = 1$$

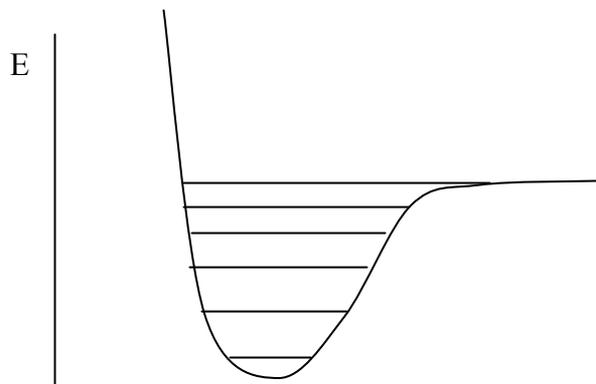
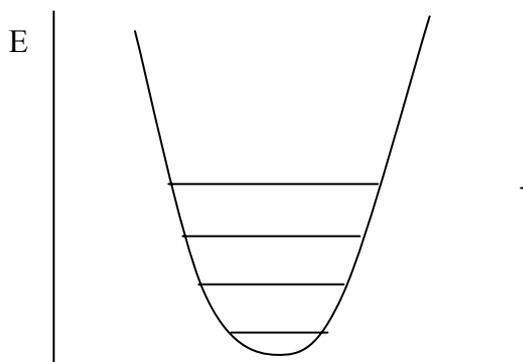
$$\Delta E = h \nu_0$$



Auswahlregeln: Welche Übergänge können vorkommen?

Quantenmechanik: $\Delta n = 1$ $\Delta \mu \neq 0$ $\langle \Psi | \mu | \Psi \rangle \neq 0$ (Raman: $\Delta P \neq 0$)

Anharmonischer Oszillator



1. Energieniveaus nicht mehr äquidistant
2. Dissoziationsgrenze

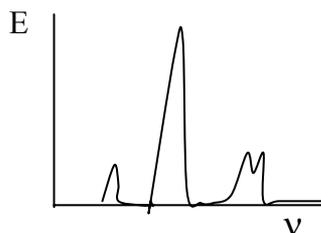
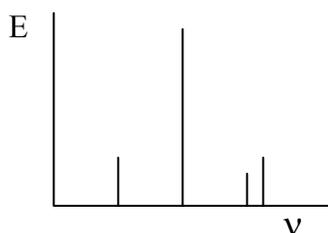
Auswahlregel $\Delta n = 1$ gilt nicht mehr streng! d.h. $\Delta n = 2,3$ etwas erlaubt

Besetzung von Schwingungsniveaus? - Boltzmann-Verteilung!!

Freiheitsgrade - Zahl der Normalschwingungen

linear: $F = 3n - 5$, gewinkelt: $F = 3n - 4$

Molekülrotationen - Rotationsübergänge - Molekulare Beweglichkeit - Segmentbeweglichkeit - Konformere / Rotamere



Berechnung von IR-Spektren: Normalkoordinatenanalyse

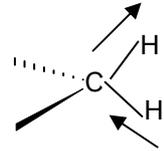
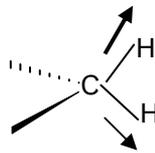
Schwingungsarten: Streckschwingung ν , Deformationsschwingung δ , Gerüst- und Kombinationsschwingungen

Molekülschwingungen

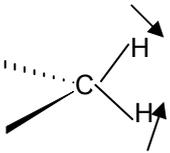
Grundtypen: Streck- oder Valenzschwingungen ν und Deformationsschwingungen δ
sowie: Oberschwingungen, Kombinationsschwingungen, Gerüstschwingungen

Lokalisierte Schwingungen an einer Methylengruppe:

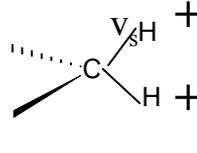
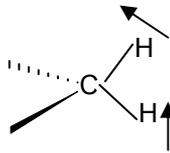
Valenzschwingungen:



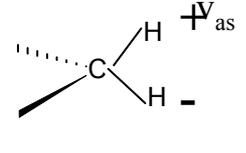
Deformationsschwingungen



eben



nicht-eben



Spreiz- (bending)

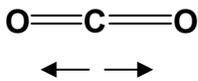
Pendel (rocking)

Torsions- (twisting)

Kipp- (wagging)

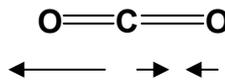
Zur Kennzeichnung lokalisierter Schwingungen werden neben ν und δ gelegentlich auch γ für Deformationsschwingungen aus der Ebenen oop = out of plane und τ für Torsionsschwingungen, sowie die Indizes s und as für symmetrische bzw asymmetrische Valenz- oder Deformationsschwingungen verwendet.

Kohlendioxid: $F = 9 - 5 = 4$ Normalschwingungen

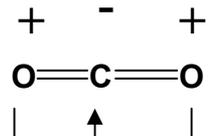


Symm + asymm Streckschwingung,

IR-inaktiv



IR-aktiv



orthogonale, entartete Deformation

IR-aktiv

NIR 4000 3000 2000 1500 1000 600 FIR

O-H, N-H
valenz

CH-
val

C≡C, C≡N,
N≡N⁺,
X=Y=Z

C=O,
C=N,
N=O,
C=C,

NH def

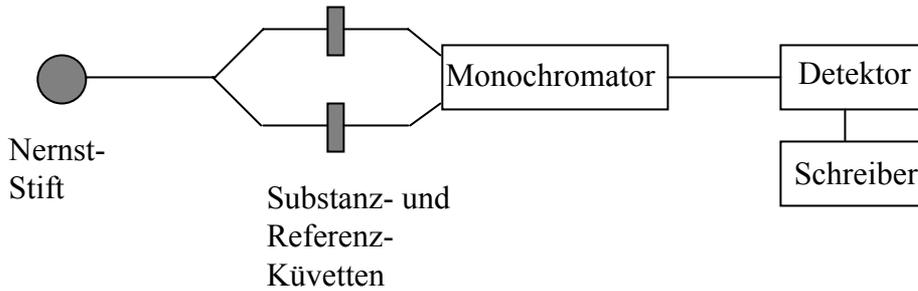
Valenz-, Deformations-,
Kombinationsschwingungen
„fingerprint“

Substitutions
musterbanden

Die Intensität einer Bande korreliert mit der Konzentration der chromophoren Gruppe in der Probe und im allgemeinen der Änderung des Dipolmomentes bei der Schwingung, wird aber meist nur mit w = weak, m = medium und s bzw. vs (very) strong angegeben

Praktische Aspekte der IR-Spektroskopie

1. Das Spektrometer: Zweistrahl-IR-Spektrometer:



Fourier-Transform-Spektrometer:

Darstellung von IR-Spektren:

das **Lambert-Beersche Gesetz**: $I/I_0 = e^{-\epsilon cd}$ mit $\epsilon = \epsilon(\nu, \Delta\mu)$

Absorbanz: $A = -\log(I/I_0) = \epsilon cd$

Ordinate: Transmission: $T = I/I_0 * 100\%$

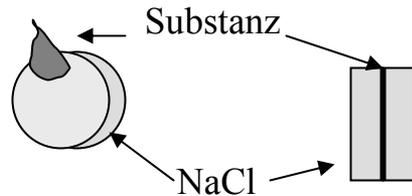
Abszisse: Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$ [$1\text{cm}^{-1} = 1$ **Kaiser**] $E = h \nu = hc/\lambda$

(einige Spektren in der Literatur sind nach der Wellenlänge skaliert)

Probenpräparation

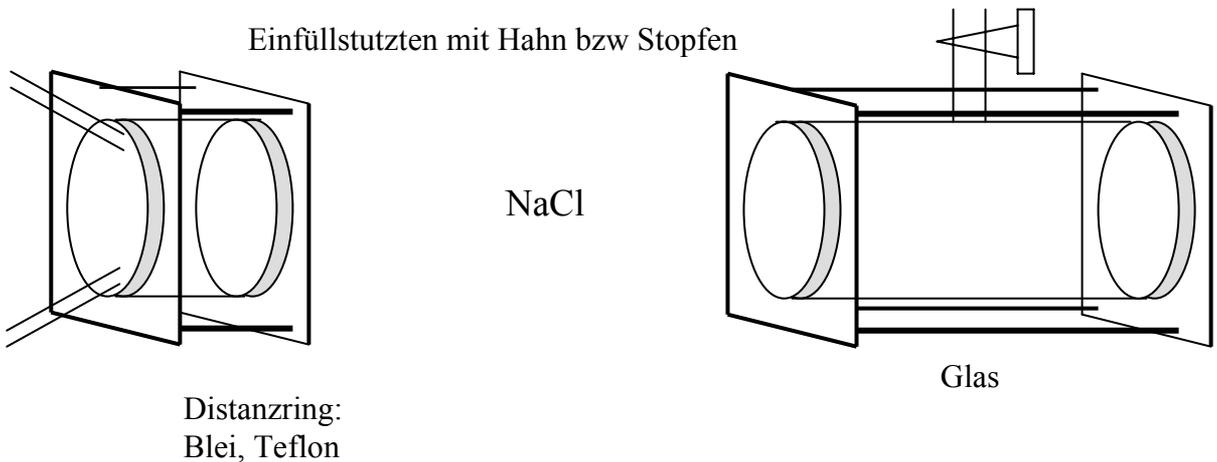
1. Flüssigkeiten:

kapillarer Film zwischen
NaCl-Einkristall-Platten



2. Lösungen: Küvetten mit 0,5 - 1 mm Schichtdicke und NaCl-Fenstern

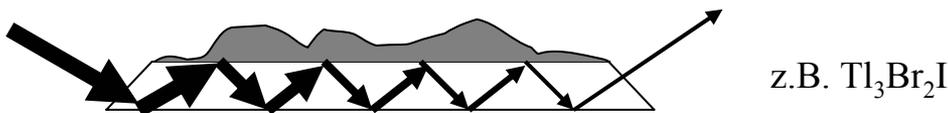
Lösemittel: CCl_4 , CDCl_3 , CS_2 , Cyclohexan o.ä. - Kompensation!



3. Gase: Gas-Küvetten mit 10 cm Schichtdicke, NaCl-Fenster, Spezialküvetten mit Vielfach-Reflektion für Untersuchungen unter geringem Druck

4. **Feststoffe:** a) Nujol-Verreibung - ca 1-2 mg Substanz, 1 Tr. Paraffinöl zu Paste verreiben, zwischen NaCl-Platten messen (Ergänzung: Perchlorbutadien)

b) ATR-Technik: abgeschwächte Total-Reflektion



c) **KBr-Preßling:** ca 1 mg Substanz mit 100 - 150 mg **trockenem** KBr im Achatmörser **feinst** zerreiben, bei 200 kg/cm^2 sintern - metastabiles Glas mit feinstverteilter Analysensubstanz

d) Matrixisolationsspektroskopie: Instabile oder hoch reaktive (Intermediate): Matrixisolation: Co-Kondensation mit Argon bei -195°C

Bandenlagen wichtiger funktioneller Gruppen

Gesättigt:	CH-Gruppierungen		
CH ₃ :	2960 ν_{as} , 2870 ν_s		Hal zu höheren $\tilde{\nu}$
CH ₂ :	2930 ν_{as} , 2850 ν_s		Cyclopropan 3080, 2980
CH:		wenig spezifisch	
Ungesättigt:			
=CH ₂	3100 – 3070	CH ν	
=CHR	3040 – 3000		
R-HC=CH ₂	3100 – 3080 und 3040 - 3000	1418 – 1410, ca 1305	996 und 909
RR'C=CHR''		1380 – 1370, def	840 – 800def
HRC=CHR' trans		990 - 935	
HRC=CHR' cis		etwa 1410	728 - 676
R'RC=CH ₂		1418 – 1410	ca 892
C≡C-H	3330 - 3270		
	C=C-Gruppierungen		
C=C isoliert	1680 - 1620		
Aryl-C=C	ca 1625		
C=C konjugiert	1650 - 1600		
Allene	1965 und 1070		
	C≡C- Gruppierungen		
terminal	2140 - 2100		
Int. 2260 - 2190			
	(subst) Arene		
C-H ν	ca 3030 mehrere Bnaden		
C=C ν	1625 – 1575, 1600 – 1560 (w)	1525 – 1475,	1470 - 1440
C-H def	mono-subst (5 H)	770 - 730	1075 - 1065
	o-disubst (4H)	770 - 735	1125 – 1085, 1225 – 1175, 1070 - 1000
	m-di und 1,2,3-trisubst.	810 – 750 und 725 - 680	1,3: 1070 – 1140, 1110 – 1070, 1070 - 1000
	p-di, 1,2,4-tri, 1,2,3,4-tetrasubst	860 - 800	1,4-: 1120 – 1090, 1225 – 1175, 1070 - 1000
	1,3-, 1,2,4-, 1,3,5-, 1,2,3,5-, 1,2,4,5-	900 - 860	

	C=O: Carbonylverbindungen		
1756 – 1722	Ges. Ester		
1724 - 1718	C=C-COOR, Ar-COOR		
1776	Vinylester		
1800 - 1740	5-Ring-Lactone		
1818	4-Ring-Lactone		
1720 – 1706	Ges. Ketone		
1685 – 1665	Konj. Enone		
1700 – 1680	Arylketone		
1775	4-Ring-Ketone		
1740	5-Ring-Ketone		
1740 - 1720	Ges. Aldehyde		
1705 – 1685	Unges. Aldehyde		
1710 – 1695	Aryl-CHO		
	Carbonsäuren		
3550	O-H v monomer		
3000 - 2500	O-H v dimer, sehr breit		
1725 - 1705	C=O dimer		
1710 - 1680	C=O konjugiert		
	Carbonsäurehalogenide und Anhydride		
1815 – 1770	C=O v bei COHal		
1850 – 1800 und 1790 – 1740	C=O v Ges. offenkett Anhydride	1175 - 1040	C-O-C v
1870 – 1820 und 1800 – 1750	C=O v Ges. 5-Ring- Anhydride	1310 - 1210	C-O-C v cyclische Anhydride
	O-H-Gruppe:		
3700 - 3500	O-H v unverbrückt		
3450 - 3200	O-H v verbrückt		
	C-OH		
1200	C-OH v Phenole	1410 O-H def	
1150	C-OH v tert Alkohole	1410 O-H def	
1100	C-OH v sek. Alkohole	1350	
1050	C-OH v prim. Alkohole	1350	
	C-O-C: Äther		
1150 - 1060	aliphatisch		
1270 - 1230	Aromatisch-aliphatisch		
	NO ₂ - Gruppen		
1560 - 1500	1370 – 1300 asym und sym	N-O v	
1565 – 1545 und	1383 – 1360 prim und sek	R-NO ₂	
1545 – 1530 und	1358 – 1342 tert. R-NO ₂		
1656 – 1610 und	1300 – 1250 R-O-NO ₂		

	Nitrile		
2260 - 2220	C≡N Intensität sehr subst.-	abhängig	
	Isocyanate		
2274 - 2242	Asym v	1370 (w)	
	Azide		
2160 - 2120	Asym v	1350 – 1270	sym
	Diazonium, Diazo		
2350 - 2238	Aryl-N ₂ ⁺		
2173 – 2110	Diazophenole, -naphthole		
2100 - 2088	Diazoketone		
2032 - 2012	Diazoalkane		
	C=N-Gruppen	Oft schwach	und schwer erkennbar
1690 – 1640	Acyclisch		
1660 – 1630	Konjugiert		
1667	Oxazine, Oxazoline		
1640 – 1633	Imine		
1650 – 1635	Azine		
1675	Oxime		
	Amide		
3500 und 3400	NH v, Prim, verd. Lsg	3370 - 3182	mehrere Banden, prim. in konz Lsg, chelat.
3350 - 3180	Breit, prim im Festkörper		
3460 - 3400	NH v (trans) sek in verd Lsg	3440 - 3420	NH v (cis) sek in verd Lsg
3320 – 3270	NH v (trans) sek, flüssig	3180 - 3140	NH v (cis) sek, flüssig
3100 - 3070	NH v (cis+trans) sek, flüssig		
3420	NH v, Lactame in verd. Lsg	3175	Lactame fest, verd. Lsg
1650	C=O v, Prim, fest/flüss.,Amid-I	1690	Prim, Lsg Amid-I
1690 - 1630	C=O v, sek, fest/flüss „Amid-I“	1700 - 1670	C=O v, sek, Lösung
1670 - 1630	C=O v, tert, fest, Lsg „Amid-I“		
1750 – 1700	5-Ring-Lactame		
1760 – 1730	β-Lactame		
1650 - 1620	Prim. Amide, fest	„Amid-II“	
1620 – 1590	Prim, verd. Lsg	„Amid-II“	
1550	Sek, fest	„Amid-II“	
1418 – 1399	nur prim (?)	1305 – 1200	Nur sek (?)
	Amine		
3500 und 3300	Prim in Lsg		
3310 – 3350	Sek aliph in Lsg		
3400 – 3300	N-H Imine		
1650 – 1590	NH def prim		
1650 – 15590	NH def sek		
1340 – 1250	C-N v, prim. arom		
1350 - 1280	C-N v, sek. arom		
1360 – 1310	C-N v, tert. arom		