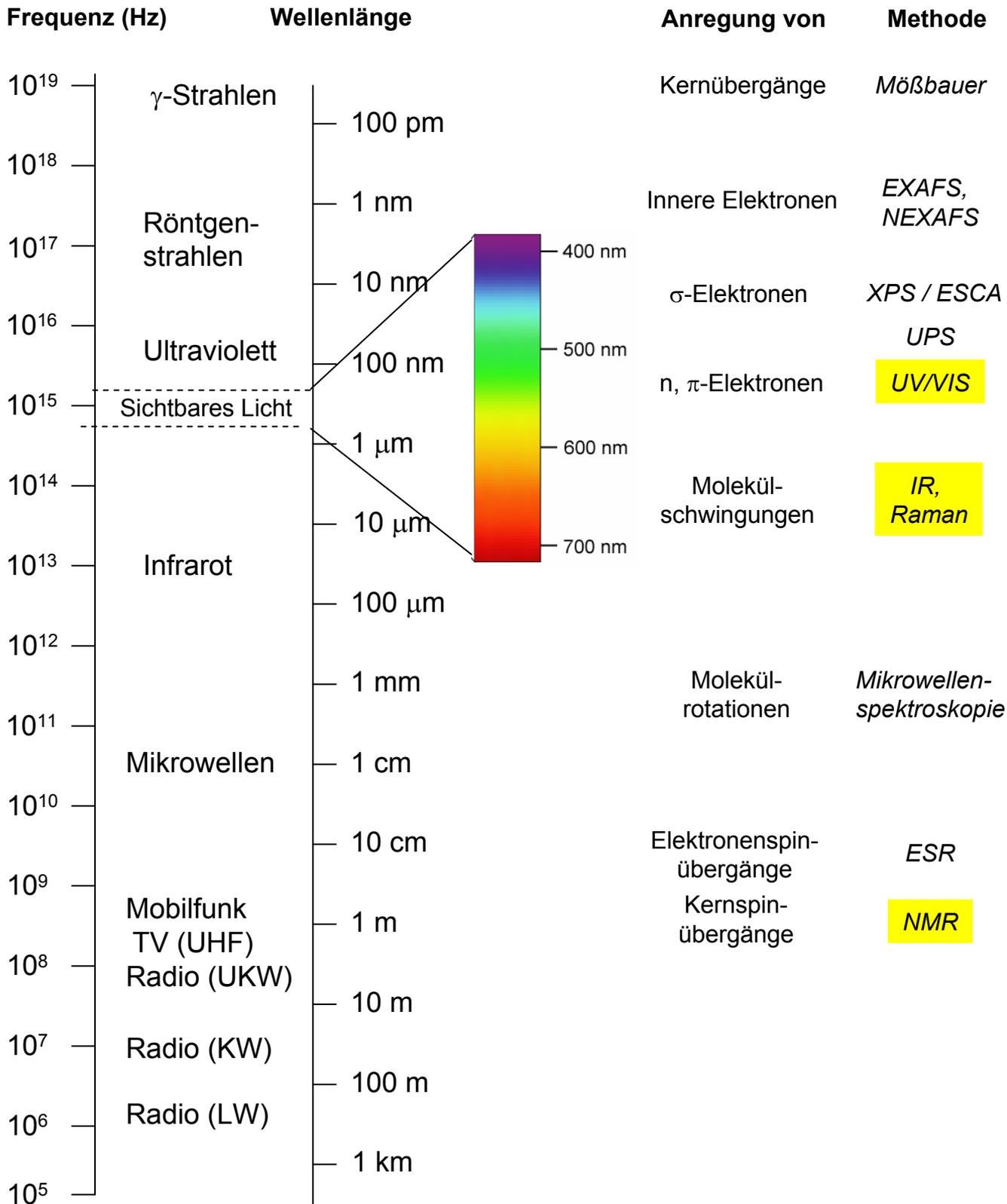
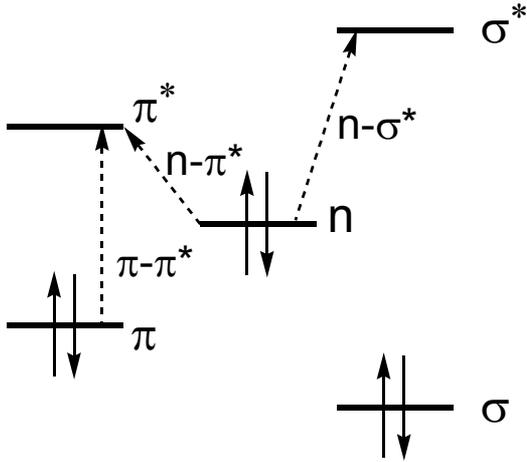


• Elektromagnetische Wellen und Spektroskopie



• UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektroskopie ist die älteste spektroskopische Methode. Sie liefert Informationen über niederenergetische Elektronenübergänge in Molekülen, wobei die eingestrahlten Photonen Elektronen aus besetzten Orbitalen in unbesetzte Orbitale anheben. Der verwendete Wellenlängenbereich liegt meist zwischen 190 und 700 nm.



Atomgruppierungen, die UV-Licht absorbieren, werden als Chromophore bezeichnet.

Typische chromophore Gruppen sind:

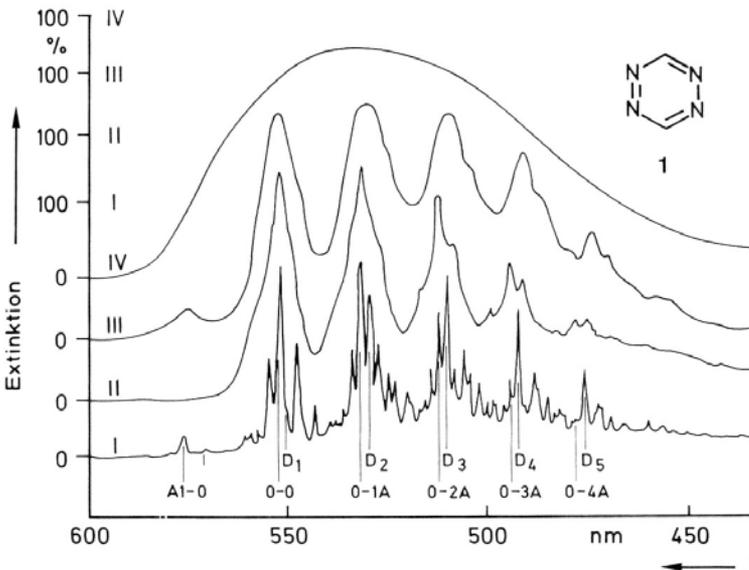
C=C, C=O, Polyene, Aromaten: $\pi-\pi^*$

C=O, C=S, C=N, Heteroaromaten: $n-\pi^*$

C-Hal, C-S, C-Se: $n-\sigma^*$

UV-Spektren von Flüssigkeiten (und Festkörpern) bestehen nicht aus scharfen Linien sondern aus breiten Banden. Dies hat folgende Gründe:

- Anregung erfolgt in energetisch unterschiedliche Rotation- und Vibrationsniveaus des angeregten Zustandes (Franck-Condon-Prinzip)
- Stöße mit Lösungsmittelmolekülen führen zur sogenannten Stoßverbreiterung
- In polaren Lösungsmitteln gibt es Wechselwirkungen mit den Dipolen der Lösungsmittelmoleküle. Die Banden werden um so breiter, je polarer das Solvens ist.



Schwingungsstruktur der n,π^* -Absorption des 1,2,4,5-Tetrazins.

I Dampfspektrum (298 K)

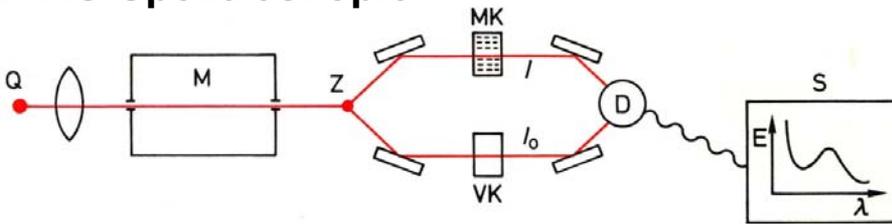
II Spektrum in Isopentan (77 K)

III Spektrum in Cyclohexan (298 K)

IV Spektrum in Wasser (298 K)

Quelle: Hesse / Meier / Zeeh

• UV-VIS-Spektroskopie



Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-UV/VIS-Spektrometers

- Q Strahlungsquelle (UV: Wasserstoff- oder Deuteriumlampe, Vis: Wolframlampe, Umschaltbereich bei ca. 360 nm)
 - M (Doppel-) Monochromator aus Prisma und/oder Gitter zur spektralen Dispersion
 - Z Zerlegung in zwei Strahlengänge (rotierender Spiegel)
 - Mk Meßküvette mit Lösung
 - Vk Vergleichsküvette mit reinem Lösungsmittel
 - D Detektor (Photoelektronenvervielfacher)
 - S Schreiber, der die Transmission oder die Extinktion registriert
- Quelle: Hesse / Meier / Zeeh

Für die Lichtabsorption gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E_{\lambda} = -\log I/I_0 = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Dabei steht E für die Extinktion, die als negativer dekadischer Logarithmus des Quotienten aus der von der Probe durchgelassenen Strahlungsintensität I zur Primärintensität I_0 definiert ist.

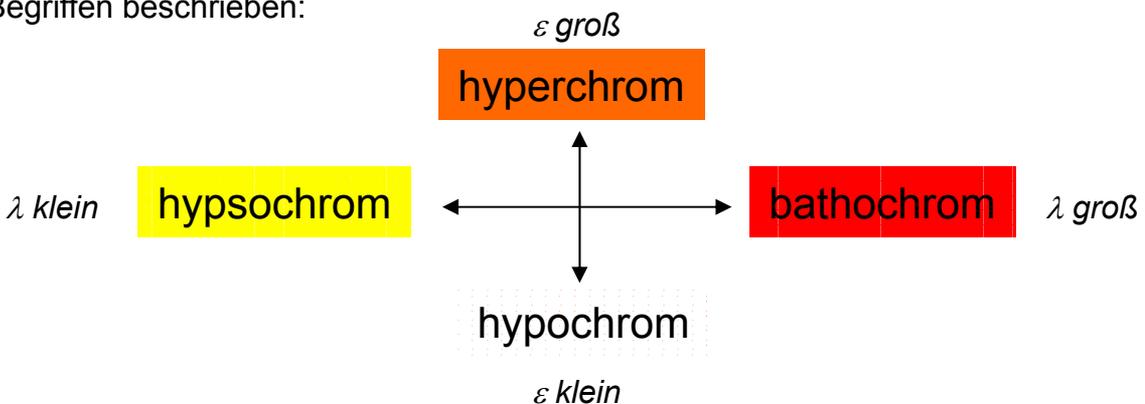
ε_{λ} : Molarer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c: Konzentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

d: Schichtdicke (cm)

Absorptionsbanden in UV/VIS-Spektren werden durch Angabe der Wellenlänge der maximalen Absorption (λ_{max}) und des zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten ε_{λ} charakterisiert. Dieser wird oft auch in Form seines dekadischen Logarithmus ($\log \varepsilon$) angegeben.

Die Veränderung der Lage und Intensität von Absorptionsbanden wird mit folgenden Begriffen beschrieben:



Tab. 1.2 Absorptionen isolierter chromophorer Gruppen (energieärmste Elektronenübergänge)

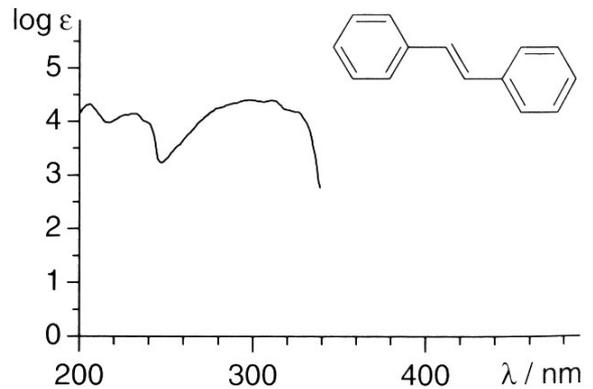
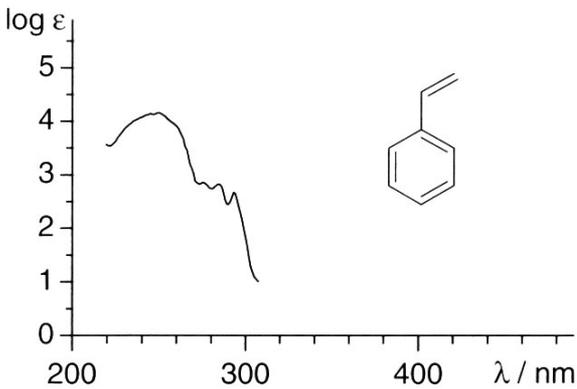
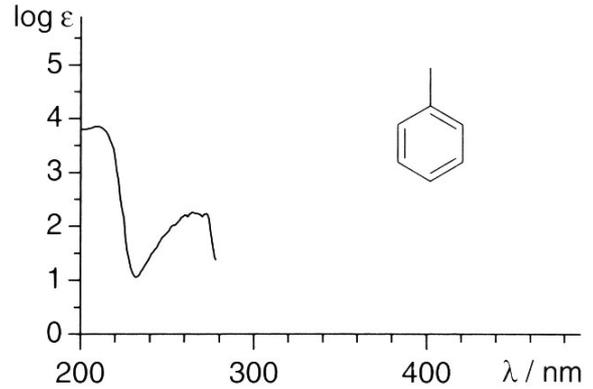
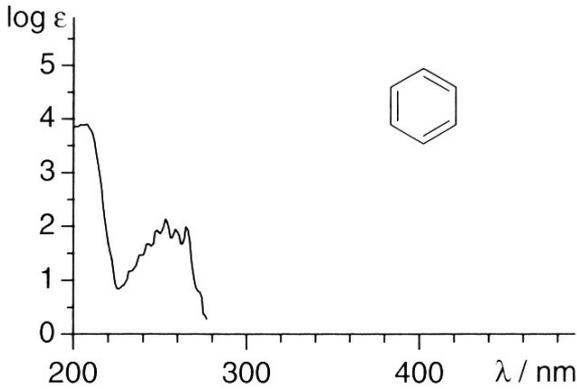
Chromophor	Übergang	Beispiel	λ_{\max}^a (nm)	ϵ_{\max}^a
C-H	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	CH ₄	122	intensiv
C-C	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-CH ₃	130	intensiv
- \bar{O} -	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₂ O	167	1500
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-OH	183	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	189	2000
- \bar{S} -	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-SH	235	180
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-S-CH ₃	228	620
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -S-S-C ₂ H ₅	250	380
- \bar{N} - 	$n \rightarrow \sigma^*$	NH ₃	194	5700
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -NH ₂	210	800
	$n \rightarrow \sigma^*$	C ₂ H ₅ -NH-C ₂ H ₅	193	3000
	$n \rightarrow \sigma^*$	(C ₂ H ₅) ₃ N	213	6000
-Hal	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Cl	173	200
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-Br	204	260
	$n \rightarrow \sigma^*$	H ₃ C-I	258	380
	$n \rightarrow \sigma^*$	CHI ₃	349	2170
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₂ C=CH ₂	165	16000
		C ₂ H ₅ -CH=CH-C ₂ H ₅	185	7940
-C \equiv C-	$\pi \rightarrow \pi^*$	HC \equiv CH	173	6000
	$\pi \rightarrow \pi^*$	H-C \equiv C-C ₂ H ₅	172	2500
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\bar{O} \\ \diagdown \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=O	293	12
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	187	950
	$n \rightarrow \pi^*$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	273	14
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\bar{S} \\ \diagdown \end{array}$	$n \rightarrow \pi^*$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	460	schwach
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\bar{N}- \\ \diagdown \end{array}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	190	8000
	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-CH=N-OH	279	15
- $\bar{N}=\bar{N}$ -	$n \rightarrow \pi^*$	H ₃ C-N=N-CH ₃	347	15
- $\bar{N}=\bar{O}$ -	$n \rightarrow \pi^*$	(H ₃ C) ₃ C-NO	300	100
		(H ₃ C) ₃ C-NO	665	20
-NO ₂		H ₃ C-NO ₂	210	10000
			278	10

^a Die λ_{\max} - und in geringerem Umfang auch die ϵ_{\max} -Werte variieren in Abhängigkeit vom verwendeten Solvens (vgl. Abschn. 3.4).

• UV-VIS-Spektroskopie

Substituenten, die die Absorptionswellenlänge eines Chromophors oder den Extinktionskoeffizienten verändern, werden als Auxochrome bezeichnet. Die Ausdehnung eines konjugierten Systems führt zu bathochromer Verschiebung (Zunahme von λ_{\max}).

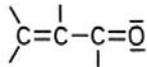
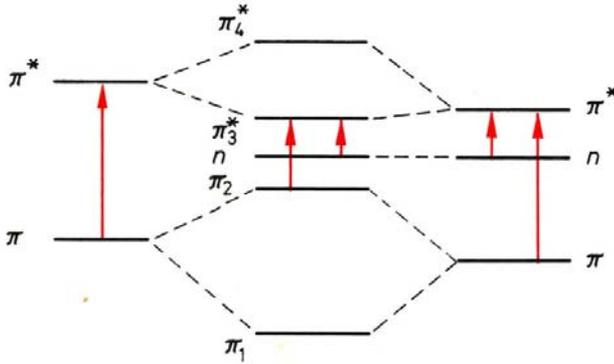
Beispiele für UV-Spektren:



Quelle: Pretsch

Compound	λ_{\max} (nm)	ϵ
<chem>H2C=CH2</chem>	165	15,000
<chem>C=CC=C</chem>	217	21,000
<chem>C=CC=CC=C</chem>	256	50,000
<chem>C=CC=CC=CC=C</chem>	290	85,000
<chem>C=CC=CC=CC=CC=C</chem>	334	125,000
<chem>C=CC=CC=CC=CC=CC=C</chem>	364	138,000

• UV-VIS-Spektroskopie



Die bathochrome Verschiebung ergibt sich durch die bei Konjugation geringere Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen.

Abb. 1.23 Energiediagramm zu den Elektronen-Übergängen in konjugierten Enonen im Vergleich zu Alkenen und gesättigten Carbonyl-Verbindungen

Quelle: Hesse / Meier / Zeeh

Ethylen

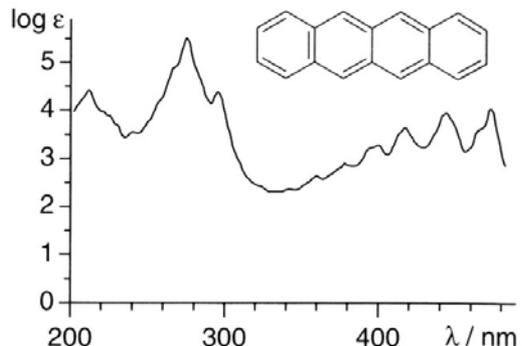
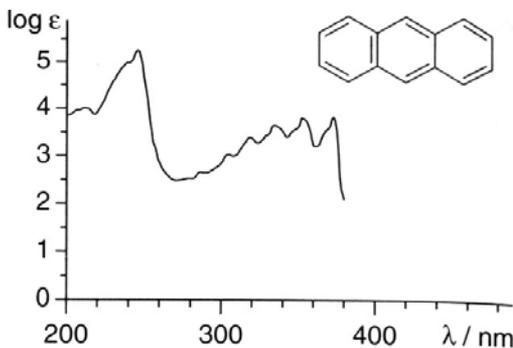
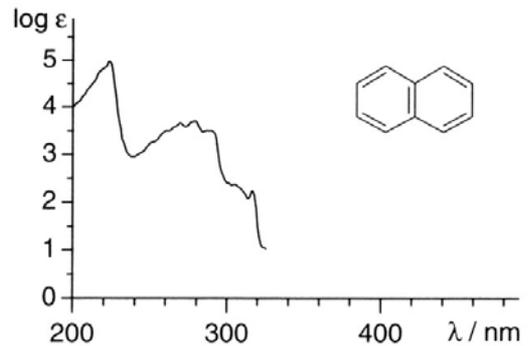
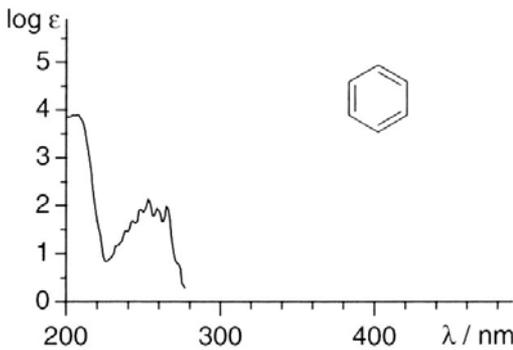
$\lambda_{\max} (\pi-\pi^*) = 165 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15000 \text{ (in Heptan)}$

Aceton

$\lambda_{\max} (\pi-\pi^*) = 187 \text{ nm}$
 $\epsilon = 950 \text{ (in Hexan)}$
 $\lambda_{\max} (n-\pi^*) = 279 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15 \text{ (in Hexan)}$

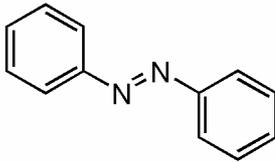
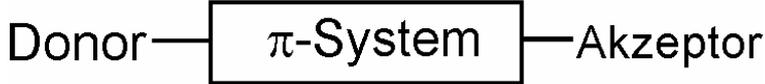
Methylvinylketon

$\lambda_{\max} (\pi-\pi^*) = 204 \text{ nm}$
 $\epsilon = 8500 \text{ (in Isooctan)}$
 $\lambda_{\max} (n-\pi^*) = 330 \text{ nm}$
 $\epsilon = 15 \text{ (in Isooctan)}$



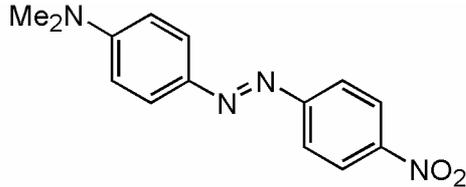
• UV-VIS-Spektroskopie

π -Elektronensysteme, die Donor- und Akzeptorgruppen tragen, welche elektronisch wechselwirken können, zeigen eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zum unsubstituierten System.



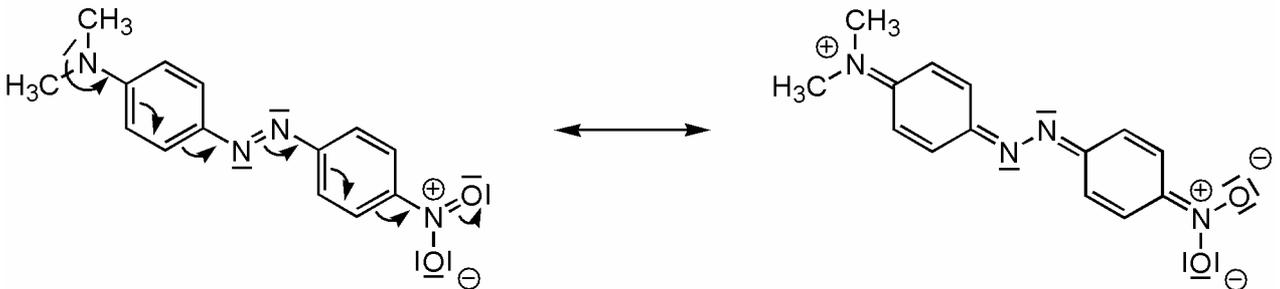
Azobenzol

$\lambda_{\max} = 330 \text{ nm}$ (Hexan)
 $\epsilon = 17000$
 gelblich

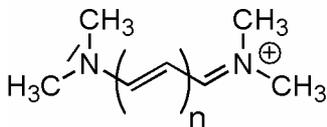


4-Dimethylamino-4'-nitroazobenzol

$\lambda_{\max} = 478 \text{ nm}$ (Ethanol)
 $\epsilon = 33100$
 orangegelb



Polymethincyanine

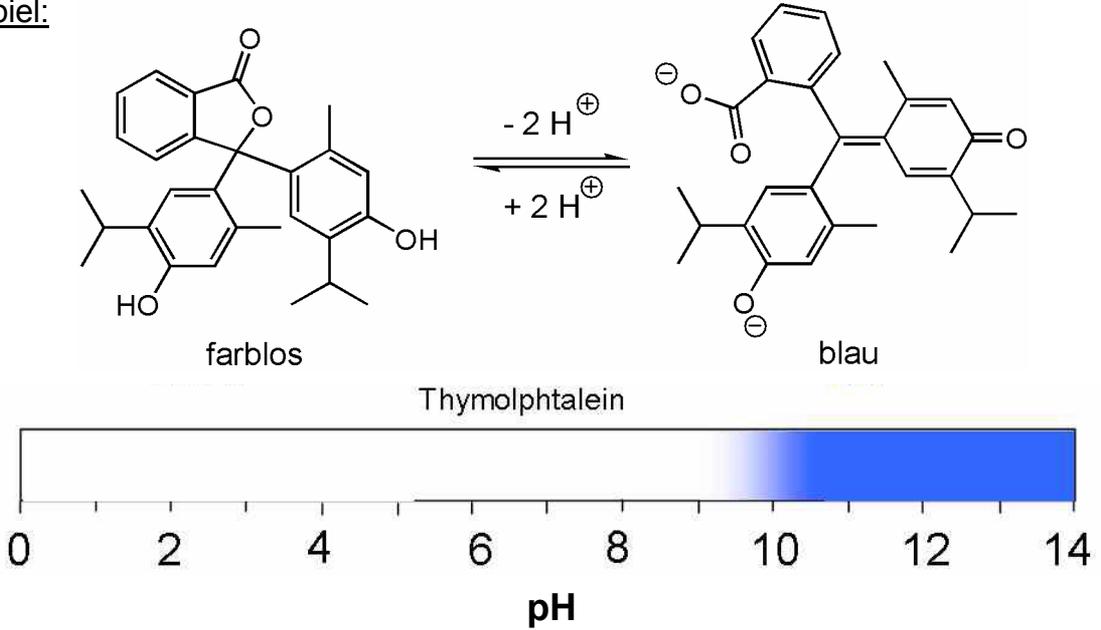


	n	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)	log ϵ	Farbe
	Ethylen	165 nm (Gas)	4.2	farblos
	1	313 nm	4.8	farblos
	2	416 nm	5.1	gelb
	3	519 nm	5.3	purpur
	4	625 nm	5.5	blaugrün
	5	735 nm	5.6	grün

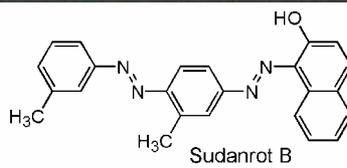
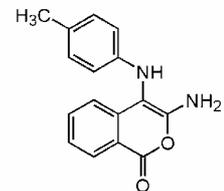
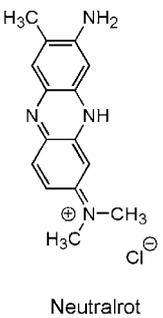
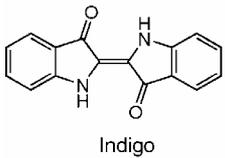
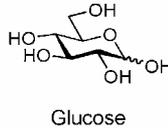
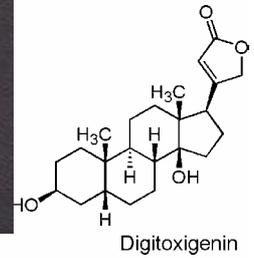
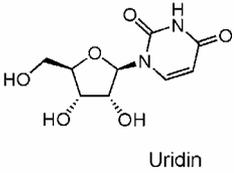
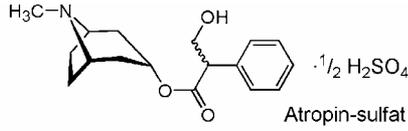
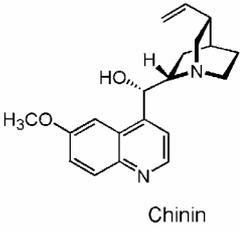
• UV-VIS-Spektroskopie

Eine pH-Abhängigkeit der Konjugation führt zu Verbindungen, die durch ihr Absorptionsverhalten (Farbe!) den pH-Wert erkennen lassen.

Beispiel:



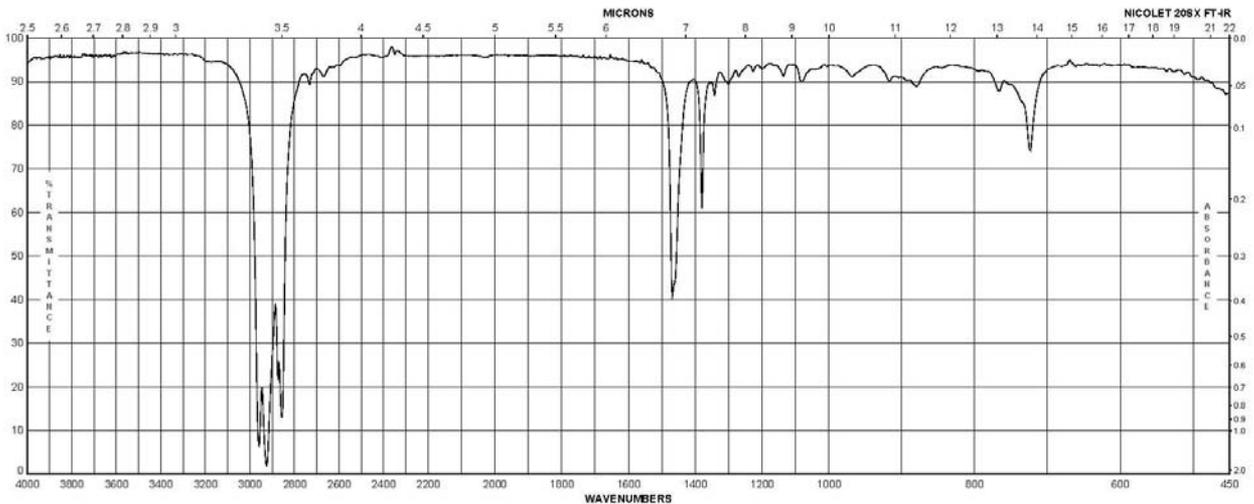
• UV-VIS-Spektroskopie: Ausgedehnte Konjugation



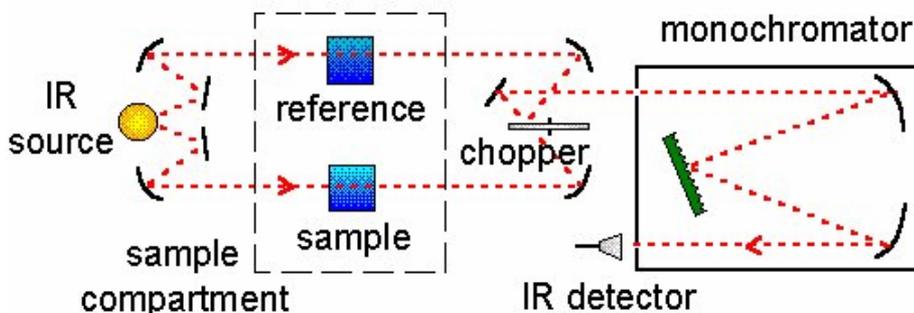
• IR-Spektroskopie

Moleküle können Infrarotstrahlung absorbieren und dadurch in höhere Schwingungszustände angeregt werden. Wie bei der UV/VIS-Spektroskopie sind die Absorptionsbanden in kondensierter Phase verbreitert. Ihre Lage und Intensität gibt Auskunft über die Anwesenheit bestimmter Strukturelemente und funktioneller Gruppen. Der dafür relevante Spektralbereich liegt zwischen 2.5 und 16.6 μm , wobei in der Infrarotspektroskopie aus historischen Gründen die Angabe der Bandenlage in Form reziproker Wellenlängen als Wellenzahl (cm^{-1}) erfolgt. In diesen Einheiten erstreckt sich der Spektralbereich von 4000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} . Auf der Ordinate eines IR-Spektrums ist typischerweise die Transmission (Prozentsatz der durchgelassenen Strahlung) der vermessenen Probe aufgetragen.

Beispiel: IR-Spektrum von *n*-Octan



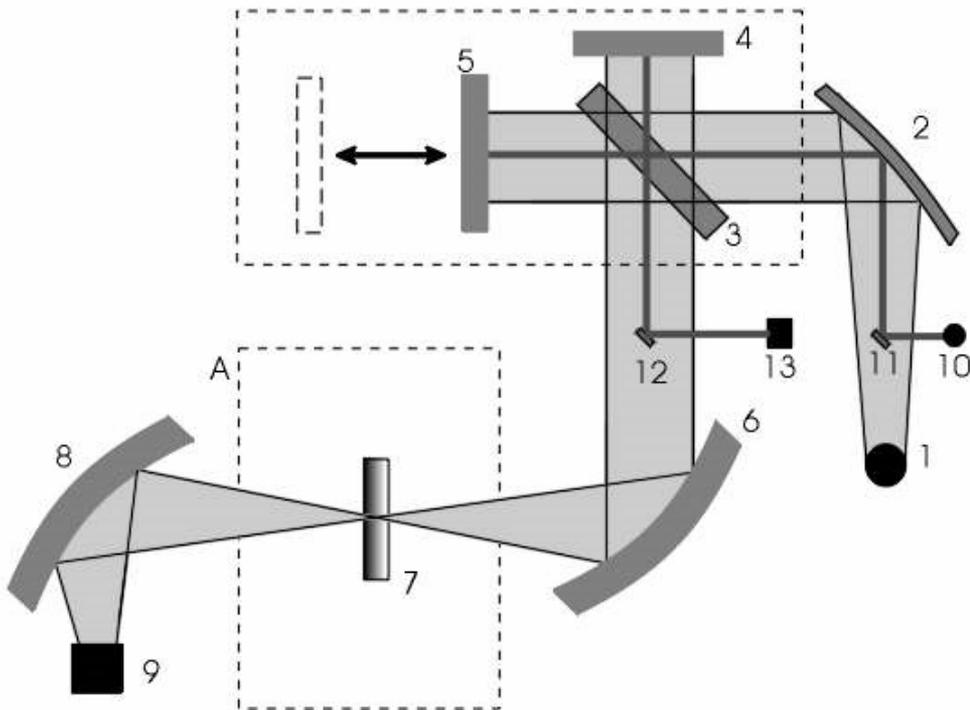
Aufbau eines dispersiven IR-Spektrometers



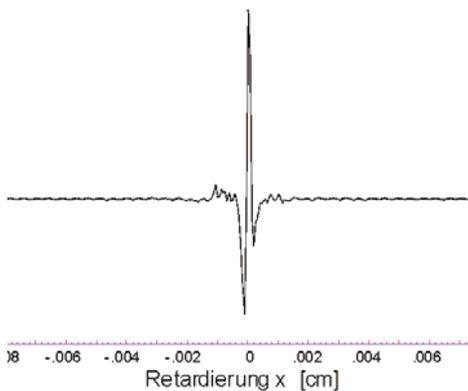
• IR-Spektroskopie

Eine modernere Meßmethode ist die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie, bei der die „Spektralzerlegung“ durch ein Michelson-Interferometer mit einem beweglichen Spiegel erfolgt. Die Probe wird gleichzeitig von allen von der IR-Lichtquelle emittierten Frequenzen durchstrahlt. Man erhält durch Bewegung des Spiegels Interferogramme, aus denen durch Fourier-Transformation das jeweilige Spektrum erhalten wird.

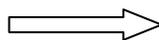
Aufbau eines FT-IR-Spektrometers:



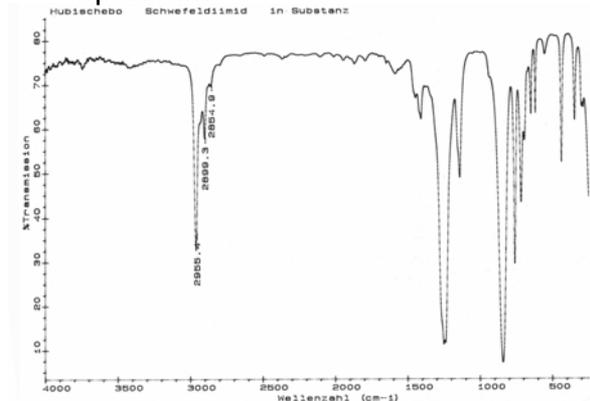
Interferogramm



Fourier-Transformation

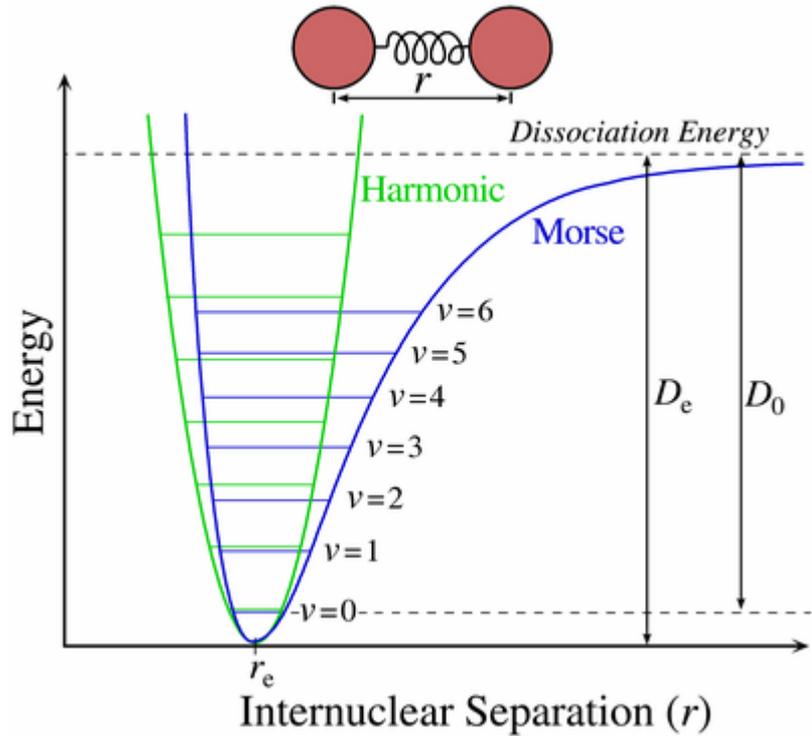


Spektrum



• IR-Spektroskopie

Ein Modell für Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls ist der harmonische Oszillator, der anschaulich durch zwei durch eine Feder verbundene Massen repräsentiert wird.



Ein Modell für Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls ist der harmonische Oszillator, der anschaulich durch zwei durch eine Feder verbundene Massen repräsentiert wird. Unter der Annahme einer der Auslenkung proportionalen Kraft (parabolische Energiekurve) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

ν = Schwingungsfrequenz

k = Kraftkonstante (Federkonstante)

μ = reduzierte Masse

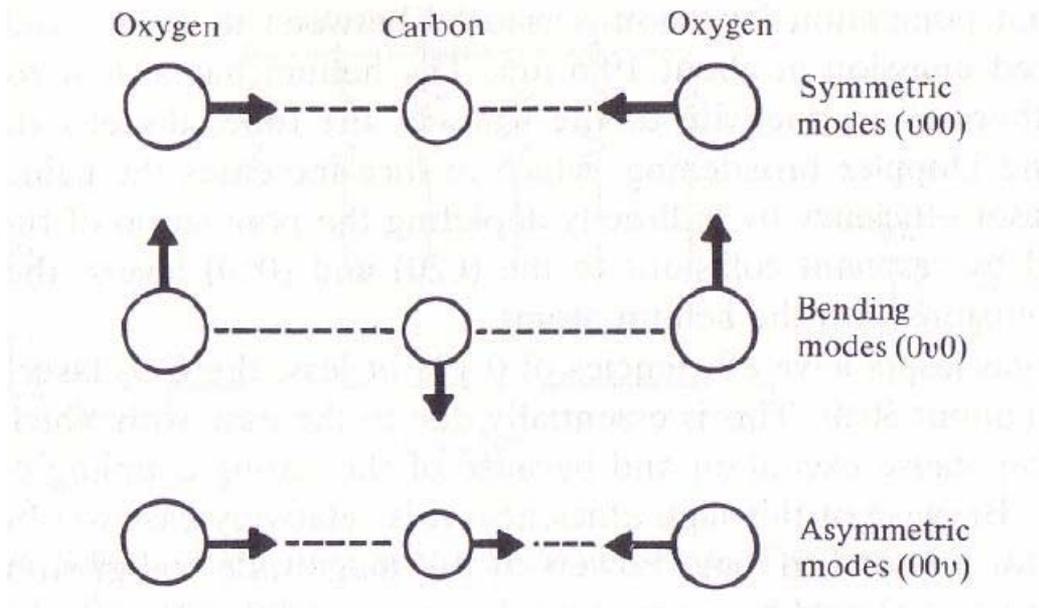
m_1, m_2 = Teilchenmassen

• IR-Spektroskopie

Die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade steigt linear mit der Größe eines Moleküls. Sie kann wie folgt berechnet werden:

Symmetrie des Moleküls	linear	gewinkelt
Gesamtzahl der Bewegungsfreiheitsgrade n	$3N$	$3N$
Freiheitsgrade für Translation n_{trans}	3	3
Freiheitsgrade für Rotation n_{rot}	2	3
Freiheitsgrade für die Schwingung n_{S}	$3N - 5$	$3N - 6$

Am Beispiel von Kohlendioxid sind die vier erlaubten Schwingungsmoden eines linearen dreiatomigen Moleküls gezeigt. Es handelt sich um die symmetrische Streckschwingung (ν_{S}), die asymmetrische Streckschwingung (ν_{as}) sowie die Deformationsschwingung (δ). Letztere ist zweifach entartet, da sie in zwei Raumrichtungen verlaufen kann.



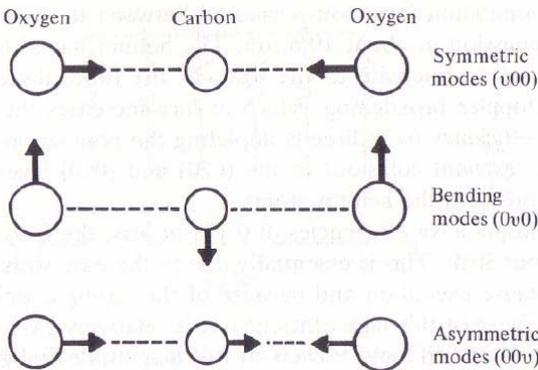
• IR-Spektroskopie

Die Voraussetzung für die Absorption von IR-Strahlung ist die Änderung des Dipolmomentes während der Schwingung. Maßgeblich für die Bandenintensität ist dabei das sogenannte Übergangsdipolmoment, das sich aus den Schwingungswellenfunktionen Ψ nach folgender Gleichung errechnet:

$$\langle \vec{M} \rangle = \int \Psi_k^* \vec{\mu} \Psi_i d^3r$$

Ändert sich das Dipolmoment bei der Schwingungsanregung nicht, wird also das Übergangsdipolmoment Null, ist die Bande im IR-Spektrum nicht zu beobachten. Sie tritt dann allerdings im Raman-Spektrum auf (siehe unten).

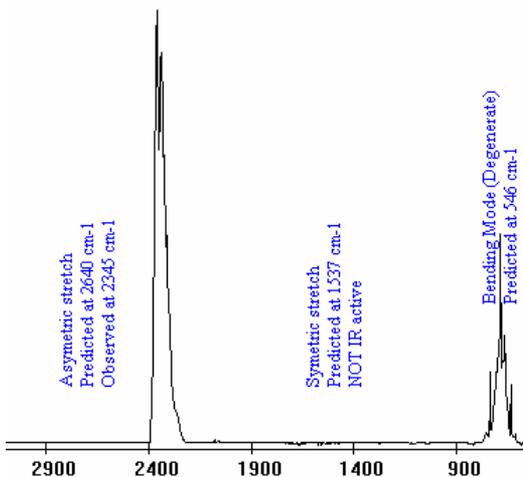
Am Beispiel des Kohlendioxids wird deutlich, daß die symmetrische Streckschwingung nicht mit einer Änderung des Dipolmomentes verbunden ist – sie kann im IR-Spektrum nicht beobachtet werden.



IR inaktiv, 1388 cm⁻¹

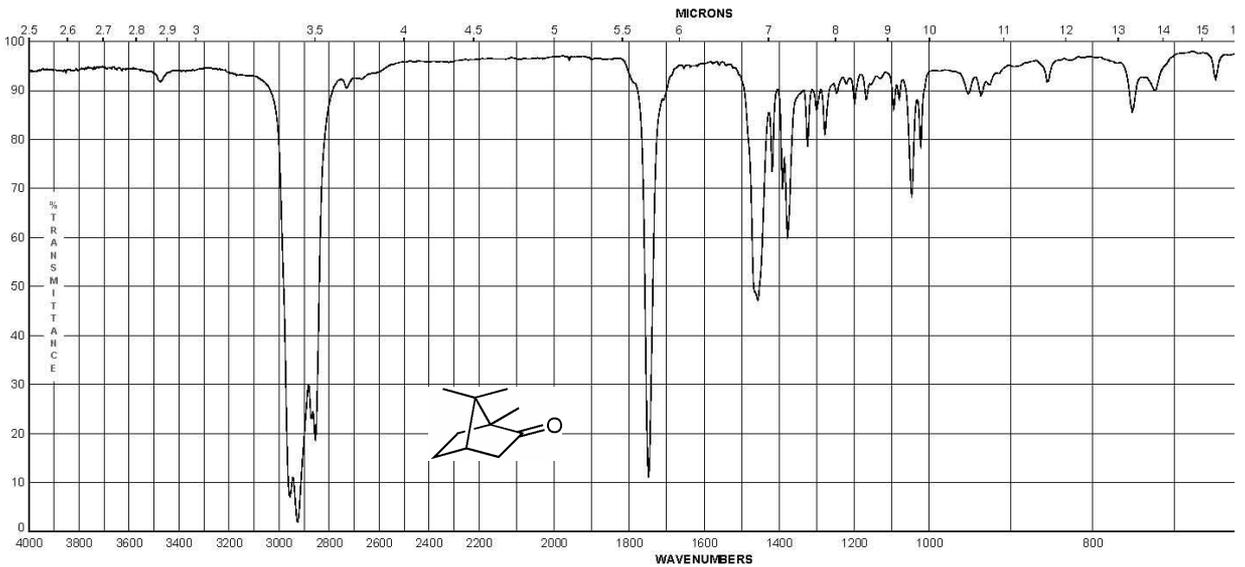
667 cm⁻¹

2349 cm⁻¹

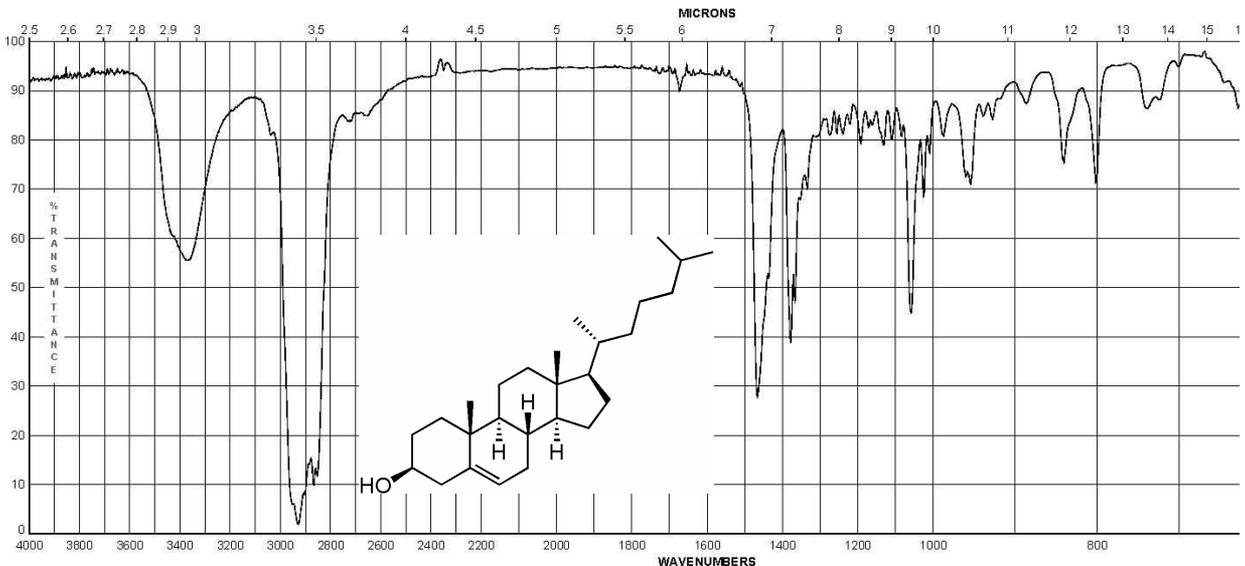


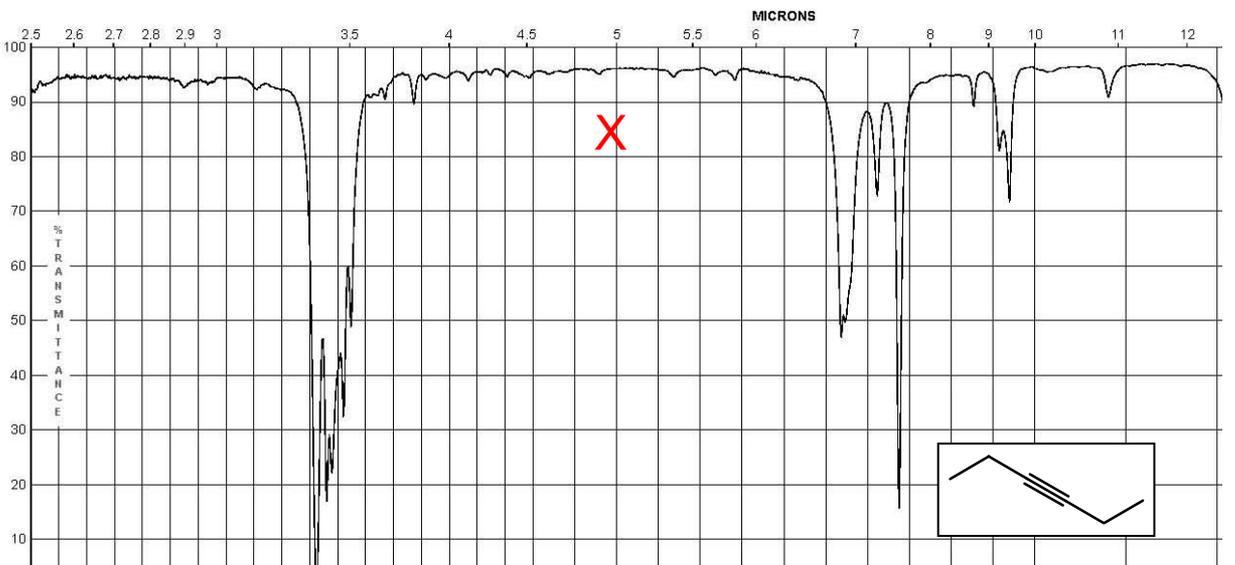
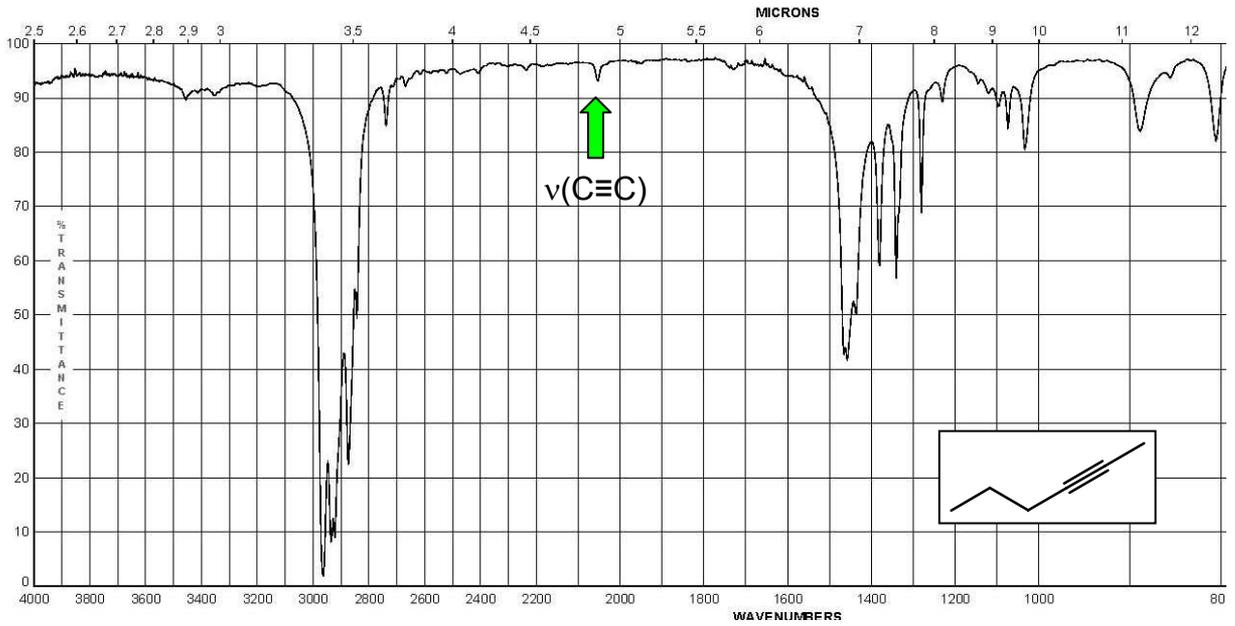
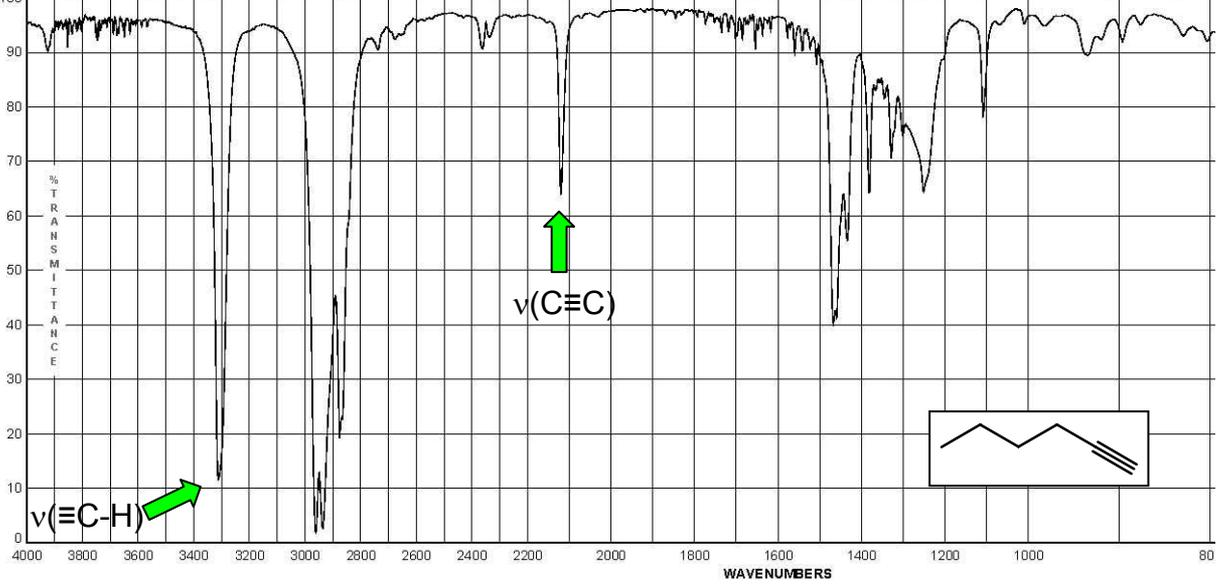
• IR-Spektroskopie

Schon die Infrarotspektren mittelgroßer organischer Moleküle sind häufig sehr komplex wobei insbesondere der Bereich zwischen 1500 und 600 cm^{-1} auffällt, in dem die C-C-Gerütschwingungen liegen. Da das Absorptionsmuster in diesem Frequenzbereich charakteristisch für ein gegebenes Molekül ist, wird er auch als „Fingerprint-Bereich“ bezeichnet.



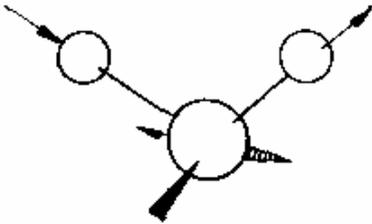
Fingerprint-Bereich



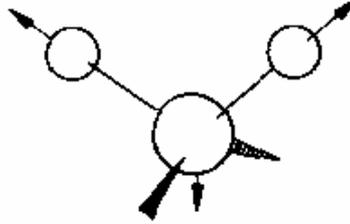


• IR-Spektroskopie

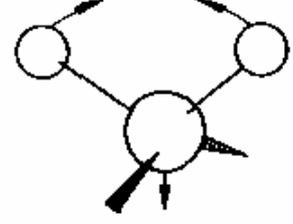
Strukturelemente organischer Verbindungen zeigen häufig charakteristische Absorptionsmuster im Infrarotspektrum. Zu ihnen zählen die Absorptionen von Alkylketten, die auf folgende Normalschwingungen zurückzuführen sind:



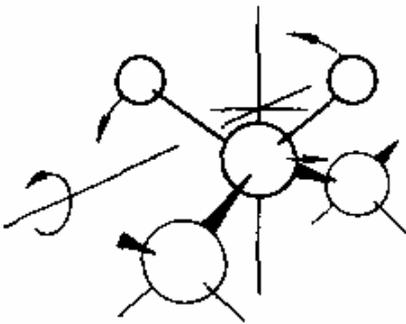
a) ν_{as} 2930 cm^{-1}



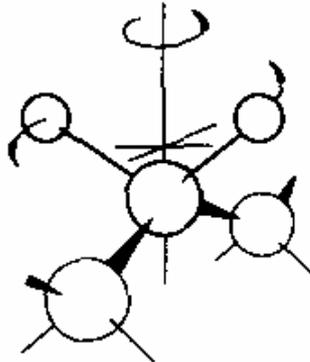
b) ν_s 2850 cm^{-1}



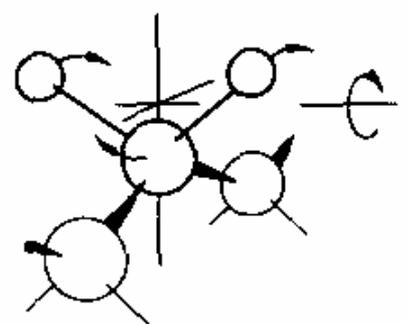
c) δ_s 1470 cm^{-1}



a) rocking: 720 cm^{-1}

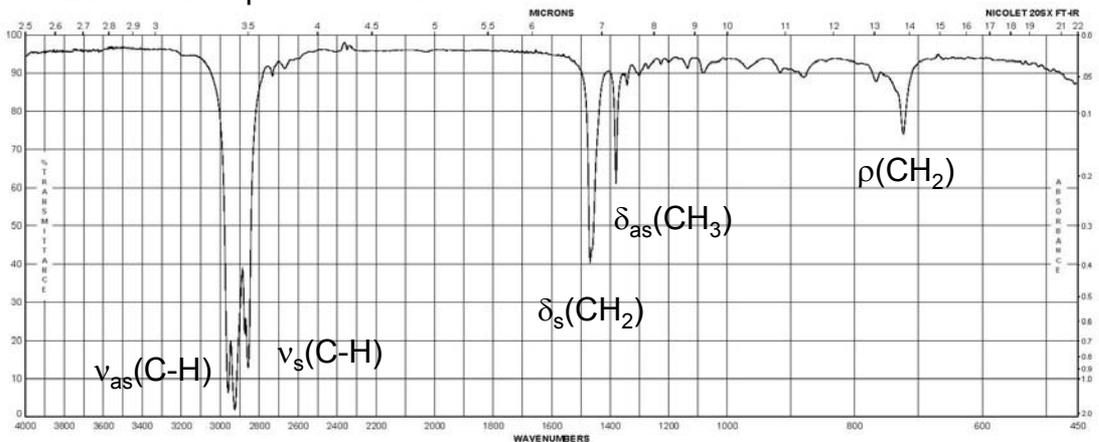


b) twisting: \approx 1300 cm^{-1}



c) wagging: 1305 cm^{-1}

Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung (ν_s , ν_{as}) sowie die „scissoring“ und „rocking“ genannten Deformationsschwingung (δ_s , ρ) tragen wesentlich zur IR-Absorption der Paraffine bei.



Bandenlagen wichtiger funktioneller Gruppen

Gesättigt:	CH-Gruppierungen		
CH ₃ :	2960 v _{as} , 2870 v _s		Hal zu höheren \ddot{u}
CH ₂ :	2930 v _{as} , 2850 v _s		Cyclopropan 3080, 2980
CH:		wenig spezifisch	
Ungesättigt:			
=CH ₂	3100 – 3070	CH v	
=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 v	ca 3030 mehrere Bnaden		
C=C v	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	

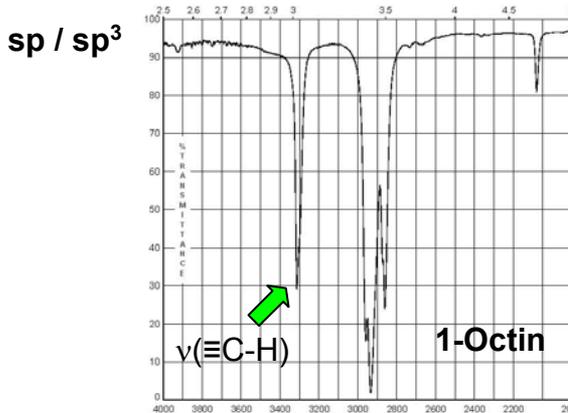
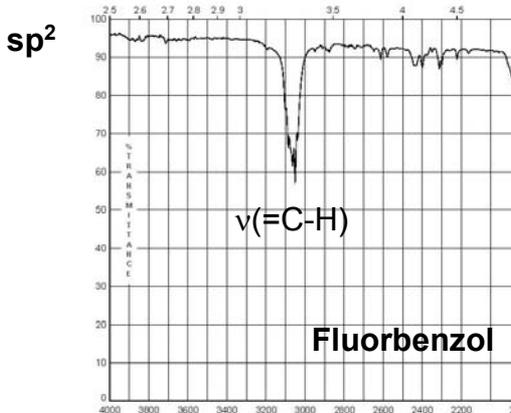
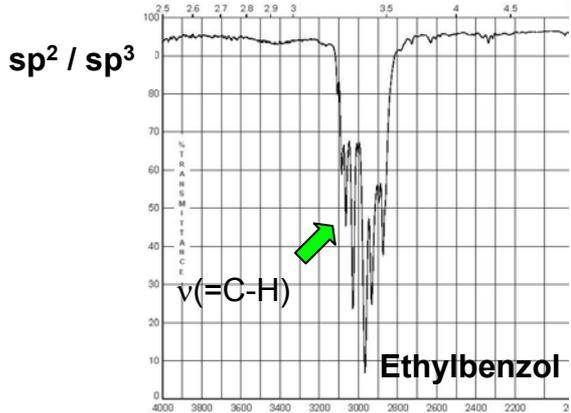
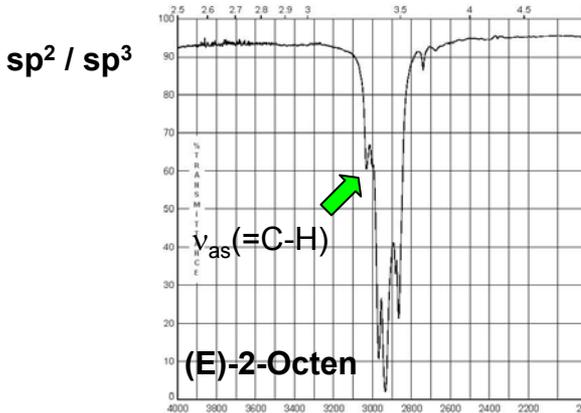
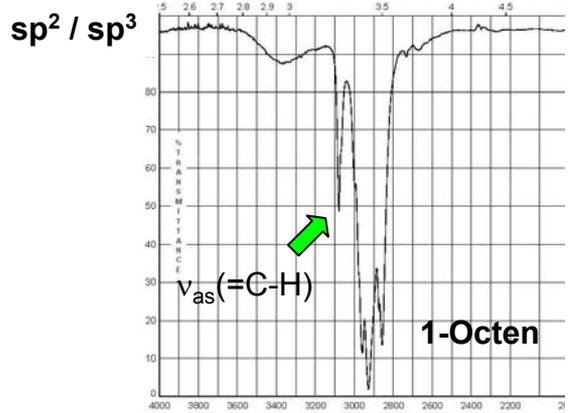
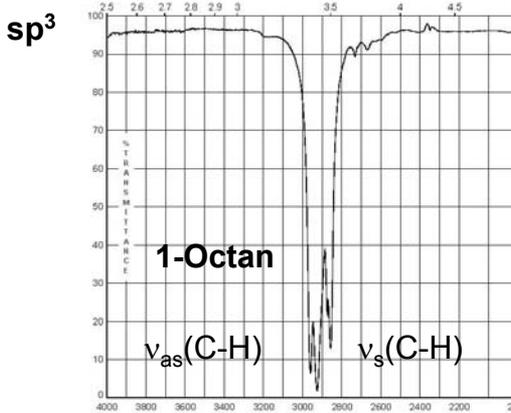
C=O: Carbonylverbindungen

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		
1555 – 1510 und	1300 – 1250 R-O-NO ₂		

2260 - 2220	C≡N	Intensität sehr subst.-	abhängig
	Isocyanate		
2274 - 2242	Asym v		1370 (w)
	Azide		
2160 - 2120	Asym v		1350 – 1270
	Diazonium, Diazo		sym
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		

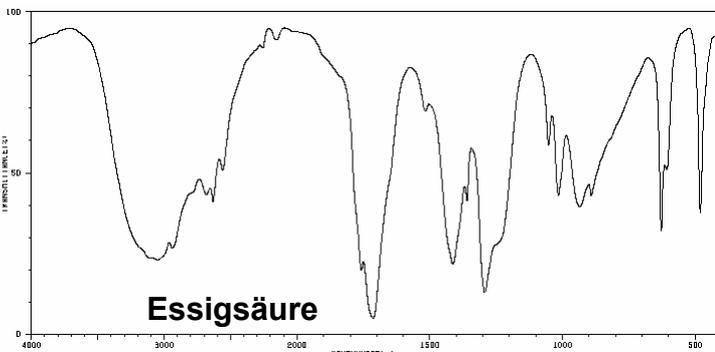
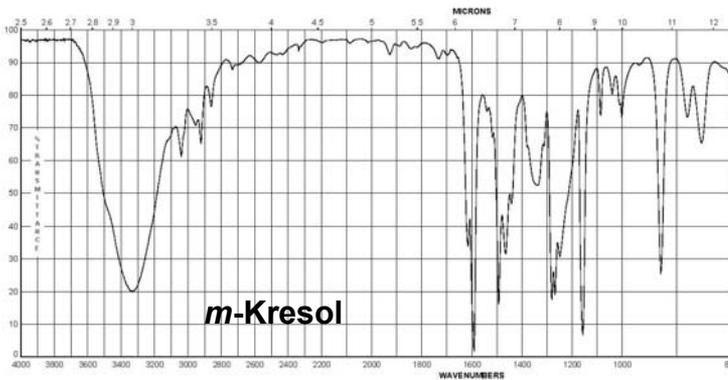
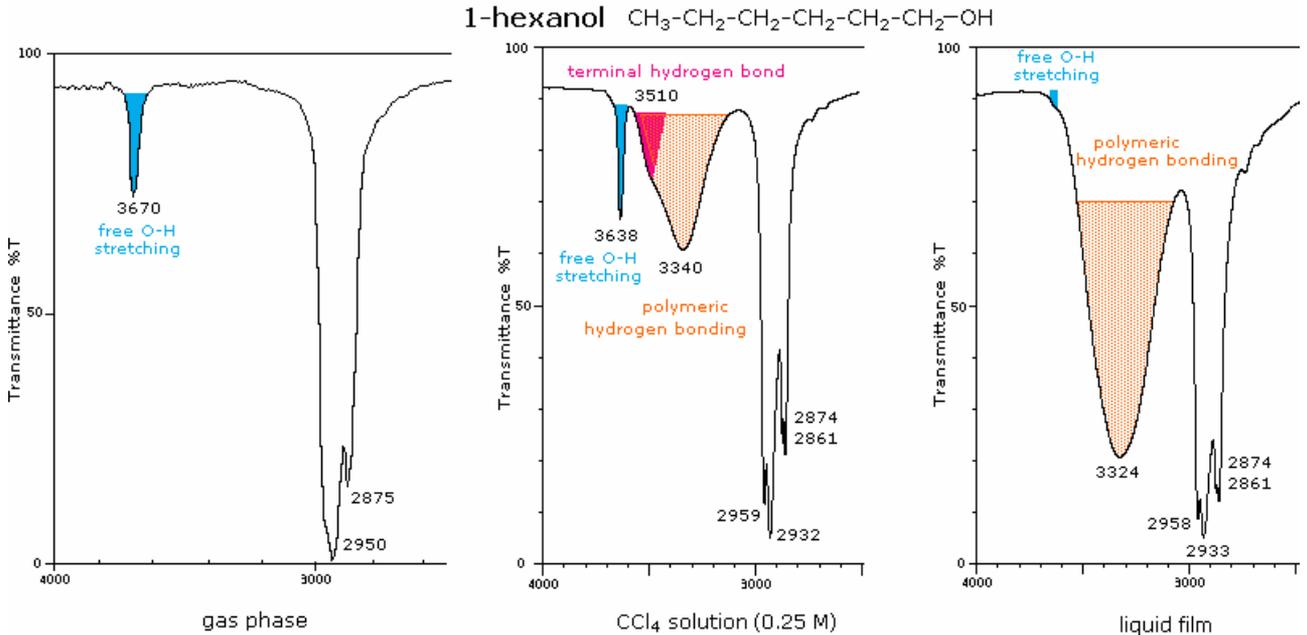
• IR-Spektroskopie: C-H-Valenzschwingungen

Die Schwingungsfrequenzen der C-H-Valenzschwingungen von Alkanen, Aromaten, Alkenen und Alkinen steigen mit steigendem s-Anteil der Bindung an. Während Alkane (sp^3 , 25% s-Anteil) bei $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ absorbieren, liegen die Werte für Olefine und Aromaten (sp^2 , 33% s-Anteil) bei $3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$ und Alkine (sp , 50% s-Anteil) sogar um 3300 cm^{-1} .



• IR-Spektroskopie: O-H- und N-H-Valenzschwingungen

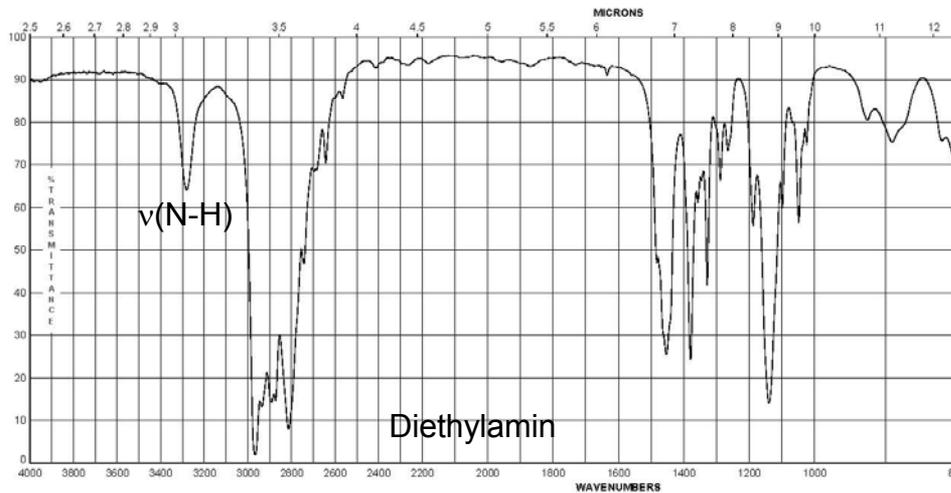
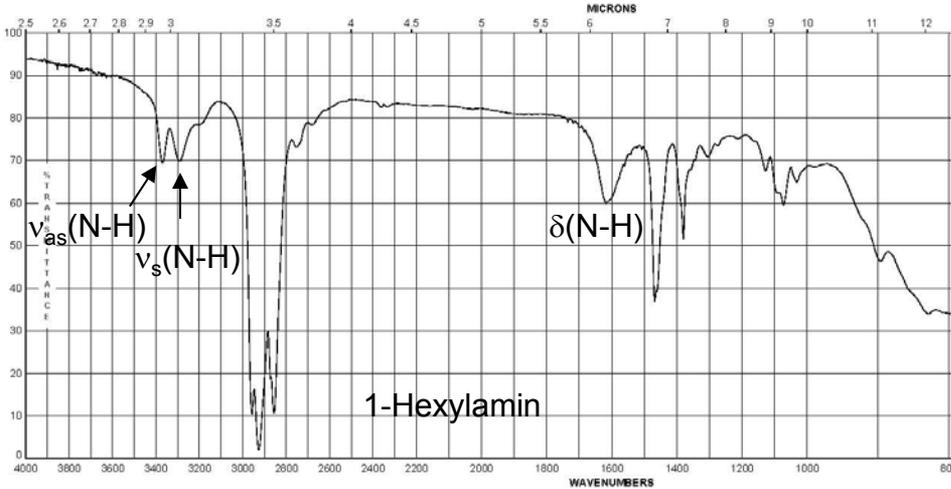
Die Lage der O-H-Valenzschwingung wird entscheidend von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst. In der Gasphase und in verdünnter Lösung absorbiert die freie O-H-Gruppe bei $3670 - 3590 \text{ cm}^{-1}$, unter „normalen“ Bedingungen ist jedoch nur eine meist breite Bande bei $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen.



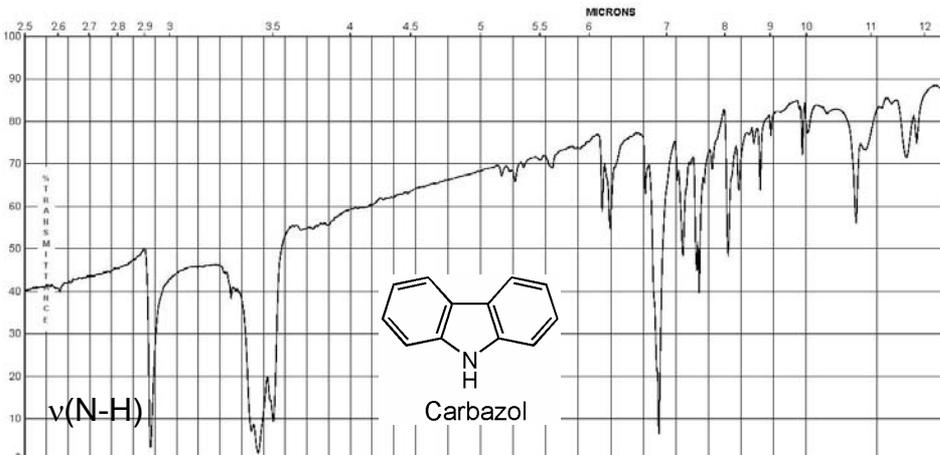
Bei Phenolen und vor allem bei Carbonsäuren ist die Bandenverbreiterung und -verschiebung zu kleineren Wellenzahlen besonders ausgeprägt. Oft werden dann die C-H-Valenzschwingungen von der O-H-Bande überdeckt.

• IR-Spektroskopie: O-H- und N-H-Valenzschwingungen

Aufgrund der geringeren Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken liefern Amine in der Regel schärfere Banden als Alkohole. Die N-H-Valenzschwingung bei $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$. Sie besitzt eine geringere Intensität als die O-H-Absorption.



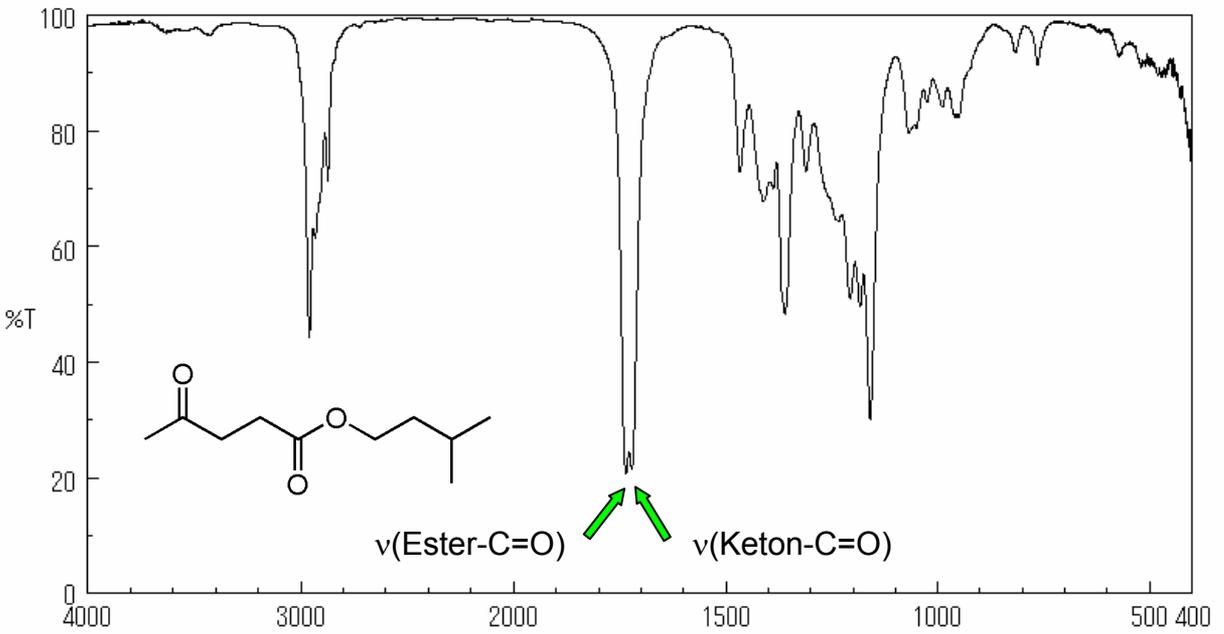
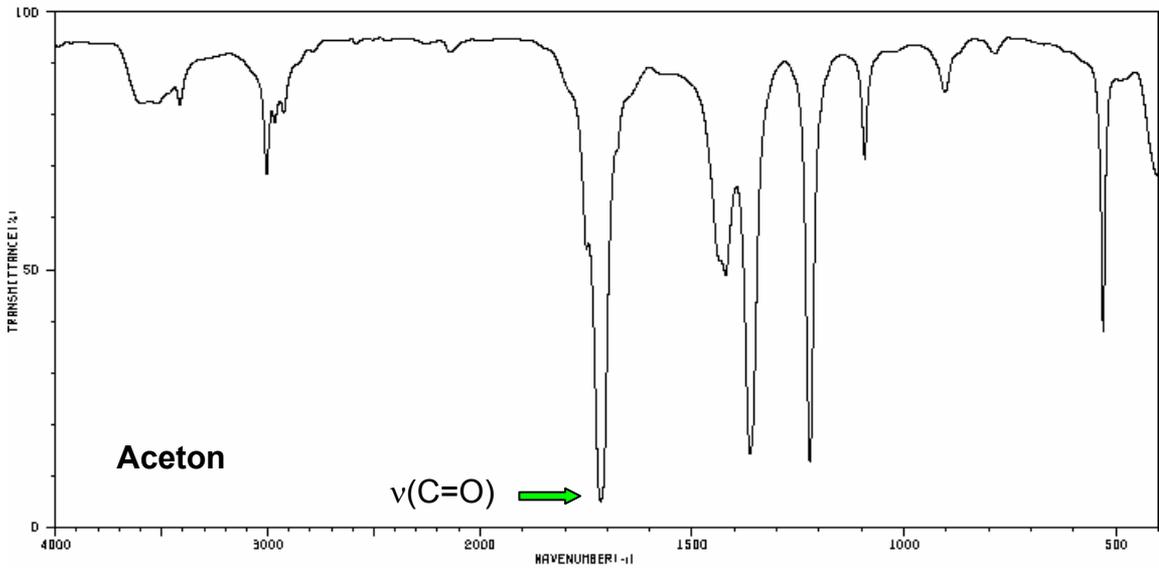
Ohne Waerstoffbrückenbindungen kann die N-H-Bande sehr scharf werden.



• IR-Spektroskopie: Die Carbonylgruppe

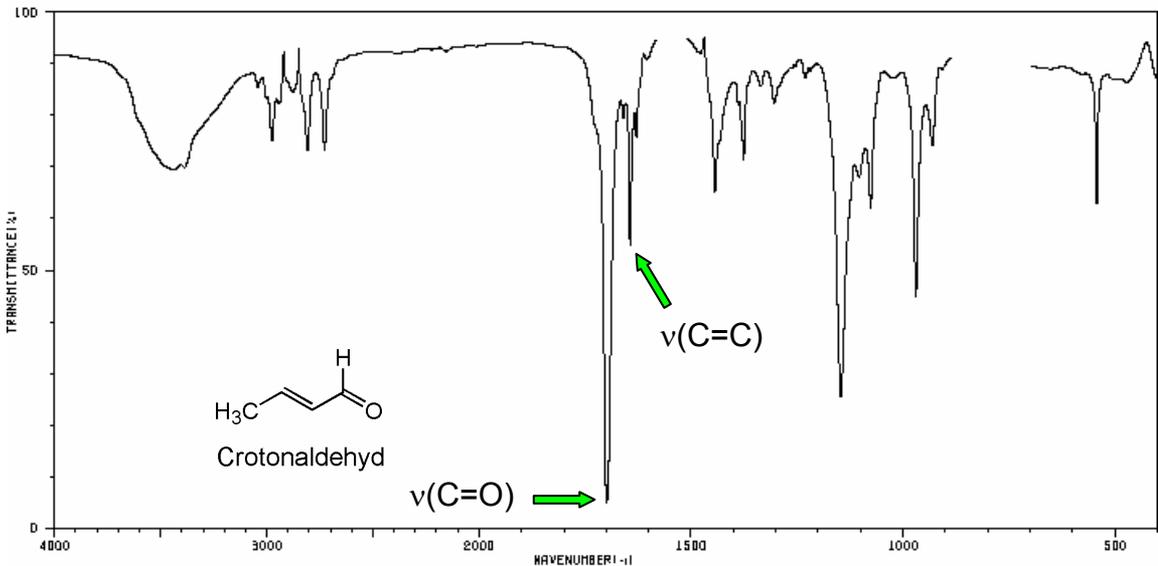
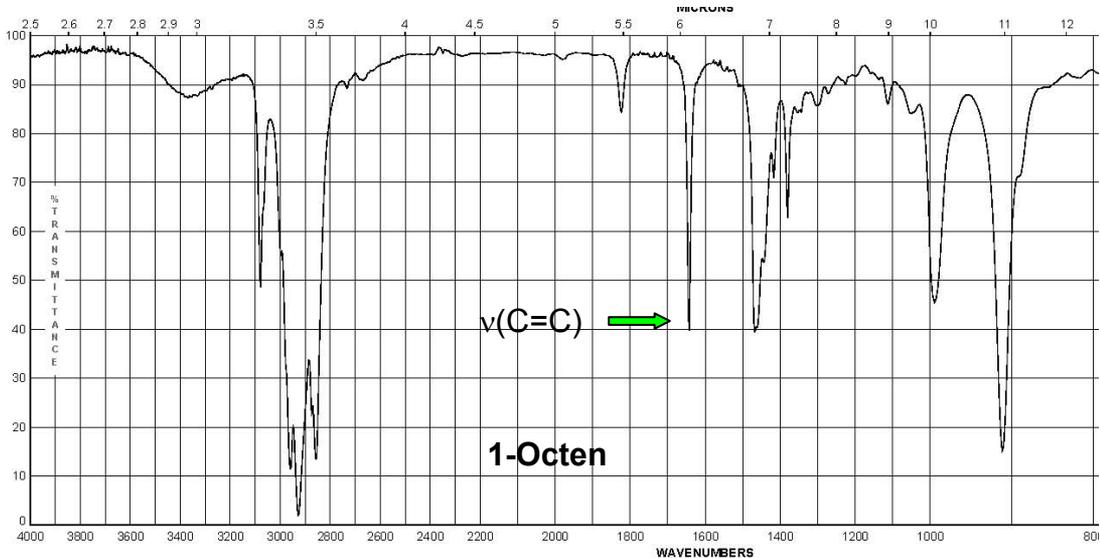
Aufgrund der meist eindeutigen Lage und der hohen Intensität sind die Valenzschwingungen von Carbonylgruppen von großem diagnostischen Wert. Die wichtigsten Frequenzbereiche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Aldehyde	1740 - 1690 (s)
Ketone	1750 - 1680 (s)
Ester	1750 - 1735 (s)
Carbonsäuren	1780 - 1710 (s)
Amide	1690 - 1630 (s)



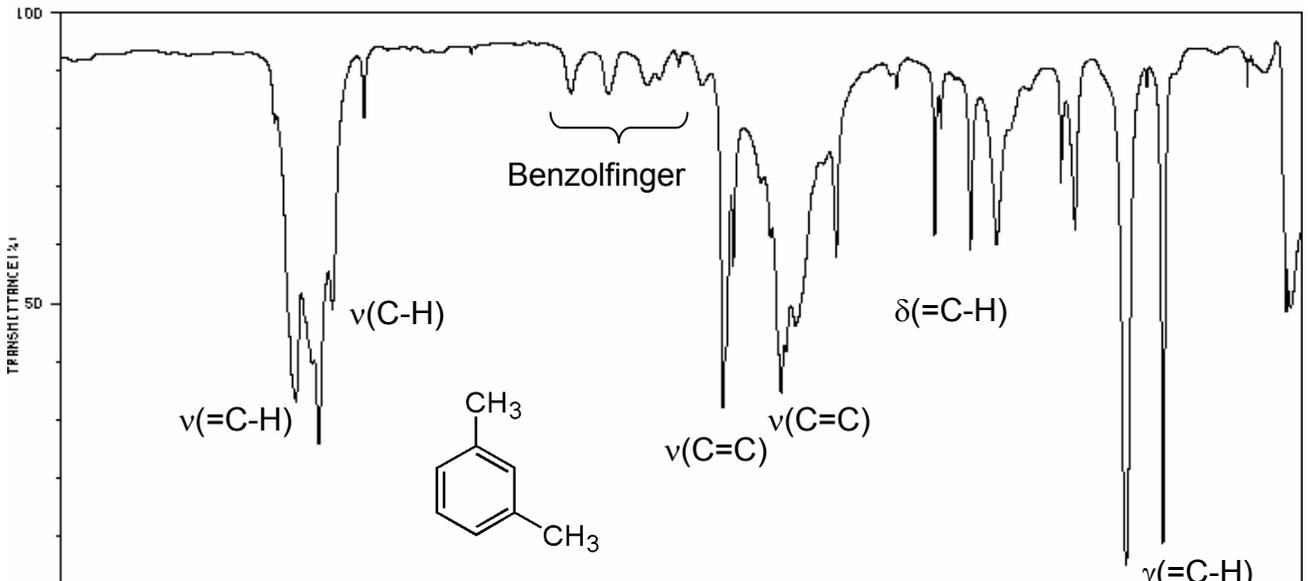
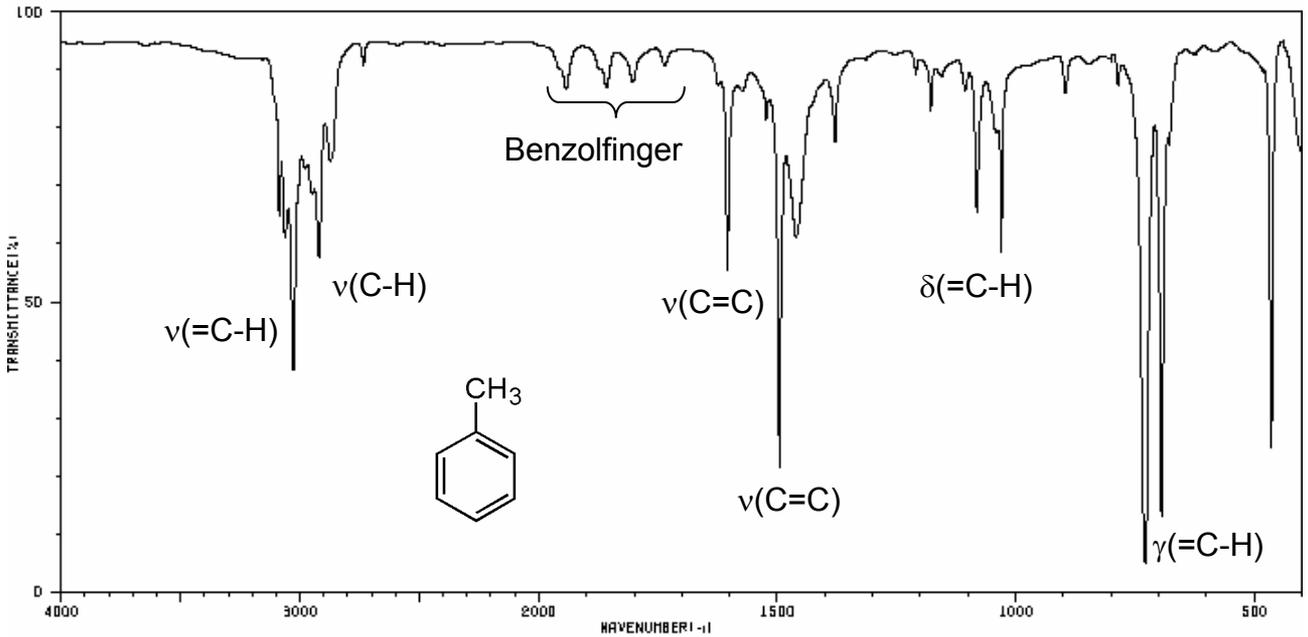
• IR-Spektroskopie: C-C-Doppelbindungen

Nichtkonjugierte Olefine absorbieren bei $1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$, Konjugation mit aromatischen Systemen verschiebt die Absorption zu ca. 1625 cm^{-1} . Diene und Polyene zeigen Absorptionen bei 1650 und 1600 cm^{-1} , wobei die längerwellige Bande gewöhnlich intensiver ist. α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen zeigen eine Absorption bei $1640 - 1590 \text{ cm}^{-1}$, die üblicherweise deutlich schwächer als diejenige der Carbonylgruppe ($1705 - 1680 \text{ cm}^{-1}$ für Aldehyde, $1685 - 1665 \text{ cm}^{-1}$ für Ketone) ist.



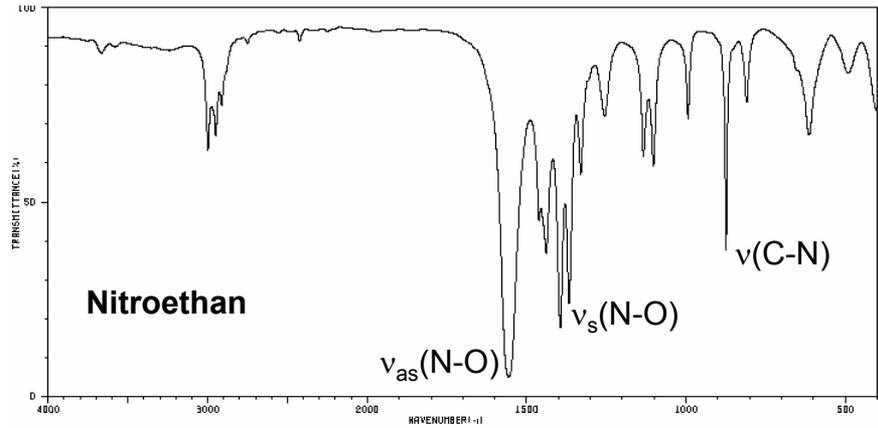
• IR-Spektroskopie: Aromaten

Aromatische Systeme weisen C-H-Valenzschwingungen bei $3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ und C-C-Valenzschwingungen bei $1600 - 1585 \text{ cm}^{-1}$ (gelegentlich 2 Banden) sowie bei $1500 - 1430 \text{ cm}^{-1}$ (meist 2 Banden) auf. Hinzu kommen Gerüstschwingungen und C-H-Deformationsschwingungen bei $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (wenig diagnostisch), sowie C-H-Deformationsschwingungen aus der Ringebene heraus (*out of plane*, *o.o.p.*, γ) bei $910 - 660 \text{ cm}^{-1}$. Letzere können, wie auch die als „Benzolfinger“ bezeichneten Ober- und Kombinationsschwingungen bei $2000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, zur Bestimmung des Substitutionsmusters von Benzolderivaten genutzt werden.

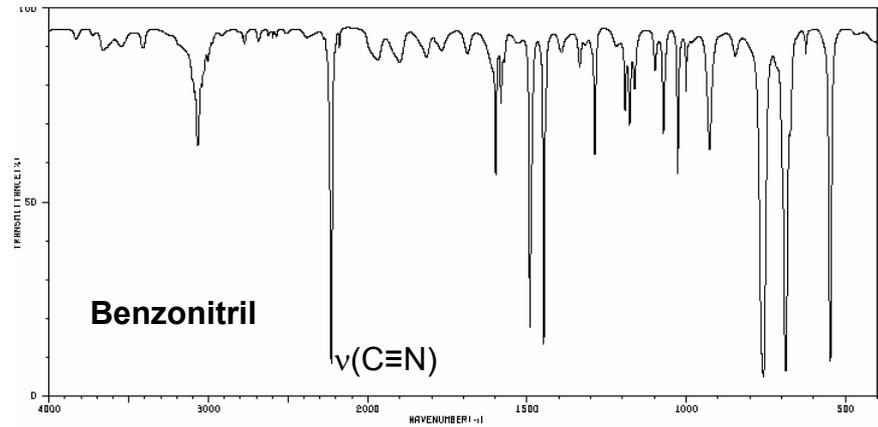


• IR-Spektroskopie: Weitere funktionelle Gruppen

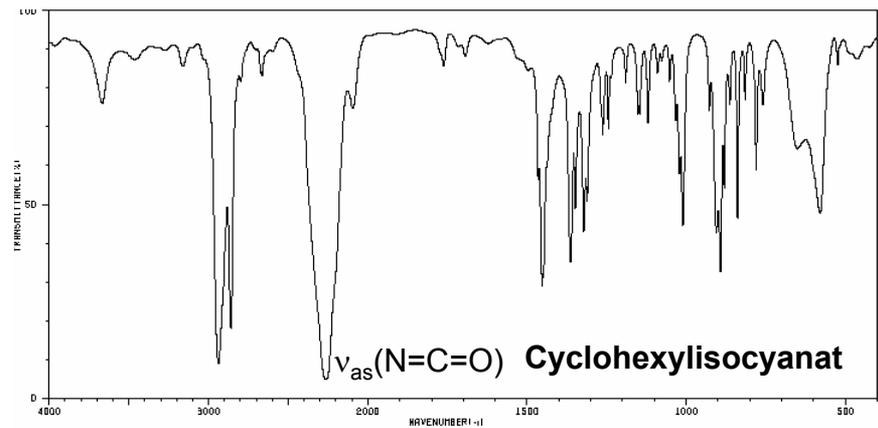
R-NO₂: Nitroverbindungen zeigen starke Absorptionen bei 1570 – 1490 (ν_{as} N-O), 1390 – 1310 (ν_s N-O) und ca. 850 cm⁻¹ (ν C-N).



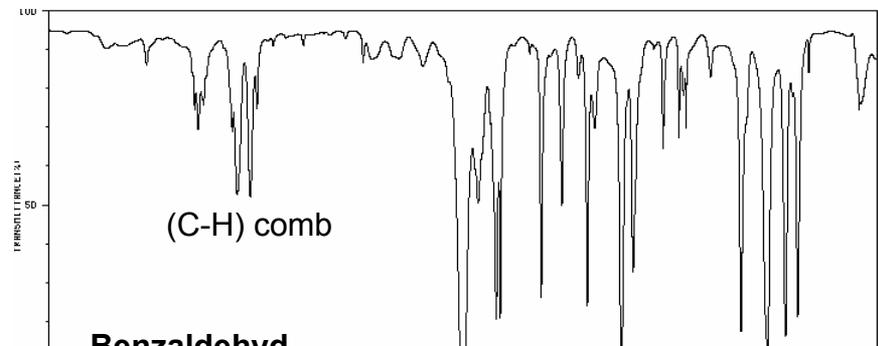
R-CN: Nitrile zeigen eine charakteristische starke Absorption bei 2260 – 2240 cm⁻¹ (ν C≡N). Diese kann bei Cyanhydrinen und Aminonitrilen fehlen.



R-NCO: Isocyanate zeigen eine charakteristische starke Absorption bei 2280 – 2230 cm⁻¹ (ν_{as} N=C=O).

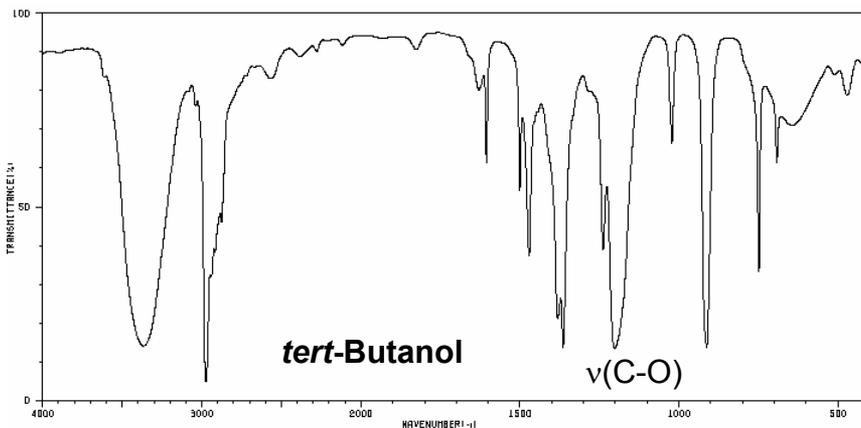
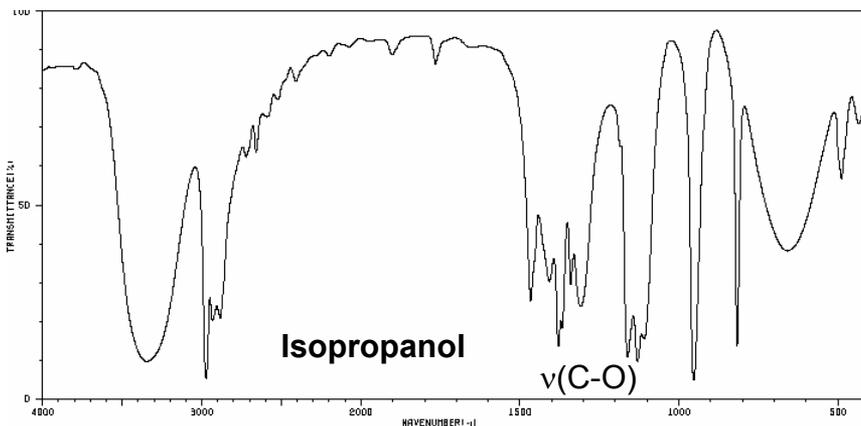
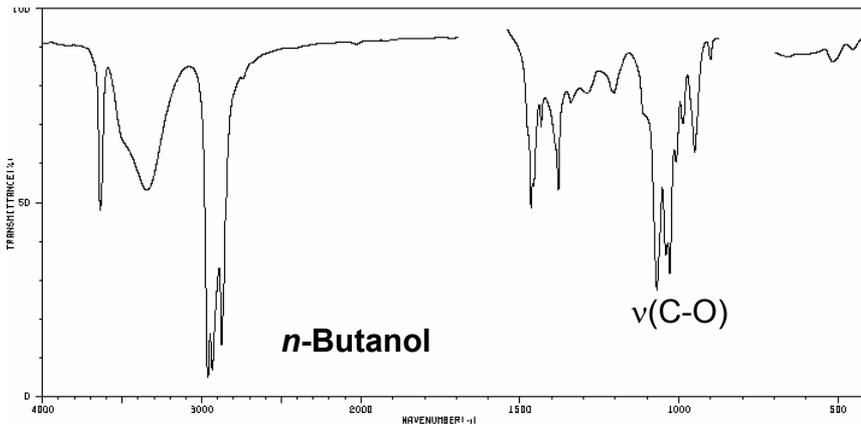


RCHO: Aldehyde zeichnen sich durch eine Doppelbande (C-H comb) bei 2900 – 2800 und 2780 – 2680 cm⁻¹ aus, die durch Fermi-Resonanz der C-H-Valenzschwingung mit der C-H-Deformationsschwin-



• IR-Spektroskopie: Die C-O-Valenzschwingung

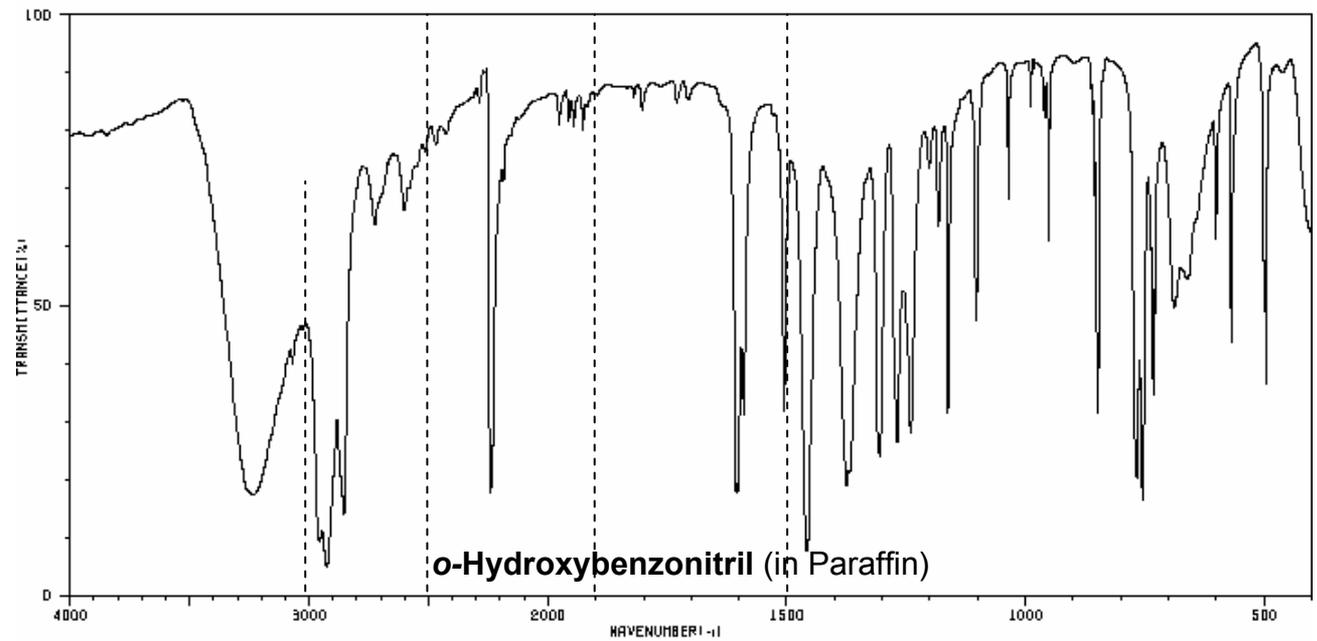
Wegen ihrer Lage im Fingerprint-Bereich ist die C-O-Valenzschwingung teilweise von C-C-Schwingungen verdeckt, kann jedoch zum Beispiel zur Identifizierung des Substitutionsgrades von Alkoholen dienen. Dabei absorbieren primäre Alkohole bei 1075 – 1000, sekundäre bei 1125 – 1000 und tertiäre Alkohole bei 1210 – 1100 cm^{-1} . Phenole absorbieren bei 1275 – 1150 cm^{-1} .



• IR-Spektroskopie: Zusammenfassung

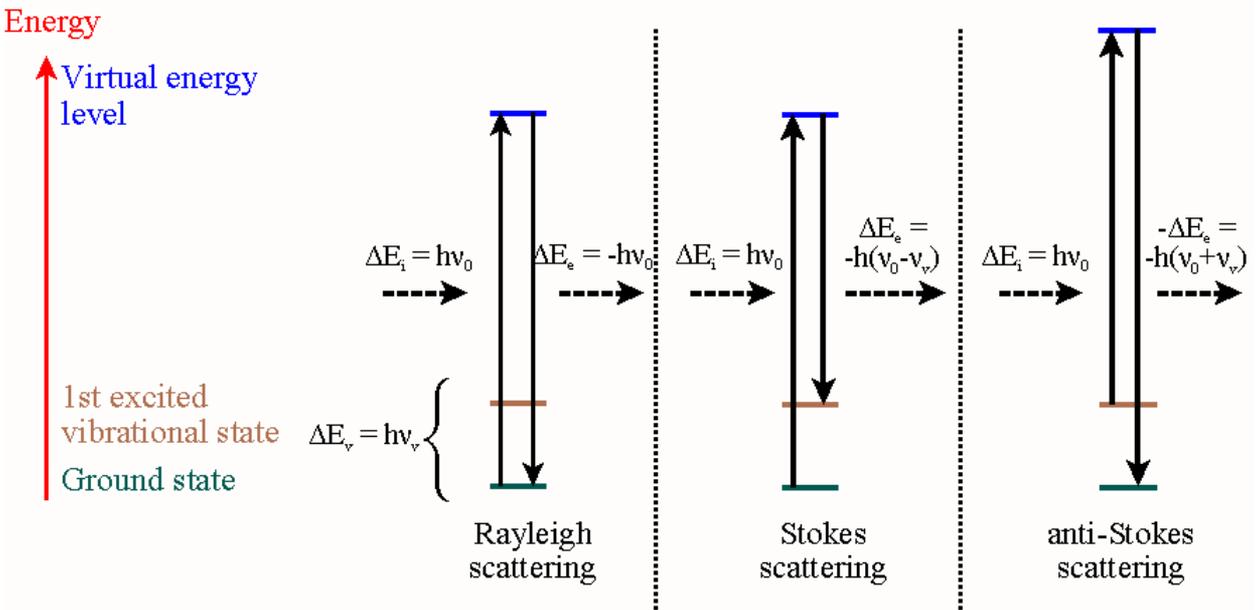
Innerhalb des Bereiches von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ existieren vier wichtige Teilbereiche:

- $3600 - 2500 \text{ cm}^{-1}$: O-H, N-H, C-H Valenzschwingungen
- $2500 - 1900 \text{ cm}^{-1}$: $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ Valenzschwingungen
- $1900 - 1500 \text{ cm}^{-1}$: $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{O}$ Valenzschwingungen, $\delta(\text{N-H})$
- $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$: Fingerprint-Bereich, Gerüstschwingungen

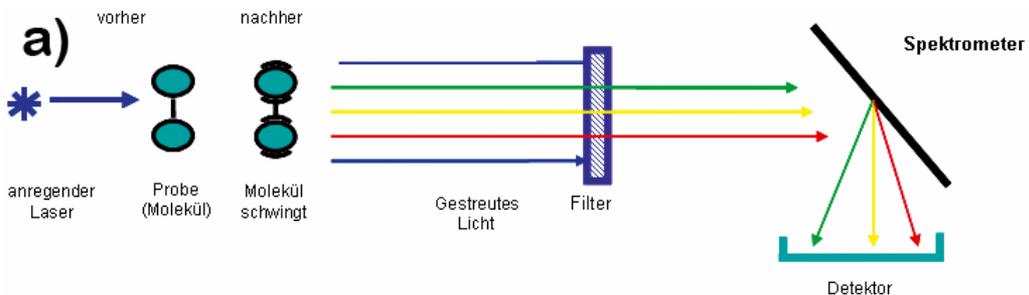


• Raman-Spektroskopie: Grundlagen

Mit der Raman-Spektroskopie werden ebenfalls Molekülschwingungen untersucht. Bei ihr kommt es jedoch nicht auf die Änderung des Dipolmomentes, sondern auf die Änderung der Polarisierbarkeit eines Moleküls im Laufe der Schwingung an. Der Raman-Effekt besteht in der Veränderung der Frequenz monochromatischen Lichtes, das von einer Substanzprobe gestreut wird. Während das Streulicht im wesentlichen eine unveränderte Frequenz aufweist (elastische Streuung, Rayleigh-Streuung), tritt in untergeordnetem Maße sowohl Licht niedrigerer (Stokes-Streuung) als auch höherer (Anti-Stokes-Streuung) auf. Der Frequenzunterschied zur Primärstrahlung ist durch den Wechsel zwischen Schwingungsniveaus beim Streuvorgang bedingt. Auf diese Weise können die Molekülschwingungen indirekt über die frequenzverschobenen Streulichtanteile nachgewiesen werden.

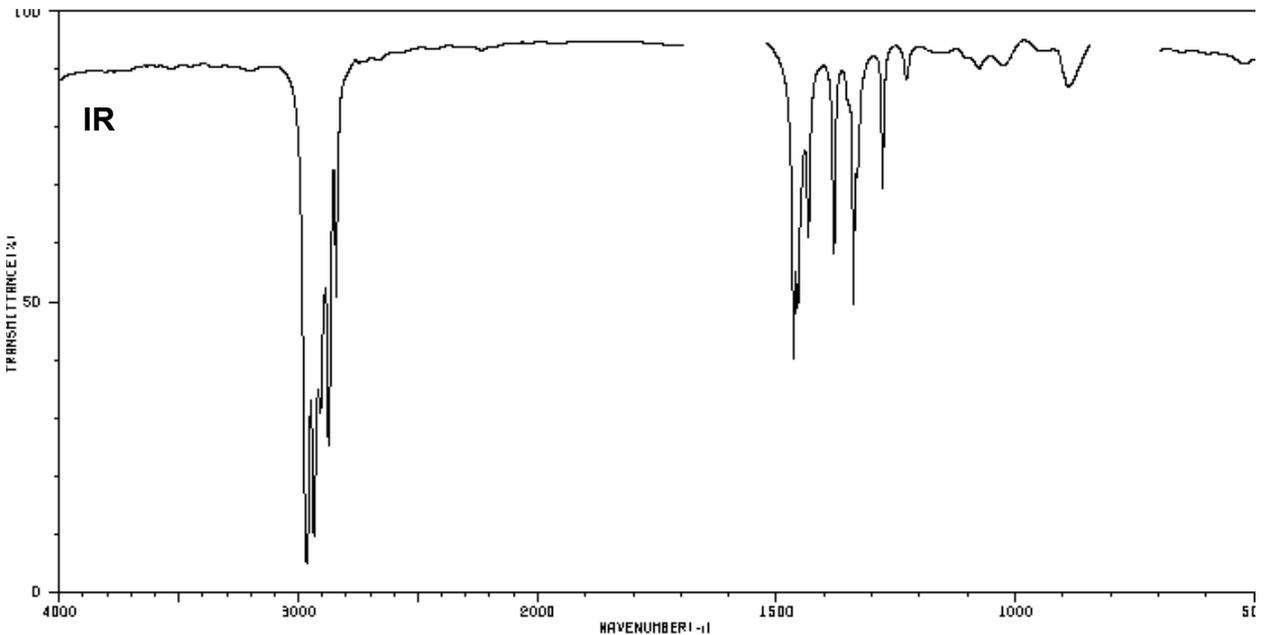
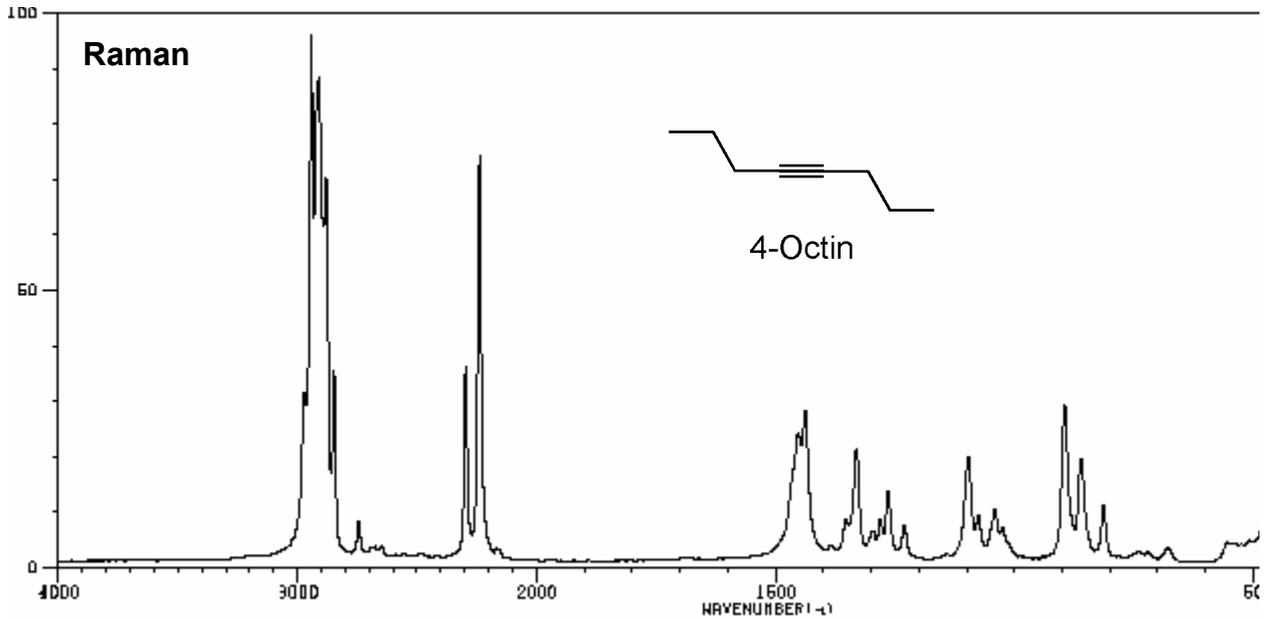


Praktisch wird bei der Raman-Spektroskopie mit Lasern und Interferenzfiltern zur Eliminierung der Rayleigh-Streustrahlung gearbeitet.



• Raman-Spektroskopie: Anwendung

In einem Raman-Spektrum wird die Intensität der Stokes-Streustrahlung in Abhängigkeit von der Frequenzdifferenz (Stokes-Shift) in Wellenzahlen angegeben.



Im Vergleich von Raman- und IR-Spektrum des 4-Octins sieht man, daß das Raman-Spektrum die Streckschwingung der C-C-Dreifachbindung bei 2240 cm^{-1} abbildet, während sie im IR-Spektrum unsichtbar bleibt. Der Grund hierfür ist, daß sich bei dieser Schwingung zwar die Polarisierbarkeit (Raman), nicht aber das Dipolmoment

• **Literatur zur UV/VIS- und IR-Spektroskopie**

Bücher

Pretsch, Bühlmann, Affolter, Badertscher:
Spektroskopische Daten zur Sturkturaufklärung organischer Verbindungen
4. Aufl., Springer Verlag, 2001.

Hesse, Meier, Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
7. Aufl., Thieme Verlag, 2005.

Günzler, Gremlich
IR-Spektroskopie – Eine Einführung
4. Aufl., Wiley-VCH, 2003.

Williams, Fleming
Strukturaufklärung in der organischen Chemie. Eine Einführung in die
spektroskopischen Methoden
6. Aufl., Wiley-VCH, 1991

Datenbanken

<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs> (UV, IR, NMR, MS, Raman)

<http://www.sigmaaldrich.com> (NMR, IR, Raman)