

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie

IR- und UV-Spektroskopie

Spektroskopische Methoden im Überblick	3-9
Einführung in die Schwingungsspektroskopie (IR)	10-19
Mechanismen der Schwingungsanregung	20-23
Prinzip der Raman-Spektroskopie	24-30
Schwingungsfrequenz	31-39
Grundschwingungen und Schwingungen höherer Ordnung	40-44
Spektreninterpretation	45-62
Molekülsymmetrie und Schwingungsaktivität	63-81
Prinzipien der UV/vis-Spektroskopie	82-90
Substituenteneffekte und Einflüsse auf die Bandenform	91-95
Anwendungsbeispiele	96-99
Inkrementmethode	100-103

Literatur

Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh,
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Johann **Weidlein**, Ulrich Müller, Kurt Dehnicke,
Schwingungsspektroskopie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.

Helmut **Günzler**, H. Michael Heise,
IR-Spektroskopie,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Basel, New York.

Kazuo **Nakamoto**,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
John Wiley & Sons, New York.

Grundlage der Vorlesungreihe ist der "**Hesse Meier Zeeh**". Er deckt 90% des behandelten Stoffes über die IR-Spektroskopie ab, sowie den gesamten UV/vis-Teil.

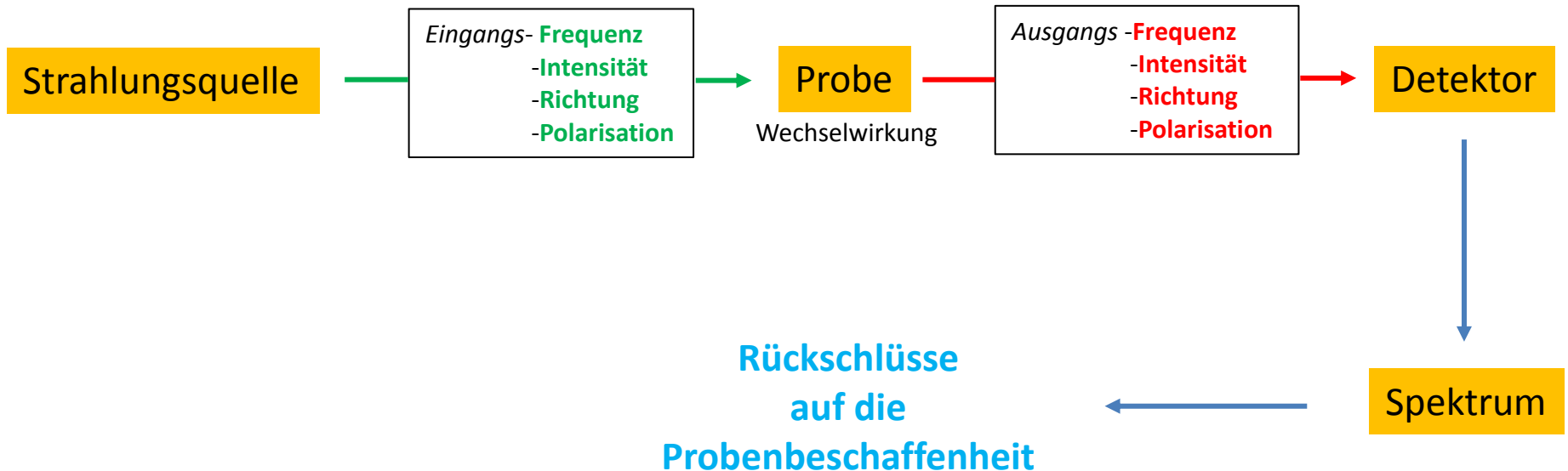
Die **Symmetriellehre** und einige zusätzliche **theoretische Aspekte** sind dem "**Weidlein**" entnommen.

Der "**Günzler**" bietet eine Vielzahl an **technischen und praktischen** Hinweisen, während

der "**Nakamoto**" Theorie und Praxis mit **Augenmerk auf die Anorganische Chemie** vertieft.

Prinzip der Spektroskopie

Alle spektroskopischen Methoden beruhen auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen ("Licht") und Materie ("Probe")



Spektrales Fenster

Für praktisch jeden Wellenlängenbereich gibt es eine entsprechende spektroskopische Methode.

Das gilt für Wellenlängen **zwischen 0.1 Å** (hochenergetische γ -Strahlung) **und einigen cm** (Radiowellen)

γ -Strahlung	harte und weiche Röntgenstrahlung		UV		sichtbares Licht		nahes IR	mittleres IR	fern IR	mm-Welle	Mikrowelle	Radiowelle
			fern	nah	blau	rot						
$< 0.1 \text{ \AA}$	5 Å	100 Å	200 nm	400 nm	700 nm	2.5 μm	25 μm	1 mm	10 cm	(λ)		
$> 10^9$	$2 \cdot 10^7$	10^6	$5 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^4$	4000	400	10	0.1 cm^{-1}	($\tilde{\nu}$)		
$3 \cdot 10^{19}$	$6 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$	$1.5 \cdot 10^{15}$	$7.5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{14}$	$1.2 \cdot 10^{14}$	$1.2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^9$ Hz	(ν)		
$12 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^8$	$1.2 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^5$	$4.8 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$	120	1.2 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	(E)		

Kernenergie	chemische Energie				Schwingungen und Rotationen			Spinenergie		
Mössbauer	Röntgen	UV	vis	IR			ESR	NMR	NQR	

Spektrale Zusammenhänge

Je nach spektroskopischer Methode werden zum Erhalt des Spektrums **Frequenzen ν** , **Wellenlängen λ** oder **Wellenzahlen $\tilde{\nu}$** gegen **Strahlungsintensitäten** aufgetragen.

Frequenz: $\nu = c/\lambda$ [Hz] = [sec⁻¹]; umgekehrt proportional zur Wellenlänge

Lichtgeschwindigkeit: c $2.99 \cdot 10^{10}$ cm/sec

Wellenlänge: λ [Å], [nm] oder [cm]; $1\text{Å} = 0.1\text{ nm} = 10^{-8}\text{ cm}$

Wellenzahl: $\tilde{\nu}$ reziproke Wellenlänge λ^{-1} [cm⁻¹]

Energie: $E = h \cdot \nu$ [J] oder [eV]; proportional zur Frequenz

1 eV: Energieaufnahme eines Elektrons bei der Durchquerung einer Potentialdifferenz von 1 Volt ($1.602 \cdot 10^{-19}$ J bzw. 96.4 kJ/mol) .

Plancksches Wirkungsquantum: h $6.63 \cdot 10^{-34}$ J·sec

Rechenbeispiel

Energietransport einer **10 cm Radiowelle**:

$$\text{Frequenz} = c/\lambda = (2.99 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}) \cdot (0.1 \text{ cm}^{-1}) = \mathbf{2.99 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}} \text{ (2.99 GHz)}$$

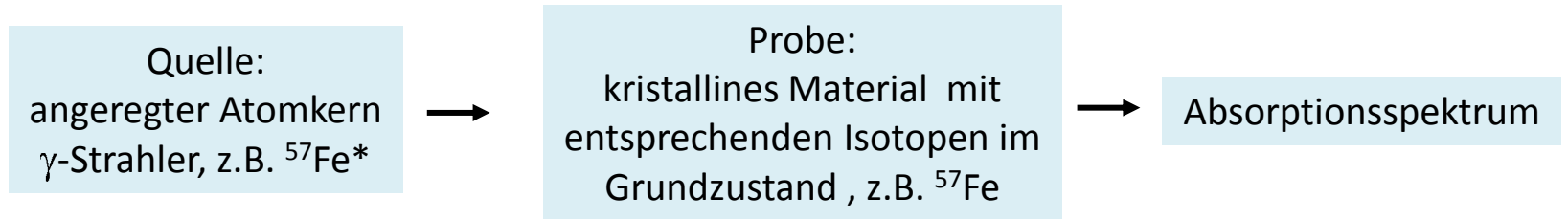
$$\text{Energie} = h\nu = (6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Jsec}) \cdot (2.99 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}) = \mathbf{19.8 \cdot 10^{-25} \text{ J}}$$

" Ein Lichtquant mit 10 cm Wellenlänge hat eine Energie von $19.8 \cdot 10^{-25} \text{ J}$ "
(entspricht **1.2 J/Einstein**)

(1 Einstein = 1 mol Lichtquanten)

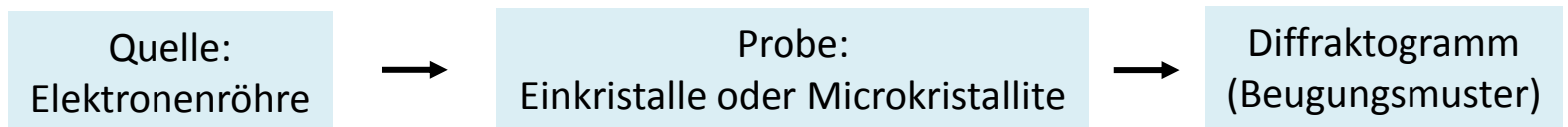
Spektroskopische Methoden im Überblick (1)

Mössbauer:



Rückschlüsse auf
Bindungsstärken und
Molekülsymmetrien
im Kristallgitter

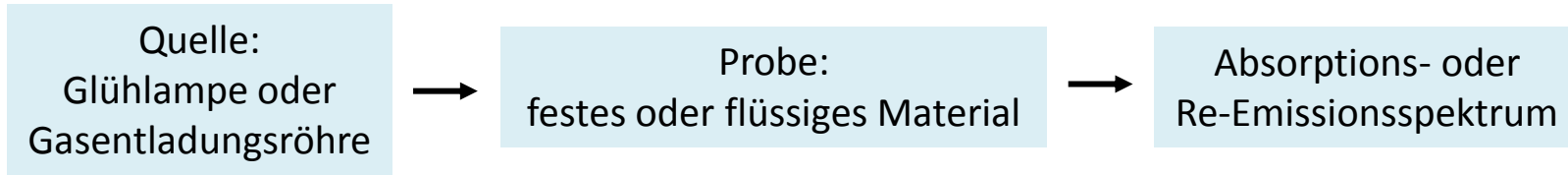
Röntgen:



Rückschlüsse auf die
Anordnung der Atome im
Kristallgitter
(Bindungslängen und -winkel)

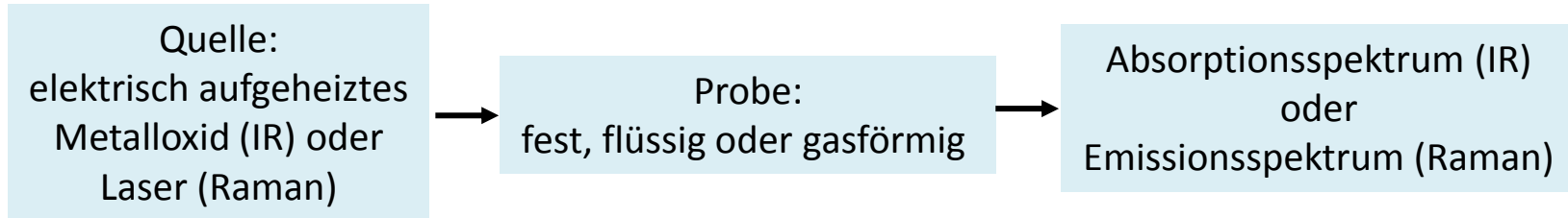
Spektroskopische Methoden im Überblick (2)

Elektronen-Spektroskopie (UV, VIS):



⇒ Qualitative und quantitative Analyse sowie Informationen über Elektronenkonfigurationen

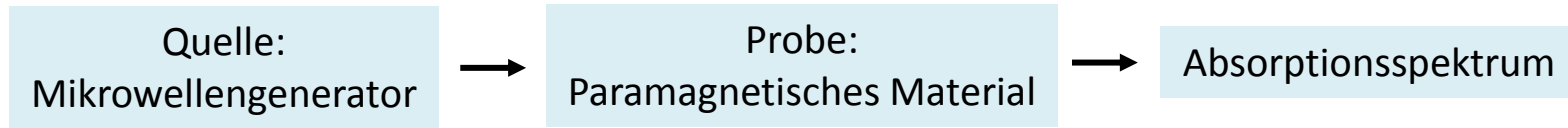
Schwingungs-Spektroskopie (IR, Raman):



⇒ Qualitative und quantitative Analyse sowie Informationen über Molekülsymmetrien und Bindungsstärken

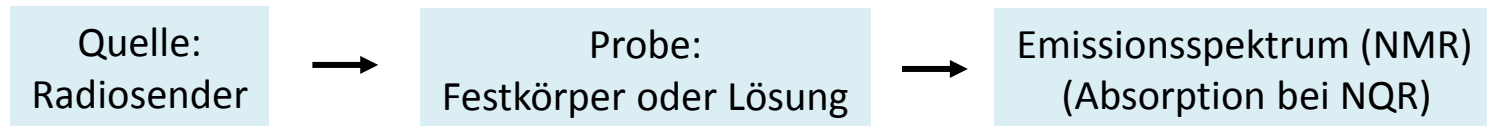
Spektroskopische Methoden im Überblick (3)

Elektronenspin-Resonanz (ESR oder EPR)



Rückschlüsse auf die Besetzung und Geometrie von Molekülorbitalen paramagnetischer Verbindungen

Kernspin-Resonanz (NMR und NQR)



Qualitative und quantitative Analyse sowie Informationen über Molekülgeometrie und -dynamik

Prinzip der Schwingungsspektroskopie (Infrarot-Spektroskopie)

Molekülschwingungen werden durch Wechselwirkung mit Licht entsprechender Frequenz (Wellenzahl) angeregt:

Es kommt zur **periodischen Änderung von Bindungslängen und -winkeln** in den Molekülen. Diese können in der Gasphase zudem in **Rotation** versetzt werden.

Ausser der **Resonanzbedingung**
(Frequenz des Lichtquants = Frequenz der angeregten Molekülschwingung)
sind auch die **Molekülsymmetrie** und die **Art der Anregung** entscheidend für die Lichtabsorption.

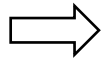
Die **Lichtintensität** wird beim Durchtritt durch die Probe bei denjenigen Frequenzen **geschwächt**, die Schwingungen und Rotationen verursachen.

Hinter der Probe wird die **verbliebene Lichtintensität** mit der ursprünglichen verglichen und die Differenz im **Absorptionsspektrum** aufgezeichnet:

Von der Lichtquelle zum Spektrum: Das klassische IR-Spektrometer

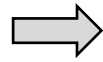
Lichtquelle

300 – 3500 cm^{-1}



Probe

Licht-Absorption



Prisma

Spektrale Zerlegung



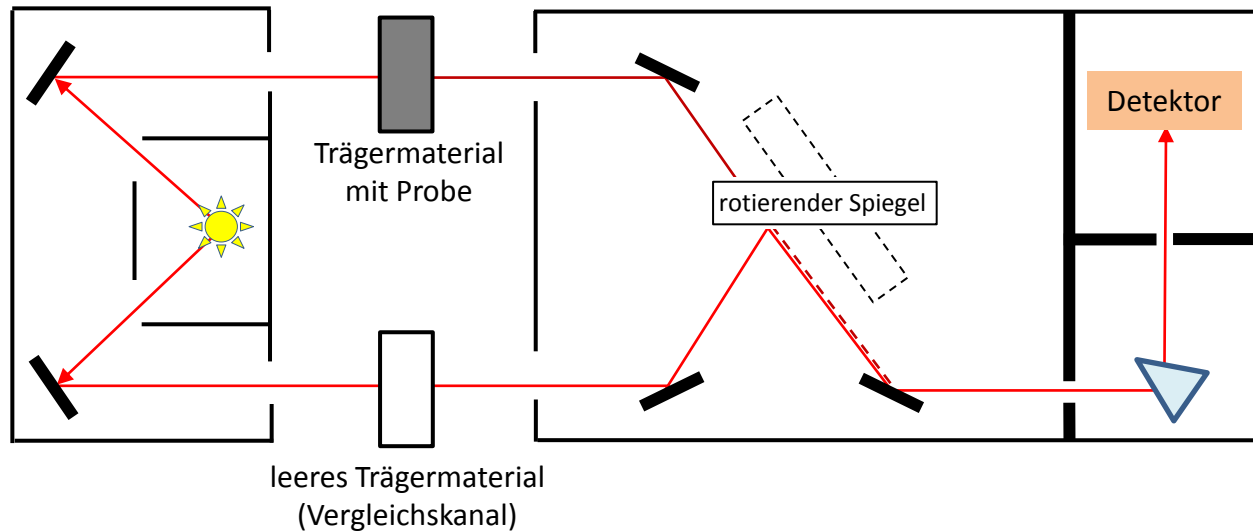
Detektor

Restlicht-Registrierung



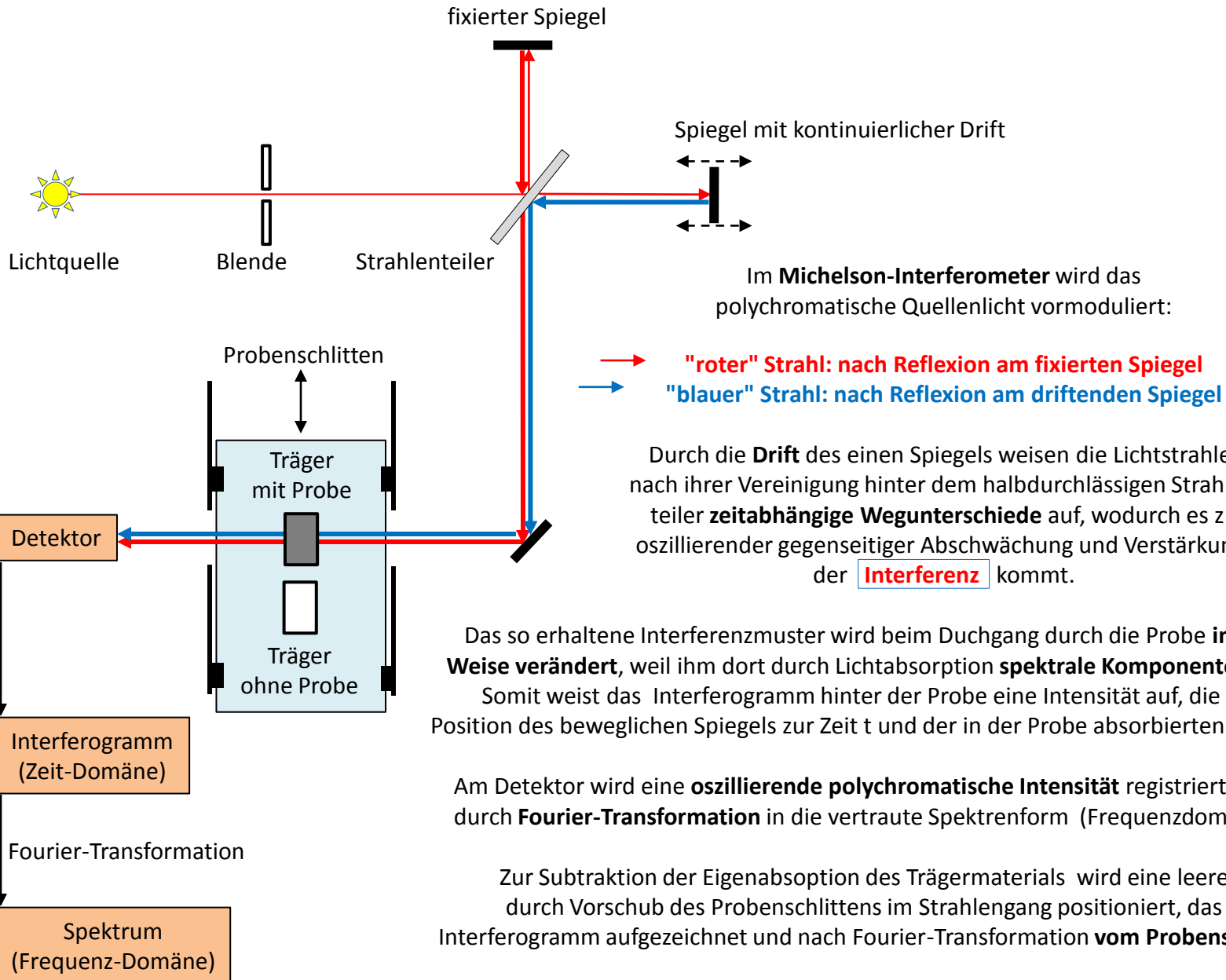
Schreiber

Datenspeicherung



Hinter der Lichtquelle wird das Licht in **zwei Strahlengänge** geteilt und gelangt in den Proben- und Vergleichskanal. Die **Differenz** der Intensitäten von Proben- und Vergleichsstrahl entspricht der **Absorption der reinen Probe**. Der schnell rotierende Spiegel lenkt die beiden Strahlen **abwechselnd** durch das Prisma auf den Detektor. Durch langsame Drehung des Prismas werden die spektralen Komponenten der Lichtquelle **sukzessive** auf den Detektor geleitet. Bei denjenigen Wellenlängen, die in der Probe absorbiert werden, **oszilliert** die Lichtintensität durch die Spiegelrotation, was eine **Wechselspannung** am Detektor erzeugt und als **Absorption** registriert wird.

Ein modernes FT-IR-Spektrometer

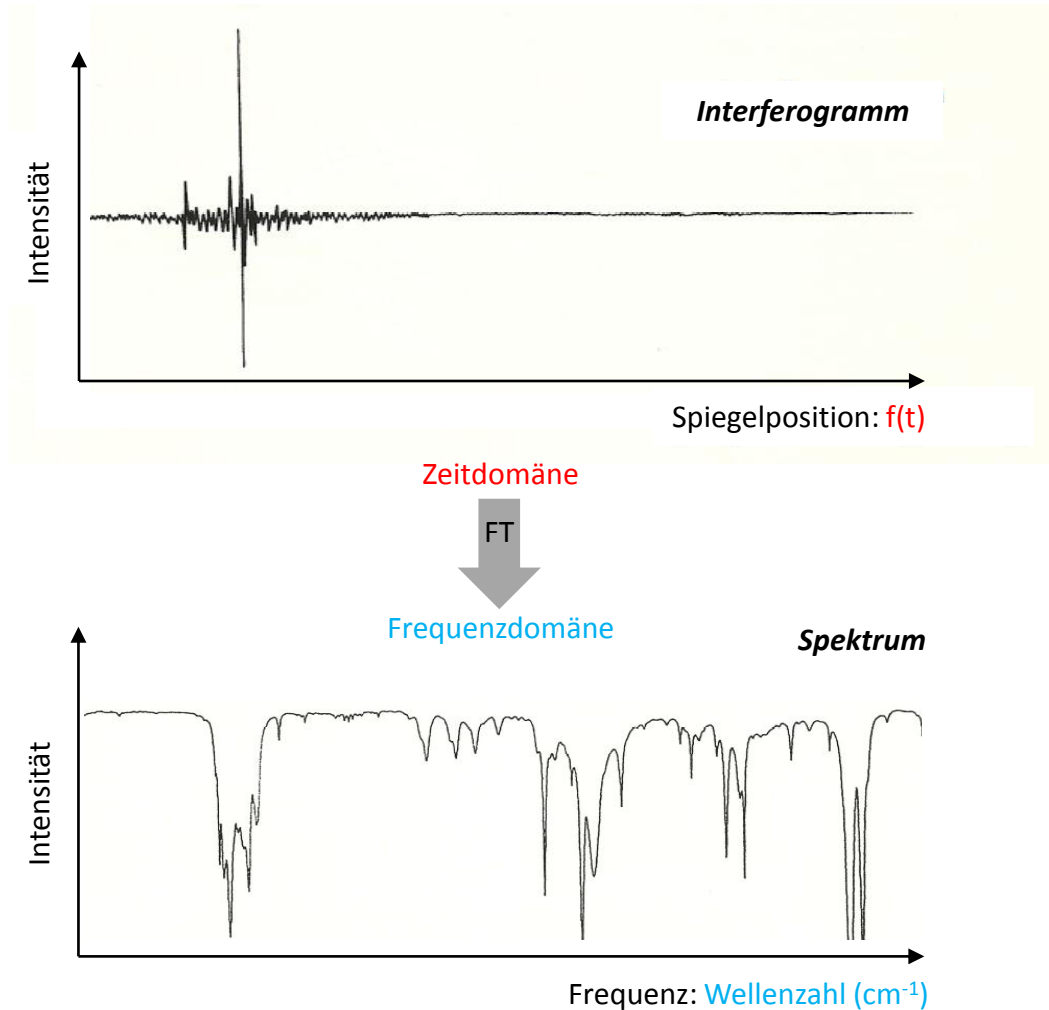


Vom Interferogramm zum Spektrum

Das am Detektor registrierte Restlicht wird durch einen Analog-Digitalwandler ("ADC") **digitalisiert**.

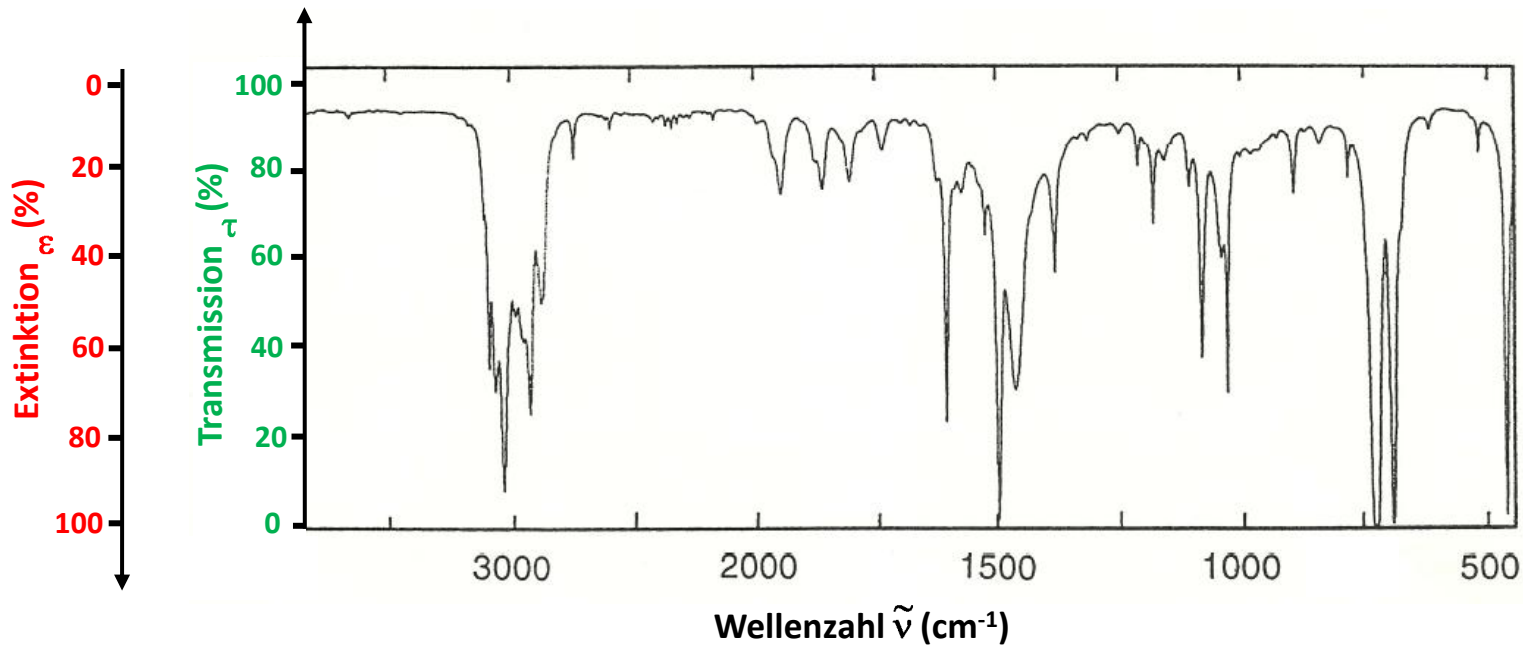
Es resultiert die "**Zeitdomäne**", also eine Auftragung von Intensitäten gegen die **Zeit**.

Eine Fouriertransformation (FT) erzeugt die "**Frequenzdomäne**", in der Intensitäten gegen die **Frequenz** aufgetragen werden.



Ein typisches IR-Spektrum

IR-Absorptionsspektrum von einem Kohlenwasserstoff



Die IR-Banden sind charakterisiert durch:

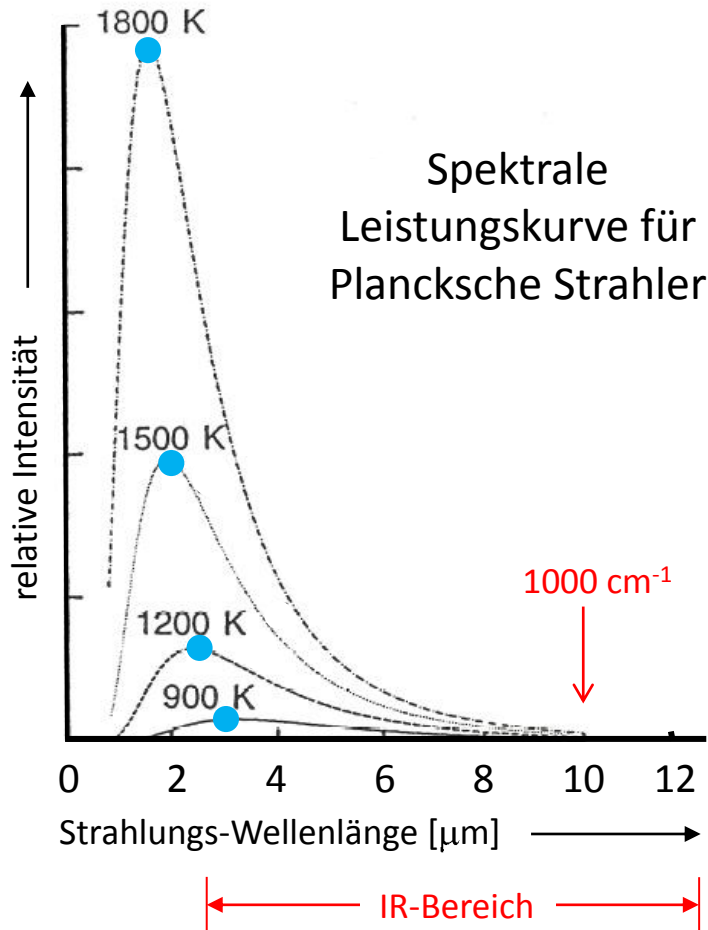
- Lage (Wellenzahl)
- Intensität (%)
- Linienform (Breite)



qualitative und quantitative Information über **Bindungsverhältnisse**:

was liegt vor und **wie stark** sind die Bindungen?

Die Lichtquelle



Elektrisch aufgeheizte Glühstifte:

- **Nernststift** Y-Zr-Mischoxid, 1800 K
- **Globar** Si-Carbid-Stab, 1500 K
- **Wolfram-Glühwendel** 1200 K

erfüllen Bedingungen für

Plancksche ("weisse") Strahler:

keine Frequenzlöcher
(wie z.B. Energiesparlampen)

Blauverschiebung des Maximums mit
steigender Temperatur

**Intensitätskurve geht im langwelligen (IR-) Bereich
flach gegen Null**



Einsatz möglichst heisser Strahler mit
relativ hohen Intensitäten auch im IR-Bereich

Probenvorbereitung

IR-spektroskopisch gemessen werden:

Gase

Flüssigkeiten (Lösung oder Reinsubstanz)

Feststoffe (Pulverpresslinge (meist) in KBr-Matrix)

Suspensionen ("Pulver-Anreibungen" in Paraffinöl oder halogenierten Polyethylenen)

Zu beachten: **Gase** erfordern grosse **Schichtdicken**.

Bei **Flüssigkeiten Eigenabsorption** und **Küvettenverträglichkeit** des Lösungsmittels (CCl_4 , CHCl_3 , Cyclohexan, CS_2 , ...) berücksichtigen: Die Küvettenfenster bestehen meist aus Alkali-Halogeniden (KBr, CsI, ...) und sind entsprechend hygroskopisch!

Feststoffe werden mit einem **Matrixmaterial** zu möglichst feinkörnigen Pulvern verrieben und zu **Tabletten** gepresst (250 bar).

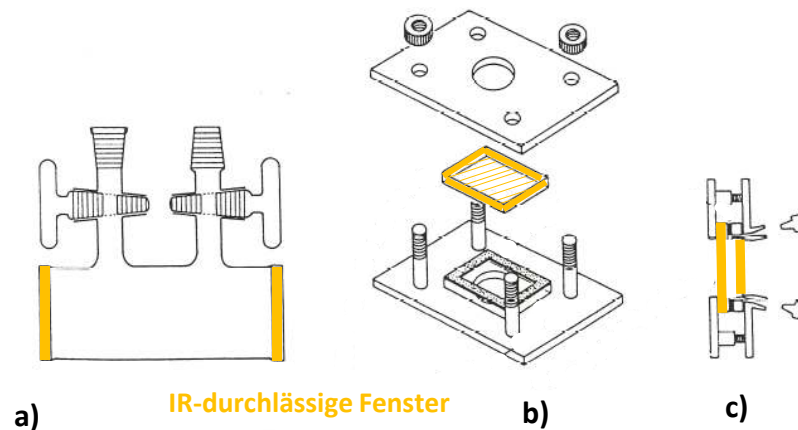
Zur Minimierung von Reflexionsverlusten sollten Matrixmaterial und Substanz möglichst ähnliche Brechungsindizes haben.

Alternativ zu Presslingen werden **luftempfindliche Feststoffe** mit hochviskosen Ölen zu **Suspensionen** verrieben, die wie Flüssigkeiten handhabbar sind.

a) Küvette zur Messung von Gasen

b) Abnehmbare Probenhalterung für Flüssigkeiten

c) Fest montierte Küvette für Flüssigkeiten (Befüllung mittels Injektion)

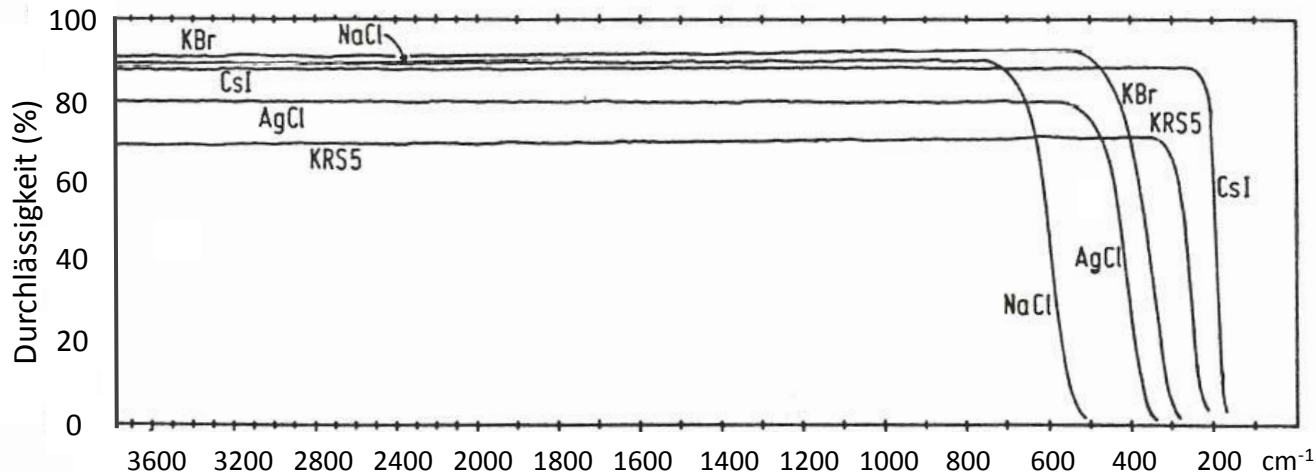


Einbettungs- und Küvettenmaterialien

Kein Tabletten- und Küvettenmaterial verbindet alle **idealen Eigenschaften** wie

- maximaler Durchlass bei allen Wellenzahlen,
- minimale Reflexionsverluste,
- chemische und mechanische Resistenz,
- Ungiftigkeit,
- günstiger Preis:

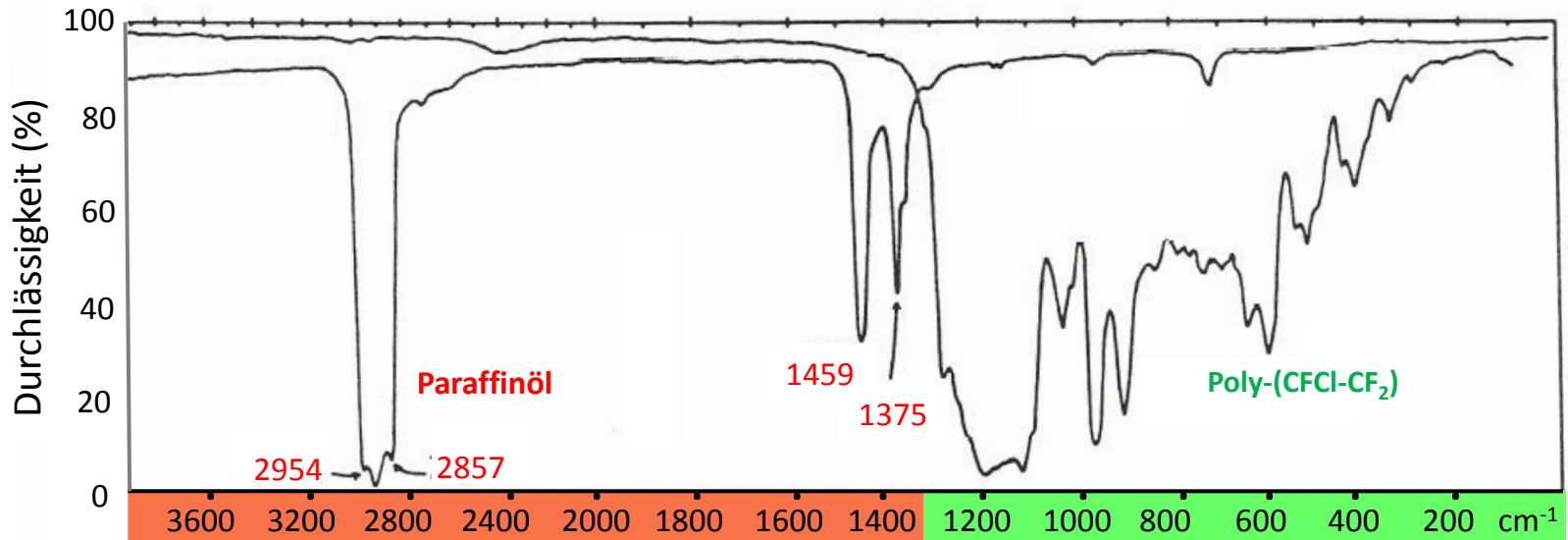
- NaCl:** preiswert, relativ hart, brüchig, **ungeeignet für niedrige Wellenzahlen.**
- KBr:** bevorzugt zum Pressen von **Tabletten**, **minimale Reflexion.**
- CsI:** geeignet für **niedrigste Wellenzahlen**, **empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln.**
- KRS5:** Thallium-Bromid/Iodid, **wasserunempfindlich**, aber **extrem giftig.**
- AgCl:** **wasserunempfindlich**, wird leicht **schwarz durch Oxidation.**
- CaF₂:** hohe **chemische Resistenz** und **Wasserunempfindlichkeit**, aber: **nur oberhalb 1200 cm⁻¹.**
- Diamant:** in Reinform durchlässig für **alle Wellenzahlen > 5 cm⁻¹**, sonst Absorption durch Einschlüsse, chemisch und mechanisch **extrem resistent**, aber **sehr teuer.**
- Si:** **unbegrenzter Durchlass oberhalb 35 cm⁻¹**, **aber sehr hohe Reflexionsverluste.**
- PE:** speziell für **niedrige Wellenzahlen** (540 - 10 cm⁻¹). **Starke Eigenabsorption** oberhalb 600 cm⁻¹.



Spektrale Durchlässigkeit einiger Küvettenmaterialien mit **10 mm Schichtdicke**.
Die nicht hundertprozentigen Durchlassmaxima beruhen auf Reflexionsverlusten.

Suspensionsmittel

Suspension ("Anreibung"): alternative **Festkörper**-Einbettung für **luftempfindliche Proben**



IR-Spektren zweier gebräuchlicher Einbettungsmittel: Paraffinöl "Nujol"

Poly-trifluorchlor-ethylen "Hostaflon", Kel-F-Öl

Paraffinöl und **perhalogeniertes Ethylen** sind **komplementäre** Benetzungsmittel:

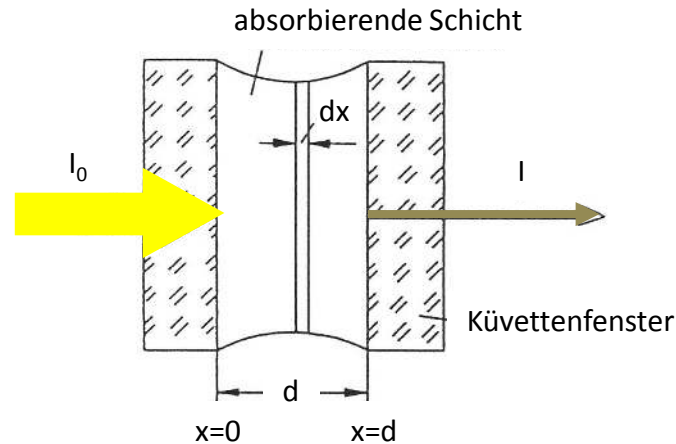
Paraffinöl: störende CH- Valenzschwingungen um 2900 cm^{-1} und Deformationsschwingungen um 1400 cm^{-1} .
Keine Eigenabsorption im Fingerprintbereich < 1350 cm^{-1} .

Poly-(CFCl-CF₂): störende Eigenabsorption im Fingerprintbereich.

Keine Eigenabsorption im Bereich von CH-Schwingungen

Das Lambert Beersche Gesetz

- stellt einen **Zusammenhang** her zwischen der **Eintritts- und Austrittsintensität** des Lichtstrahls vor und nach der Probe sowie dem **Absorptionsvermögen des Mediums**.



„Die Abnahme der Strahlung bei ihrem Weg durch ein absorbierendes Medium ist proportional zu ihrer **Intensität (I)**.“ (Lambert, 1760)

„Die Strahlungsintensität nimmt proportional zur **Konzentration (c)** des absorbierenden Mediums ab.“ (Beer, 1852)

Zusammengefasst ergibt das die differentielle Abnahme der Intensität ($-dl$) pro differentieller Weglänge (dx):

$$-dl/dx = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \varepsilon: \text{„Extinktionskoeffizient“, wellenlängenabhängig}$$

nach Integration :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon \cdot c \cdot d) \quad \text{Lambert-Beersches Gesetz}$$

(für $\varepsilon(\lambda) = 0$ ist $I = I_0$)

Mechanismen der Schwingungsanregung

Zwei Möglichkeiten, Molekülschwingungen anzuregen:

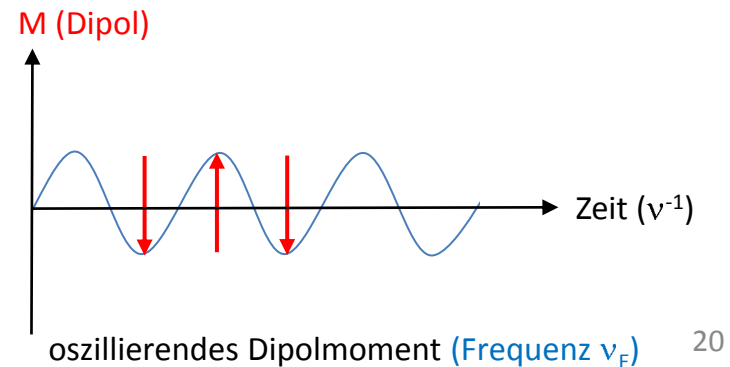
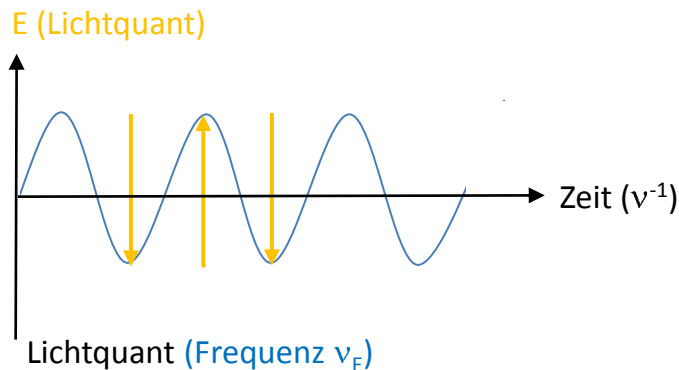
1) IR-Anregung

direkte Wechselwirkung der **elektrischen Feldkomponente (E)** eines Lichtquants (Frequenz ν im IR-Bereich) mit dem **molekularen Dipolmoment (M)**.

Voraussetzung :

Das **Dipolmoment des Moleküls** muss sich während der Schwingung periodisch **ändern** und die **Frequenz des Lichtquants** haben:

„Resonanz“ zwischen Lichtquant und molekularem Dipolmoment

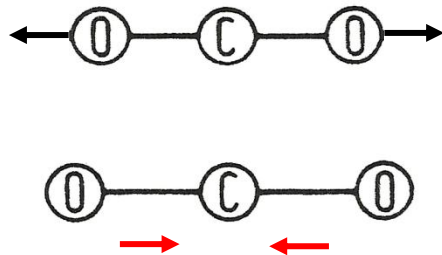


Mechanismen der Schwingungsanregung

Schwingungen, die mit einer periodischen Änderung des molekularen Dipolmoments verbunden sind, sind **IR-aktiv**.

symmetrische Valenzschwingung

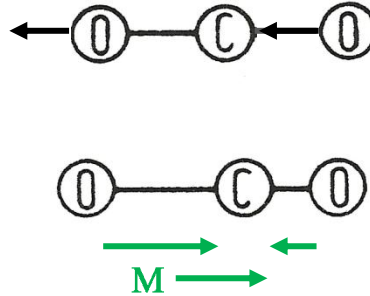
IR-inaktiv



Molekül-Dipolmoment während der Schwingung konstant (hier Null)

asymmetrische Valenzschwingung

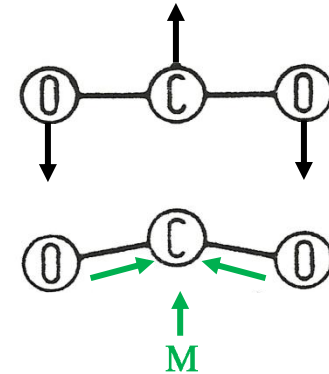
IR-aktiv



Das Gesamtmoment (M) ändert sich infolge der Schwingung periodisch

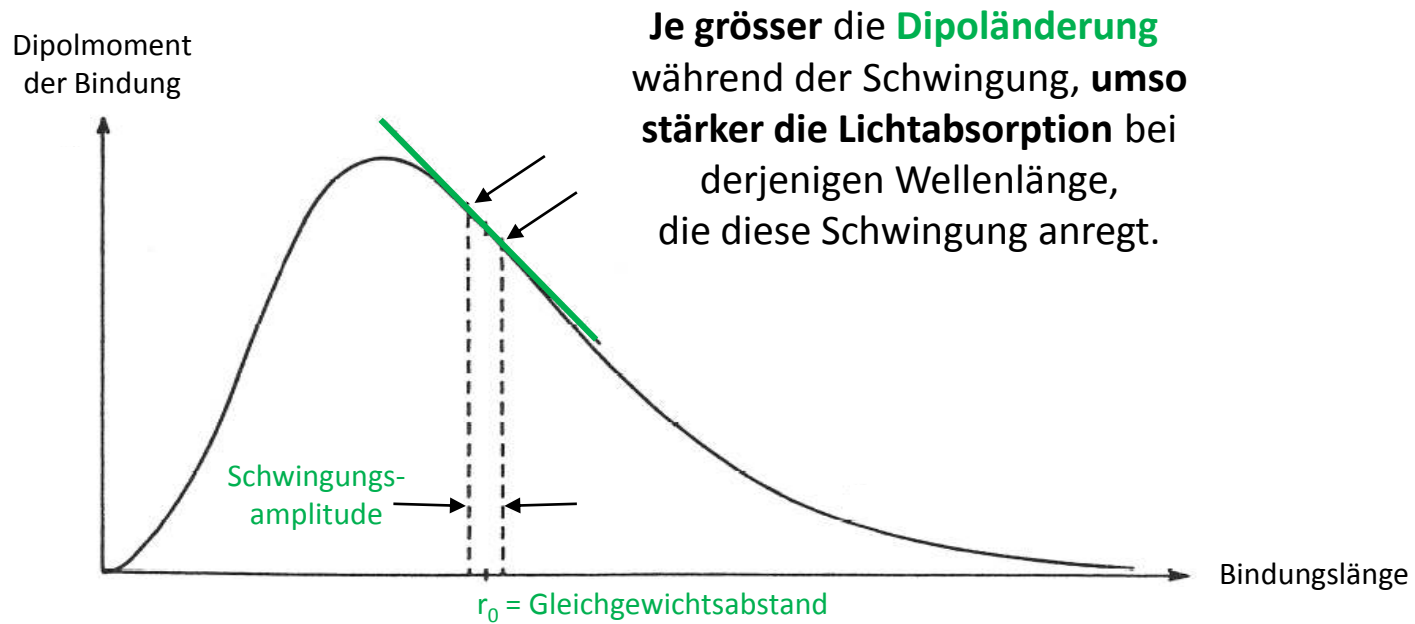
Deformations -Schwingung

IR-aktiv



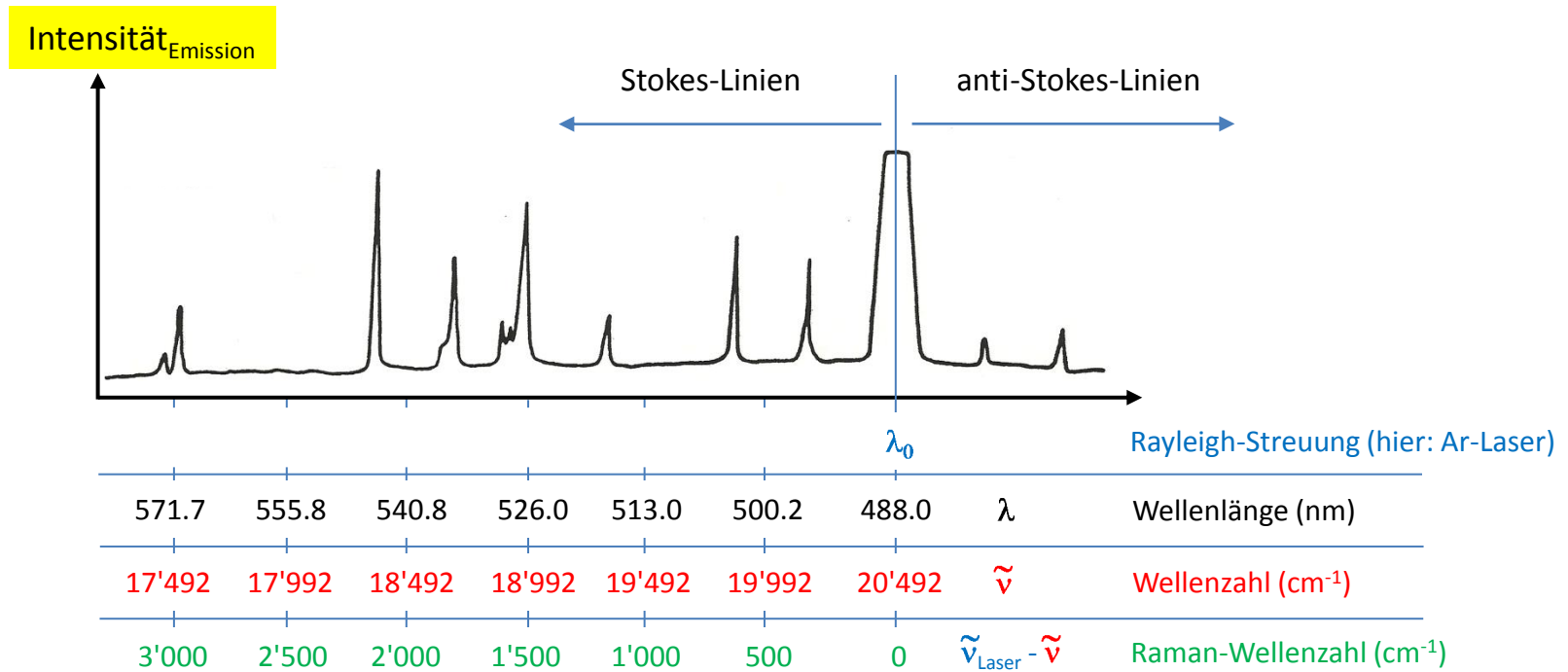
Symmetrie von Molekül und Schwingung ist entscheidend für die IR-Aktivität

Mechanismen der Schwingungsanregung



Dipolmoment einer zweiatomigen Gruppe
als Funktion des Atomabstands

Raman-Emissionsspektrum



Die Einstrahlwellenlänge des (blauen) Ar-Lasers beträgt 488 nm, entspricht 20'492 cm⁻¹.

obere Skala: Wellenlänge der detektierten Streustrahlung

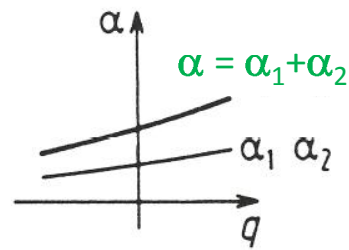
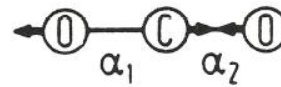
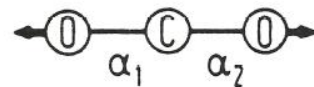
mittlere Skala: entsprechende Wellenzahl der Streustrahlung

untere Skala: Wellenzahl der angeregten Molekülschwingung: $\tilde{\nu}_{\text{Anregung}} - \tilde{\nu}_{\text{Streu}}$

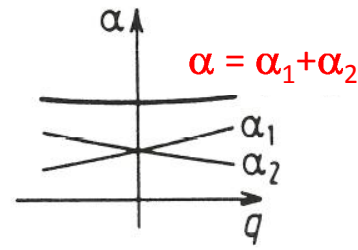
Polarisierbarkeit (α) der Elektronenhülle und Raman-Aktivität

Polarisierbarkeit: Mass für die **Deformierbarkeit** der Elektronenhülle; nimmt mit der **räumlichen Ausdehnung** eines Moleküls zu und ist umso grösser, je **unpolarer** eine Bindung.

Eine **Molekülschwingung** ist dann **ramanaktiv**, wenn sich die **Polarisierbarkeit** der Bindungselektronenhülle während der Schwingung **periodisch ändert**:



$\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$: **Raman-aktiv**

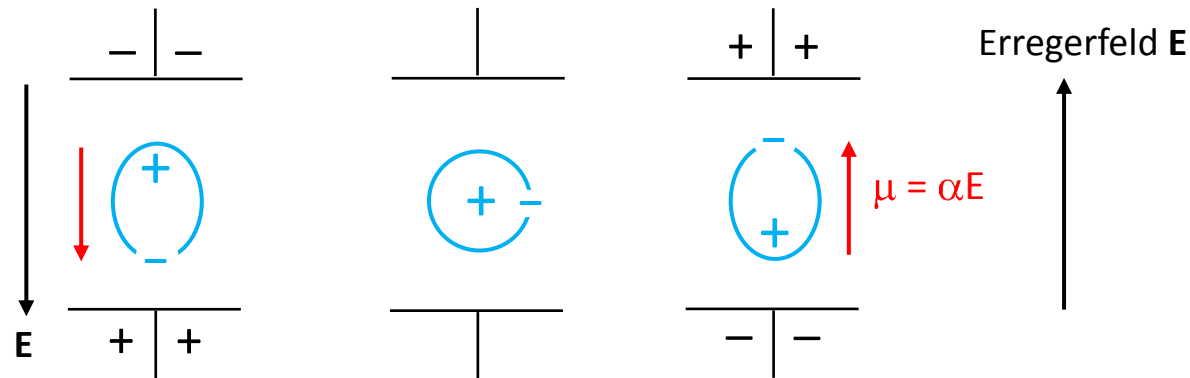


$\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$: **Raman-inaktiv**

Elastische und inelastische Lichtstreuung

Die **Elektronenhülle** wird durch die Wechselwirkung mit Lichtquanten (E) in Schwingung versetzt, wodurch ein **oszillierendes Dipolmoment μ** entsteht, das Lichtquanten derselben Frequenz emittiert ($\nu_{\text{Dipol}} = \nu_{\text{Erreger}}$).

Diese **elastische** Streuung führt zu **Rayleigh-Emissionslinien**: $\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_E t)$



Ein Teil des absorbierten Lichts kann mit **denjenigen** Molekülschwingungen (ν_i ; Auslenkung q_i ; Amplitude Q_i) **wechselwirken**, die mit einer periodischen **Änderung der Polarisierbarkeit ($d\alpha$)** der Elektronenhülle einhergehen.

Diese **inelastische** Streuung führt zu **Raman-Emissionslinien**:

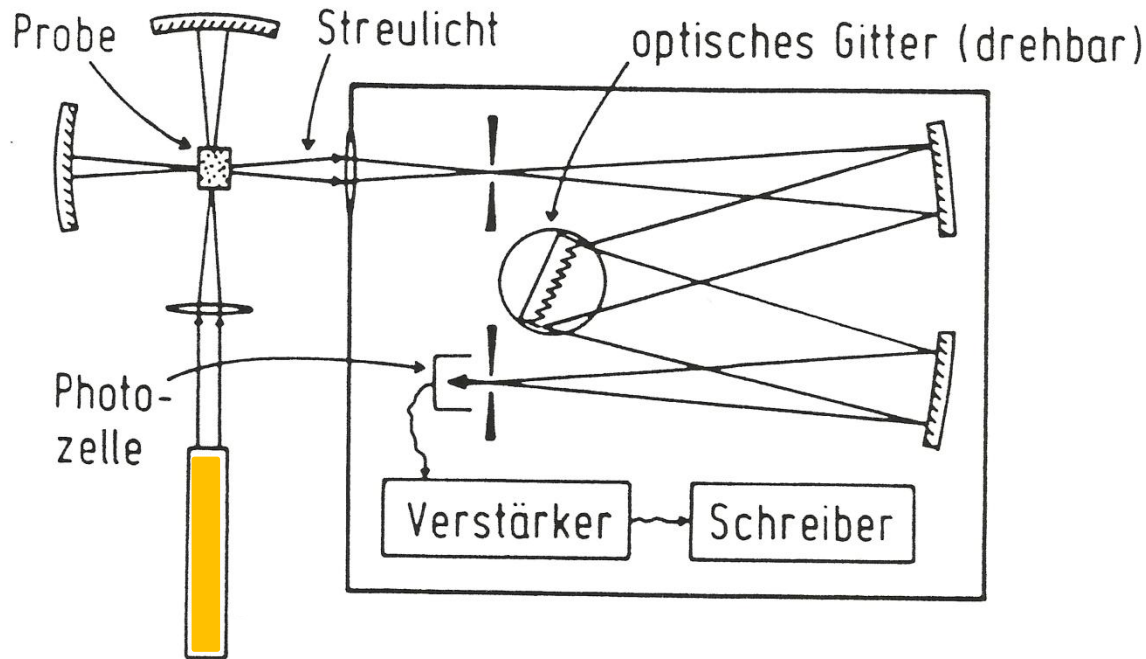
$$\mu(t) = (d\alpha/dq_i) (0.5 Q_i E_0) [\cos 2\pi(\nu_E - \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu_E + \nu_i)t]$$

falls Null: keine Ramanstreuung

Stokes-Linie

anti-Stokes-Linie

Raman-Spektrometer



Die Lichtquelle muss **monochromatisch** und möglichst **intensiv** sein → **Laser**

- **fast alle** Lichtquanten gehen **ohne Wechselwirkung** durch die Probe hindurch.
- **jedes zehntausendste** unterliegt der **spektroskopisch uninteressanten Rayleigh-Streuung** ($\nu = \nu_E$).
- **nur jedes hundertmillionste (!) Lichtquant führt zu relevanter Raman-Emission** ($\nu = \nu_E \pm \nu_i$).

Trotzdem kann bei Einsatz effizienter Laser mit kleinsten Probenmengen gearbeitet werden
(z.B. Einkristalle mit Kantenlänge $\ll 1$ mm)

Laser im Überblick

a) Gaslaser für Routineanwendungen:	Ne	633 nm	rot
	Ar	515 nm	grün
		488 nm	blau
Kr	647 nm	rot	
	568 nm	gelb	

Sehr gebräuchlich für **farblose Proben**. – Bei farbigen Proben muss die Laserfrequenz so gewählt werden, dass keine elektronischen Übergänge angeregt werden (**sonst störende Fluoreszenzbanden**).

b) **Durchstimmbare Farbstofflaser** auf der Grundlage von Farbstoffen wie

Fluoreszein	530 – 590 nm
Rhodamin 6G	570 – 650 nm
Oxazin 1	690 – 800 nm

Für **Resonanz-Raman**-Messungen, bei denen die Laserfrequenz so justiert wird, dass sie **fast** elektronische Übergänge erzeugt. Diese Quasi-Resonanz führt zu einem **enormen Intensitätsgewinn** der Ramanlinien, erfordert aber besondere Massnahmen zur Unterdrückung der unerwünschten Fluoreszenz.

c) **Feststofflaser** zur Erzeugung von **Riesepulsen mit höchster Quantendichte** (Intensität)

Rubin	694 nm	rot
Yttrium-Aluminium-Granat „YAG“	1065 nm	infrarot

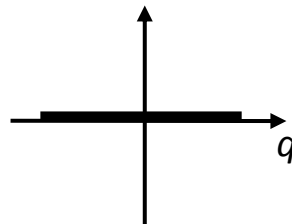
Für **Hyper-Raman-Messungen**: Anregung einer Schwingung mit zwei Lichtquanten („Doppelquanten“)

Raman- vs. IR-Aktivität

Sehr oft gilt das **Alternativ-Verbot** von IR- und Ramanschwingungen, besonders für **symmetrische Moleküle** mit einem **Inversionszentrum**.

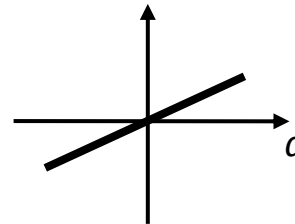
In dem Fall kann eine Schwingung nur **entweder IR- oder Raman-Aktivität** zeigen:

Dipolmoment $M = \text{const.}$



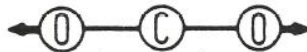
IR-inaktiv

$M \neq \text{const.}$



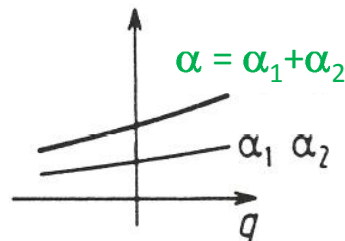
IR-aktiv

ν_{sym}



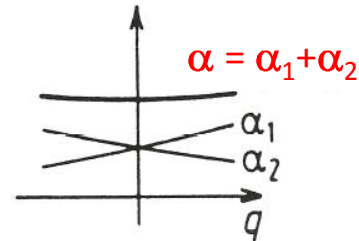
ν_{asym}

Polarisierbarkeit α



Raman-aktiv

α

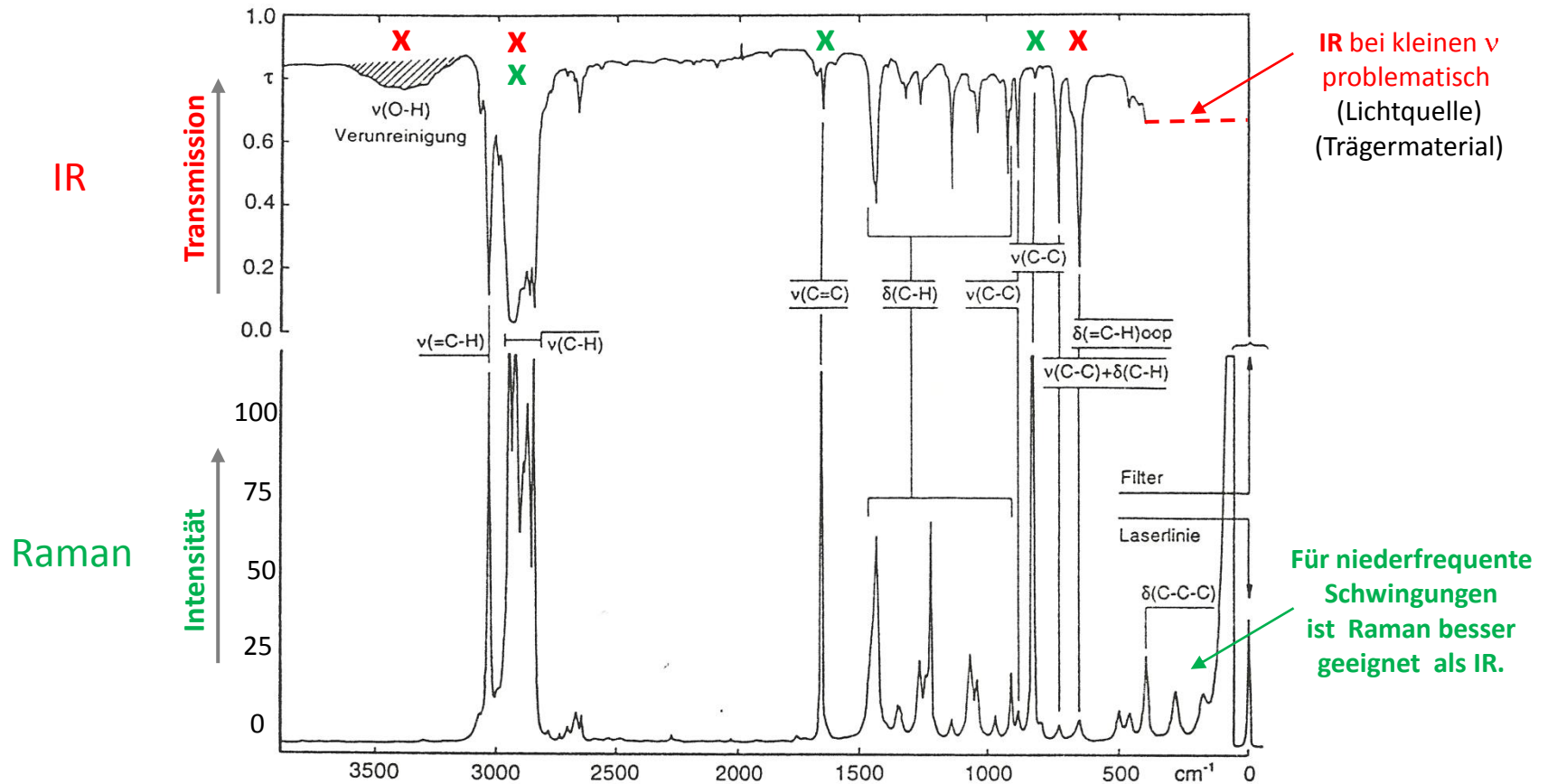


Raman-inaktiv



Betrachtung der **Molekülsymmetrie** und Anwendung von **Auswahlregeln** für Schwingungen essentiell für die **korrekte Interpretation** von IR- und Raman-Spektren.

IR und Raman: komplementäre Methoden



IR: starke und charakteristische Banden **polarer (heteronuklearer) Gruppen**,
aber: **wässrige Lösungen ungeeignet** wegen starker **Eigenabsorption** von Wasser,
abgesehen von der **Unverträglichkeit** mit alkalihaltigen Trägermaterialien.

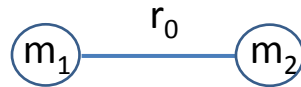
Raman: Charakterisierung **wenig polarer Gruppen** (Polarisierbarkeit!), **wässrige Lösungen** problemlos handhabbar
wegen der geringen Ramanaktivität von Wasser und der Anwendbarkeit von Glasküvetten,
aber: charakteristische **heteronukleare Schwingungen** nur sehr **schwach**.

Die Schwingungsfrequenz

Die wichtigste Messgröße der Infrarot-Spektroskopie ist die Schwingungsfrequenz, denn sie **korreliert direkt mit den Bindungsstärken**.

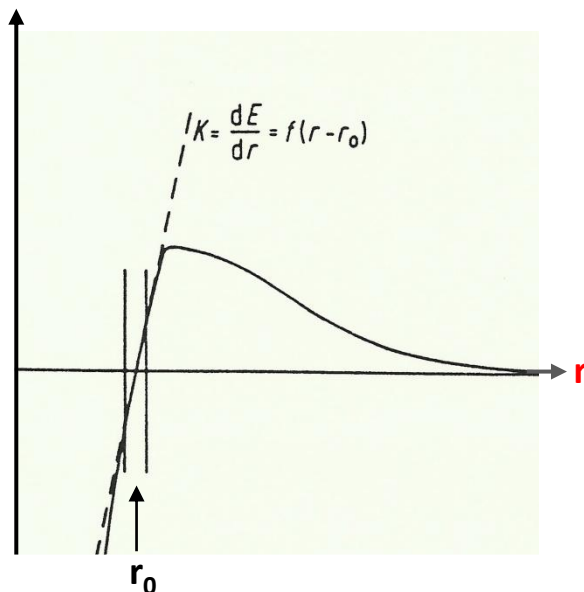
Grundlage zum Verständnis: **Modell des zweiteiligen harmonischen Oszillators:**

Zwei Massen im **Gleichgewichtsabstand r_0** , verknüpft über eine elastische Bindung mit der **Kraftkonstanten f**



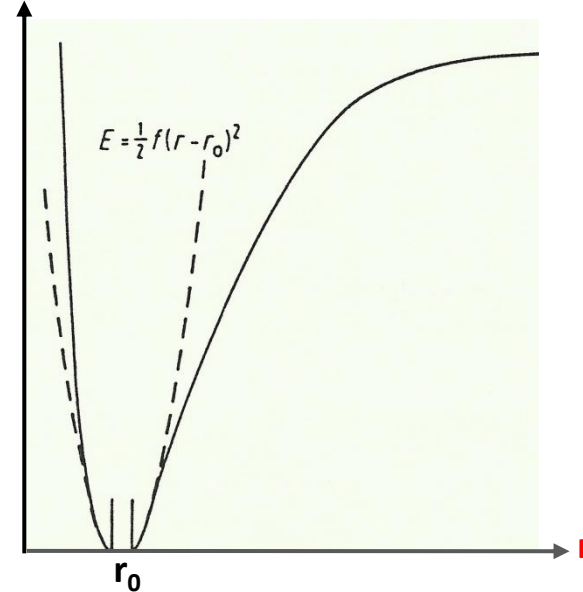
Das **Hook'sche Gesetz** beschreibt die aufzuwendende **Kraft K** für die Dehnung oder Stauchung des Systems um den Betrag Δr , bzw. in der integralen Form den entsprechenden **Energieaufwand E** :

$$K = f \Delta r \quad (\text{Kraftaufwand})$$



gestrichelt: ideal, **ohne** Überdehnung

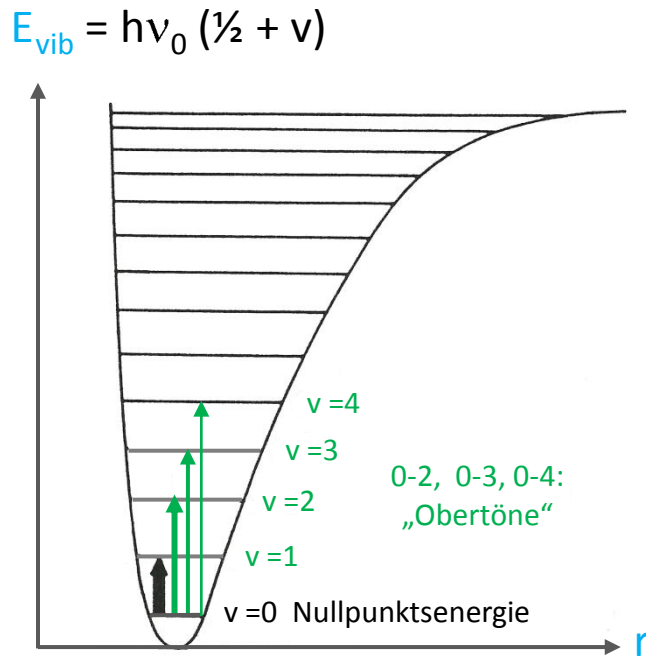
$$E = \frac{1}{2} f \Delta r^2 \quad (\text{hineingesteckte potentielle Energie})$$



durchgezogen: real, **mit** Überdehnung

Der nichtklassische reale Oszillator

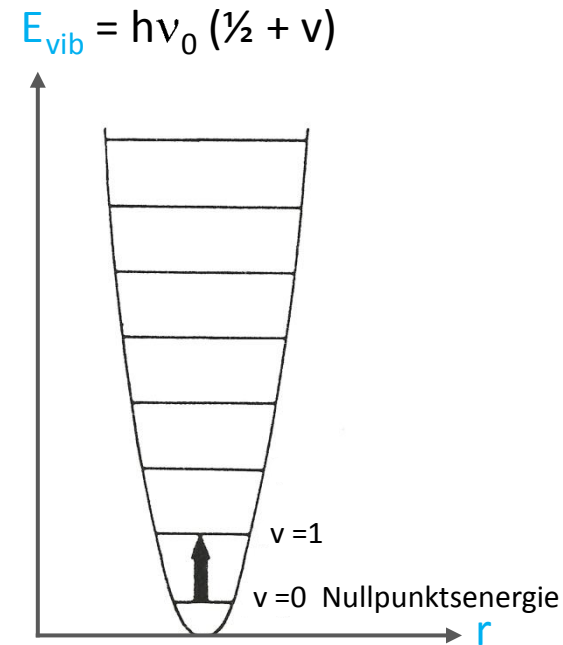
Die Schwingungsenergie eines **molekularen** Oszillators kann keine beliebigen Werte annehmen, sondern ist **gequantelt** (Schwingungsquantenzahl v):



realer quantenmechanischer Oszillator:

Energiedifferenz zwischen benachbarten Schwingungszuständen wird nach oben **immer kleiner**, bis zum Erreichen des Kontinuums (Bindungsbruch).

Durch **Überdehnung** haben höhere Schwingungszustände immer kleinere Kraftkonstanten, so dass auch Schwingungen mit **Quantenzahlen $v > 1$ erlaubt** sind.



idealer quantenmechanischer Oszillator:

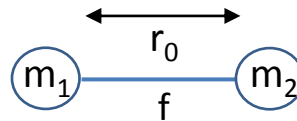
Gleiche Energiedifferenz zwischen benachbarten Schwingungszuständen, weil die Kraftkonstante trotz Auslenkung unverändert bleibt: **keine Überdehnung**.

Es gibt nur **eine Kraftkonstante** und somit nur **eine Eigenfrequenz**:
Quantenzahlen **$v > 1$ verboten**.

Bindungsstärke und Schwingungsfrequenz

Ein schwingendes System ist zur Zeit t um $\Delta r(t)$ vom Gleichgewichtsabstand r_0 ausgelenkt:

$$\Delta r(t) = A \cos 2\pi\nu_0 t \quad (A: \text{Amplitude, maximale Auslenkung})$$



ν_0 ist die **Eigenfrequenz** und abhängig von m_1 , m_2 sowie der **Kraftkonstanten** f der Bindung:

$$\nu_0^2 = f / (4\pi^2) [1/m_1 + 1/m_2]$$

Umformung und Umrechnung der SI-Einheiten **in atomare Masse-Einheiten** $u = 1/12 m(^{12}\text{C})$ und **cm** ergibt eine

direkte Beziehung zwischen der **gemessenen Wellenzahl** $\tilde{\nu}$ und der **Bindungsstärke** f [N/cm] in einem zweiatomigen Molekül:

$$\tilde{\nu} = 1303 \sqrt{f [1/m_1 + 1/m_2]} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

IR-Spektrum \longrightarrow Frequenzen \longrightarrow Kraftkonstanten \longrightarrow relative Bindungsstärken

Relative Bindungsstärken zweiatomiger Moleküle

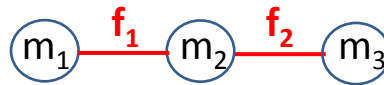
	Molekül	Wellenzahl (cm ⁻¹)	f(N/cm)	Anmerkungen
Einfluss der Masse	H ₂	4161	5.1	↑ steigende Anharmonizität
	HD	3632	5.2	
	D ₂	2994	5.2	
	T ₂	2463	5.4	
	¹⁴ N ₂	2330	22.4	
	¹⁴ N ¹⁵ N	2291	22.4	
	¹⁵ N ₂	2252	22.4	
Einfluss der Bindungsstärke	O ₂ ⁺ (O ₂ SbF ₆)	1858	16.0	↓ zunehmende Besetzung antibindender Orbitale
	O ₂	1556	11.4	
	O ₂ ⁻ (KO ₂)	1145	6.2	
	O ₂ ²⁻ (Na ₂ O ₂)	880	2.8	
Einfluss von Masse und Bindungsstärke	F ₂	892	4.5	↓ zunehmende Masse und abnehmende Bindungsstärke
	³⁵ Cl ₂	557	3.2	
	Br ₂	317	2.4	
	I ₂	213	1.7	

Anharmonizität: je kleiner die gegeneinander schwingenden Massen, umso grösser sind die **Schwingungsamplituden**, und umso mehr wird die **Bindung überdehnt** (geschwächt).

Antibindung: beim Übergang von O₂⁺ nach O₂²⁻ werden zunehmend antibindende Orbitale besetzt, was zu einer sukzessiven **Abschwächung der Bindungsstärke** führt (O₂: Diradikal mit zwei antibindenden Elektronen).

Drei- und mehratomige Moleküle

Bei mehratomigen Molekülen kommt es zu **gekoppelten Schwingungen**:
Die einzelnen Molekülteile schwingen nicht unabhängig voneinander,
sondern wechselwirken unter **Energietransfer**.



H - C - N

$\tilde{\nu}_1$ H-C-Schwingung

$\tilde{\nu}_2$ C-N-Schwingung

Bei einem dreiatomigen Oszillator sind die Wellenzahlen $\tilde{\nu}_1$ und $\tilde{\nu}_2$ durch ein **Gleichungssystem** definiert:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_1^2 + \tilde{\nu}_2^2 &= \frac{1}{4\pi^2} \left[f_1 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + f_2 \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \right] \\ \tilde{\nu}_1^2 \cdot \tilde{\nu}_2^2 &= \frac{f_1 f_2}{16\pi^4} \left[\frac{1}{m_1 m_2} + \frac{1}{m_2 m_3} + \frac{1}{m_2 m_3} \right]\end{aligned}$$

Aus den für HCN **gemessenen** Wellenzahlen

$$\tilde{\nu}_1(\text{H-C}) = 3311 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2(\text{C-N}) = 2097 \text{ cm}^{-1}$$

folgt mit obigem Gleichungssystem für die **Kraftkonstanten**:

$$f_1(\text{HC}) = 5.82 \text{ N/cm}$$

$$f_2(\text{CN}) = 18.02 \text{ N/cm}$$

Einfluss der Kopplung auf die Frequenz

Aus den für Blausäure (HCN) **gemessenen** Wellenzahlen erhält man aus dem Gleichungssystem für dreiatomige Moleküle die **Kraftkonstanten**

$$f_1 (\text{HC}) = 5.82 \text{ N/cm} \quad (3311 \text{ cm}^{-1})$$

$$f_2 (\text{CN}) = 18.02 \text{ N/cm} \quad (2097 \text{ cm}^{-1})$$

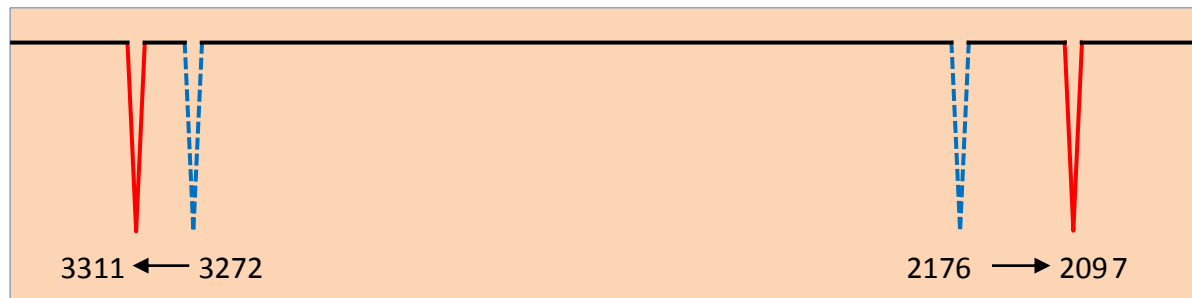
Setzt man diese Werte jeweils in die Gleichung für **zweiatomige** Moleküle ein,

$$\tilde{\nu} = 1303 \sqrt{f [1/m_1 + 1/m_2]} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

ergibt sich für die **gedachten Schwingungen ohne Kopplung** (mittleres Atom etwa fixiert):

$$\tilde{\nu}_1 (\text{H-C}) = 3272 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 (\text{C-N}) = 2176 \text{ cm}^{-1}$$



Schwingungskopplung: HCN, DCN und TCN

Die drei Isotopomeren haben **dieselben H-C- und C-N-Bindungsstärken (5.82 und 18.02 N/cm)**, aber **verschiedene Wellenzahlen** wegen der unterschiedlichen Wasserstoffmassen.

	isolierte Gruppen, berechnet (unter Berücksichtigung der Anharmonizität)			Molekül, gemessen		Kopplung		
	$\tilde{\nu}(\text{HC})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}(\text{HC})$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{HC})$	$\Delta\tilde{\nu}(\text{CN})$	[cm ⁻¹]
HCN	3260	2176	1084	3311	2097	51	79	
DCN	2379	2176	203	2600	1924	221	252	
TCN	2028	2176	-148	1724	2460	304	284	

Aus der Gegenüberstellung der Schwingungsfrequenzen in den Blausäure-Isotopomeren HCN, DCN und TCN lassen sich zwei **Gesetzmässigkeiten für die Schwingungskopplung** ableiten:

Je kleiner die Frequenzdifferenzen der isolierten Schwingungen ($\Delta\tilde{\nu}$), **umso stärker koppeln** sie miteinander. Dabei wird die **höhere Frequenz noch höher** und die **niedrigere noch niedriger**.

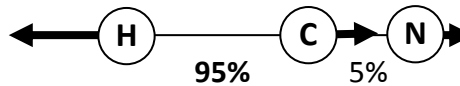
Kopplung und charakteristische Gruppenfrequenzen

Durch die Wechselwirkung - **Kopplung** - der **Schwingungen** benachbarter Molekülgruppen können deren **Frequenzen** vom erwarteten Wert - den "**charakteristischen Gruppenfrequenzen**" - **abweichen**.

HCN: Nur **kleine Kopplung** (grosse Frequenzunterschiede) zwischen **H-C** und **C-N**.

95% der **asymmetrischen** Streckschwingung (ν_{asym}) wird von der **HC-Gruppe** verursacht.

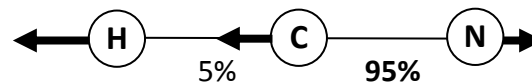
→ ν_{asym} ist **charakteristisch** für die **HC-Gruppe**.



ν_{asym} (3311 cm^{-1})

95% der **symmetrischen** Streckschwingung (ν_{sym}) wird von der **CN-Gruppe** verursacht.

→ ν_{sym} ist **charakteristisch** für die **CN-Gruppe**.



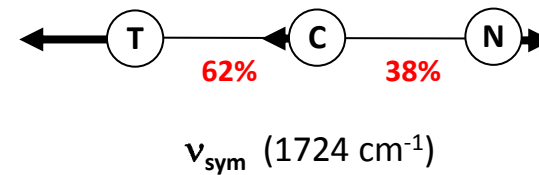
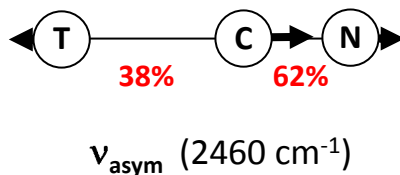
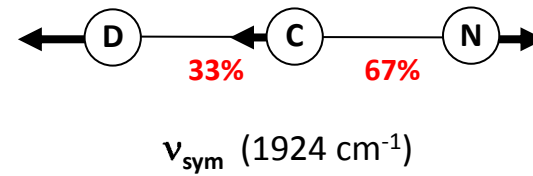
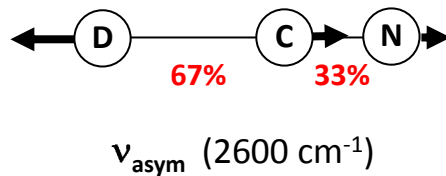
ν_{sym} (2097 cm^{-1})

Kopplung und charakteristische Gruppenfrequenzen

DCN und TCN: **Grosse Kopplung** (kleine Frequenzunterschiede) zwischen $^{2,3}\text{H-C}$ und C-N .

Die zwei Teilschwingungen $\nu(^{2,3}\text{H-C})$ und $\nu(\text{C-N})$ haben jeweils **mehr als 10% Anteil** an den Streckschwingungen (ν_{sym} , ν_{asym}).

$\nu(^{2,3}\text{H-C})$ und $\nu(\text{C-N})$ sind **nicht charakteristisch** für die Einzelgruppen, sondern sind **Molekülschwingungen**.



Anzahl der Grundschnwingungen mehratomiger Moleküle

Anzahl der voneinander unabhängigen ("orthogonalen") Grundschnwingungen
bei **Z Atomen** (von denen jedes **drei Raumkoordinaten** besitzt):

$$3 \cdot Z - 3 \cdot T - 3 \cdot R$$

nichtlineare Moleküle

$$3 \cdot Z - 3 \cdot T - 2 \cdot R$$

lineare Moleküle

T: es müssen **drei Translationsfreiheitsgrade** abgezogen werden, die durch einen **gleichsinnigen Drift** aller Atome in jeder der **drei Raumrichtungen** zustande kommen. Durch derartige Translation ändern sich zwar die Koordinaten der Atome, nicht aber deren Abstände im Molekül.

R: es gibt zudem **drei Rotationsfreiheitsgrade**, die durch **Drehung** des Moleküls um **drei orthogonale Achsen** zustandekommen, wodurch sich nur die räumliche Ausrichtung des Moleküls ändert.

Lineare Moleküle haben nur **zwei** Rotationsfreiheitsgrade, **Einzelatome keinen**.

He: $3 - 3 - 0 = 0$ Grundschnwingungen

H₂: $6 - 3 - 2 = 1$ Grundschnwingung

H₂O: $9 - 3 - 3 = 3$ Grundschnwingungen

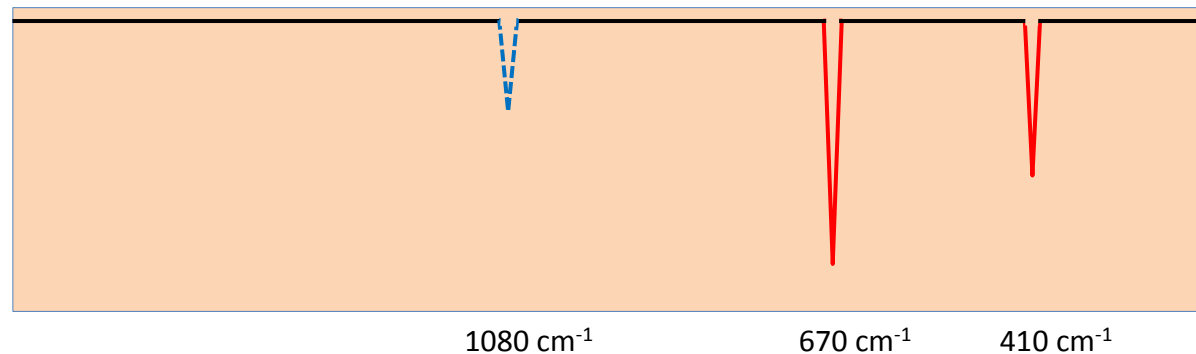
In mehratomigen Molekülen gibt es zwar **generell** nur gekoppelte Schnwingungen, an denen alle Atome beteiligt sind, **aber:**

Atomgruppen, die nur **schwach** mit dem restlichen Molekül **gekoppelt** sind, zeichnen sich durch **charakteristische Gruppenfrequenzen** aus, die in **Tabellenwerken** aufgeführt sind und anhand derer sie meist gut **identifiziert** werden können.

Kombinations- und Differenzschwingungen

Zusätzlich zu den Grundschwingungen können auch **Kombinations-** und **Differenzschwingungen** in einem Molekül angeregt werden. Die Frequenzen der beobachteten Absorptions- (IR) und Emissionsbanden (Raman) setzen sich dann aus der **Summe** oder **Differenz zweier Grundschwingungen** zusammen.

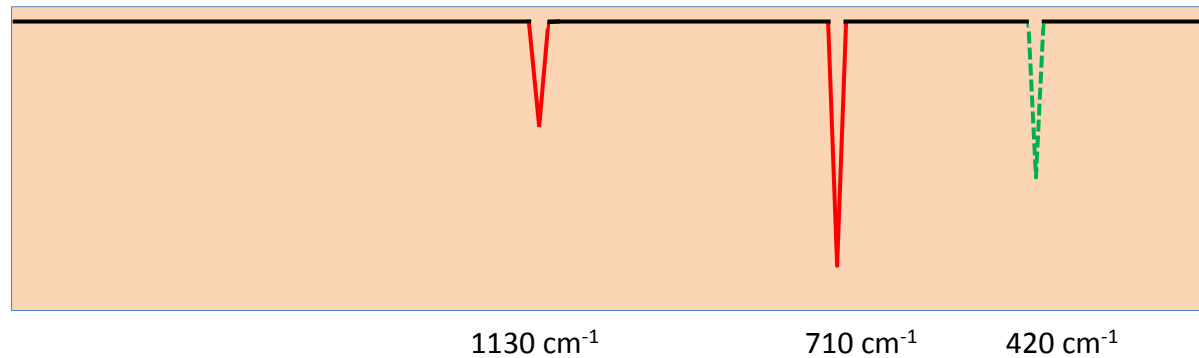
Kombinationstöne: Trifft ein Lichtquant auf ein Molekül, kann es unter bestimmten Voraussetzungen **simultan zwei Grundschwingungen** anregen. Die **beobachtete Absorptionsbande** entspricht dann genau der **Summe der beiden Schwingungen:**



Kombinationstöne können leicht zu **Fehlinterpretationen** führen, denn es sind nicht unbedingt beide beteiligten Grundschwingungen im Spektrum sichtbar (eine der beiden kann z.B. für die angewandte Anregung (IR oder Raman) inaktiv sein).

Kombinations- und Differenzschwingungen

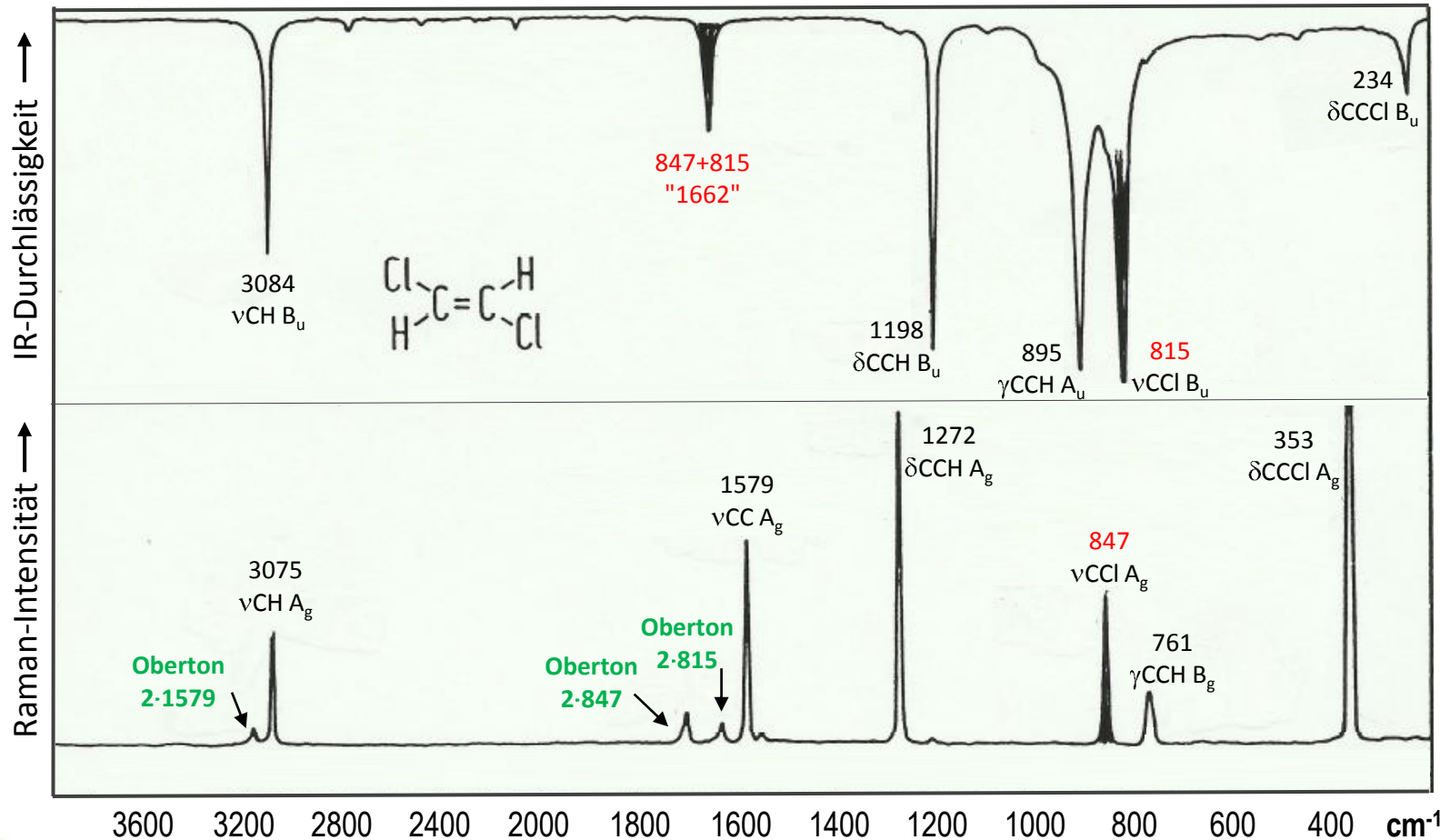
Differenzstöne: Ist **bereits eine Schwingung angeregt**, so kann diese durch Absorption eines **Lichtquants mit passender Energie** in eine höherfrequente Schwingung **transformiert** werden. Die beobachtete **Absorptionsbande** entspricht dann genau der **Differenz der beteiligten Schwingungen**:



Ebenso wie Kombinationstöne können auch **Differenztöne leicht fehlgedeutet** werden, besonders wenn nicht beide beteiligten Grundschwingungen im Spektrum erscheinen.

Aber: **Kombinations- wie Differenzschwingungen** sind von mehreren **Bedingungen** abhängig (z.B. dem Symmetrieverhalten des betreffenden Moleküls), so dass sie nur **in geringer Anzahl oder gar nicht** im IR- oder Raman-Spektrum auftreten.

Kombinations- und Obertöne im IR- und Raman



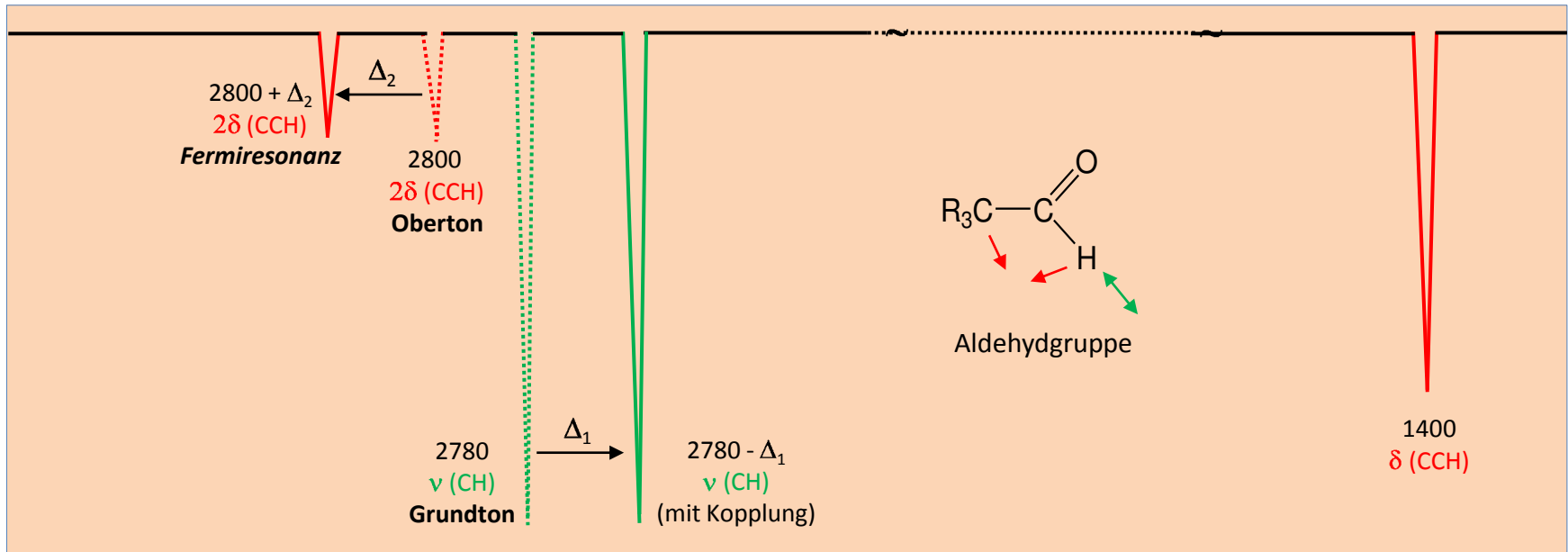
A_g , A_u , B_g und B_u bezeichnen die **Symmetrie** einer Schwingung (s. hinten). - **Hier: u IR-aktiv; g Raman-aktiv**

Die Komponenten des **Kombinationstons bei 1662 cm^{-1}** sind auf das IR- und Raman-Spektrum **verteilt**. Bei Kenntnis **nur eines der beiden Spektren** würde der Kombinationston **nicht als solcher erkannt**.

Entsprechendes gilt für den **Oberton** im Raman bei **2 mal 815 cm^{-1}** , dessen Grundschiwingung IR-aktiv ist.

Fermiresonanz

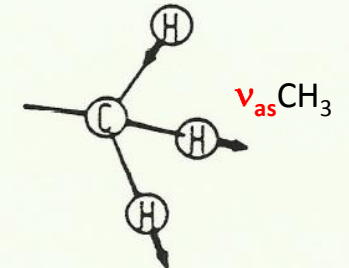
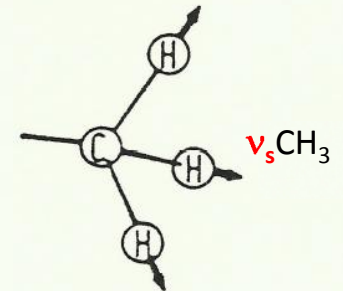
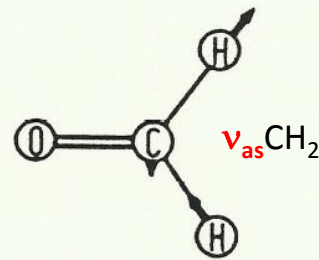
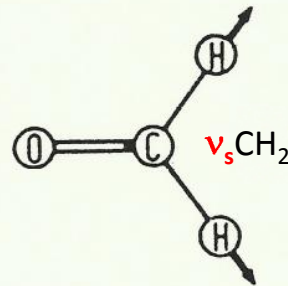
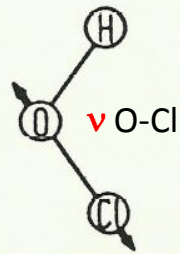
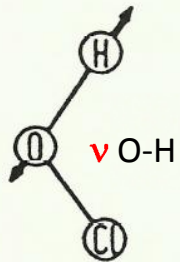
Kopplung zwischen einem **Oberton** und einem **Grundton** mit ähnlicher Frequenz:



Beachte: Hat der **Oberton** eine **höhere Frequenz** als der **koppelnde Grundton**, so wird er zu **noch höherer** Frequenz verschoben (**hier:** um $\Delta_2 \text{ cm}^{-1}$). Dadurch wird er unter Umständen **nicht mehr als Oberton erkannt**, denn **Obertöne** haben **immer** die **doppelte Frequenz des Grundtons minus Delta** (durch Bindungsüberdehnung bei grosser Auslenkung).

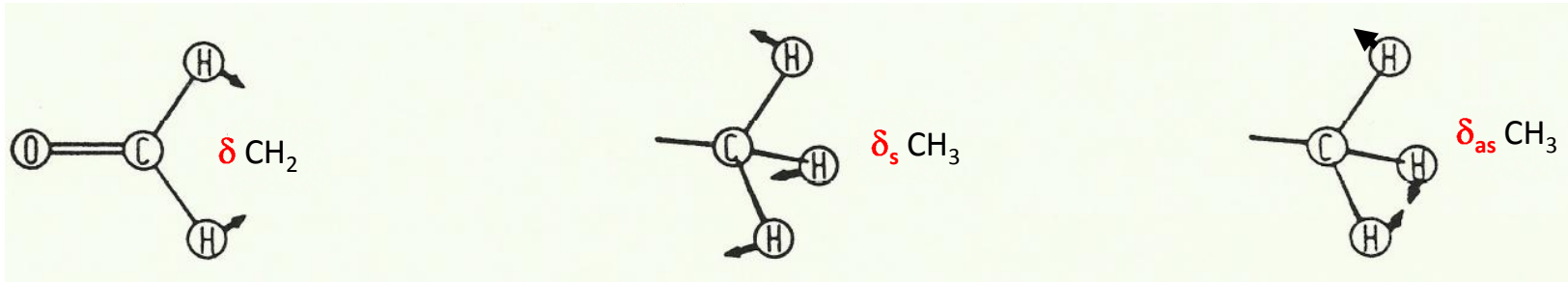
Arten von Schwingungen

Valenzschwingungen ν dehnen und stauchen Bindungen:

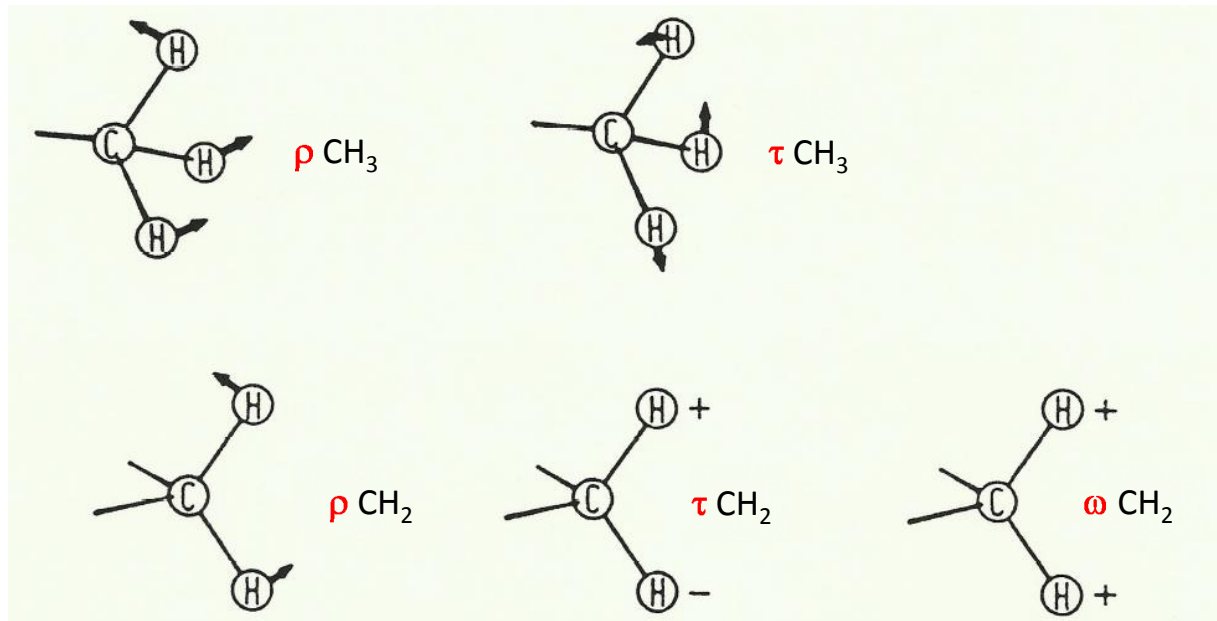


Arten von Schwingungen

Bei **Deformationsschwingungen δ** findet eine periodische Bindungswinkeländerung statt:



Auch ein **Gruppe als Ganzes** kann eine Schwingung relativ zum Rest des Moleküls ausführen: **rocking ρ** , **twisting τ** und **wagging ω** (teilweise als "out of plane" (o.o.p.) bezeichnet):



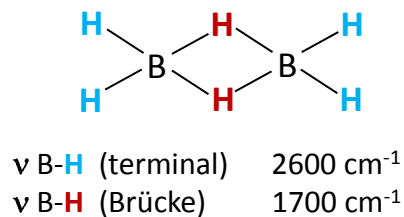
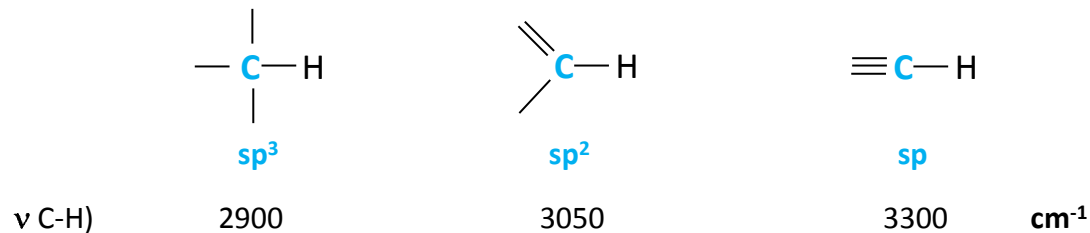
Einflüsse auf die Schwingungsfrequenz (1)

Die Betrachtung von Bindungsstärken und Massen lässt eine **tendenzielle Abschätzung** der Schwingungsfrequenz zu:

grosse Massen \longrightarrow niedrige Frequenz
starke Bindung \longrightarrow hohe Frequenz

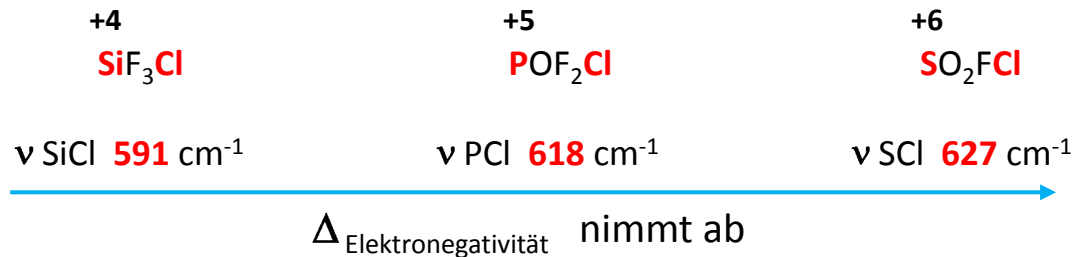
Eine Bindung ist umso stärker, je **kovalenter** und **unpolarer** sie ist, und je **höher ihre Bindungsordnung**.

Je kleiner die **Koordinationszahl**, umso stärker die Bindung:



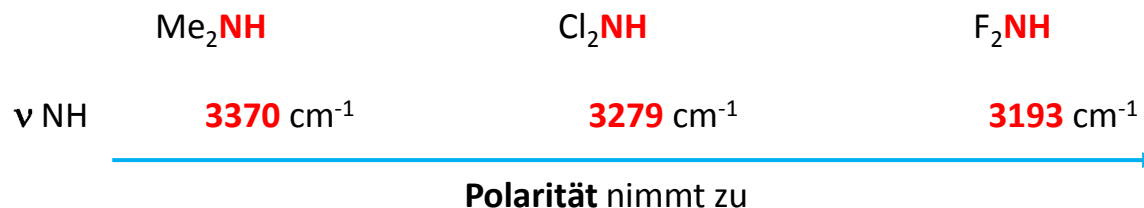
Einflüsse auf die Schwingungsfrequenz (2)

Bindungspolarität: Mit steigender **Oxidationszahl** des Zentralatoms nimmt die Polarität der Bindung ab und ihr kovalenter Charakter zu, so dass ν steigt:



Induktive Effekte verändern die Bindungselektronendichte:

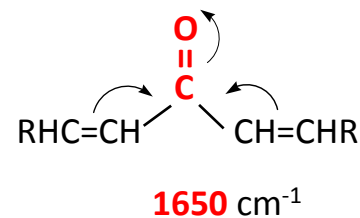
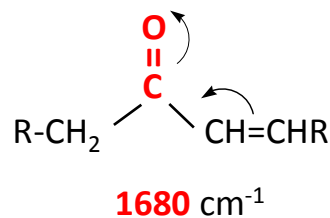
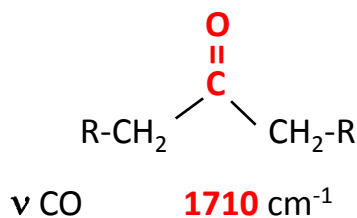
Die **Polarität** einer Bindung nimmt zu, wenn die Elektronen zu einem elektronegativeren Bindungspartner hin verschoben werden. Dadurch **sinkt** die **Bindungselektronendichte**.



Einflüsse auf die Schwingungsfrequenz (3)

Mesomere Effekte wirken sich auf die Bindungsordnung aus :

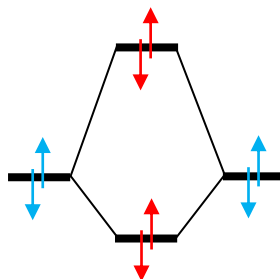
Erfährt eine Doppelbindung (z.B. C=O) einen +M-Effekt, so **nimmt** die C=O-Bindungsordnung **ab**:



Nichtbindende Valenzelektronen wirken sich auf die Bindungsstärke aus :

Besitzen benachbarte Atome einsame Elektronenpaare, so schwächen diese die Bindung durch **gegenseitige Abstossung**:

Es entstehen **Vierelektronen-Zwei-orbital-Wechselwirkungen**, die einen **antibindenden Nettoeffekt** haben.



Einflüsse auf die Schwingungsfrequenz (4)

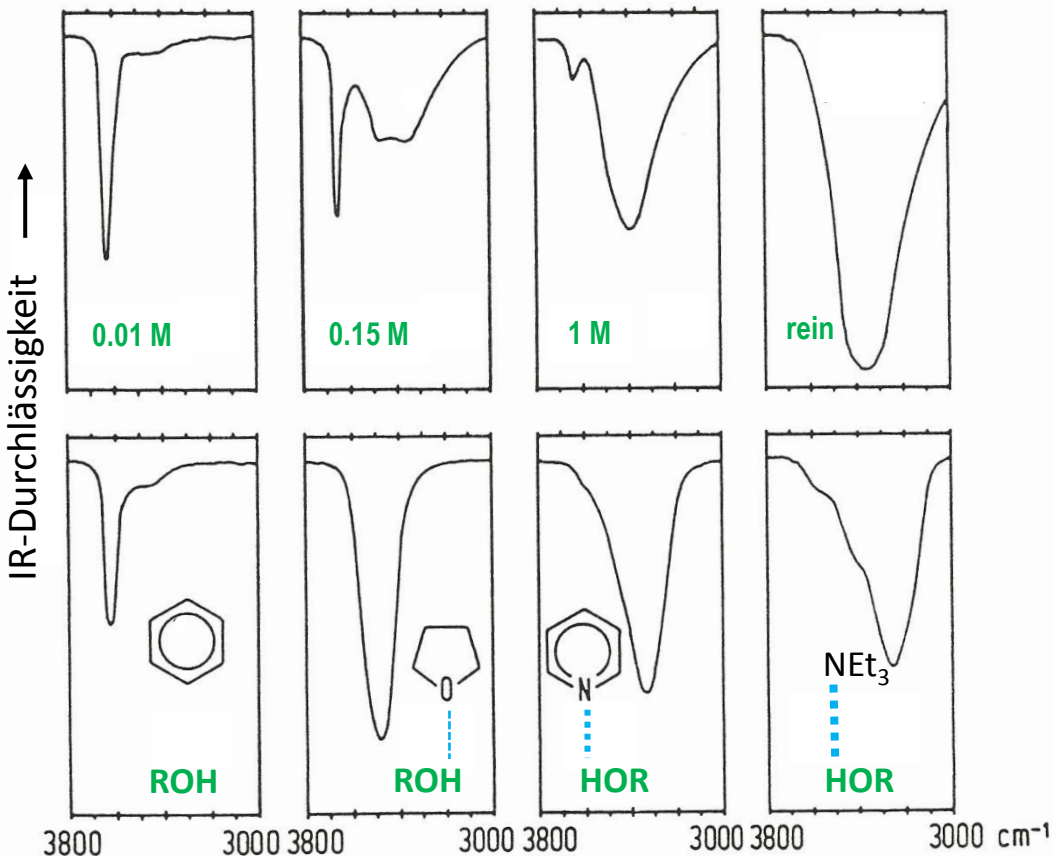
Wasserstoffbrückenbindung erniedrigt die X-H-Frequenz bei gleichzeitiger **Bandenverbreiterung**:

Isopropanol in CCl_4 :

Schichtdicken so gewählt, dass **immer die gleiche Menge** an Isopropanol im Strahlengang ist.

Isopropanol in verschiedenen Medien:

jeweils **0.05 M** Lösung bei **gleicher Schichtdicke**.



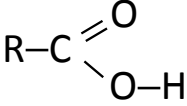
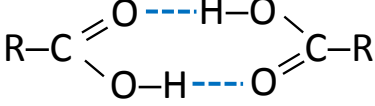
Die **Frequenz** nimmt **ab** durch die zunehmende Aggregatbildung mit **schwachen Mehrzentrenbindungen**.

Die **Intensität** nimmt **zu** durch die Verlängerung des Gleichgewichtsabstands r_0 , wodurch das Dipolmoment und somit während der Schwingung die **Änderung des Dipolmoments zunimmt**.

Die **Linienbreite** wird **grösser**, weil die OH-Oligomere mehr Grundschwingungen (3Z-6) mit einer **grösseren Bandbreite** haben.

Wasserstoffbrückenbindung

Am Beispiel von Carbonsäuren wird der **Effekt von Wasserstoffbrücken** auf die Schwingungsfrequenz ersichtlich:

	Monomer		Dimer
	3520	ν OH	3000
	1740	ν C=O	1710
	1330	δ COH	1420
	1150	ν C-O	1300
			

Durch Dimerbildung wird

- die **OH-Bindung geschwächt**, weil die Bindungselektronen über drei Zentren verschmiert werden, wodurch **Bindungselektronenmangel** entsteht.
- die **C=O-Doppelbindung geschwächt**, weil Elektronendichte durch **mesomere Effekte** von dort in Richtung Wasserstoffbrückenbindung verschoben wird.
- der **COH-Bindungswinkel fixiert**, so dass die Anregung der Deformationsschwingung im Dimeren mit einem **höheren Energieaufwand** verbunden ist.
- der **Bindungsgrad** der **C-O-Einfachbindung** durch mesomere Effekte **erhöht**.



Gruppenfrequenzen in organischen Verbindungen (1)

Die folgenden Tabellen führen die **typischen Wellenzahlenbereiche** häufig vorkommender funktioneller Gruppen auf.

	Wellenzahl	IR	Raman	Anmerkungen	
-CH ₃	ν_{as}	2950 - 2990	st	st	Aryl-CH ₃ 2920 - 2930 N-CH ₃ ~2800
	ν_s	2860 - 2900	m-st	m-st	
	δ_{as}	1450 - 1475	m	w	für C-CH ₃ ; besonders δ_s ist stark abhängig von der Elektronegativität des nächsten Atoms; δ_s für F-CH ₃ 1475, Cl-CH ₃ 1355, Pb-CH ₃ 1160 cm ⁻¹ .
	δ_s	1370 - 1385	m	ia-w	
	ρ	800 - 1150	w	w	abhängig von der Masse des Nachbaratoms
>CH ₂	ν_{as}	2900 - 3000	st	st	meist um 2930
	ν_s	2800 - 2870	m-st	w	meist um 2850
	δ	1400 - 1475	m	w-m	meist um 1460
	ω	1170 - 1400	w	w	niedriger als ω
	τ	1170 - 1330	w	w	
	ρ	700 - 1170	w	ia-w	
 -CH 	ν	2800 - 2900	st	m	mit elektronegativen Liganden auch > 3000
	δ_{CCH}	1300 - 1350	m	w	

Die Abkürzungen **st**, **m**, **w** und **ia** geben an, ob eine Schwingung im IR- oder Raman-Spektrum als **starke**, **mittelstarke** bzw. schwache ("**weak**") Bande auftritt, oder **inaktiv** ist.

Gruppenfrequenzen in organischen Verbindungen (2)

	Wellenzahl	IR	Raman	Anmerkungen	
= CH ₂	ν_{as}	3070 - 3130	m	m	
	ν_s	2980 - 3040	m	st	
	δ	~1420	m	m	
	ω	890 - 990	st	w	
	ν	3000 - 3050	m	m	
	ω	650 - 990	st	w	
Aldehyd 	ν_{CH}	2800 - 2900 2700 - 2780	m m	m-st m-st	Zwei Banden durch Fermi-Resonanz mit 2δ .
	δ_{CCH}	1300 - 1400	m	w	
	$\nu_{C\equiv C}$	2100 - 2260	st	w	
$\equiv CH$	ν	3260 - 3340	st	w	
	δ_{CCH}	~600	st	w	
CF _x	ν	1000 - 1300	st	w-m	kann bei Kopplung mit ν_{CC} stark abweichen
-CCl ₃	ν_{as}	700 - 800	st	st	
	ν_s	~100	w-m	m	
	δ_{as}	~250	m	st	
	δ_s	~350	m	st	

Die Abkürzungen **st**, **m**, **w** und **ia** geben an, ob eine Schwingung im IR- oder Raman-Spektrum als **starke**, **mittelstarke** bzw. schwache ("weak") Bande auftritt, oder **inaktiv** ist.

Gruppenfrequenzen in organischen Verbindungen (3)

	Wellenzahl	IR	Raman	Anmerkungen	
>CCl_2	ν_{as} ν_{s} δ	680 - 750 ~50 ~300	st m w-st	w st m-st	
$\begin{array}{c} \\ -\text{CCl} \\ \end{array}$	ν	630 - 800	st	st	konformationsabhängig
CBr_x	ν	520 - 650	st	st	konformationsabhängig
$\begin{array}{c} & \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ & \end{array}$	$\nu_{\text{as}} \text{COC}$ $\nu_{\text{s}} \text{COC}$ δCOC	1070 - 1140 700 - 920 420 - 500	st m w-m	w-m st w	niedrigere Werte für verzweigte Alkylgruppen
$\begin{array}{c} & \\ =\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ & \end{array}$	$\nu_{\text{as}} \text{COC}$ $\nu_{\text{s}} \text{COC}$	1190 - 1300 1000 - 1050	st st	w w-m	gilt auch für Ester
>C=O	νCO	1700 - 1740	st	m	Aldehyde, Ketone; bei Konjugation $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ tiefer
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}- \end{array}$	$\nu \text{C=O}$	1720 - 1800	st	m	mit $\text{C=O} \cdots \text{H}$ -Brücken bis 100 cm^{-1} tiefer. Carbonsäureanhydride: zwei Banden mit 60 cm^{-1} Abstand
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{Cl} \end{array}$	νCO νCCl δOCCl	1750 - 1820 560 - 600 420 - 460	st st m	m st st	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{N} \end{array}$	νCO νCN	1620 - 1680 1390 - 1430	st st	w-m m	Charakteristische Abweichungen je nach N-Substituent



Die Abkürzungen **st**, **m**, **w** und **ia** geben an, ob eine Schwingung im IR- oder Raman-Spektrum als **starke**, **mittelstarke** bzw. schwache ("weak") Bande auftritt, oder **inaktiv** ist.

Gruppenfrequenzen in organischen Verbindungen (4)

		Wellenzahl	IR	Raman	Anmerkungen
>C=C=O	„ ν_{as} “	2120 - 2160	st	w	
	„ ν_{s} “	1100 - 1400	w	st	
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{S}- \\ \end{array}$	νCS	620 - 750	m	st	
>C=S-	νCS	700 - 1400	m	st	starke Kopplung mit $\nu \text{C-C}$ u.a.
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N} \diagdown \\ \end{array}$	νCN	1030 - 1090	m	m	primäre Amine
	νCN	1130 - 1150	m	m	sekundäre Amine;
	νCC	850 - 930	m	m	tertiäre Amine jeweils
	δCNC	350 - 430	w	m	100 cm^{-1} tiefer
C-NO_2	νCN	850 - 920	st	st	
$\text{>C=N}'$	νCN	1630 - 1690	m	w-m	
$\text{>N=C=N}'$	$\nu_{\text{as}} \text{NCN}$	2120 - 2150	st	ia	
	$\nu_{\text{s}} \text{NCN}$	1420 - 1500	ia	st	
>N=C=O	„ ν_{as} “	2250 - 2300	st	w	
	„ ν_{s} “	1320 - 1450	m	w-st	
	δ	630 - 780	m	w	
$-\text{C}\equiv\text{N}$	νCN	2100 - 2250	m-st	st	
$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$	νCC	850 - 1150	w	st	starke Variation durch Kopplung

Die Abkürzungen **st**, **m**, **w** und **ia** geben an, ob eine Schwingung im IR- oder Raman-Spektrum als **starke**, **mittelstarke** bzw. schwache ("weak") Bande auftritt, oder **inaktiv** ist.

Gruppenfrequenzen in organischen Verbindungen (5)

	Wellenzahl	IR	Raman	Anmerkungen
>C=C<	ν 1600 - 1750	ia - w	st	hohe Werte bei elektronegativen Liganden; tiefe Werte bei Konjugation
>C=C=C<	ν_{as} ν_s 1950 - 2000 1000 - 1130	m-st ia-w	ia-w m-st	Abweichungen durch Kopplung mit ν CC
$\text{-C}\equiv\text{C-}$	ν 2000 - 2300	ia-w	st	
-NO_2	$\nu_{as} \text{ NO}_2$ $\nu_s \text{ NO}_2$ $\delta \text{ NO}_2$ 1530 - 1570 1360 - 1400 590 - 650	st st m	m st m	bei Konjugation 30 cm^{-1} tiefer; mit sek. und tert. Substituenten 20 cm^{-1} tiefer
Alkohole  	ν CO 930 50 830 40 730 30	w-m w-m w-m	st st st	prim. sek. tert. ν C-O koppelt stark mit ν CC, δ COH und τ CH ₂
	ν CC 1040 40 1110 20 1160 50	st st st	m m m	prim. sek. tert.
	δ COH 1100 30 1120 30	m-st m-st	m m	prim. sek.
	τ CH ₂ 1260 50 1280 40	w w	m-st m-st	prim. sek.
	δ CCO 450 40 500 20 350 20	w w w	w-st w-st w-st	prim. sek. tert.

Die Abkürzungen **st**, **m**, **w** und **ia** geben an, ob eine Schwingung im IR- oder Raman-Spektrum als **starke**, **mittelstarke** bzw. schwache ("**weak**") Bande auftritt, oder **inaktiv** ist.

Charakterisierung von Carbonylverbindungen (1)

- Ketone** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{R}_2 \end{array}$ liegen vor, **wenn alle anderen C=O-Derivate ausgeschlossen** werden können.
 $\nu(\text{CO})$ um 1715 cm^{-1} .
- Aldehyde** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ haben neben der CO-Bande bei $1740 - 1720 \text{ cm}^{-1}$ eine **Doppelbande** mit etwa gleich intensiven Komponenten um 2850 und 2750 cm^{-1} .
- Carbonsäuren** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$ sind ausser durch $\nu(\text{CO})$ bei 1705 cm^{-1} an der **breiten H-Brückenbande** im 3000 cm^{-1} - Bereich zu erkennen. Diese wird von $\nu(\text{CH})$ und einem schwachen Aufsitzer bei 2500 cm^{-1} überlagert. Die **$\delta(\text{OH})$ -Kontrollbande bei 900 cm^{-1}** , $\nu(\text{C}-\text{O})$ ($1325 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) sowie $\delta(\text{CHO})$ ($1440 - 1395 \text{ cm}^{-1}$) stützen die Zuordnung.
- Säurechloride** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$ haben eine **hochfrequente Bande** bei 1800 cm^{-1} .
- Ester** $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$ zeichnen sich durch eine Bande bei $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ aus, die einen etwas weniger intensiven **Begleiter** bei ca. 1200 cm^{-1} hat.

Charakterisierung von Carbonylverbindungen (2)

- Anhydride** $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}'-\text{C}=\text{O} \end{array}$ haben eine **eindeutige Doppelbande** mit einer sehr **hochfrequenten** Komponente oberhalb 1800 cm^{-1} .
- primäre Amide** $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ weisen ausser einer sehr intensiven und breiten CO-Bande bei 1670 bis 1620 cm^{-1} **zwei Banden für $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$** sowie eine breite $\delta(\text{NH}_2)$ -Deformationsschwingung um 1620 cm^{-1} auf.
- sekundäre Amide** $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{NHR}' \end{array}$ haben zwei starke Banden bei $1680 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ und 1550 cm^{-1} mit **einer scharfen $\nu(\text{N-H})$ Streckschwingungsbande** bei 3300 cm^{-1} und einer breiten $\delta(\text{NH})$ Absorption im Bereich von 700 cm^{-1} .
- tertiäre Amide** $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{NR}'\text{R}'' \end{array}$ zeigen die typische $\nu(\text{CO})$ -Amid-Bande zwischen 1680 und 1630 cm^{-1} **ohne jegliche (NH)-Schwingung** - sofern keine sonstigen Gruppen mit NH-Einheiten vorhanden sind.

Strategie zur Spektreninterpretation (1)

Für einen **ersten Überblick** kann man sich auf den **hochfrequenten Bereich** des Spektrums ($> 1500 \text{ cm}^{-1}$) konzentrieren:

- Gibt es z.B. hochfrequente $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ neben $\nu(\text{CH})$ um 3000 cm^{-1} ?
- Welches sind die intensivsten Banden?

Anhand von **Frequenztabellen** werden die signifikantesten Banden den infrage kommenden funktionellen Gruppen zugeordnet.

Der **niedrigfrequente *fingerprint*** Bereich eignet sich für die Identifizierung möglicher **Strukturelemente**, weil er Gerüstschwingungen wie z.B. Deformationsschwingungen unter Beteiligung mehrerer Atome enthält.

Viele funktionelle Gruppen weisen **mehr als eine typische Schwingung** auf, z.B. Aldehyde bei 1730 cm^{-1} und in der Region um 2900 bis 2700 cm^{-1} .

- Erscheinen **nicht alle** erwarteten Absorptionen, ist das Vorhandensein einer entsprechenden funktionellen Gruppe eher **fraglich**.

Negative Befunde sind ebenso **hilfreich** wie positive:

- Gibt es z.B. zwischen 1850 und 1600 cm^{-1} **keine Absorption**, liegt mit grosser Sicherheit **keine Carbonylverbindung** vor.

Strategie zur Spektreninterpretation (2)

Bandenintensitäten müssen mit Vorsicht behandelt werden, weil sie für ein und dieselbe Gruppe stark **schwanken** können:

- durch Ausbildung von **Oligomeren** (z.B. mit Wasserstoffbrücken)
- durch **Symmetrie**-Effekte (Alternativ-Verbote, IR- vs. Raman-Aktivität)

Auch **Frequenzabweichungen** vom erwarteten Wert sind zu berücksichtigen:

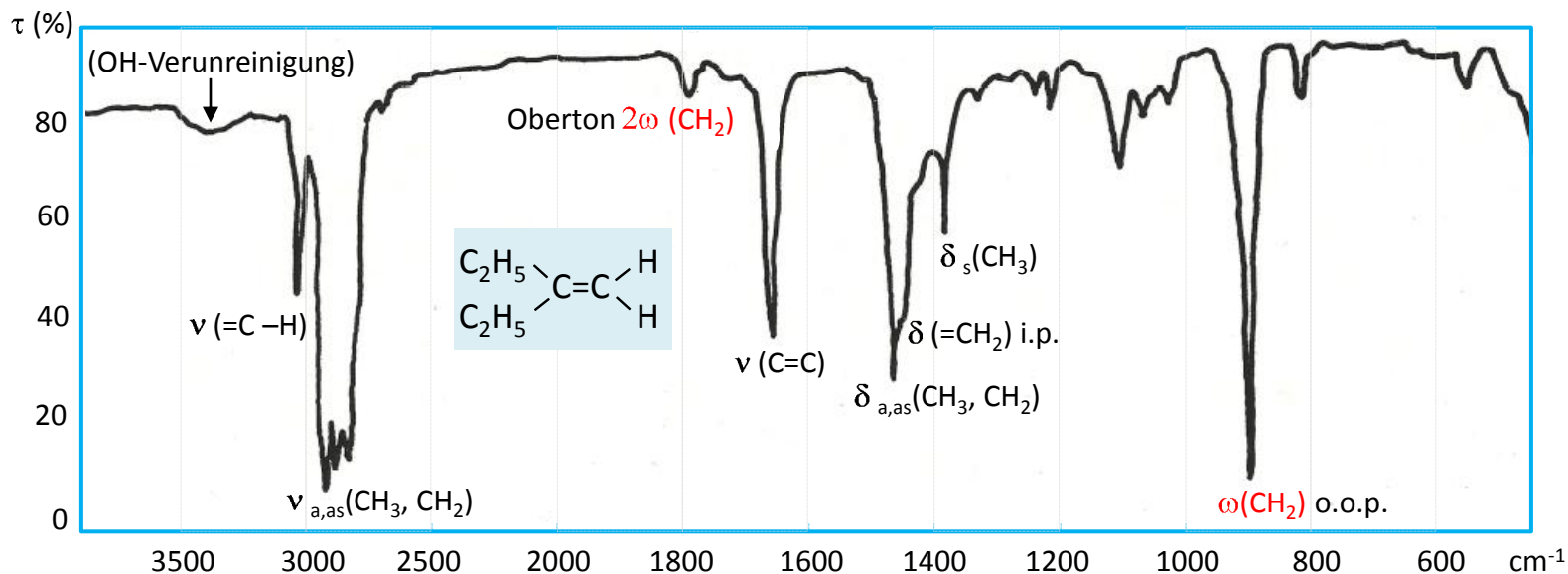
- **Polarität** und **Aggregatzustand** des Mediums wirken sich teils merklich auf eine Schwingungswellenzahl aus.
- Entsprechendes gilt für die **Konzentration** (vgl. zunehmende Rotverschiebung von $\nu(\text{OH})$ durch Aggregatbildung mit Wasserstoffbrücken).

Nicht alle Banden gehören zu **Grundschwingungen** und können womöglich nicht **zugeordnet** werden:



- **Obertöne**, insbesondere jene durch Kopplung in Frequenz und Intensität **verfälschten** (*Fermi-Resonanz*).
- **Kombinationstöne** können teils sehr intensiv sein und nicht als solche erkannt werden, weil nur eine der zwei beteiligten Komponenten im Spektrum erscheint. Entsprechendes gilt für **Differenztöne**.
- **Kopplung**, insbesondere zweier frequenznaher Schwingungen, kann deren zweifelsfreie Zuordnung erschweren.

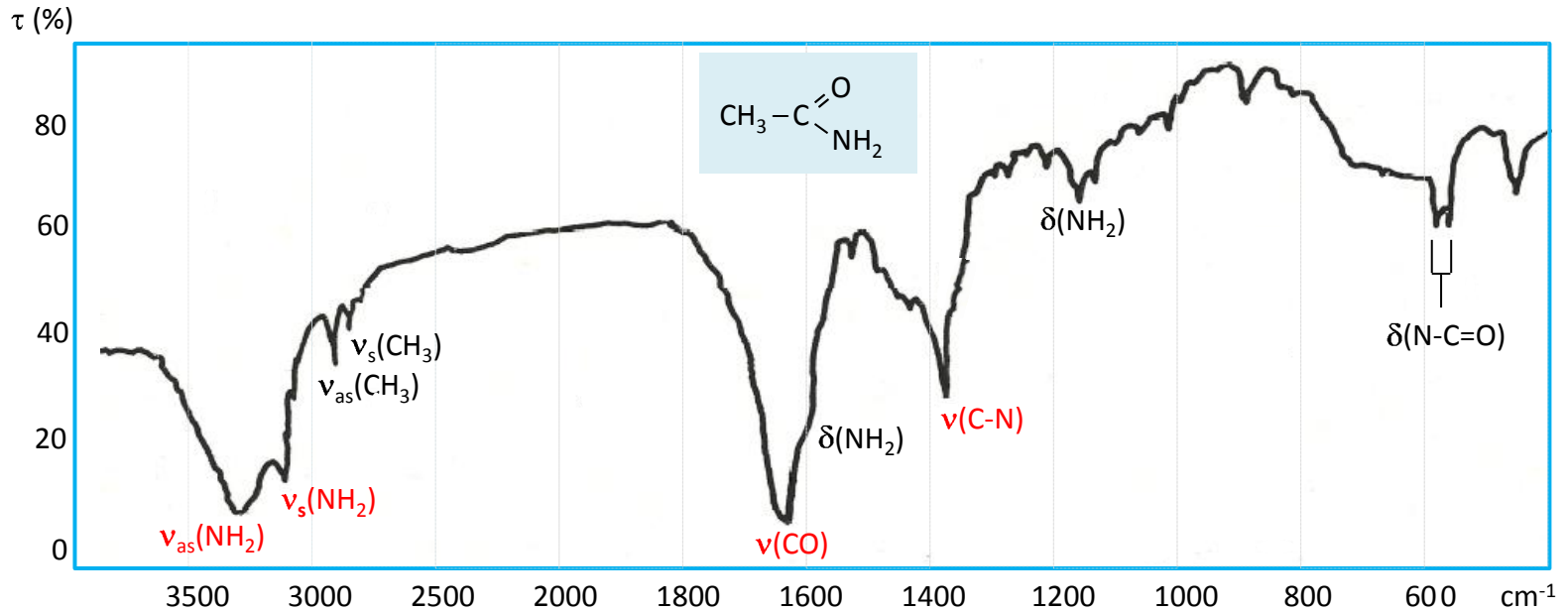
Spektrenbeispiel (1)



2-Ethyl-1-buten, Film, 20 μm . - Beispiel für ein **disubstituiertes Ethylen**.

	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$
$\omega \text{ CH (cm}^{-1}\text{)}$	keine	790 - 840	~890	650 - 730	~970	~920 u. 990

Spektrenbeispiel (2)



Acetamid, KBr-Pressling - Beispiel für ein **primäres** Carbonsäureamid.

Das **primäre** Amid zeichnet sich durch die **zwei** NH-Valenzschwingungen über 3000 cm^{-1} aus.

Molekülsymmetrie und Schwingungsaktivität

Die Beobachtbarkeit (Aktivität) einer Schwingung hängt von der **Symmetrie** des betreffenden Moleküls und deren **Änderung während der Schwingung** ab.

Die **Symmetrie** eines jeden geometrischen Körpers ist bestimmt durch die Summe seiner **Symmetrie-Elemente**. Mit diesen lassen sich **Symmetrie-Operationen** ausführen, durch die der Körper in eine **neue räumliche Lage** gebracht wird, die von der ursprünglichen Lage **nicht unterscheidbar** ist.

Die Menge aller **Symmetrie-Elemente** eines gegebenen Körpers definiert dessen **Punktgruppenzugehörigkeit**, die gleichbedeutend mit seiner **Symmetrie** ist.

Ein **schwingendes Molekül** wird periodisch deformiert, was sich auf dessen Symmetrie auswirkt. Je nach Art der Deformation bleiben die **Symmetrie-Elemente** während der Ausschläge (Schwingungsamplituden) **erhalten** oder gehen ganz oder teilweise **verloren**.

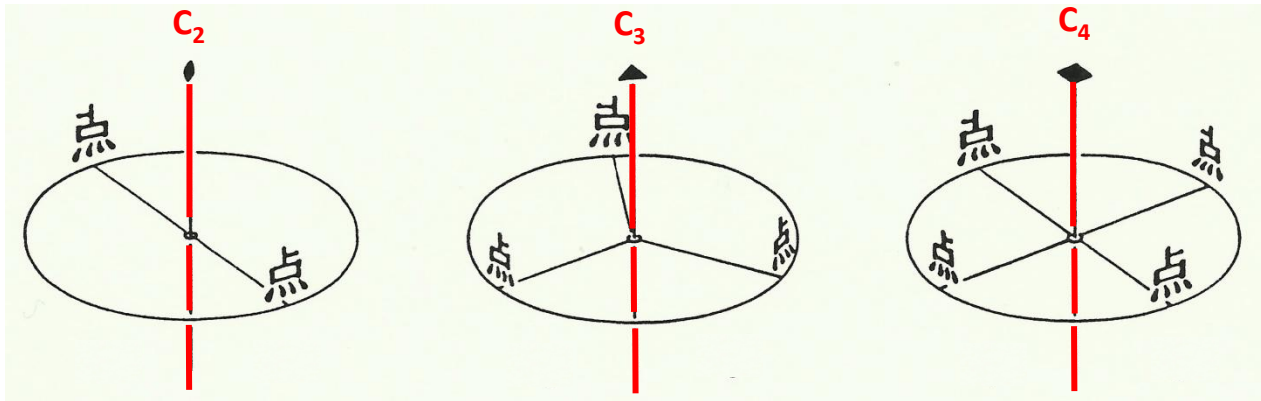
Der **Einfluss einer Schwingung** auf die Molekülsymmetrie wird als deren **Rasse** bezeichnet.

Aufgrund der **Rasse** einer gegebenen Schwingung lässt sich deren **Aktivität** im IR- oder Raman-Spektrum **vorhersagen**.

Symmetrie-Elemente und Symmetrie-Operationen (1)

Rotationen werden durch N-zählige **Drehachsen** beschrieben.

Besitzt ein Körper eine **C_N -Achse**, so wird er bei Rotation um diese Achse um $360/N$ Grad gedreht und mit sich selbst zur **Deckung** gebracht.

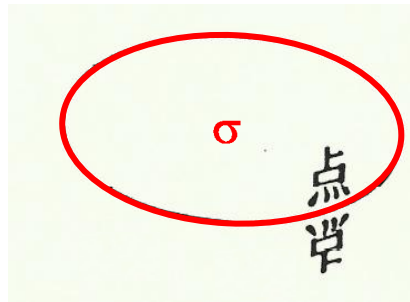


ein-zählige Achse	C_1	360°
zwei-zählige Achse	C_2	180°
drei-zählige Achse	C_3	120°
.....
unendlich-zählige Achse	C_∞	beliebig

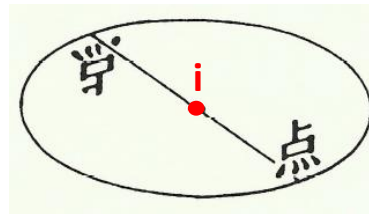
Symmetrie-Elemente und Symmetrie-Operationen (2)

Spiegelungen werden durch **Spiegelebenen (σ)** beschrieben.

Besitzt ein Körper eine **Spiegelebene (σ)**, so wird er durch Spiegelung an dieser in sich selbst überführt.



Eine **Inversion** ist die Spiegelung an einem Punkt, dem **Inversionszentrum i** , das mit dem Schwerpunkt des Körpers zusammenfällt.



Punktgruppen (1)

Es gibt **unendlich viele** Punktgruppen, schon allein für lineare Körper: Diese können z.B. einen drei-, vier-, fünf-, ... unendlichkantigen (runden) Querschnitt haben.

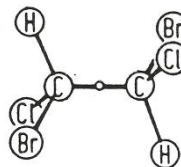
Von praktischer Bedeutung ist aber nur eine überschaubare Zahl von Punktgruppen, davon sind die **wichtigsten**:

C₁ ist die **niedrigst mögliche Symmetrie**. Repräsentanten dieser Punktgruppe enthalten nur (unendlich viele und immer vorhandene) **C₁-Achsen** als Symmetrie-Element,

Beispiel: Fluor-chlor-brom-methan **CHFCIBr**

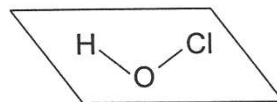
C_i enthält ausser der trivialen C₁-Achse nur ein **Inversionszentrum**,

Beispiel: s-trans-HClBrC-CBrClH



C_s Moleküle dieser Punktgruppe enthalten nur **eine Spiegelebene**,

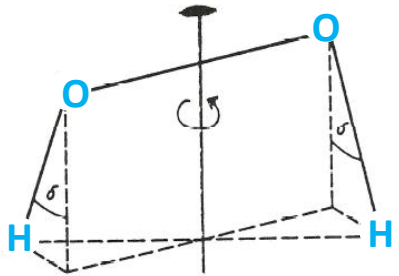
Beispiel: Das **gewinkelte HOCl**, dessen Molekülebene mit der Spiegelebene zusammenfällt:



Punktgruppen (2)

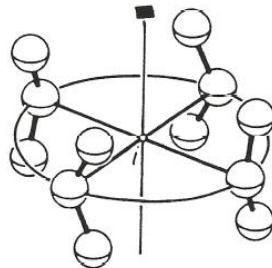
C_n es ist nur eine n -zählige Drehachse im Molekül enthalten.

Beispiel: H_2O_2 hat die Symmetrie C_2 aufgrund des Vorhandenseins einer zweizähligen Achse.



C_{nh} Moleküle dieser Punktgruppe besitzen eine n -zählige Drehachse (C_n) und senkrecht dazu eine (h)orizontale Spiegelebene.

Beispiel: ein vierteiliger Rotator der Symmetrie C_{4h} :

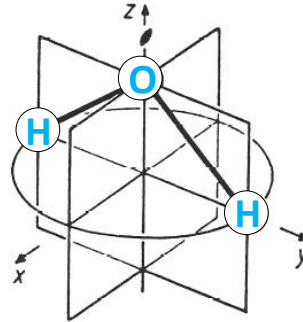


Punktgruppen (3)

C_{nv}

besitzt ein Molekül diese Symmetrie, so enthält es eine n -zählige **Drehachse** und n vertikale **Spiegelebenen**, deren Schnittgerade die Drehachse enthält.

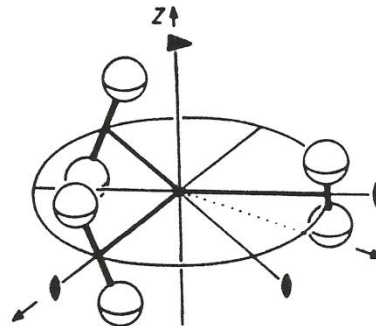
Beispiel: H_2O hat die **Symmetrie C_{2v}**



D_n

Vertreter dieser Punktgruppe besitzen **eine n -zählige Drehachse** (C_n) und senkrecht dazu **n zweizählige Achsen**.

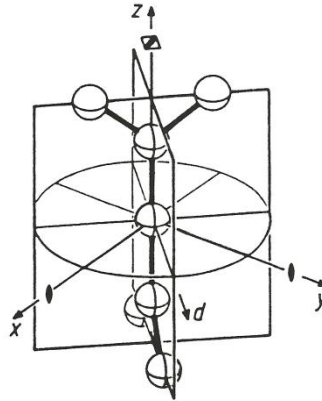
Beispiel: der **Chelatkomplex mit drei zweizähligen Liganden** hat **D_3 -Symmetrie**



Punktgruppen (4)

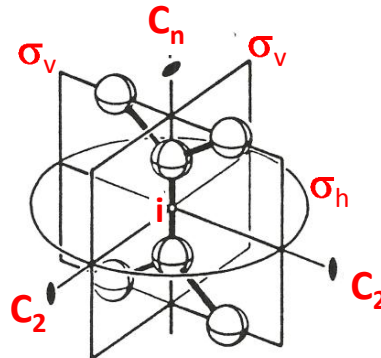
D_{nd} bezeichnet Moleküle, die ausser einer n -zähligen Drehachse und senkrecht dazu n zweizähligen Achsen noch n vertikale Spiegelebenen besitzen, deren Schnittgerade die Hauptdrehachse enthält.

Beispiel: Allen (Propadien) hat die Symmetrie D_{2d}



D_{nh} diese Punktgruppe besteht aus einer C_n -Achse, n C_2 -Achsen senkrecht dazu, n Spiegelebenen (σ_v), deren Schnittgerade C_n enthält, sowie eine horizontale Spiegelebene σ_h senkrecht zu C_n - und ein Inversionszentrum i bei geradem n .

Beispiel: Ethylen, D_{2h}



Lokalsymmetrie (1)

Je **grösser** ein Molekül, **umso kleiner** ist i.a. seine Symmetrie. - Bei **C₁-Symmetrie** ist die Anwendung von **Auswahlregeln** zur Beurteilung der IR- und Ramanaktivität strenggenommen **nicht möglich**:

Dann nämlich sind **alle Grundschnvingungen** generell **IR- und Raman-**aktiv, **sofern** sie über das gesamte Molekül gekoppelt sind.

Von Vorteil ist aber, dass Schwingungskopplungen bei **grösseren Molekülen** **nicht das gesamte System erfassen**, sondern auf **lokale Bereiche** beschränkt sind,

wenn sie etwa durch das Molekülgerüst oder ein schweres Zentralatom **gedämpft** werden.

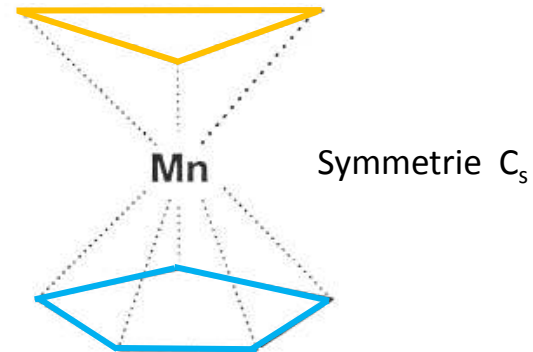
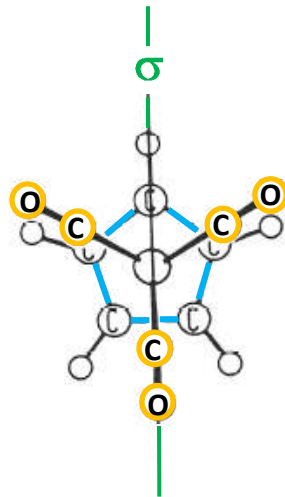
Den so isolierten **Moleküleinheiten** kann eine **lokale Symmetrie** zugeordnet werden, anhand welcher die **IR- und Ramanaktivitäten** der **lokalen Schwingungen** abgeschätzt werden können.

Entsprechend ermöglicht **Kopplungsdämpfung** überhaupt erst die Betrachtung einzelner, vom Molekülrest "isolierter" **funktioneller Gruppen**.

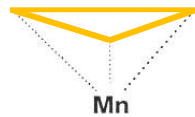
Lokalsymmetrie (2)

Beispiel eines Moleküls mit **örtlich begrenzter** Symmetrie:

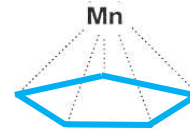
Cp Mn (CO)₃ hat nur eine Symmetrie-Ebene σ und somit eine sehr niedrige Symmetrie (**C_s**).



Die Schwingungen der **Cp**-Gruppe sind **kaum mit** denen der **CO**-Gruppen **gekoppelt**. Das Spektrum der Verbindung kann in guter Näherung als Überlagerung der **Teilspektren von Mn(CO)₃- und CpMn** aufgefasst und interpretiert werden.



Symmetrie C_{3v}



C_{5v}

Symmetrie-Rassen (1)

Mit den zuvor eingeführten **Punktgruppen** kann die Symmetrie **statischer** Körper beschrieben werden.

Die **Rasse einer Schwingung** beschreibt die durch sie verursachte **Änderung** der Symmetrie, die am **Erhalt oder Wegfall von Symmetrieelementen** des Moleküls **während des Schwingungsausschlags** abgelesen werden kann.

Anhand der **Rasse** einer Schwingung kann abgeschätzt werden, ob diese eher mit einer Änderung des Dipolmoments (**IR-Aktivität**) oder der Polarisierbarkeit (**Raman-Aktivität**) einhergeht.

Rasse A: Auch während des Schwingungsausschlags bleibt die **Hauptdrehachse** des Moleküls als Symmetrie-Element **erhalten**.

Rasse B: Während des Schwingungsausschlags hat die **Hauptdrehachse** des Moleküls eine **niedrigere Zähligkeit** oder geht verloren.

Rasse E und T: **entartete** Schwingungen; bei **E** gibt es **zwei** unabhängige Schwingungen **gleicher Form** und **gleicher Energie**, bei **T** gibt es **drei** derartige Schwingungen.

Symmetrie-Rassen (2)

Erläuterung zu **entarteten Schwingungen** der Rassen **E** und **T**.

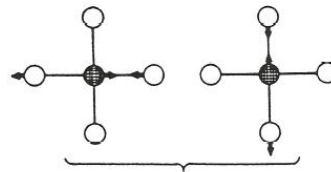
Zweifache Entartung (**E**) kann bei Schwingungen linearer Moleküle auftreten.
Dazu gehört die **Deformationsschwingung von Kohlendioxid**:



Die beiden **orthogonalen** und absolut **identischen** Deformationsschwingungen können unabhängig voneinander angeregt werden, weil zwischen ihnen **kein Energieaustausch** (Kopplung) stattfindet.

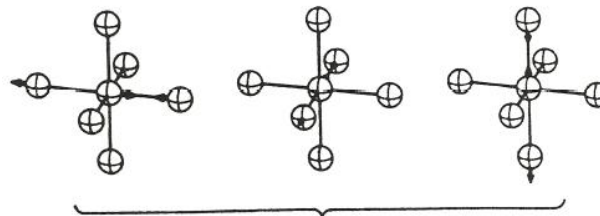
Zwar können weitere CO₂-Deformationsschwingungen in **unendlich vielen** anderen Ebenen angeregt werden, allerdings sind diese **nicht orthogonal unabhängig** von den abgebildeten und tragen nicht zum Grad der Entartung bei.

Quadratisch planare Komplexe haben **zweifach** entartete (**E**) **Streckschwingungen**: **zwei** ν_s und **zwei** ν_{as} (abgebildet ist ν_{as})



Einführung einer dritten Molekülachse ergibt einen **Oktaeder** mit **dreifach** entarteten **Streckschwingungen** (**T**).

Drei ν_s und **drei** ν_{as} ergeben insgesamt nur zwei Absorptionsbanden (abgebildet ist ν_{as}):



Symmetrie-Rassen (3)

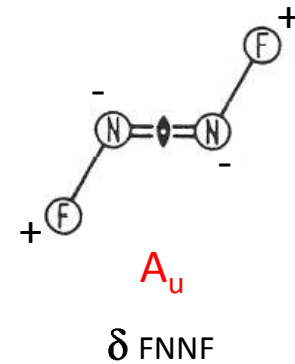
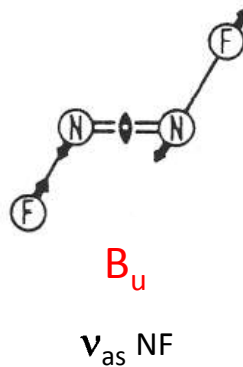
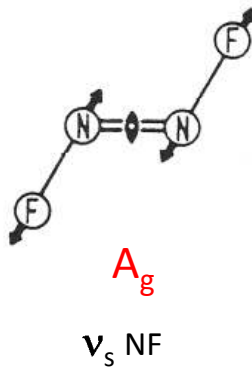
Index und **Hochkomma** an den Rassebezeichnungen A , B , E und T geben Auskunft über das **Symmetrieverhalten** einer Schwingung gegenüber **anderen Symmetrieelementen** als der Hauptdrehachse.

Die Indizes **g** und **u** beziehen sich auf das **Inversionszentrum**, sofern vorhanden:

Bei **g**-Schwingungen bleibt das **Inversionszentrum** jederzeit **erhalten**,
bei **u**-Schwingungen geht es **verloren**.

Alternativverbot:

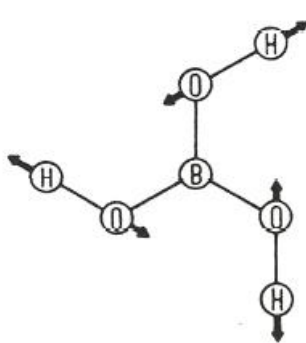
g-Schwingungen sind **Raman**-aktiv,
u-Schwingungen sind **IR**-aktiv



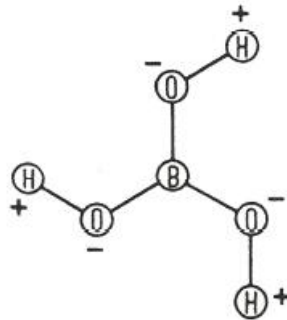
+ nach vorne
- nach hinten

Symmetrie-Rassen (4)

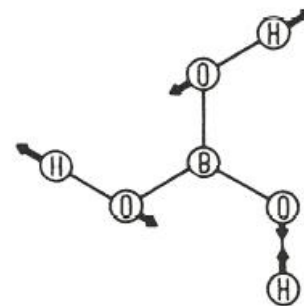
Einfaches und doppeltes Hochkomma (' und '') geben Auskunft über **Erhalt oder Verlust** der **Symmetrieebene** senkrecht zur Hauptdrehachse:



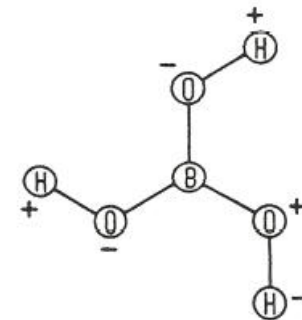
A'
 ν_s OH



A''
 δ_s BOH



E'
 ν_{as} OH



E''
 δ_{as} BOH

Borsäure, $B(OH)_3$, Punktgruppe C_{3h}

+ nach vorne
- nach hinten

Symmetrie-Rassen (5)

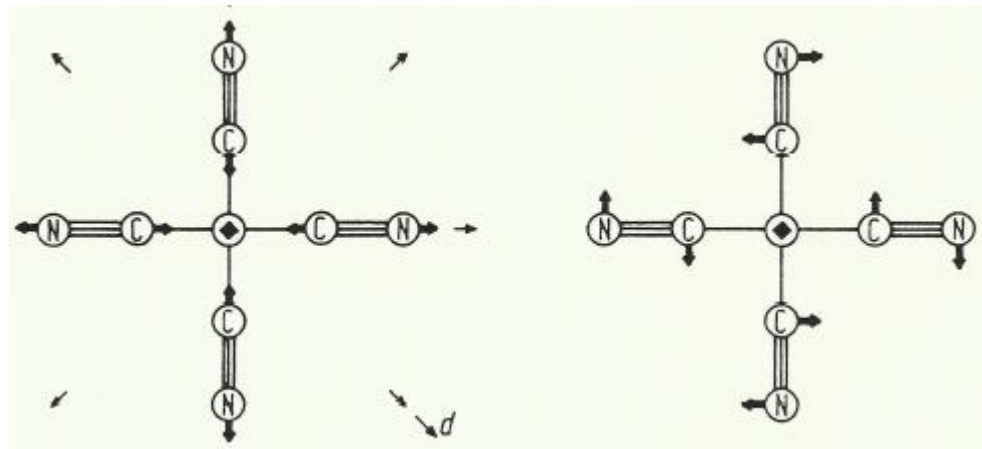
Zahlenindizes (1 und 2) bei **A-Schwingungen** geben Auskunft über **Erhalt oder Verlust** der **Nebendrehachsen**:

A₁: Bei der Schwingung bleiben ausser der Hauptdrehachse auch die **Nebendrehachsen erhalten**.

A₂: Es bleibt **nur** die Hauptdrehachse erhalten.

Tetracyanoaurat $\text{Au}(\text{CN})_4^-$

Punktgruppe D_{4h}



A_{1g}

ν_s

symmetrisch zu allen Symmetrieachsen
(und dem Inversionszentrum)

A_{2g}

$\delta \text{ AuCN}$

nur symmetrisch zur **Hauptachse**
(und dem Inversionszentrum),
aber **nicht** zu den **zweizähligen Achsen**

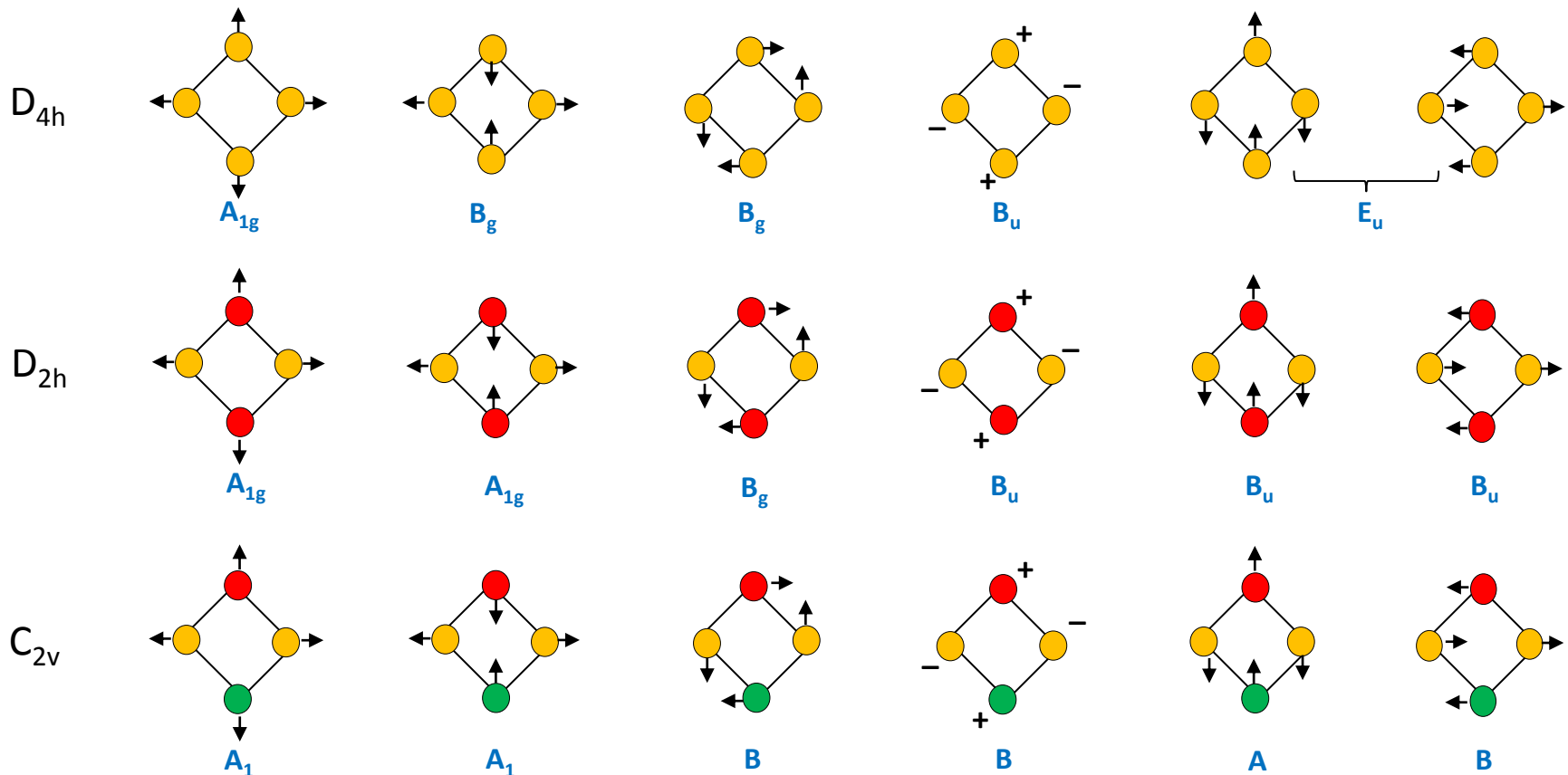
(Bei B-Schwingungen bezieht sich ein Zahlenindex auf die Richtung unveränderter Neben-Symmetrieelemente.)

Symmetrie-Rassen (6)

Schwingungsrassen am Beispiel vieratomiger Ringe

Für ebene **Vierringe** ist die **höchstmögliche Symmetrie D_{4h}** : Dann ist das Molekül **quadratisch planar** mit vier äquivalenten Bindungen und **nur einer Atomsorte**.

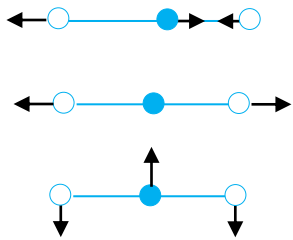
Ist das Molekül **nicht eben**, sind die Bindungen **unterschiedlich lang** und/oder die **Atome verschieden**, hat es eine **verringerte Symmetrie**.



Drei quadratisch planare Moleküle und ihre möglichen Schwingungen

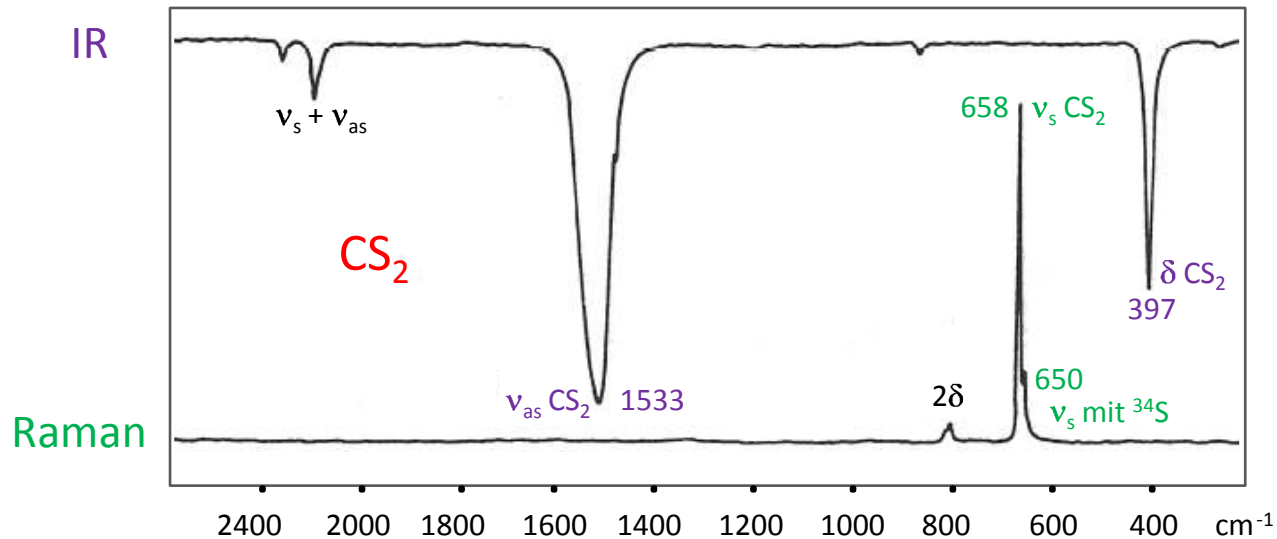
Symmetrie-Rassen (7)

Die Schwingungen **dreiatomiger linearer** Moleküle ($D_{\infty h}$) und ihre Aktivität im IR- und Raman-Spektrum:



		CO ₂	NO ₂ ⁺	CS ₂	N ₃ ⁻	XeF ₂	HgCl ₂
A _u	ν_{as}	2349	2360	1533	2036	557	375
A _g	ν_s	1286* 1388*	1396	658	1344	515	313
E _u	δ	667	570	397	647	213	74

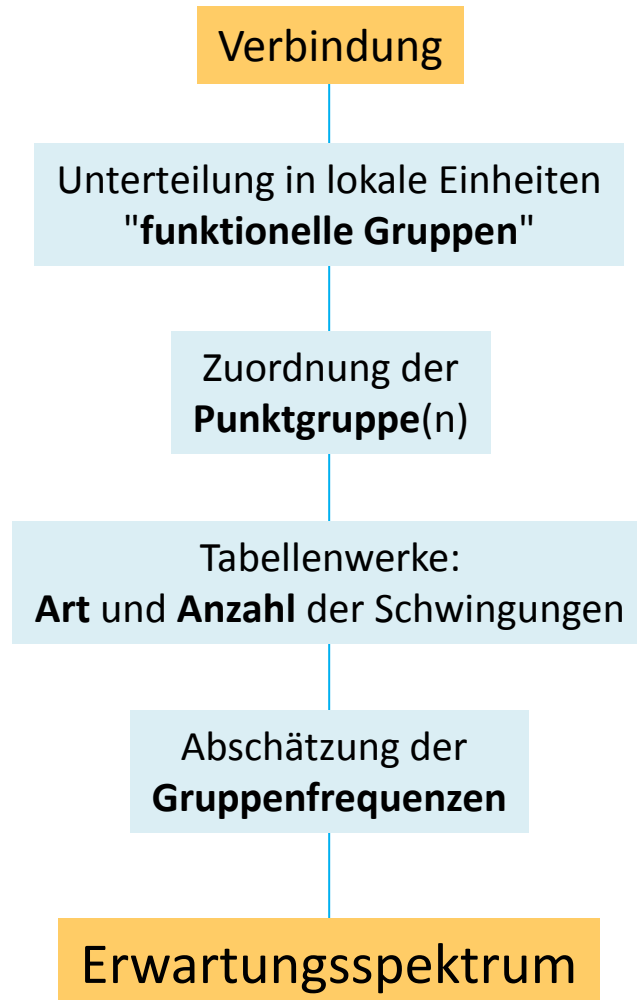
* Fermiresonanz zwischen ν_s und 2δ



Aufstellung von Erwartungsspektren (1)

Mit Hilfe der **Gruppentheorie** lassen sich **Art und Anzahl** der Schwingungen einer Verbindung sowie ihre **IR-** und **Raman-Aktivität** **exakt voraussagen**.

Das führt nach **Abschätzung** der einzelnen **Gruppenfrequenzen** zum **Erwartungsspektrum** der Verbindung:



Aufstellung von Erwartungsspektren (2)

Anzahl von Schwingungen am Beispiel der Punktgruppe D_{2h}

D_{2h}

Rasse	Aktivität		Zahl der Grundschnwingungen	Translation	Rotation
	IR	Raman			
A_g	-	+	$r_x + r_y + r_z + 2m_x + 2m_y + 2m_z + 3n$		
A_u	-	-	$m_x + m_y + m_z + 3n$		
B_{1g}	-	+	$r_x + r_y + m_x + m_y + 2m_z + 3n - 1$		R_z
B_{1u}	+	-	$n_0 + r_x + r_y + r_z + 2m_x + 2m_y + m_z + 3n - 1$	T_z	
B_{2g}	-	+	$r_x + r_z + m_x + 2m_y + m_z + 3n - 1$		R_y
B_{2u}	+	-	$n_0 + r_x + r_y + r_z + 2m_x + m_y + 2m_z + 3n - 1$	T_y	
B_{3g}	-	+	$r_y + r_z + 2m_x + m_y + m_z + 3n - 1$		R_x
B_{3u}	+	-	$n_0 + r_x + r_y + r_z + m_x + 2m_y + 2m_z + 3n - 1$	T_x	

+ zeigt die **Aktivität** der Schwingung im IR- oder Raman-Spektrum an.

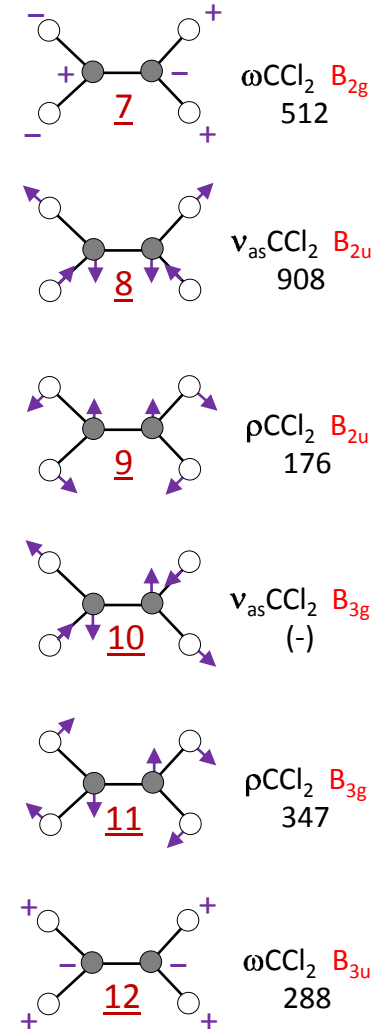
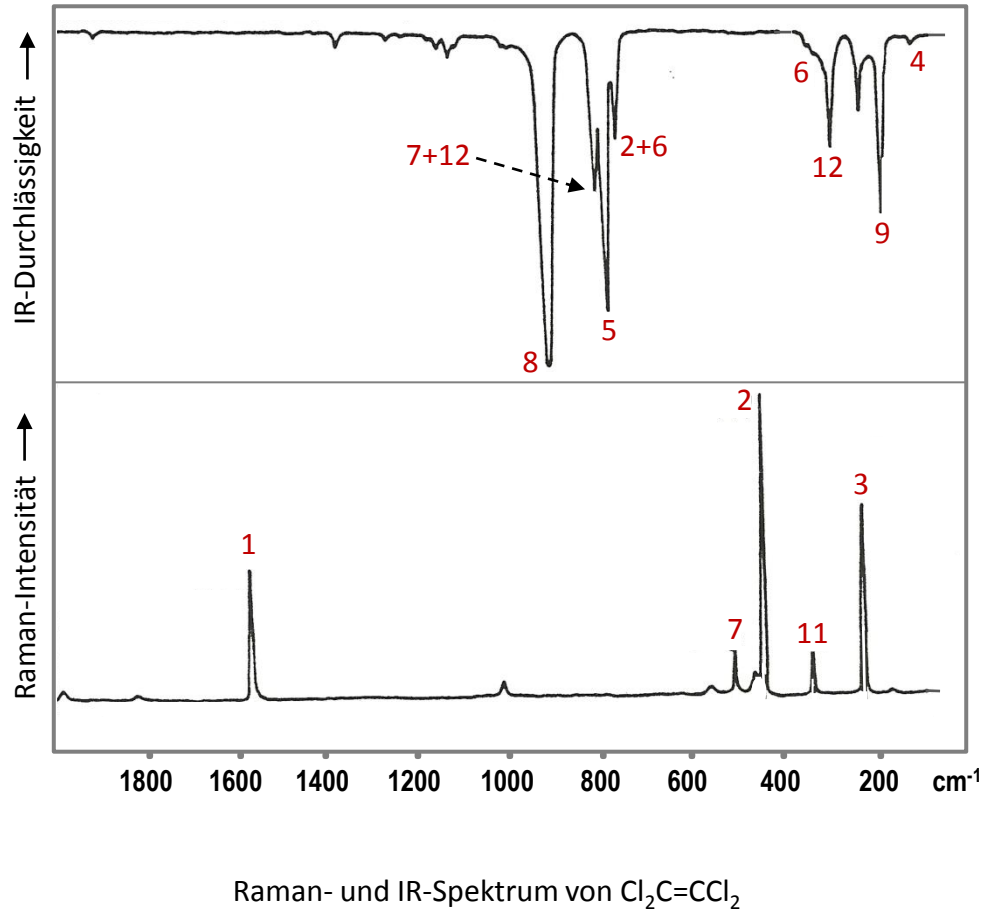
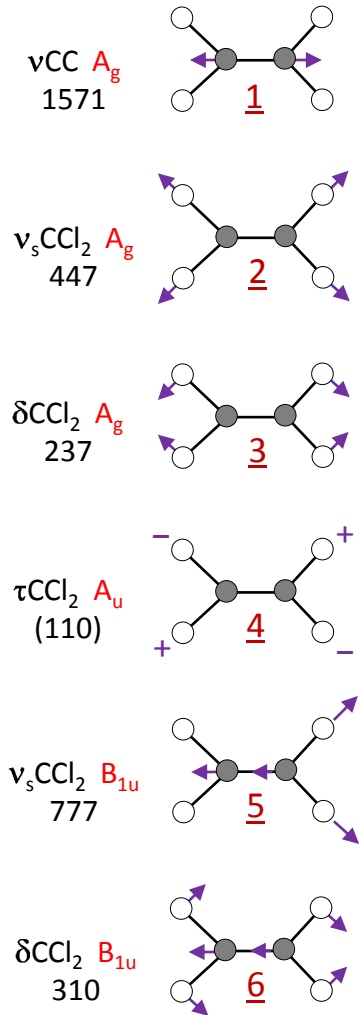
r, m, n Anzahl von Atomen, die sich auf **Drehachsen (r)**, **Ebenen** oder im **Inversionszentrum (m)**, bzw. **keinem der Elemente (n)** befinden (bei der Zählweise müssen strikte Regeln befolgt werden, die in der Literatur über Gruppentheorie beschrieben sind).

T zeigt an, dass sich die Atome in gegenläufigen **Translationen** zueinander bewegen.

R bedeutet gegenläufige **Rotation** der Atom.

Beispiel Tetrachlorethylen (C_2Cl_4)

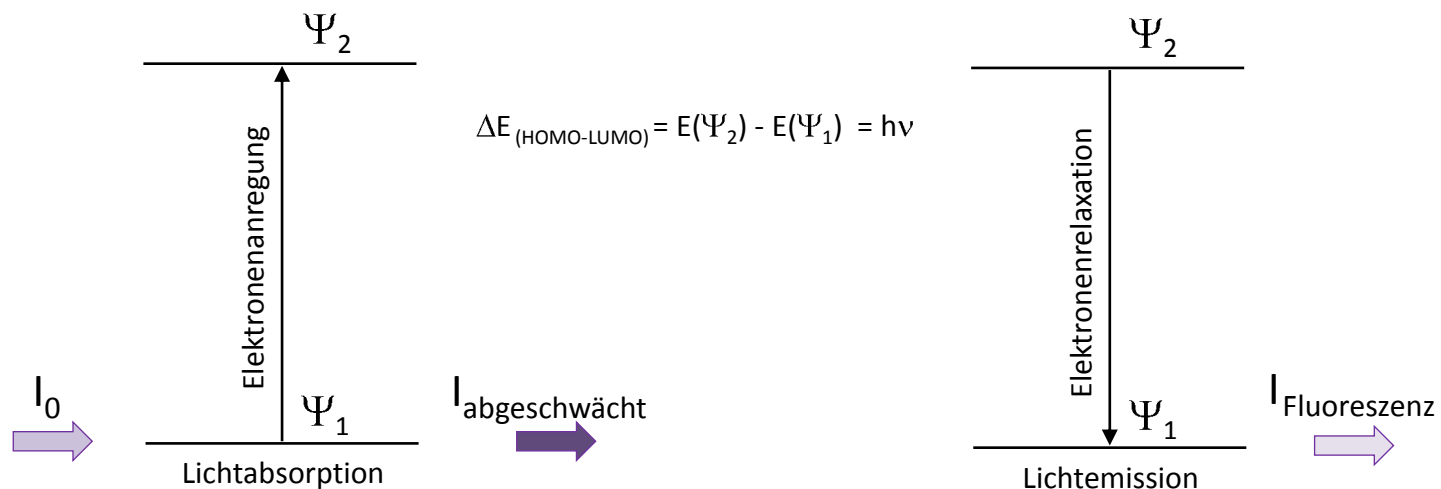
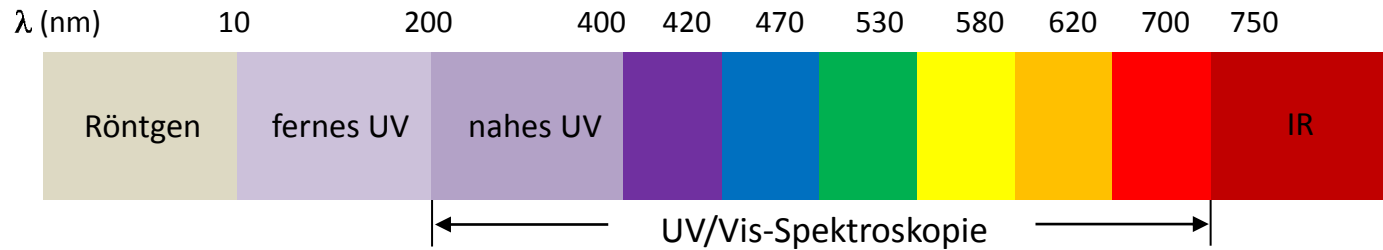
Das Molekül besteht aus **sechs Atomen**, gehört zur **Punktgruppe D_{2h}** und führt demnach **zwölf Grundschwingungen (3Z-6)** aus:



UV/Vis - Spektroskopie

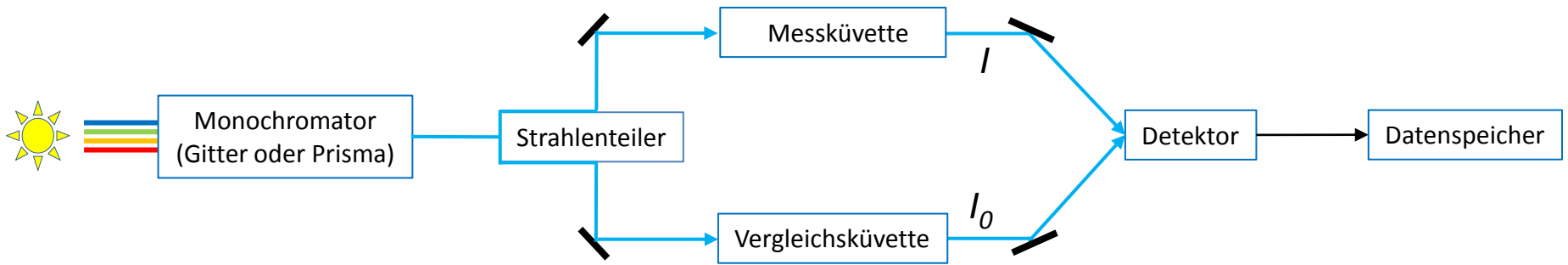
beruht auf der Absorption höherenergetischer Lichtquanten, wodurch **Elektronen** aus dem Grundzustand in einen **elektronischen Anregungszustand** gelangen („Elektronenspektroskopie“).

Gemessen werden entweder die **Lichtabsorption** (analog zu IR-Spektren), oder die unmittelbar nach der Absorption auftretenden **Fluoreszenz-Emissionslinien**.



Das UV-Spektrometer

entspricht in seinem Aufbau im Wesentlichen einem IR-Spektrometer:

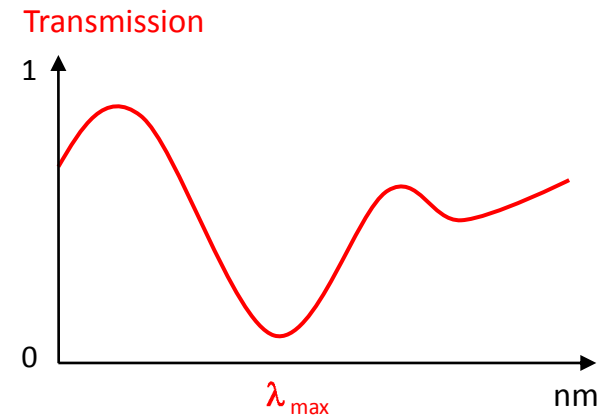


Lichtquelle: Wasserstofflampe (UV) oder Wolframlampe (vis)
(Umschaltbereich bei ca. 360 nm)

Küvettenmaterial: Quarzglas

Detektor: Photoelektronen Multiplier (PM)

Spektrum: meist nur ein Absorptions- oder Fluoreszenzsignal,
 λ_{\max} : λ mit maximaler Extinktion.



Bedingungen für Elektronenübergänge (1)

$E(\text{Photon}): h\nu = \Delta(\Psi_1, \Psi_2)$

Die **Energie** des absorbierten Elektrons entspricht **genau** der Energiedifferenz von Grund- und Anregungszustand (ΔE der beteiligten Orbitale).

Übergangsmoment > 0

Der Elektronenübergang muss mit einer **Dipoländerung** verbunden sein, insbesondere bei **g/u-Orbitalsymmetrie**:

g – u Übergang erlaubt
u – g erlaubt

g – g Übergang verboten
u – u verboten

aber: das Symmetrieverbot wird durch **Molekülschwingungen** teilweise aufgehoben, so dass **verbotene** Übergänge **beobachtbar** werden. Dasselbe gilt für **Symmetrie-Erniedrigung** durch sterische Verzerrung.

Mehrelektronen-Verbot:

Es finden nur **Einelektronenübergänge** statt.

Überlappungsgebot:

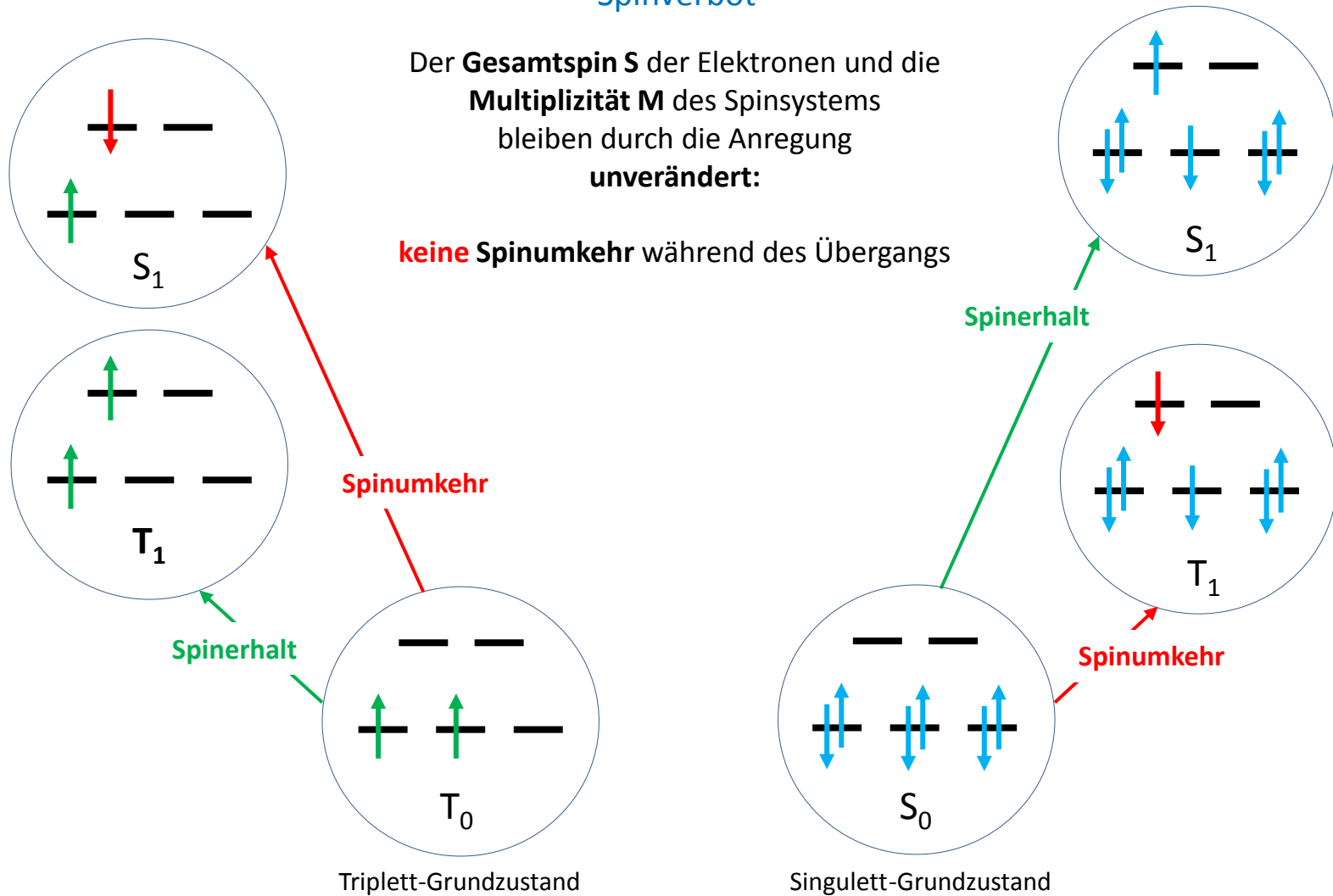
Die **Molekülorbitale**, zwischen denen Elektronenübergänge stattfinden, müssen sich **räumlich durchdringen**.

Bedingungen für Elektronenübergänge (2)

Spinverbot

Der **Gesamtspin S** der Elektronen und die **Multiplizität M** des Spinsystems bleiben durch die Anregung **unverändert**:

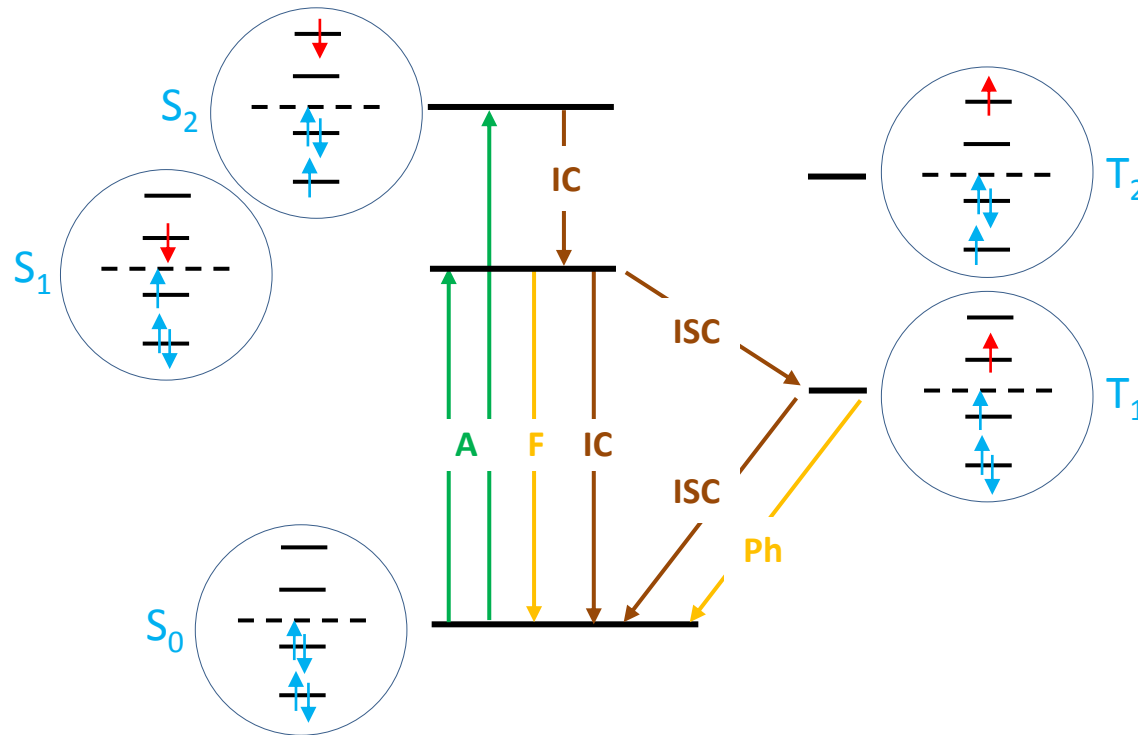
keine Spinumkehr während des Übergangs



Aber: **Spin-Bahnkopplung** kann mit geringer Wahrscheinlichkeit zu **Spinumkehr** führen (Jablonski-Termschema):

Das Jablonski-Termschema

veranschaulicht die elektronischen Anregungs- und Relaxationsprozesse in der Valenzschale eines Moleküls:



Strahlungsprozesse:

- A:** Absorption
- F:** Fluoreszenz, **grosse** Übergangswahrscheinlichkeit, **kurze** Strahlungslebensdauer
- Ph:** Phosphoreszenz, **geringe** Übergangswahrscheinlichkeit, **lange** Strahlungslebensdauer „verbotener“ Prozess

strahlungslose Prozesse:

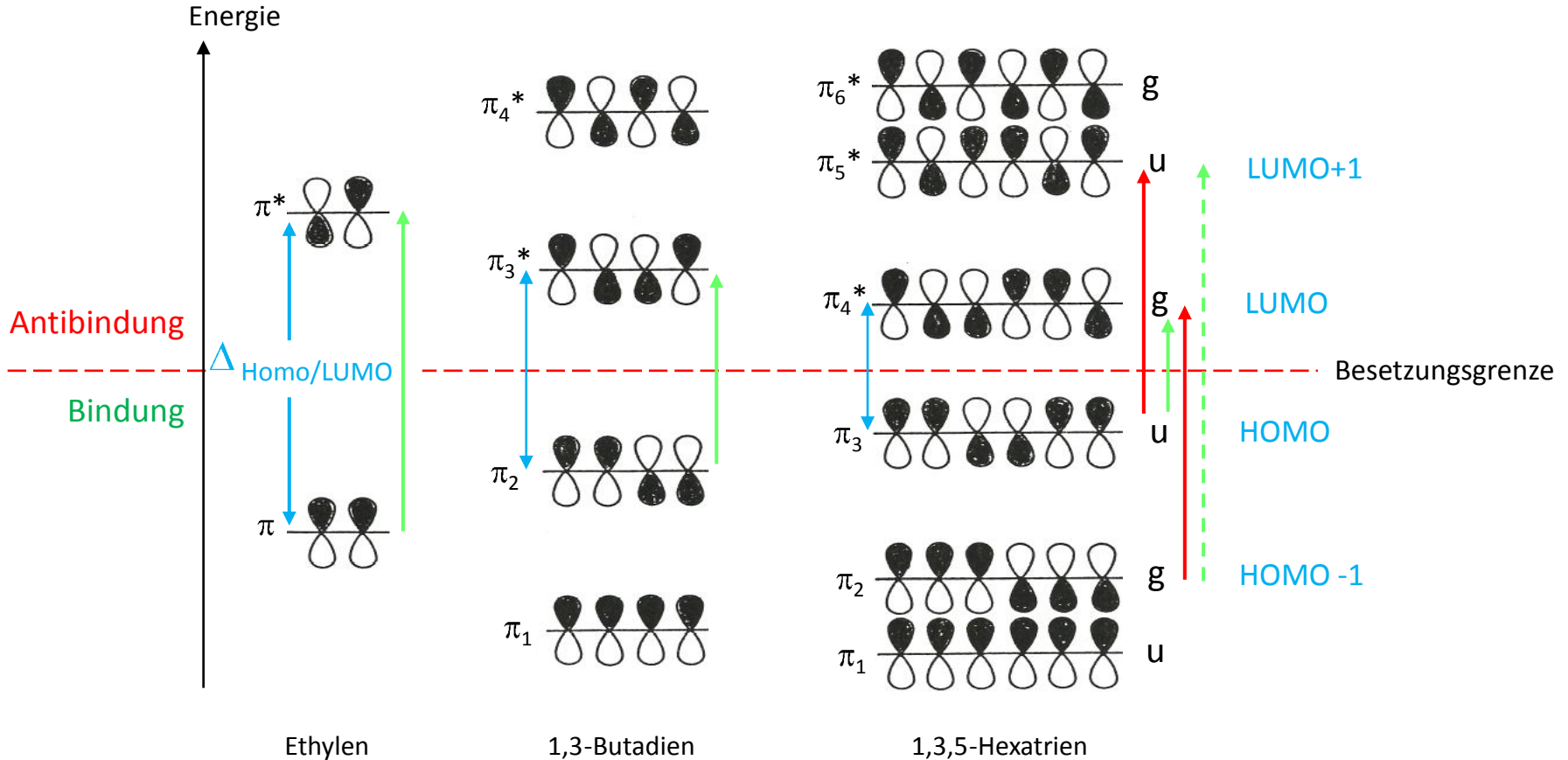
- IC:** Internal Conversion
- ISC:** Inter System Crossing

(Energiekonversion in Molekülschwingung)

π - π^* -Übergänge in konjugierten Olefinen (1)

Jedes C-Atom trägt mit einem p-Orbital zu den Molekülorbitalen bei, die sich bei vollständig konjugierten π -Systemen über das gesamte Kohlenstoffgerüst erstrecken.

Die Energie nimmt mit der Anzahl der Knotenflächen zu und je grösser das π -System, umso kleiner die Differenz zwischen HOMO und LUMO.



$\lambda(\text{max})$ 165 nm
kurzweilig --

217 nm
--

258 nm
--

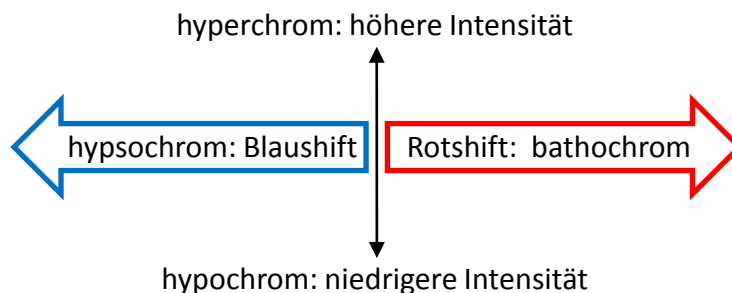
symmetrieerlaubt
symmetrieverboten

π - π^* -Übergänge in konjugierten Olefinen (2)

Je **ausgedehnter** ein konjugiertes π -System,

umso **langwelliger** der HOMO-LUMO-Übergang, „**bathochrome**“ Verschiebung:
Der HOMO/LUMO-Abstand wird immer kleiner,

und umso **intensiver** die Absorption, „**hyperchromer**“ Effekt:
Der **Quanten-Einfangsquerschnitt** nimmt mit der Ausdehnung des π -Systems zu.

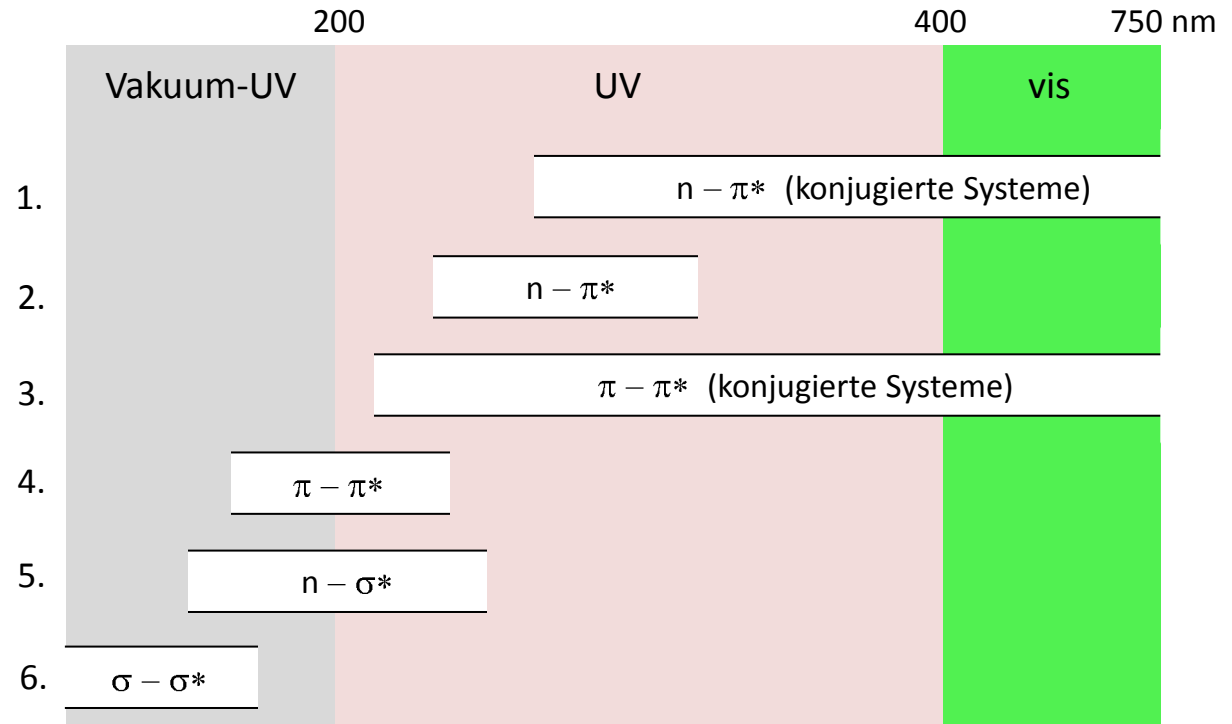
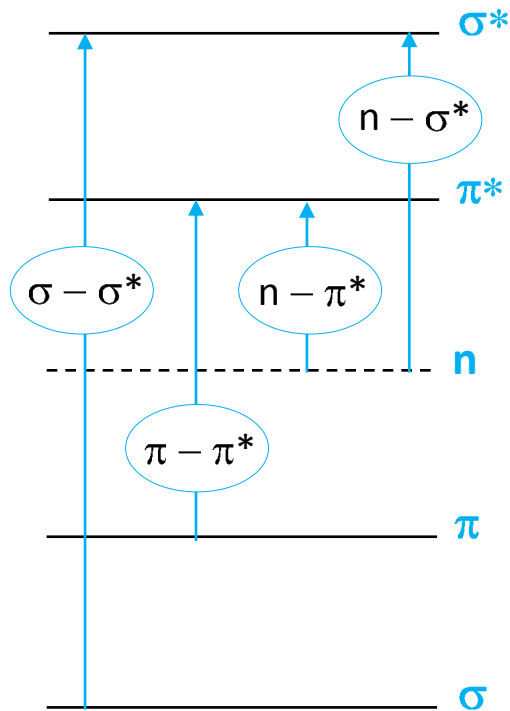


Längstwellige Absorptionen in konjugierten *all-trans*-Polyenen: $\mathbf{R-(CH=CH)_n-R}$:

n	R = CH ₃		R = C ₆ H ₅	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
1	174	24000	306	24000
2	227	24000	334	48000
3	275	30200	358	75000
4	310	76500	384	86000
5	342	122000	403	94000
6	380	146500	420	113000

Arten von HOMO-LUMO-Übergängen

Die Energie eines absorbierten bzw. emittierten Photons hängt von der Art der beteiligten Orbitale ab:



Beispiele: 1. Anilin (Aminobenzol)
2. Chlorethylen
3. Benzol, Azulen, ...

4. Ethylen
5. Chlorethan
6. Methan, Ethan

HOMO-LUMO-Übergänge in Chromophoren Gruppen

Chromophore:

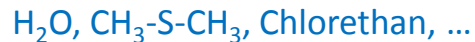
Funktionelle Gruppen, die die Absorptionsfrequenz (λ_{\max}) und die Bandenintensität (ϵ) eines Grundgerüsts signifikant verändern.

Dabei können verschiedenartige elektronische Übergänge auftreten, je nachdem, ob eine Gruppe

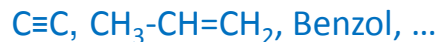
ausschliesslich **σ -Bindungen** enthält und keine freien Elektronenpaare besitzt \longrightarrow **$\sigma - \sigma^*$**



ausser **σ -Bindungen** nur **freie Elektronenpaare** enthält \longrightarrow **$n - \sigma^*$**



nur aus **σ - und π -Bindungen** ohne freie Elektronenpaare besteht \longrightarrow **$\pi - \pi^*$**



oder neben **π -Bindungen** zusätzlich **freie Elektronenpaare** hat \longrightarrow **$n - \pi^*$ und $\pi - \pi^*$**



Substituenten-Effekte

Wird **Wasserstoff** durch einen anderen Substituenten **ersetzt**, hat das meistens eine **bathochrome Verschiebung** (Rotshift) mit **hyperchromem Effekt** (Bandenverstärkung) zur Folge:

HOMO und LUMO kommen sich näher, wenn

- das chromophore System durch den Substituenten **ausgedehnt** wird,
- das HOMO eines aromatischen Systems durch **Störung** (Mesomerie) weniger stabilisiert wird,
- **nichtbindende** Elektronenpaare involviert sind (**n** - ab* statt **b** - ab*).

Hyperchromer Effekt (Bandenverstärkung), wenn

- durch **polare** Substituenten die **Oszillatorstärke** erhöht wird,
- **Symmetrieverbote aufgehoben** werden,
- durch grössere räumliche Ausdehnung der **Einfangsquerschnitt** steigt.

R	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}
-H	204	7400
-CH₃	207	9300
-C₂H₅	200	31600
-CH=CH₂	244	12000
-CH=O	242	14000
-O⁻	235	9400

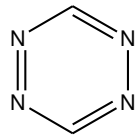
UV-Absorptionen monosubstituierter Benzole **C₆H₅R**

Einflüsse auf die Form der Absorptionsbande (1)

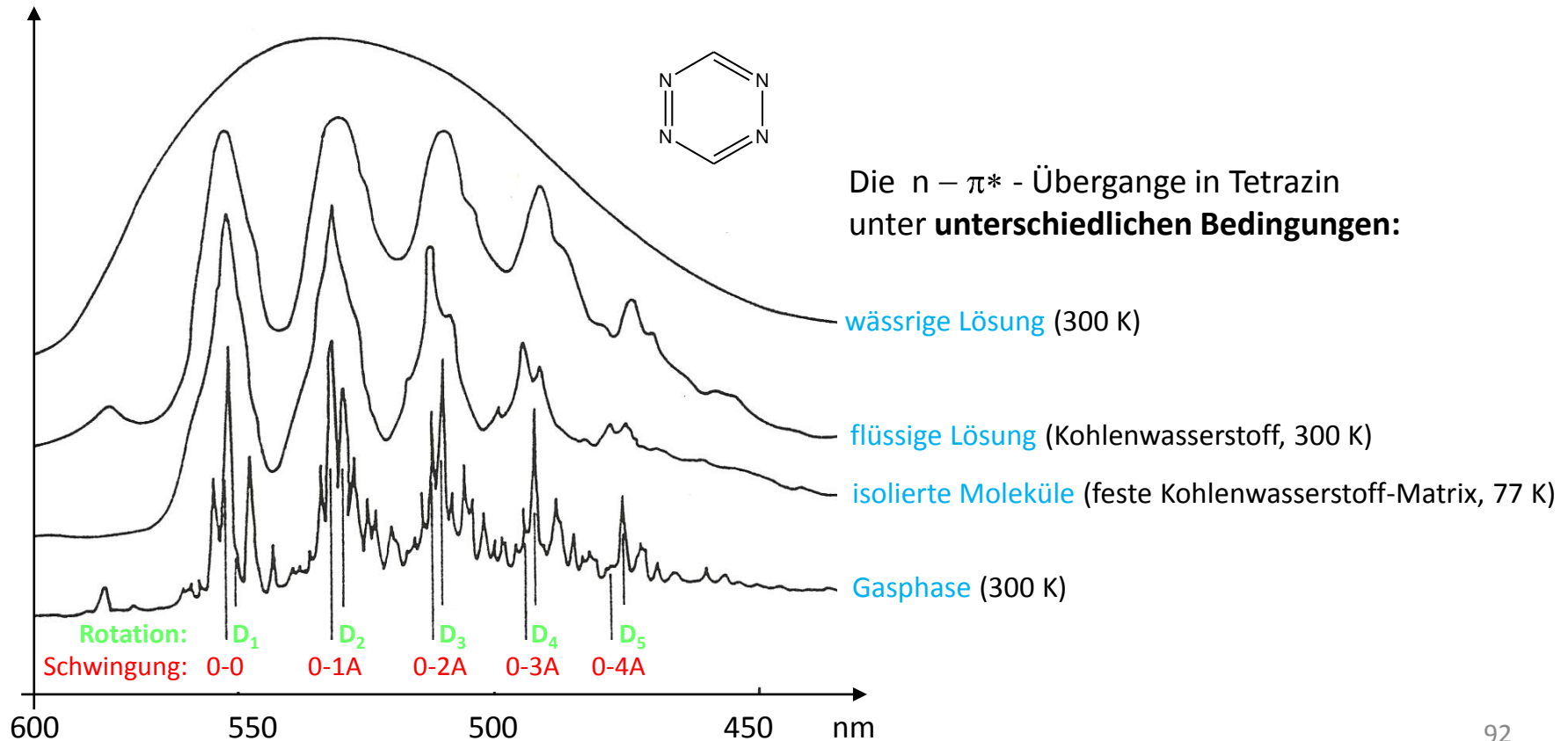
Die **Auflösung** einer UV-Absorptionsbande ist abhängig von

- **Polarität** des Mediums,
- **Temperatur**,
- **Aggregatzustand** und **Konzentration** der Substanz.

Auflösung wird schwächer

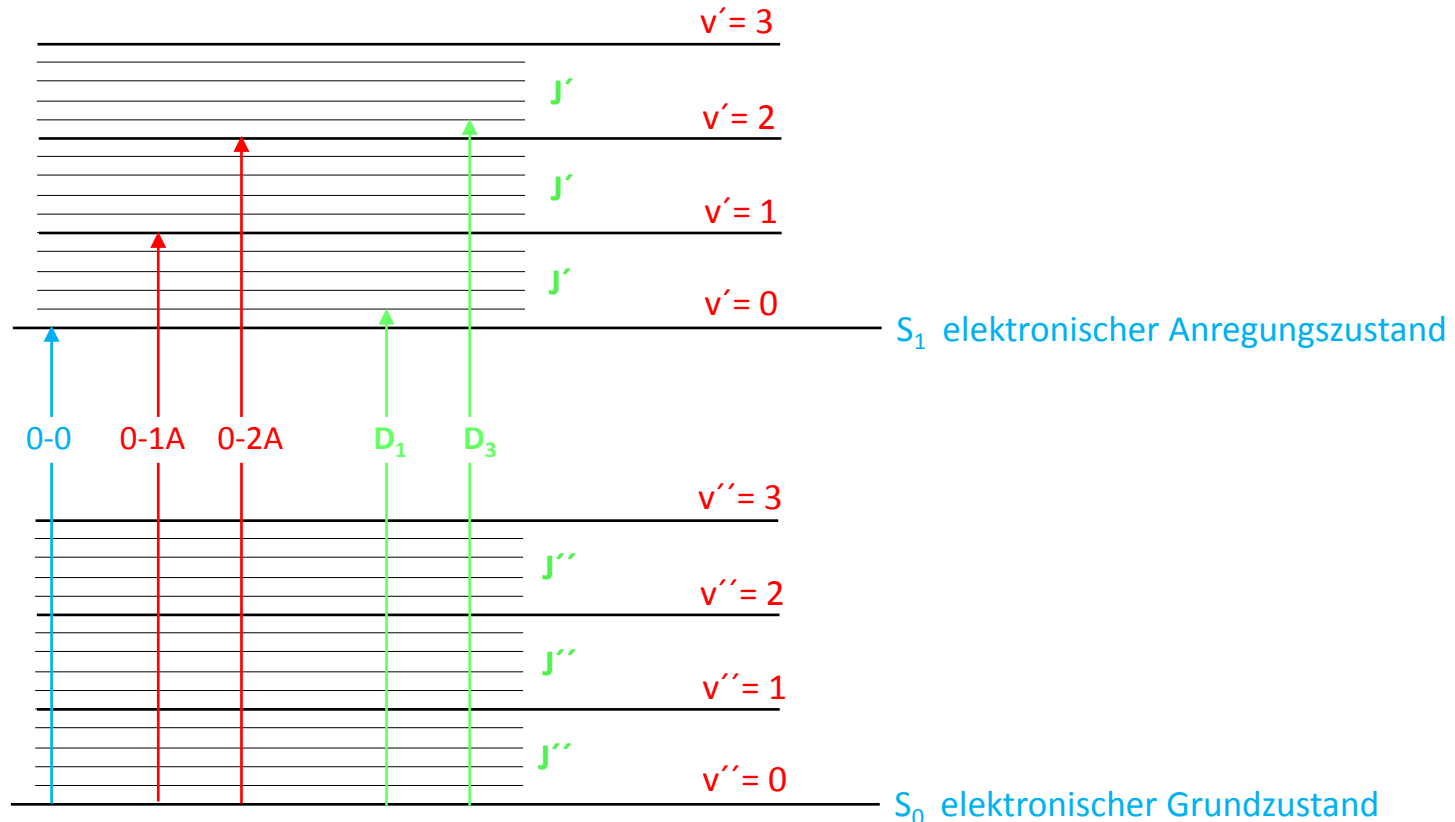


Die $n - \pi^*$ - Übergänge in Tetrazin unter **unterschiedlichen Bedingungen**:



Einflüsse auf die Form der Absorptionsbande (2)

Die **Feinstruktur** einer UV-Absorptionsbande kommt durch die Überlagerung elektronischer Übergänge mit **Molekülschwingungen** und **-rotationen** zustande:



Die **Auflösung** der Bandenfeinstruktur ist ein **Mass für intramolekulare Wechselwirkung**:
Je grösser die Wechselwirkung und die Neigung zu Aggregatbildung, umso grösser die Zahl der Molekülschwingungen und **umso kleiner der energetische Abstand** der einzelnen Schwingungsmodi, die sich dann überlagern und **nicht aufgelöst** sind.

Einflüsse auf die Form der Absorptionsbande (3)

Bei Elektronenübergängen **aus bindenden Orbitalen** (π und σ) in antibindende wird die Bindung **mehr geschwächt**, als bei Übergängen aus nichtbindenden (n) Orbitalen.

Deshalb werden die atomaren **Gleichgewichtsabstände** r_0 im Molekül **bei $\pi-\pi^*$ und $\sigma-\sigma^*$ -Übergängen grösser**, während sie **bei $n-\pi^*$ - und $n-\sigma^*$ - Übergängen** in erster Näherung **konstant** bleiben.

Trotzdem bleiben die **Atomkoordinaten** während der nur *Femto-Sekunden* dauernden Elektronenanregung **unverändert**.

Deshalb:

Übergänge mit und ohne Bindungsschwächung resultieren in unterschiedlichen Bandenformen.

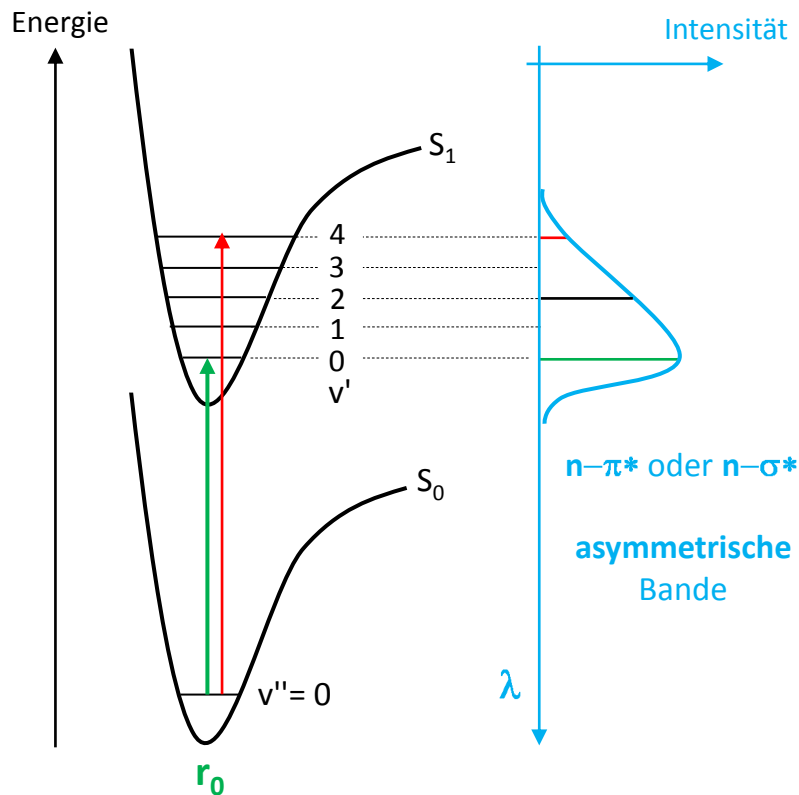


Franck-Condon-Prinzip (nächste Seite)

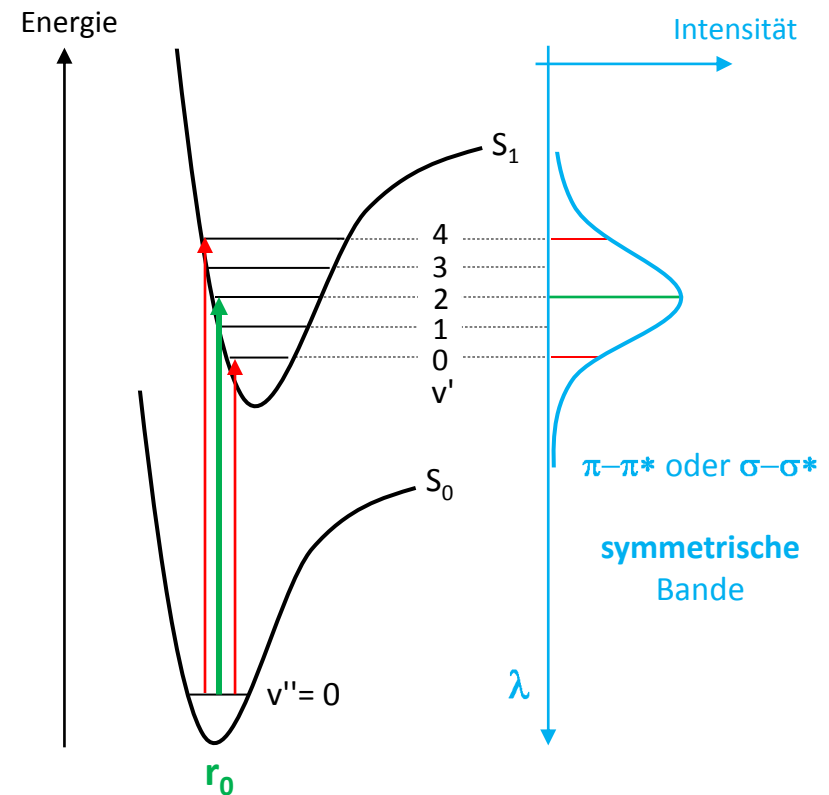
Einflüsse auf die Form der Absorptionsbande (4)

Franck-Condon-Prinzip: "Es gibt **nur senkrechte Übergänge** zwischen den Energie-Potentialkurven von elektronischem Grund- und Anregungszustand."

Das ergibt sich aus der "**Trägheit**" des Moleküls, dessen Bindungslängen während der kurzlebigen elektronischen Anregung **unverändert** bleiben ($v_{\text{Molekül}} \ll v_{\text{Elektron}}$).



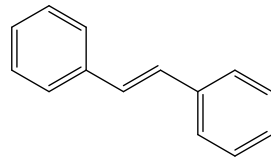
Bindungskräfte **fast** unverändert: Gleichgewichtsabstände r_0 im elektronischen Anregungszustand S_1 ähneln denen im Grundzustand S_0 . - Übergang **0-0** am **wahrscheinlichsten**; je **höherfrequenter**, umso **unwahrscheinlicher**.



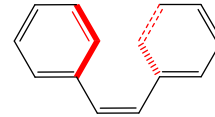
Bindungskräfte ändern sich: Gleichgewichtsabstände r_0 im Anregungszustand S_1 unterscheiden sich von denen im Grundzustand S_0 . - Übergang **0-2** am **wahrscheinlichsten**; die **tiefer-** und **höherfrequenten** sind **unwahrscheinlicher**.

Unterscheidung von cis/trans-Isomeren (1)

Die Stereoisomeren **cis- und trans-Stilben** lassen sich im UV-Spektrum eindeutig voneinander unterscheiden:
trans-Stilben ist ein **planares**, über das **gesamte Molekül konjugiertes π -System**.

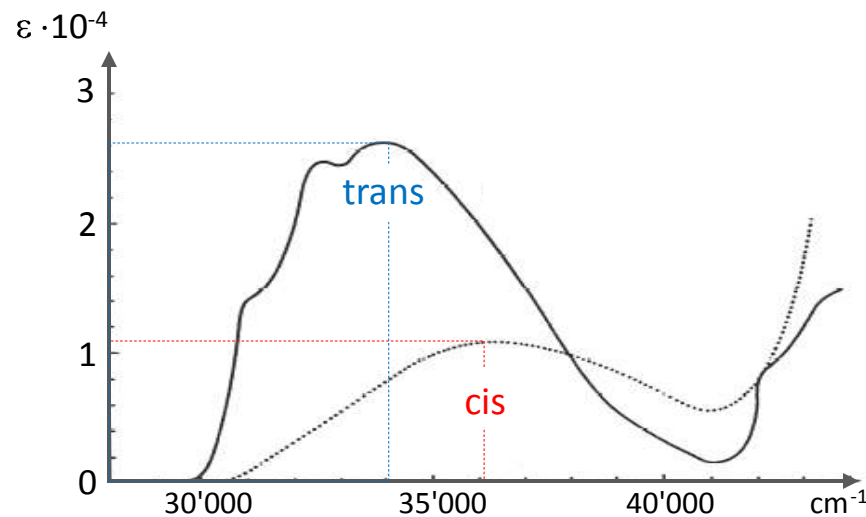


trans-Stilben



cis-Stilben

cis-Stilben hingegen ist **nicht vollkommen planar**, weil sich die inneren ortho-Wasserstoffatome sterisch behindern, wodurch die Phenylringe gegeneinander **verdreh**t sind und das **π -System weniger stark ausgeprägt** ist, wie im trans-Fall.

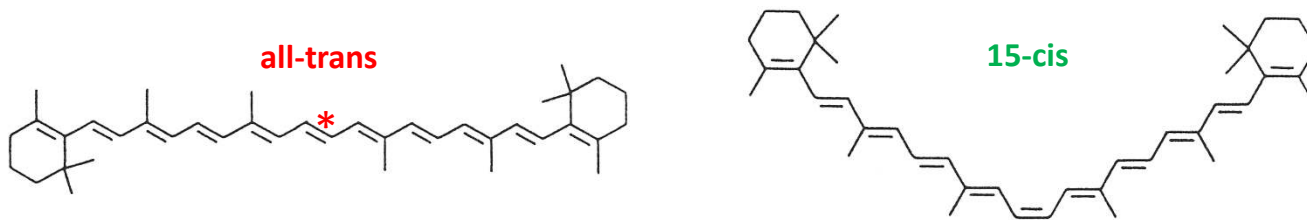


Die **trans**-Stilben-Bande ist gegenüber dem cis-Isomeren **bathochrom und hyperchrom** verschoben.

Unterscheidung von cis/trans-Isomeren (2)

Der Farbstoff **all-trans-β-Carotin** lässt sich vom **15-cis-Isomeren** unterscheiden:

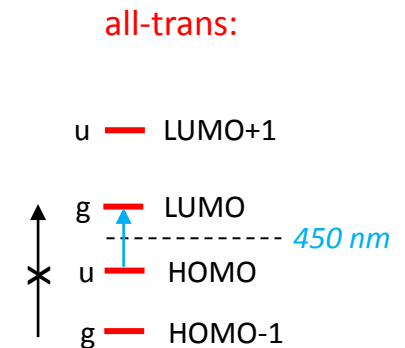
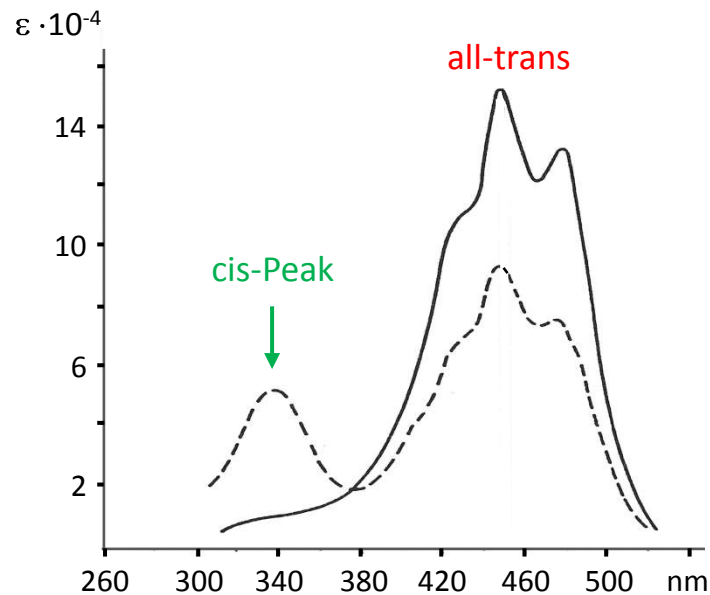
Das **all-trans**-Isomere besitzt ein **Symmetriezentrum*** und unterliegt somit einem strikten **Symmetrieverbot**.



Das gilt nicht für das **15-cis**-Isomere **ohne Symmetriezentrum**, welches sich im UV-Spektrum durch den sog. "**Cis-Peak**" bemerkbar macht:

cis-Peak:

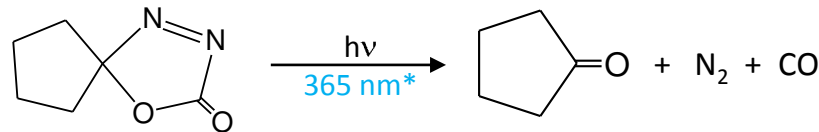
hochfrequenter (**HOMO-1**) – **LUMO**-Übergang, der durch den Wegfall des u-u/g-g - Verbots **möglich** wird.



Aufklärung von Reaktionsmechanismen mittels UV (1)

Ausser zu photometrischen Konzentrationsbestimmungen kann die UV-Spektroskopie auch zur Aufklärung von **Reaktionsmechanismen** herangezogen werden.

Beispiel: Die UV-spektroskopische Verfolgung des photochemisch induzierten **Zerfalls** der Spiroverbindung gibt Aufschluss darüber,

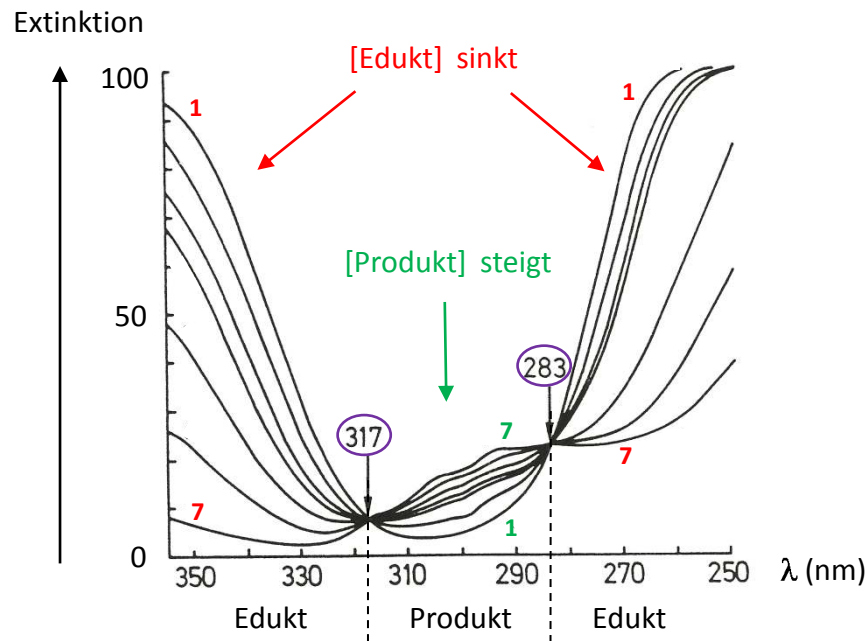
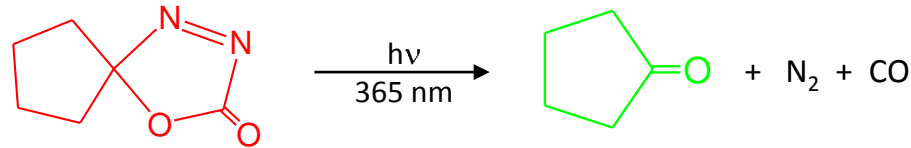


ob die Reaktion **in einem Schritt** ("konzertiert"),
oder
über eine intermediär auftretende **Zwischenverbindung** stattfindet (s. nächste Seite).

* bei 365 nm werden Elektronen in antibindende Orbitale angehoben, wodurch Bindungen gebrochen werden und das Molekül zerfällt.

Aufklärung von Reaktionsmechanismen mittels UV (2)

Aufnahme mehrerer **UV-Spektren (1-7)** im Verlauf der Reaktion:



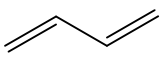

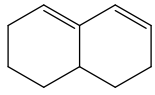
317 und 283 nm: "**isosbestische Punkte**". - Hier haben Edukt und Produkt dieselben Extinktionskoeffizienten. In dem Masse, wie [Edukt] sinkt, steigt [Produkt], und weil **nur Edukt und Produkt** während der Reaktion in Erscheinung treten, können sich die UV-Spektren zu jeder Zeit der Reaktion in den *isosbestischen Punkten* schneiden (**Gesamtkonzentration bleibt konstant**).

- **Es treten also keine zusätzlichen Intermediate auf**, denn dann bestünde die Reaktionsmischung aus mindestens **drei absorbierenden Komponenten** und könnte **keine isosbestischen Punkte** im Spektrum aufweisen.

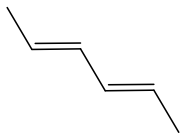
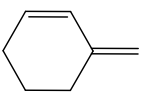
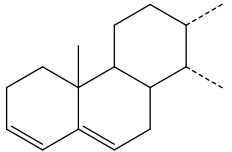
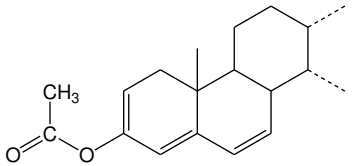
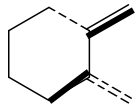
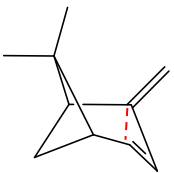
Inkrement-Methode (1)

Die **Absorptionsfrequenzen** substituierter π -Systeme können mit der Inkrement-Methode **abgeschätzt** werden. Dabei werden zu der Absorptionswellenlänge eines π -**Grundgerüsts** zusätzliche **Substituenten-Inkrement**e addiert:

$$\lambda(\text{Grundgerüst}) + \text{Inkremente} = \lambda(\text{Verbindung})$$

			
Grundgerüste:	transoid, acyclisch 217 nm	cisoid fixiert 253 nm	transoid fixiert 214 nm (Auswahl des <i>höchstmöglichen</i> λ^*)

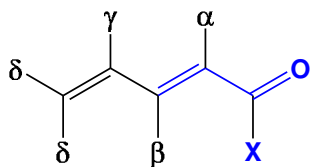
Inkremente:	pro weiterer konjugierter Doppelbindung	+ 30 nm
	pro exocyclischer Lage einer Doppelbindung	+ 5 nm
	pro gebundenem C-Rest am π -System	+ 5 nm
	pro auxochromer Gruppe:	
	O-Alkyl	+ 6 nm
	O-Acyl	+ 0 nm
	S-Alkyl	+ 30 nm
	N-Alkyl ₂	+ 60 nm
	Cl, Br	+ 5 nm

					
217 2·5 227	214 2·5 5 229	214 3·5 5 234	253* 30 3·5 5 303	253 2·5 2·5 273	214 2·5 5 229
(exp. 227)	(exp. 231)	(exp. 234)	(exp. 306)	(exp. 220)! verdrillt	(exp. 246)! auch über den Raum konjugiert

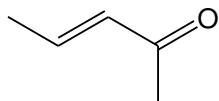
Inkrement-Methode (2)

Anwendung der Inkrementmethode auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen:

	Aldehyd (X = H)	Keton (X = Alkyl, Aryl)	Säure, Ester (X = OH, OAlk)
Basiswert (in Alkohol)	207 nm	215 nm	193 nm

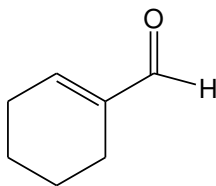


Inkremete:	pro weiterer konjugierter Doppelbindung			
	pro exocyclischer Lage einer Doppelbindung			
	pro homoannularer Dienkomponente			
	α	β	γ	δ und höher
Alkyl, Aryl	10	12	18	18
Cl	15	12		
Br	25	30		
OH	35	30		50
O-Alkyl	35	30	17	31
O-Acyl	6	6	6	6
N(Alk)2		95		



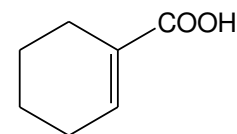
215
12
227

(exp. 224)



207
10
12
229

(exp. 231)



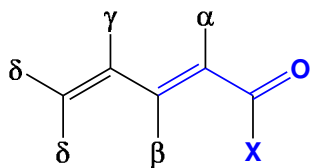
193
10
12
215

(exp. 217)

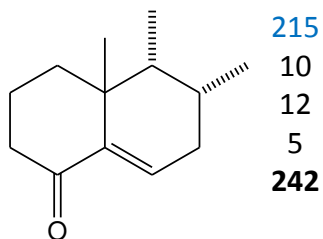
Inkrement-Methode (3)

Anwendung der Inkrementmethode auf α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen:

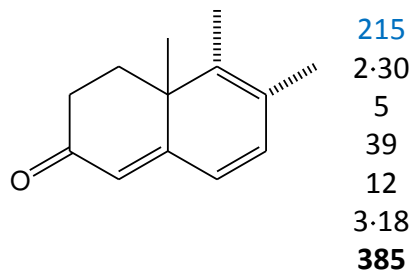
	Aldehyd (X = H)	Keton (X = Alkyl, Aryl)	Säure, Ester (X = OH, OAlk)
Basiswert (in Alkohol)	207 nm	215 nm	193 nm



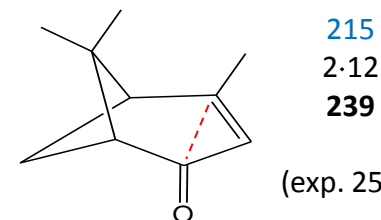
Inkremete:	pro weiterer konjugierter Doppelbindung			
	pro exocyclischer Lage einer Doppelbindung			
	pro homoannularer Dienkomponente			
	α	β	γ	δ und höher
Alkyl, Aryl	10	12	18	18
Cl	15	12		
Br	25	30		
OH	35	30		50
O-Alkyl	35	30	17	31
O-Acyl	6	6	6	6
N(Alk)2		95		



(exp. 241)



(exp. 388)



(exp. 253)!

Konjugation
über den Raum

Inkrement-Methode (4)

Grenzen der Inkrementmethode:

für **ausgedehnte π -Systeme** werden **zu grosse Wellenlängen** vorausgesagt, deren Zunahme pro Doppelbindung nicht konstant 30 nm beträgt, sondern mit wachsender Kettenlänge immer geringer ausfällt (vgl. β -Carotin).

Aromaten haben wegen des grösseren HOMO-LUMO-Abstands (HOMO-Stabilisierung) **kleinere Wellenlängen-Basiswerte** als nicht-aromatische Systeme.

Sterische Spannungen können zu Abweichungen in beiden Richtungen führen:
Verdrillung des π -Systems führt **zu niedrigeren** Absorptionswellenlängen als erwartet
und
räumliche Annäherung der konjugierenden Atom-p-Orbitale **zu höheren** Wellenlängen.

Lösungsmittelleffekte haben eine Bandbreite von **bis zu 20 nm** und müssen entsprechend berücksichtigt werden.