

**— Spektroskopie —
OC Grundpraktikum
Wintersemester 2006/2007**

Werner Schwalbach

Erste Fassung

10. Dezember 2006

Werner Schwalbach (schwalbach@chemie-mainz.de) <http://www.chemie-mainz.de>

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht auf anderen Seiten veröffentlicht oder gegen Bezahlung verbreitet werden. Der Autor übernimmt keine Garantie dafür, dass dieses Dokument fehlerfrei ist und ist für Verbesserungsvorschläge und Korrekturhinweise dankbar.

Verwendete Literatur: Organikum 22. Auflage, S.83f.; Vorlesung „Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie“ im Wintersemester 2006/07 gehalten Dr. rer. nat. Myroslav Vysotsky.

Dieses Dokument wurde mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ unter Verwendung des KOMA-Scriptes gesetzt.

Inhaltsverzeichnis

1 Grundlagen der Spektroskopie	3
2 UV-VIS Spektroskopie	3
3 IR Spektroskopie	4
3.1 Theoretische Grundlagen	4
3.2 Wichtige Schwingungsfrequenzen	5
3.3 Carbonylverbindungen	5
3.4 Andere Verbindungen	6
4 NMR Spektroskopie	6

1 Grundlagen der Spektroskopie

- **Absorption:** Ein Stoff, der mit elektromagnetischer Strahlung (Licht) bestrahlt wird, kann Energie absorbieren, wenn Strahlung und Stoff mindestens eine gemeinsame Frequenz haben.
- **Wellenlänge und Frequenz:** Es gilt für Wellenlänge λ und Frequenz ν

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (1.1)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ m/s.

- **Energie:** Der Zusammenhang zwischen Energie E , Wellenlänge λ und Frequenz ν ist über das Plancksche Wirkungsquantum $h = 6,6260693 \cdot 10^{-34}$ Js gegeben mit

$$E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

- **Wellenzahl:** Im Fall der UV-VIS und IR-Spektroskopie wird im Allgemeinen die Absorptionsintensität gegen die Wellenlänge λ oder die Frequenz ν aufgetragen. Wird gegen die Frequenz ν aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Energie E und Frequenz ν (Gleichung 1.2). Da die Frequenz sehr große Zahlenwerte annimmt verwendet man an Stelle dessen die Wellenzahl $\tilde{\nu}$, die definiert ist als

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad \text{mit der Einheit } [\tilde{\nu}] = \text{cm}^{-1}. \quad (1.3)$$

Die Wellenzahl ist für IR-Spektren gut geeignet, für UV/VIS Spektren aber noch immer etwas unhandlich.

- **Absorption:** Für die Absorption einer Substanz gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (1.4)$$

mit der Absorption A , der Anfangsintensität des Lichtes vor der Probe I_0 , der Intensität des von der Probe durchgelassenen Lichtes I , dem molaren Extinktionskoeffizienten ε , der Konzentration der Probe c und der Küvettendicke d .

2 UV-VIS Spektroskopie

Siehe Organikum, 22. Auflage, Seite 85-90.

3 IR Spektroskopie

3.1 Theoretische Grundlagen

- **Anregung durch infrarote Strahlung:** Bei Zimmertemperatur sind die Schwingungsfreiheitsgrade von Molekülen im Allgemeinen nicht angeregt. Durch die Zufuhr von Energie in Form von IR-Strahlung kommt es zu deren Anregung und die Moleküle gehen aus dem Schwingungszustand mit der Frequenz $\nu = 0$ in den ersten angeregten Schwingungszustand $\nu = 1$ über.
- **Schwingungsfreiheitsgrade:** Ein Molekül hat $3N$ Freiheitsgrade, wobei N die Anzahl der Moleküle ist. Hiervon entfallen drei auf die Translation (in x , y und z Richtung) und zwei (für ein lineares Molekül) bzw. drei (für ein gewinkeltes Molekül) auf die Rotation. Die übrigen Freiheitsgrade sind die anregbaren Schwingungsfreiheitsgrade.
- **Aktive Gruppen:** Ein Molekül kann nur IR-Strahlung aufnehmen, wenn der Übergang in ein höheres Schwingungsniveau mit der Änderung des elektrischen Dipolmomentes verbunden ist. Bei polaren Gruppen wie CO, NO₂, SO₂, etc sind daher intensive, bei unpolaren Gruppen wie R₂C=CR₂ keine Absorptionen zu sehen.
- **Art des Spektrums:** Bei jedem Schwingungsübergang ändert sich der Rotationszustand des Moleküls, weshalb man im Fall des IR Spektrums von einem Rotationsschwingungsspektrum spricht. Im festen und flüssigen Zustand wechselwirken viele der Moleküle miteinander und durch die große Anzahl an Einzelabsorptionen ergibt sich kein Linien- sondern ein Bandenspektrum.
- **Schwingungsarten:** Man unterscheidet zwischen Valenz- oder Streckschwingungen und verschiedene Deformationsschwingungen, die da sind:
 - symmetrische Valenzschwingung ν_s : von einem Zentrum entfernen und nähern sich die beiden äußeren Atome symmetrisch.
 - asymmetrische Valenzschwingung ν_{as} : Ein Atom nähert sich dem Zentrum während sich das andere entfernt.
 - symmetrische Deformationsschwingung (in plane, bedding) δ_s : In einer Ebene schwingen die Atome an einem Zentrum zueinander oder voneinander weg.
 - asymmetrische Deformationsschwingung (in plane, rocking) δ_{as} : In einer Ebene schwingen die beiden Atome an einem Zentrum in die gleiche Richtung nach links oder rechts.
 - Torsionsschwingung (out of plane, twist) γ : Ein Atom am Zentrum schwingt nach vorne während das andere gleichzeitig nach hinten schwingt. Es kommt zu einer Art Drehung. Kippschwingung (out of plane, wagging) τ : Beide Atome am Zentrum kippen in die gleiche Richtung.

- **Harmonischer Oszillator:** Für die Valenzschwingungen zweiatomiger Moleküle gilt in Näherung das Hooksche Federgesetz. Man kann das System als einen harmonischen Oszillator betrachten. Das Hooksche Federgesetz lautet $F = -kx$ mit der Federkonstanten k und der Auslenkung x . Nach Newton gilt für die Kraft F zudem $F = ma = m\ddot{x}$ mit der Masse m und der Beschleunigung a . Kombiniert ergibt sich die lineare Differentialgleichung

$$F = -kx = m\ddot{x} \quad \Rightarrow \quad \ddot{x} = -\frac{m}{k}x. \quad (3.1)$$

Gesucht ist demnach eine Funktion $x(t)$, die zweimal abgeleitet wieder sich selbst mit einem konstanten Vorfaktor ergibt. Als Ansatz wählen wir daher eine Sinus- oder Cosinusfunktion. Explizit versuchen wir

$$x(t) \equiv x = \sin(\omega t + \phi). \quad (3.2)$$

Zweimal abgeleitet ergibt sich

$$\ddot{x} = -\omega^2 \sin(\omega t + \phi). \quad (3.3)$$

Vergleichen wir nun Gleichung 3.1 und 3.3, so ergibt sich, dass

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \Rightarrow \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (3.4)$$

Wählen wir nun an Stelle von m die reduzierte Masse

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.5)$$

so erhalten wir schließlich die Beziehung

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (3.6)$$

Aus dieser Beziehung ist direkt ersichtlich, dass die Frequenz mit zunehmender Kraftkonstante k und abnehmender Masse μ zunimmt. Je größer die Kraftkonstante ist, desto starrer ist die Bindung. Demnach haben im Umkehrschluß Mehrfachbindungen höhere Schwingungsfrequenzen.

3.2 Wichtige Schwingungsfrequenzen

Ausgehend von einem IR-Spektrum können einzelne Banden verschiedenen Schwingungsfrequenzen zugeordnet werden. Wichtige Banden sind in Tabelle 1 auf Seite 6 zusammenfasst.

3.3 Carbonylverbindungen

Im Fall von Carbonylverbindungen ($R_2C=O$) haben die Substituenten R einen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbande im IR Spektrum. In Tabelle 2 auf Seite 7 sind einige Substituenten aufgeführt und ihre Abweichung von der in Tabelle 1 angegebenen Absorptionsbanden. Die in Tabelle 2 aufgeführten Frequenzen sind die bereits angepassten Frequenzen zusätzlich aufgeführt.

Frequenzbereich	Bindung	Frequenz	Anmerkung
3000-4000	O—H		Wasserstoffbindungen
	N—H		
	C—H	3000	
2000-3000	C≡O	2143	Dreifachbindungen
	C≡N		
	C≡C	2200	
	C—D	2200	Deuteriumbindung
1500-2000	C=C	1640	Doppelbindungen
	C=O	1715	
	C=N		
1000-1500	C—C	1000	Einfachbindung
	C—O	1100	
	C—S		
	C—F		
<1000	C—Cl	700	Einfachbindungen
	Mono	690-710, 730-770	subst. Benzolderivate, γ -Schwingung
	1,2-Di	735-770	subst. Benzolderivate, γ -Schwingung
	1,3-Di	690-710, 750-810	subst. Benzolderivate, γ -Schwingung
	1,4-Di	790-840	subst. Benzolderivate, γ -Schwingung
	R ₂ C=CH ₂	890	substituierte Alkene, γ -Schwingung
	RCH=CH ₂	915, 995	substituierte Alkene, γ -Schwingung
	Trans-Alken	970	substituierte Alkene, γ -Schwingung
	Cis-Alken	—	subst. Alkene, γ ; Multiplett 730-675

Tabelle 1: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}

3.4 Andere Verbindungen

- **Carbonsäurechloride:** 1815cm^{-1}
Der induktive Effekt dominiert.
- **Anhydride:** $\approx 1790, 1810\text{cm}^{-1}$
Elektronenzug auf die Sauerstoffbrücke durch die doppelt gebundenen, benachbarten Sauerstoffatome. Der induktive Effekt dominiert.
- **Ester:** 1745cm^{-1}
Der induktive Effekt des doppelt gebundenen Sauerstoffes dominiert leicht.
- **Amide:** 1650cm^{-1}
Die Konjugation dominiert stark.

4 NMR Spektroskopie

Gruppe	Frequenzänderung	Frequenz	Effekt
NH ₂	-85	1630	Konjugation
C=C	-30	1685	Konjugation
Aryl	-30	1685	Konjugation
H	+15	1730	Induktiver Effekt
OR	+30	1745	Induktiver Effekt
Fünfring	+30	1745	Ringspannung
OCOR	+50, +100	1765, 1815	Induktiver Effekt
Vierring	+65	1780	Ringspannung
Cl	+85	1800	Induktiver Effekt
Dreiring	+100	1815	Ringspannung

Tabelle 2: Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}