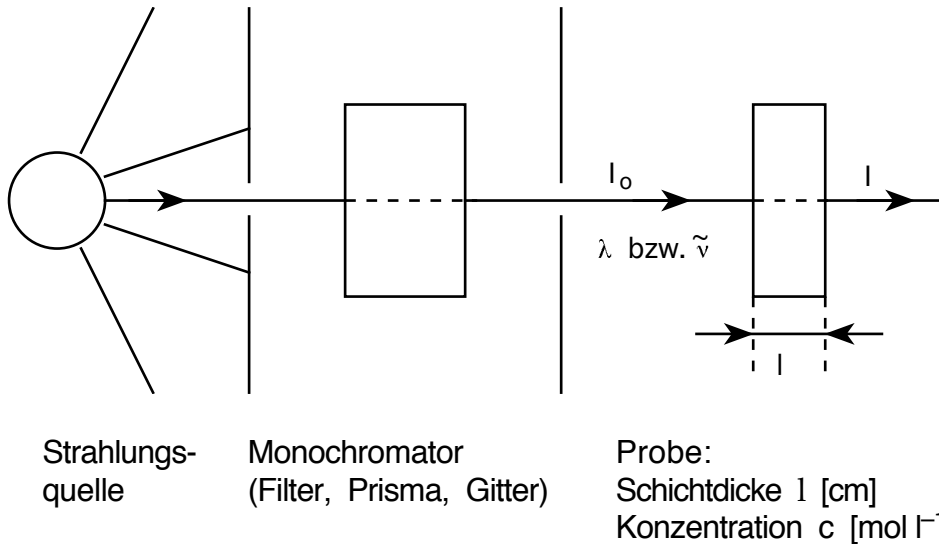


2. Einleitung zur Infrarot (IR)- und Elektronen (UV/VIS)-Spektroskopie

Entsprechend der unten zusammengefassten Untersuchungsmethodik handelt es sich bei der IR- und UV/VIS-Spektroskopie um das Studium der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (vgl. nächste Seite) mit Materie:



Oft sind Probe und Monochromator vertauscht (IR-Spektroskopie).

Bouguer-Lambert-Beersches Gesetz:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon c l}$$

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon c l = -\log T$$

T: Durchlässigkeit, Transmission (Transmittance)

A: Extinktion (Absorbance)

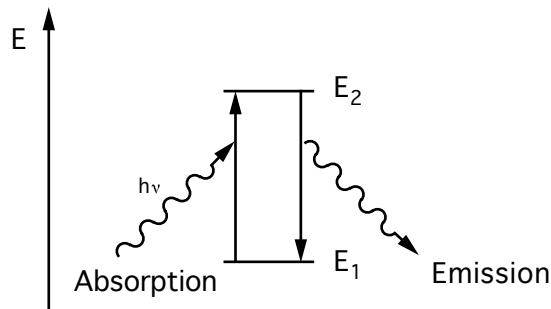
ϵ : Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, bzw. als molarer Absorptionskoeffizient insbesondere in der klinischen Chemie bezeichnet (Molar {decadic} absorption coefficient).

2.1. Komponenten des elektromagnetischen Spektrums - Beziehungen zwischen den Einheiten

	λ	$\tilde{\nu}$	ν	E	E
	[nm]	[cm ⁻¹]	[s ⁻¹]	[kcal/mol]	[J/mol]
Röntgenstrahlen	10	10 ⁶	2.998 · 10 ¹⁶	2'858	1.196 · 10 ⁷
Fernes UV	150	66'667	1.998 · 10 ¹⁵	190.6	7.975 · 10 ⁵
	200	50'000	1.499 · 10 ¹⁵	143.0	5.981 · 10 ⁵
Nahes UV	250	40'000	1.199 · 10 ¹⁵	114.4	4.785 · 10 ⁵
	300	33'333	9.992 · 10 ¹⁴	95.3	3.988 · 10 ⁵
	350	28'571	8.565 · 10 ¹⁴	81.7	3.418 · 10 ⁵
	400	25'000	7.494 · 10 ¹⁴	71.5	2.991 · 10 ⁵
Sichtbar	500	20'000	5.995 · 10 ¹⁴	57.2	2.393 · 10 ⁵
	600	16'667	4.996 · 10 ¹⁴	47.7	1.994 · 10 ⁵
	700	14'286	4.282 · 10 ¹⁴	40.8	1.709 · 10 ⁵
	800	12'500	3.747 · 10 ¹⁴	35.7	1.495 · 10 ⁵
Nahes IR	900	11'111	3.331 · 10 ¹⁴	31.8	1.329 · 10 ⁵
	1000 = 1 μm	10'000	2.998 · 10 ¹⁴	28.6	1.196 · 10 ⁵
	2 μm	5'000	1.499 · 10 ¹⁴	14.3	5.981 · 10 ⁴
Mittleres IR	3 μm	3'333	9.992 · 10 ¹³	9.5	3.988 · 10 ⁴
	4 μm	2'500	7.494 · 10 ¹³	7.2	2.991 · 10 ⁴
	5 μm	2'000	5.995 · 10 ¹³	5.7	2.393 · 10 ⁴
	10 μm	1'000	2.998 · 10 ¹³	2.9	1.196 · 10 ⁴
	15 μm	667	1.998 · 10 ¹³	1.9	7.975 · 10 ³
	25 μm	400	1.199 · 10 ¹³	1.1	4.785 · 10 ³
Fernes IR	100 μm	100	2.998 · 10 ¹²	0.3	1.196 · 10 ³
	1000 μm	10	2.998 · 10 ¹¹	0.0	1.196 · 10 ²
Mikrowellen					

2.2. Elektromagnetische Strahlung

Grundsätzlich sind Absorptions- und Emissionsprozesse möglich:



E_1, E_2 : Energieniveaus der Zustände 1 bzw. 2

$$\text{Bohr: } \Delta E = E_2 - E_1 = h \nu = h c \tilde{\nu} = \frac{h c}{\lambda}$$

h : Planck'sche Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js)

c : Lichtgeschwindigkeit ($3 \cdot 10^8$ m s $^{-1}$)

Zur Charakterisierung der Strahlung können verwendet werden:

λ : Wellenlänge [nm = 10^{-9} m] ; [μ m = 10^{-6} m]

$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$: Wellenzahl [cm^{-1}]

$\nu = \frac{c}{\lambda}$: Frequenz [Hz = s $^{-1}$]

$\Delta E = h \nu$: Energie [J mol $^{-1}$] ; [kJ mol $^{-1}$]

Der molare Extinktionskoeffizient ε bzw. die Energieaufnahme der Probe ändert als Funktion der Wellenlänge bzw. der Energie der eingesetzten Strahlung:

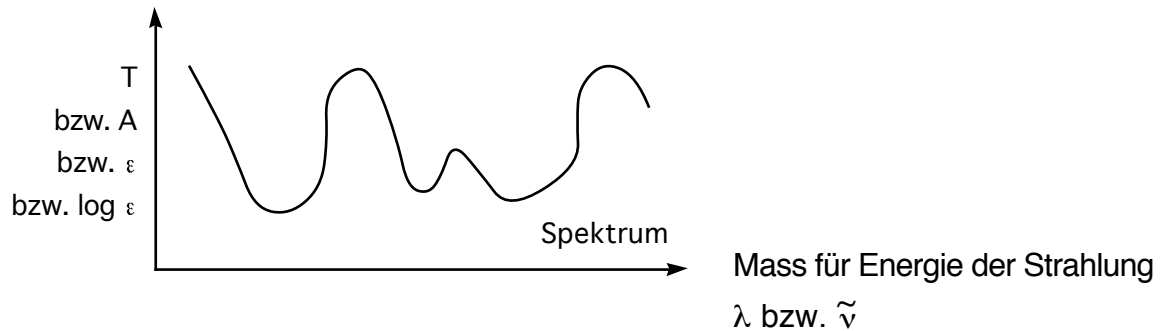
$$\varepsilon = \varepsilon(\lambda) \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon = \varepsilon(\tilde{\nu})$$

Es gilt : $[\varepsilon] = \frac{1}{\text{mol cm}} \longrightarrow \frac{\text{Fläche}}{\text{Stoffmenge}}$ wobei $0 \leq \varepsilon \leq \sim 100'000$

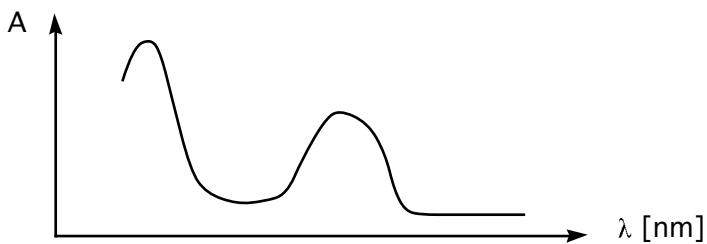
In der Elektronenspektroskopie sind Werte von ϵ bis 600'000 gefunden worden: Decamethylsapphyrin, vgl. J. Am. Chem. Soc. **105**, 6429 (1983). Die obere Grenze ist unter der Annahme ableitbar, dass die Übergangswahrscheinlichkeit (Wahrscheinlichkeit, mit der ein auf das Molekül treffendes Photon absorbiert wird) gleich 1 ist.

2.3. Spektren

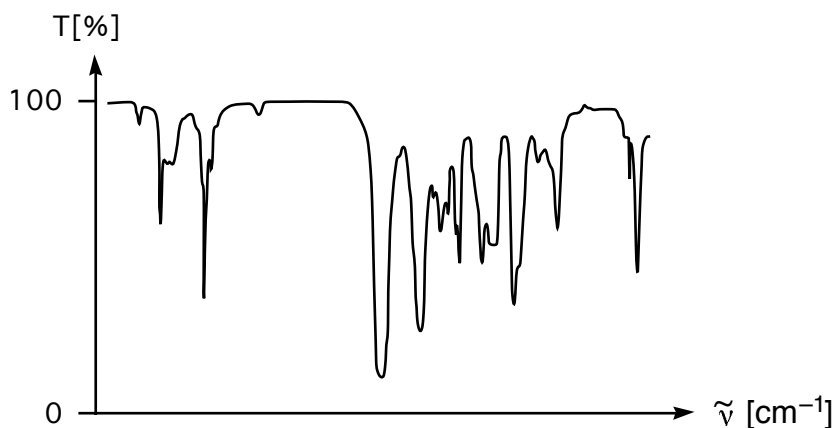
Spektren sind graphische Darstellungen vom Typ



In der organisch-chemischen Praxis wird bei Elektronenspektren (UV/vis) die Absorbanz gegen die Wellenlänge aufgetragen



und bei IR-Spektren die Transmission gegen die Wellenzahl (von rechts)



3. Infrarotspektroskopie, IR

3.1. Allgemeines, Literatur

Die Infrarotspektroskopie befasst sich mit der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung des Wellenlängenbereichs von ca. 1–1000 μm mit Materie. Durch die Infrarotstrahlung werden Schwingungen und Rotationen der Moleküle angeregt. Die Frequenz der absorbierten Strahlung wird mit der Struktur der untersuchten Verbindung korreliert.

Die Schwingungsfrequenzen können im Prinzip vollständig berechnet werden (Normal- oder Eigenschwingungen). Dabei müssen grundsätzlich die Massen sämtlicher Zentren, die Kraftkonstanten sämtlicher Bindungen sowie die Geometrie des Moleküls berücksichtigt werden. Der Aufwand für derartige Berechnungen mit sinnvoller Genauigkeit ist jedoch bei grösseren Molekülen und praktisch relevanten Fällen so gross, dass man ihn heute kaum bewältigen kann.

Zur Interpretation von Infrarotspektren bei Routineanwendungen (empirische Spektroskopie) geht man deshalb heute im Allgemeinen so vor, dass man gewisse Teile des Moleküls unabhängig vom gesamten Molekül betrachtet. Die Schwingungsfrequenzen dieser isoliert betrachteten Strukturelemente können empirisch ermittelt werden (Gruppenfrequenzen, charakteristische Frequenzen, Schlüsselfrequenzen, vgl. Tabellen im Anhang).

Für die eingesetzte Strahlung gilt:

	Mittlerer IR-Bereich	Einheit
Wellenlänge λ	2.5 – 25 μm	1 μm = 10^{-6} m; 1 nm= 10^{-9} m
Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$	4000 – 400 cm^{-1}	cm^{-1}
Frequenz $\nu = c/\lambda$	$1.2 \cdot 10^{14}$ – $1.2 \cdot 10^{13}$ Hz	Hz, s^{-1}
Energie $E = h \nu$	48 - 4.6 kJ/mol	kJ/mol eV 1 eV \Leftrightarrow 96.5 kJ/mol (1 kcal \Leftrightarrow 4.187 $\cdot 10^3$ J)

3.1.1. Literatur (Lehrbücher und Monographien)

- N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley,
Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,
Academic Press, Boston, 3rd Edition, 1990.

- A. Elliott,
Infra-Red Spectra and Structure of Organic Long-Chain Polymers,
Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, 1969.

- W. Gottwals, G. Wachter
IR-Spektroskopie für Anwender,
Wiley-VCH, Weinheim, 1997

- H. Günzler, H-U. Gremlich,
IR spectroscopy,
Wiles-VCH, Weinheim, 2002

- H. Günzler, H. M. Heise,
IR-Spektroskopie,
Verlag Chemie, Weinheim, 1996

- H. J. Hediger,
Infrarotspektroskopie, Grundlagen, Anwendungen, Interpretation,
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 1971.

- J. C. Henniker,
Infrared Spectrometry of Industrial Polymers,
Academic Press, London, New York, 1967.

- D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. Y. Fateley, J. G. Grasselli,
The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules,
Academic Press, Boston, 1991.

- K. Nakamoto,
Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds,
John Wiley and Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore,
1997.

- F. S. Parker,
Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine,
Plenum Press, New York, 1971.

- S. Pinchas, I. Laulicht,
Infrared Spectra of Labelled Compounds,
Academic Press, London, New York, 1971.

- G. Socrates,
Infrared Characteristic Group Frequencies,
John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.

- H. Volkman,
Handbuch der Infrarot-Spektroskopie,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1972.

- H. Weitkamp, R. Barth,
Einführung in die quantitative Infrarot-Spektrophotometrie,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.

3.1.2. Literatur (Datensammlungen)

- D. Dolphin, A. Wick,
tabulation of infrared spectral data,
Wiley-interscience, New York, 1977

- D. Hummel & F. Scholl,
Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives, an Atlas, Vol. I,
John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1969.

- IUPAC, Commission on Molecular Structure and Spectroscopy,
A. R. H. Cole,
Tables of Wavenumbers for the Calibration of Infrared-Spectrometers (sec. ed.),
Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1977.

- Sadtler Standard Spectra, Infrared
Sadtler Research Laboratories, Philadelphia.

- B. Schrader,
Raman/ Infrared Atlas of Organic Compounds (sec. ed.),
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.

- The Aldrich Library of Infrared Spectra,
Charles J. Pouchert,
Aldrich Chem. Co., Inc., 1984.

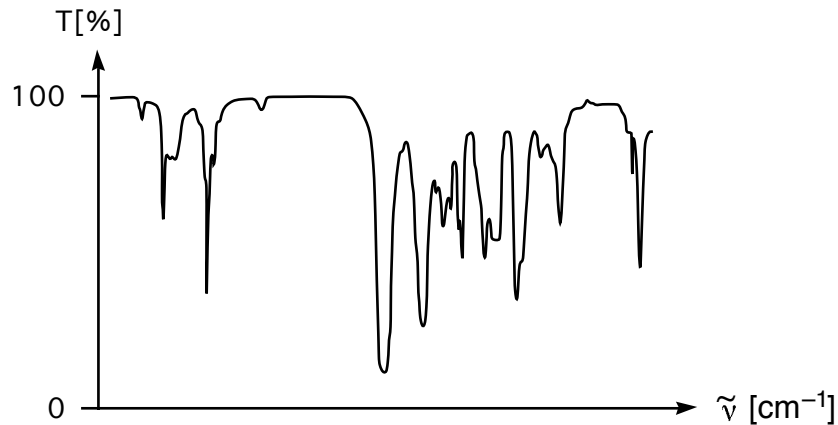
- J. Weidlein, V. Müller & K. Dehnicke,
Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1981.

- J. Weidlein, V. Müller & K. Dehnicke,
Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1986.

3.2. Aufnahmetechnik

Die Aufnahme von Infrarotspektren kann so erfolgen, dass die Probe mit infrarotem Licht bestrahlt und bei jeder Wellenlänge das Verhältnis (T) der Intensitäten des austretenden und einfallenden Strahls untersucht wird.

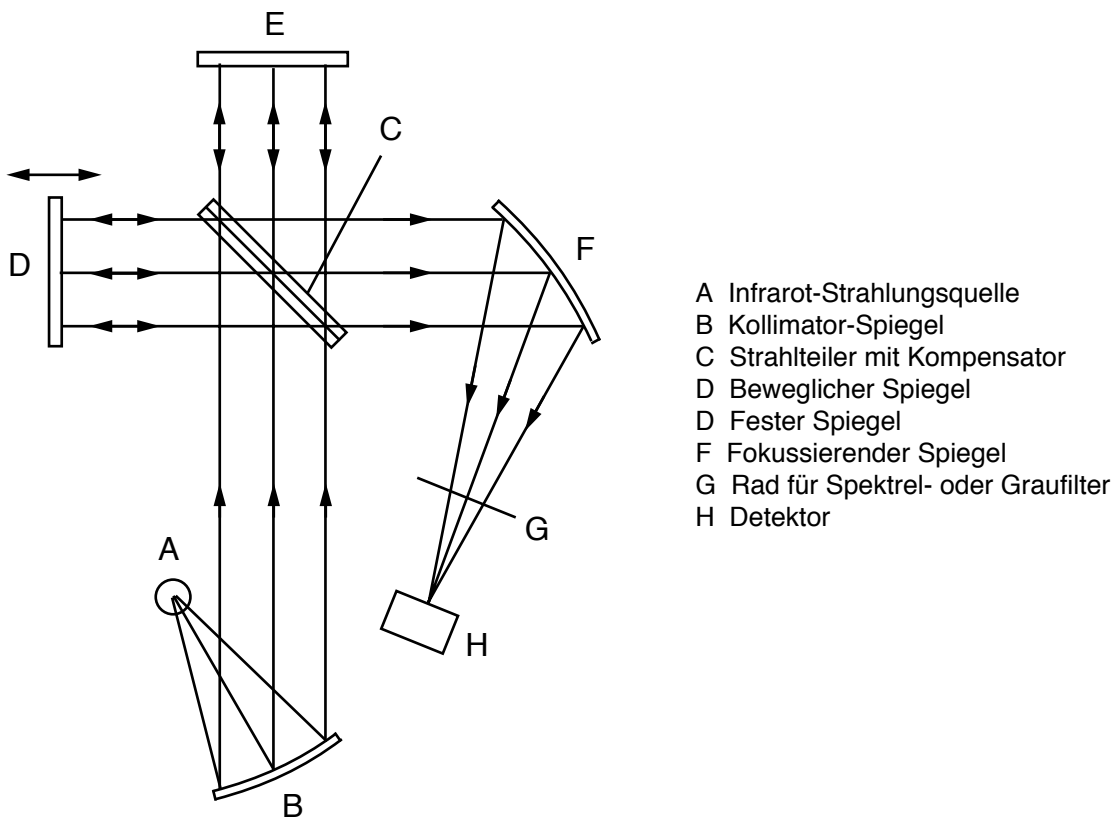
Die in Abhängigkeit der Wellenlänge (Wellenzahl) registrierte Durchlässigkeit als Mass für die Energieaufnahme der Probe ergibt das Infrarotspektrum:



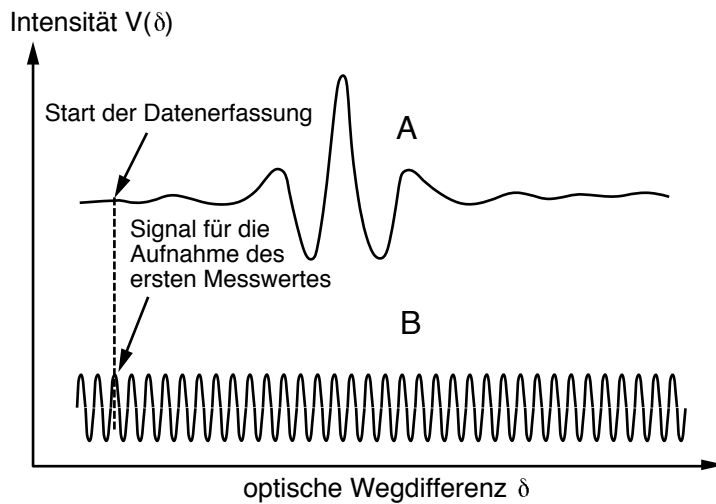
Grundsätzlich können Proben beliebiger Aggregatzustände infrarotspektroskopisch untersucht werden. Zur Aufnahme von IR-Spektren fanden früher in der organisch-chemischen Praxis verbreitet Zweistrahlgeräte Verwendung. Dabei wird die zur Anregung dienende Strahlung in zwei energetisch und geometrisch-optisch möglichst gleichartige Strahlengänge aufgeteilt. In den einen (Messstrahl, Messkanal) wird die zu untersuchende Probe (z.B. Küvette mit Lösungsmittel und Probe) eingebracht. Der zweite (Referenz oder Vergleichsstrahl bzw. -kanal) enthält eine geeignete Referenz (z.B. Küvette mit Lösungsmittel). Die durch die Probe bedingte zusätzliche Absorption von IR-Strahlung im Messkanal kann dann durch Vergleichsmessung unmittelbar bestimmt werden. Dadurch wird die durch Küvette und Lösungsmittel bedingte Absorption während der Messung kompensiert. Dies ist ein grosser Vorteil gegenüber Einstrahlgeräten, bei denen für Probe und Referenz zwei getrennte Messungen erfolgen müssen. Die Kompensation des Hintergrundes geschieht in diesem Fall nachträglich rein rechnerisch. Zweistrahlgeräte haben aber den Nachteil, dass sie mit einem Monochromator betrieben werden müssen. Von der Lichtquelle wird dadurch zu einem bestimmten Zeitpunkt nur ein kleiner Teil verwendet, was zu langen Messzeiten oder schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis führt. Heute werden daher in der IR-Spektroskopie fast nur noch Fourier-Transformations-Spektrometer eingesetzt, bei denen während der Messung der ganze Spektralbereich der Lichtquelle gebraucht wird. Es handelt sich allerdings um Einstrahlgeräte.

3.2.1. Prinzip der Fourier-Spektroskopie

Das Kernstück eines Fourier-Transformations-Spektrometers ist ein Interferometer. Das Prinzip eines Michelson-Interferometers ist unten dargestellt.



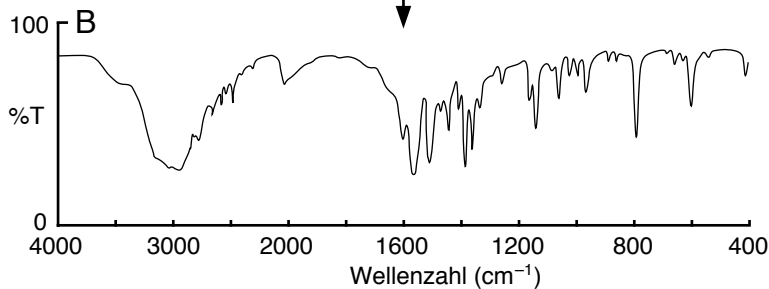
Das zu untersuchende Licht der Punktquelle (A) wird über einen Kollimatorspiegel (B) zu einem parallelen Lichtstrahl gebündelt. Der Strahlteiler (C) ist im Wesentlichen ein halbdurchlässiger Spiegel, der die Hälfte des Lichtes reflektiert und die andere Hälfte passieren lässt. (Dies geschieht allerdings nur, wenn keine Interferenzeffekte auftreten.) Der reflektierte und durchgelassene Strahl werden an Planspiegeln (D) und (E) total reflektiert und treffen erneut auf den Strahlteiler. Ein Teil des Lichtes wird zum Kollimatorspiegel (F) und von dort in den Detektor (H) geleitet, der andere Teil wird zur Strahlungsquelle zurück geschickt. Der Spiegel (D) ist beweglich. Das Interferogramm wird aufgenommen, indem die Intensität im Detektor gemessen wird, während sich der Spiegel bewegt. Durch Interferenzeffekte gelangt je nach spektraler Zusammensetzung der Strahlung mehr oder weniger Licht in den Detektor.



A Infrarot-Interferogramm
B Laser-Interferogramm
(Trigger-Signal)

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} V(\delta)_A e^{2\pi i \bar{\nu} \delta} d\delta$$

A Fourier-Transformation
des Infrarot-Interferogramms
B Endergebnis:
das Infrarot-Spektrum



Das Interferogramm kann, ausser in Spezialfällen, nicht sinnvoll interpretiert werden. Durch die mathematische Operation der Fourier-Transformation kann daraus aber das Spektrum der Lichtquelle berechnet werden. Von den Spektren der Probe und der Referenz wird erst in dieser Form das Verhältnis gebildet.

3.2.2. Präparationstechniken für Routine-IR-Aufnahmen

Die zu untersuchende Substanz muss in irgend einer Form in den Strahlengang des Spektrometers gebracht werden. Dafür gibt es verschiedene Präparationstechniken, die im Folgenden besprochen werden. Das IR-Spektrum wird im Allgemeinen im Bereich von 4000–400 cm^{-1} aufgenommen. Es gibt wenige Materialien, die in diesem Spektralbereich transparent sind. Man verwendet hauptsächlich anorganische Salze wie Alkali-halogenide. Am meisten werden NaCl und KBr verwendet. Diese Materialien haben schlechte mechanische Eigenschaften und dürfen wegen ihrer Wasserlöslichkeit nicht mit Feuchtigkeit in Kontakt kommen. KBr ist zudem hygroskopisch und muss auch vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

Lösung

Eine der gängigsten Präparationstechniken ist eine Lösung in CHCl_3 oder einem anderen Lösungsmittel. Viele organische Substanzen lösen sich in CHCl_3 oder sind als Flüssigkeiten mit CHCl_3 in jedem Verhältnis mischbar. Die Konzentration beträgt typischerweise einige Prozent. Es gibt spezielle Zellen, die NaCl- oder KBr-Platten als Fenstermaterial in einem bestimmten Abstand aufweisen. Die Schichtdicke beträgt meist 0.1 mm. Mehr als 1 mm hat keinen Sinn, da sonst eine Kompensation nicht mehr möglich ist (vgl. S. T18 und T19). Man benötigt eine Substanzmenge von 1–5 mg. Die Methode hat den Vorteil, dass die Probemoleküle in Lösung voneinander separiert sind und einander dadurch wenig stören. Die im Anhang für verschiedene funktionelle Gruppen zusammengestellten Frequenz-Tabellen sind weitgehend in apolaren Lösungsmitteln ermittelt worden. Als Nachteil der Methode ist anzusehen, dass im Spektrum Sperrgebiete auftreten, in denen eine Kompensation nicht möglich ist, weil das Lösungsmittel praktisch alle Strahlung absorbiert (siehe weiter unten). Falls wichtige Banden in Sperrgebiete zu liegen kommen, kann man sich durch ein zusätzliches Experiment mit einem anderen Lösungsmittel wie CCl_4 oder CS_2 behelfen, die ihre Sperrgebiete bei anderen Wellenlängen haben.

Flüssigkeitsfilm

Schwerflüchtige flüssige Proben können zwischen zwei Platten aus NaCl oder KBr als dünner Film in den Strahlengang gebracht werden. Die Schichtdicke lässt sich kontrollieren, wenn eine Kunststoffmaske definierter Dicke zusätzlich zwischen die Platten gebracht wird. Es werden 5–10 mg Substanz gebraucht. Die Methode hat den Vorteil, dass keine Sperrgebiete auftreten. Es kann aber vorkommen, dass die Probemoleküle stark miteinander wechselwirken und z. B. intermolekulare Wasserstoffbrücken bilden, die, im Vergleich zur Präparationstechnik der Lösung, zu charakteristischen Bandenverbreiterungen und allenfalls zu zusätzlichen Banden führen. Leichtflüchtige Substanzen können in speziellen geschlossenen Zellen untersucht werden. Dazu sind Probemengen von 5–50 mg erforderlich.

Presslinge

Etwa 1 mg Festsubstanz wird mit 300–700 mg KBr in einem Mörser innig zerrieben. Das entstehende Pulver wird in einer Presse bei ca. 15 Tonnen/cm² zu einer Pille gepresst. Diese kann in einer Halterung in den Strahlengang gebracht werden. Die Referenzposition bleibt leer. Man erhält also das Spektrum der Probe mit jenem des Einbettungsmaterials überlagert. KBr ist weitgehend durchsichtig im ganzen interessierenden Bereich. Da es aber hygroskopisch ist, können die Banden von Wasser auftreten (vgl. S. T20). Die Technik des Presslings eignet sich für Proben, die in keinem Lösungsmittel genügend löslich sind. Oft handelt es sich um sehr polare Verbindungen,

für die prinzipiell kein geeignetes Lösungsmittel existiert. Bei Presslingen ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten wie beim Flüssigkeitsfilm. Die Moleküle können im Kristallverband starke intermolekulare Wechselwirkungen eingehen. Erschwerend kommt noch dazu, dass auch das sehr polare KBr mit der Probe stark interagieren kann. Gegenüber anderen Aufnahmetechniken können sich Lage und Form von Banden ändern. Wenn sich die Brechungsindices von Substanz und KBr stark unterscheiden, kann der Christiansen-Effekt auftreten, der sich in Verzerrungen von Banden bemerkbar macht. Der Effekt kann allenfalls vermindert werden, wenn das Pulver im Mörser so fein wie möglich zerrieben wird. Presslinge eignen sich prinzipiell nicht für harzartige und hygroskopische Substanzen.

Suspensionen

Einige mg Festsubstanz werden mit der doppelten Menge eines Suspensionsmittels vermischt. Meistens wird Nujol (Paraffinöl) verwendet. Das gut gemischte Material wird zwischen zwei Platten aus NaCl oder KBr gegeben und in einer Halterung in den Strahlengang gebracht. Die Referenzposition bleibt leer. Genau wie bei den Presslingen erhält man eine Überlagerung der Spektren von Probe und Suspensionsmittel. Das Nujol zeigt starke Absorptionen in den Bereichen des Spektrums, die auf die Gegenwart von Kohlenwasserstoffumgebungen zurückzuführen sind. Da organische Substanzen in fast allen Fällen C–H-Umgebungen aufweisen, zeigen sie ebenfalls Banden in diesem Bereich, der damit diagnostisch nicht sehr wertvoll ist. Die Überlagerung mit dem Nujol-spektrum führt also nicht zu einem grossen Verlust an Information. Das Nujolspektrum findet man im Anhang auf S. T20. Es stehen auch alternative Suspensionsmittel zur Verfügung, die keine Banden im Bereich der CH-Schwingungen aufweisen (Fluorolube, vgl. S. T20). Da das Probenmaterial als Festkörper vorliegt, können sich wiederum starke Interaktionen zwischen Probemolekülen im Kristallverband ergeben. Suspensionen eignen sich prinzipiell nicht für harzartige und hygroskopische Substanzen.

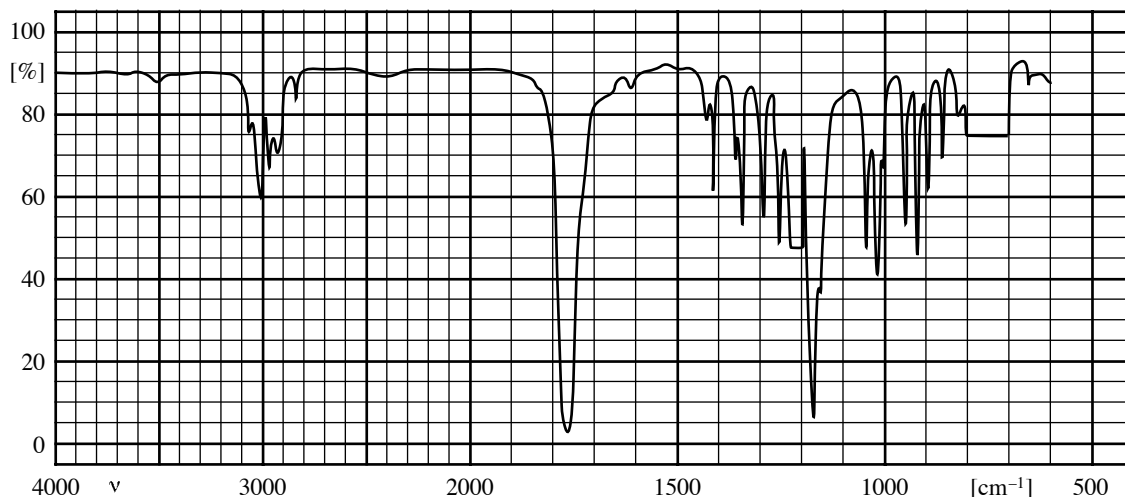
Gaszellen

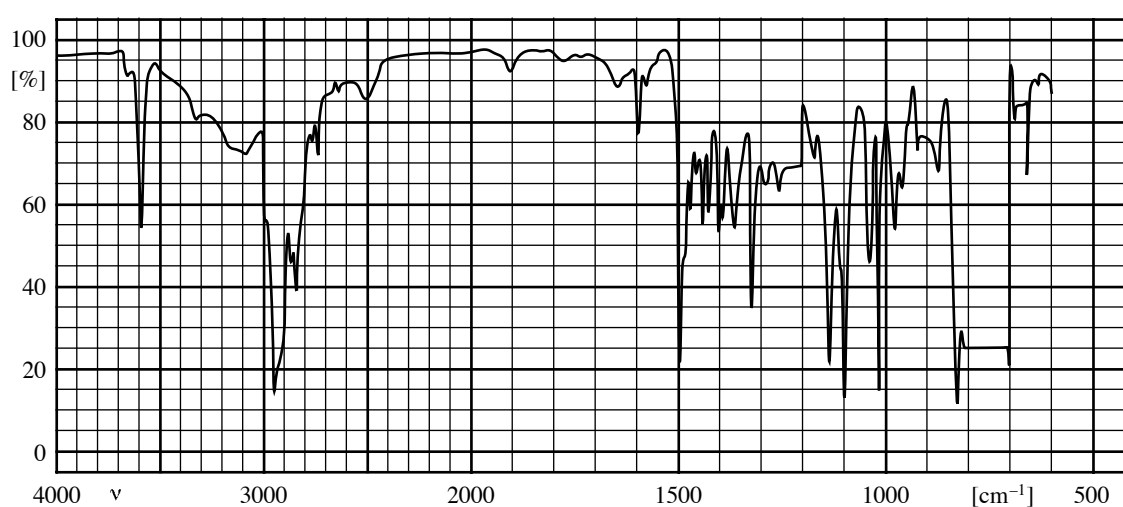
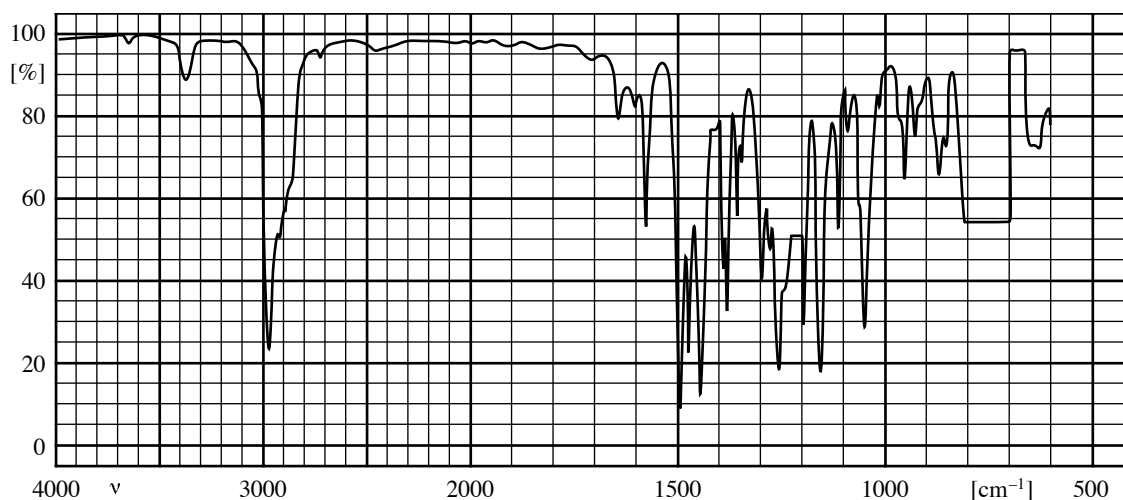
Für gasförmige Proben gibt es Zellen mit Fenstern aus NaCl oder KBr, die eine Schichtdicke von 50–10000 mm aufweisen. Sehr lange Zellen werden für Gase unter vermindertem Druck verwendet. Die Spektren von gasförmigen Substanzen unterscheiden sich von jenen in Flüssigkeiten und Festkörpern. Da die Moleküle in der Gasphase voneinander getrennt sind, stören sie einander sehr wenig. Die Spektren zeigen daher eine Vielfalt von Banden, die von Übergängen stammen, an denen auch Rotationen beteiligt sind. In kondensierter Phase gibt es diese Übergänge zwar auch, sie sind infolge Bandenerweiterung aber nicht aufgelöst. Ein typisches Gasspektrum von H₂O und CO₂ findet man im Anhang.

3.2.3. Artefakte

In Wellenlängenbereichen starker Absorption durch das Lösungsmittel kann der Untergrund durch die Referenz nicht sinnvoll kompensiert werden. Es treten sogenannte Sperrgebiete auf, in welchen eine Interpretation der Spektren kaum möglich ist. Diese Gebiete sind für ein gegebenes Lösungsmittel von der Schichtdicke abhängig. Bei Zweistrahlgeräten reagiert die Elektronik, wenn ein Sperrgebiet erreicht wird. Das Signal wird bei jenem Absorptionswert belassen, der als letztes noch gut gemessen werden konnte. Nachdem das Sperrgebiet verlassen ist, springt das Signal auf den aktuellen Wert. Sperrgebiete lassen sich daher meist durch horizontal verlaufende, besonders rauscharme Zonen im Spektrum erkennen. Da das Spektrum von grösseren zu kleineren Wellenzahlen aufgenommen wird, zeigt das Ende des Sperrgebiets bei kleineren Wellenzahlen eine scharfe Kante. Dabei handelt es sich um ein Artefakt. Man verwechsle Sperrgebiete nicht mit Banden. Bei Einstrahlgeräten wird die Kompensation nach der Aufnahme der Spektren von Probe und Referenz durchgeführt. In den Sperrgebieten sind die berechneten Werte erratisch. Es ist nicht definiert, wie ein derartiges Spektrum dargestellt werden soll. Oft wird das Verhalten des Zweistrahlgerätes imitiert. Im Anhang sind für einige Lösungsmittel die Sperrgebiete wiedergegeben. Man beachte insbesondere das Spektrum von CHCl_3 bei einer Schichtdicke von 0.2 mm auf S. T18. Wie sich Sperrgebiete in einem Spektrum äussern, ist aus folgenden Beispielen ersichtlich:

Die beiden starken Banden des CHCl_3 bei 1220 und 750 cm^{-1} erkennt man durch horizontale, strukturlose Linien, wobei die vertikale Lage zufällig ist.





Bei der Präparation der Probe können Verunreinigungen auftreten. Es gibt Labortische, die mit einer leicht rauhen Glasplatte als Arbeitsfläche versehen sind. Diese Oberfläche verleitet leicht, die Probe mit dem KBr zur Herstellung eines Presslings auf der Glasplatte zu zerreiben. Sie lässt sich anschliessend problemlos reinigen. Auf diese Weise können aber Glaspartikel in die Probe gelangen. Auf S. T21 findet sich ein Spektrum von KBr, das mit Glas verunreinigt ist. Man verwende für das Mischen von Probe und Einbettungsmaterial einen Achatmörser. Die Verwendung von Papiertüchlein zur Reinigung des Materials ist zu vermeiden. Es können leicht Zellulosefussel in die Probe gelangen, die charakteristische Banden im IR-Spektrum zeigen. Besser ist die Reinigung mit einem Hirschleder, das keine Fussel abgibt. Abrasive Oberflächen wie Porzellanmörser dürfen damit aber nicht gereinigt werden, da sonst Lederpartikel in der Probe erscheinen können.

Es kann vorkommen, dass nur sehr wenig Probematerial zur Aufnahme der Spektren zur Verfügung steht. In so einem Fall wird man zuerst die besonders informationsreichen NMR-Spektren aufnehmen. Dabei kann es sein, dass Tetramethylsilan zur Bestimmung des Skalennullpunktes zugegeben wurde. Wenn eine solche Probe zur anschliessenden Aufnahme eines IR-Spektrums aufgearbeitet wird, können Spuren von Tetramethylsilan

zurückbleiben und charakteristische Banden hinterlassen. Man findet das Spektrum von Tetramethylsilan auf S. T22.

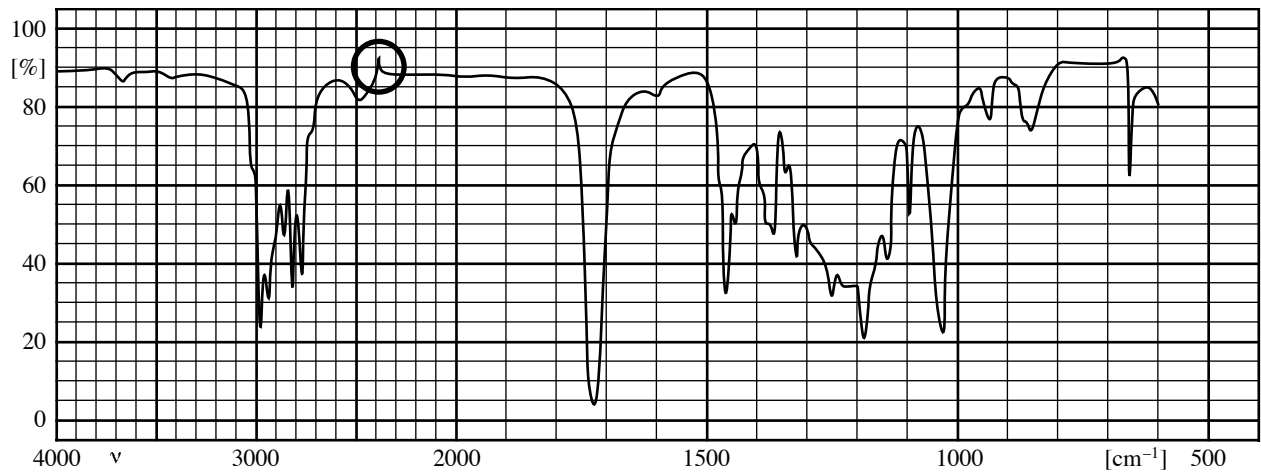
Es sollten immer gut gepaarte Lösungsmittelzellen verwendet werden, die mit grosser Genauigkeit die gleiche Schichtdicke haben. Geschieht dies nicht, ist die Kompensation ungenügend oder es findet eine Überkompensation statt. Das Lösungsmittel ist dann im Spektrum in Form von positiven oder negativen Banden sichtbar. Für das Beispiel CHCl_3 siehe S. T23.

Das häufig verwendete Lösungsmittel CHCl_3 ist nicht stabil. Unter Einfluss von Licht und Luftsauerstoff kann sich Phosgen und HCl bilden. Man findet das entsprechende Spektrum auf S. T22. Im Allgemeinen wirken sich kleine Mengen an diesen Verunreinigungen nicht aus, da die Banden mithilfe der Referenz kompensiert werden. Falls aber die Kompensation unzureichend ist, können die Banden in Erscheinung treten.

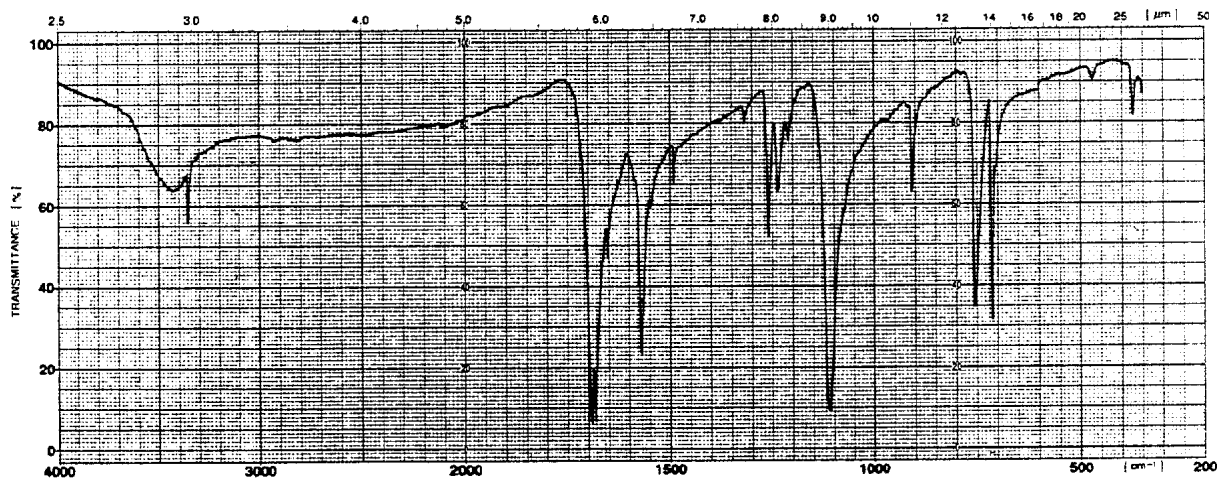
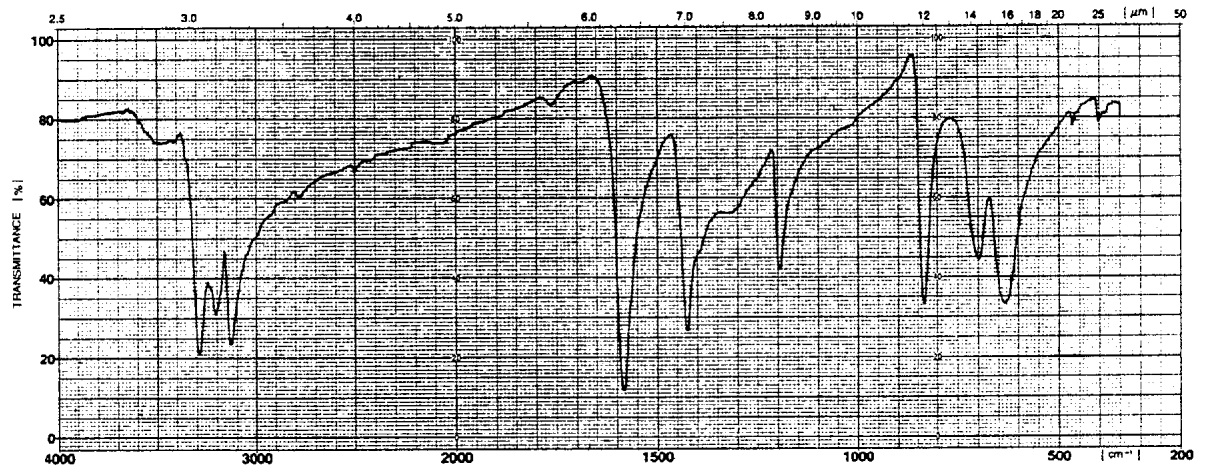
Zur Stabilisierung des Chloroforms wird meist etwas Ethanol zugegeben, das charakteristische Banden im Spektrum zeigt (vgl. S. T22). Dieses Material darf als Lösungsmittel für die IR-Spektroskopie nicht verwendet werden.

H_2O und CO_2 in der Luft führen zu den sogenannten atmosphärischen Banden (vgl. S. T23). Im Allgemeinen werden sie problemlos kompensiert. Man kann den Probenraum bei einigen Spektrometern auch mit trockener Luft oder Stickstoff spülen. Speziell beim Einsatz von Einstrahlgeräten kann es vorkommen, dass die Kompensation nicht korrekt erfolgt, dann können die atmosphärischen Banden im Spektrum sichtbar sein (vgl. S. T23). Atemluft enthält grosse Mengen an CO_2 . Das Bedienungspersonal sollte bei der Aufnahme von Spektren darauf achten, die Atemluft nicht in den Strahlengang zu blasen. Besonders beim Einsatz von Einstrahlgeräten können sonst die (positiven oder negativen) Banden von CO_2 auftreten.

Die Anwesenheit von Probemolekülen in einem Lösungsmittel kann Banden des Lösungsmittels leicht verschieben. Dadurch können Schwierigkeiten mit der Kompensation auftreten. Im folgenden Beispiel ist eine Bande des Chloroforms nicht sauber kompensiert, was zu einem scharfen negativen Signal führt.

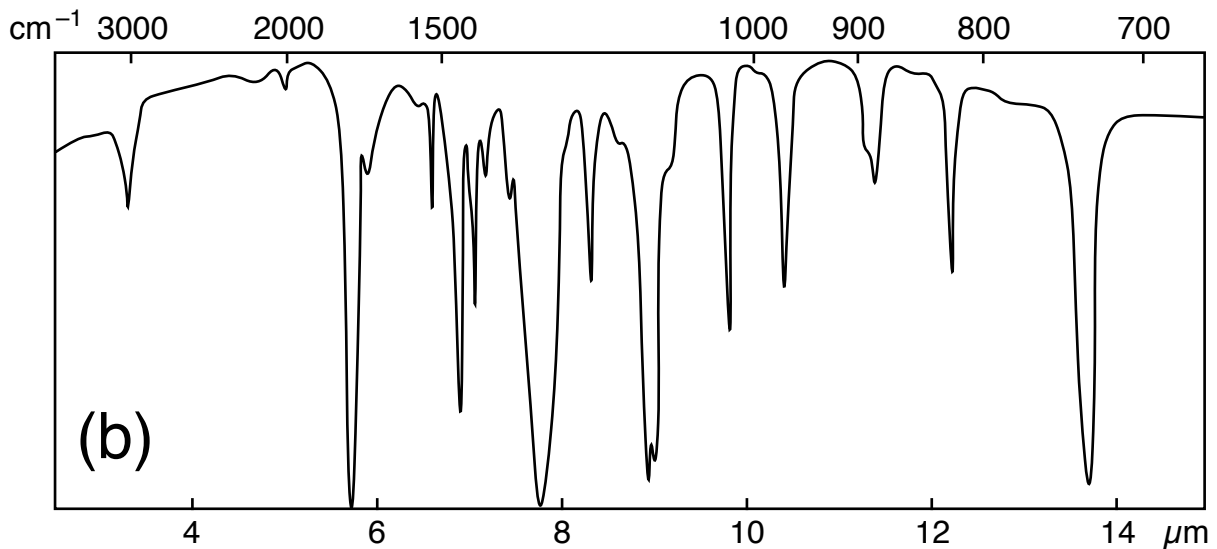
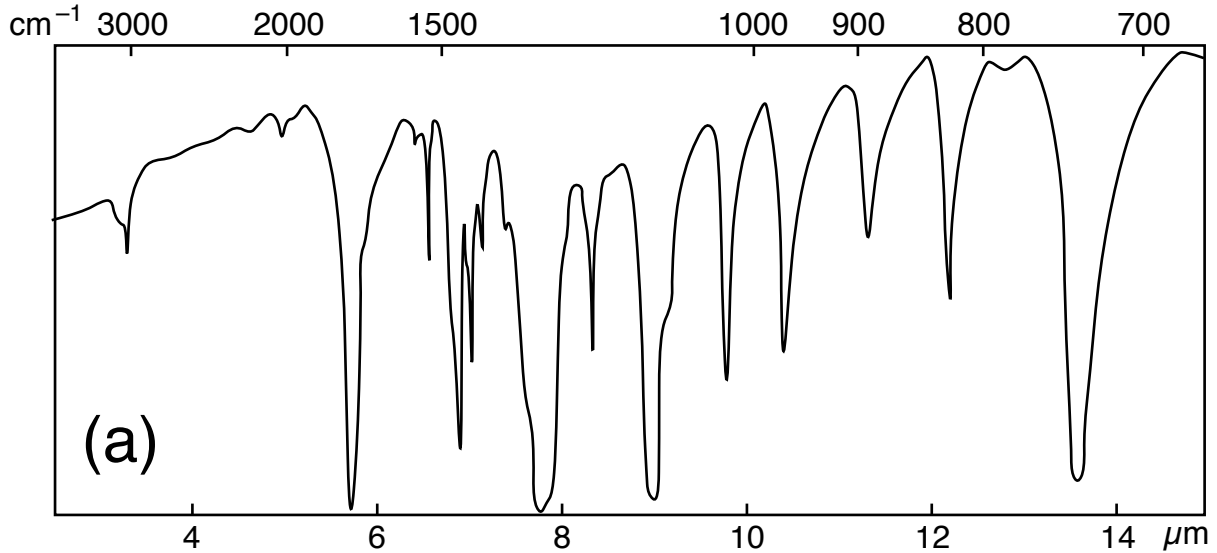


Sind die Brechungsindizes der Probe und des KBr sehr unterschiedlich, kann bei der Technik des Presslings der so genannte Christiansen-Effekt auftreten. Die Banden werden asymmetrisch deformiert und zeigen eine ausgeprägte Flanke gegen kleinere Wellenzahlen. Die Nulllinie ist praktisch nirgends mehr horizontal.



Man kann als einzige Massnahme die Korngrösse von Probe und KBr verkleinern, indem das Gemisch im Mörser intensiv zerrieben wird. Der Effekt lässt sich dadurch reduzieren

aber nicht immer eliminieren. Im folgenden Beispiel ist die Massnahme erfolgreich. Das Spektrum (a) zeigt einen leichten Christiansen-Effekt, der im Spektrum (b) nicht mehr erkennbar ist. Man beachte den Verlust an Details, den der Effekt mit sich bringt.

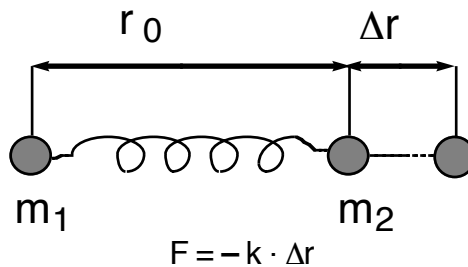


3.3. Harmonischer Oszillator

Als einfaches Modell für die Beschreibung von Schwingungen in einem Molekül kann der harmonische Oszillator herangezogen werden. Der zweiatomige harmonische Oszillator vermag dabei unter gewissen Voraussetzungen nützliche Auskunft über die Streckschwingung einzelner Bindungen in mehratomigen Molekeln zu geben. Mit seiner Hilfe kann gelegentlich abgeschätzt werden, wie die Änderung der Geometrie eines Moleküls

oder die Einführung eines Substituenten in das Molekül die Schwingungsfrequenzen einzelner Gruppen beeinflusst.

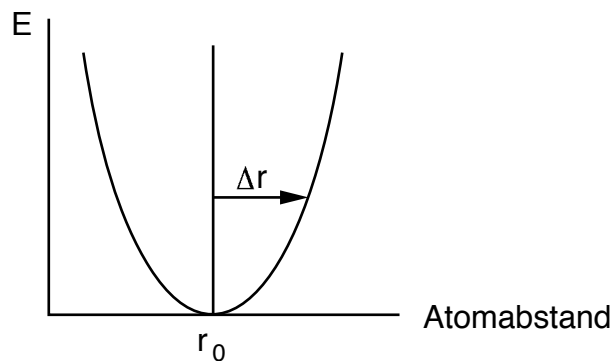
In einem harmonischen Oszillator ist der Betrag der rücktreibenden Kraft F der Auslenkung aus der Ruhelage (Δr) proportional, die Proportionalitätskonstante k ist die so genannte Kraftkonstante:



Entsprechend der *klassischen Mechanik* ist die Energie E eines harmonischen Oszillators von k und Δr abhängig:

$$E = \frac{k}{2} (\Delta r)^2$$

Dabei können r und E beliebige Werte annehmen.



Die Schwingungsfrequenz ν des harmonischen Oszillators ist von seiner Energie und von Δr unabhängig:

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

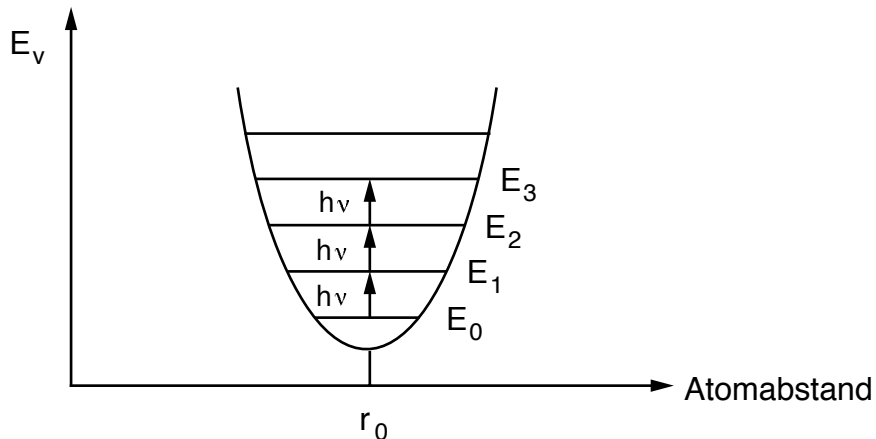
μ ist die so genannte reduzierte Masse

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Nach der *Quantenmechanik* kann die Energie eines harmonischen Oszillators nur bestimmte Werte annehmen, d. h. sie ist gequantelt:

$$E_v = h c \tilde{\nu} \left(v + \frac{1}{2} \right) = h \nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Dabei sind: v : Schwingungsquantenzahl, $v = 0, 1, 2, \dots$
 ν : Schwingungsfrequenz
 $\tilde{\nu}$: Schwingungswellenzahl



Zwischen den einzelnen Energieniveaus E_i und E_k werden dann Übergänge induziert, wenn das System mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ν_e bestrahlt wird.

$$\nu_e = \frac{E_i - E_k}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

Beispiel: Übergang zwischen E_0 ($v = 0$) und E_1 ($v = 1$)

$$\nu_e = \frac{E_i - E_k}{h} = \frac{h\nu}{h} \left(1 + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu}{h} \left(0 + \frac{1}{2} \right) = \nu$$

↑
Frequenz der elektromagnetischen
Strahlung

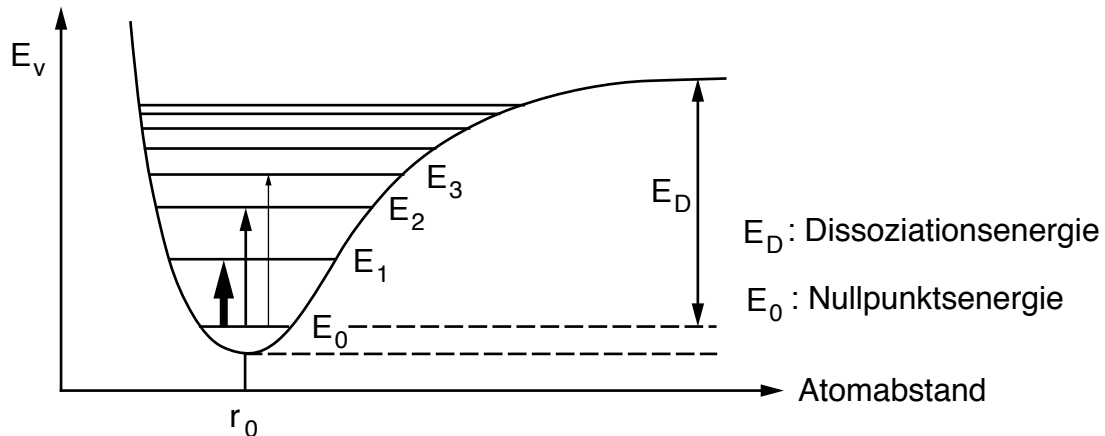
↑
Schwingungsfrequenz des
harmonischen Oszillators

Grundsätzlich könnten dann Übergänge induziert werden, wenn die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ν_e ein ganzzahliges Vielfaches der Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators (ν) ist:

$$\nu_e = \nu, 2\nu, 3\nu, \dots$$

Nach den *Auswahlregeln* sind jedoch bei harmonischen Oszillatoren nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt ($\Delta v = \pm 1$); die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ν_e muss dann gleich gross sein wie die Schwingungsfrequenz des harmonischen Oszillators ν , d. h. $\nu_e = \nu$.

In realen Molekülen gibt es vorwiegend anharmonische Oszillatoren:



Die Energieniveaus sind dabei nicht mehr äquidistant, und es sind auch Übergänge zwischen nicht benachbarten Energieniveaus möglich:

Δv	ν_e (Frequenz der elektromagnetischen Strahlung)	Schwingung
± 1	ν	Grundschiwingung, Grundton
± 2	$\sim 2\nu$	Obertöne, Oberschwingungen
± 3	$\sim 3\nu$	

Die Intensität der Obertöne ist meistens viel kleiner als die der Grundschiwingungen. In der Praxis können auch noch so genannte Kombinationsschwingungen (Kombinationstöne) auftreten. Eine Kombinationsschwingung der beiden Grundschiwingungen ν_1 und ν_2 hat die Frequenz $\nu_{\text{komb}} = \nu_1 + \nu_2$ oder $\nu_{\text{komb}} = \nu_1 - \nu_2$.

Mit dem Modell des harmonischen Oszillators

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

kann nun die Schwingungswellenzahl einzelner Strukturelemente abgeschätzt werden. Dabei wird folgende Zahlenwertgleichung verwendet:

$$\tilde{\nu} = 2914 \sqrt{k^* \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}$$

Dabei sind: m_1 und m_2 : Relative Atommassen (Atommasseneinheiten)
 k^* : Modifizierte Kraftkonstante (dimensionslos)

Das Resultat wird dabei in cm^{-1} erhalten.

Die ungefähren Werte für k^* für einzelne Bindungen sind:

Einfachbindung	$k^* \approx 1$
Doppelbindung	$k^* \approx 2$
Dreifachbindung	$k^* \approx 3$

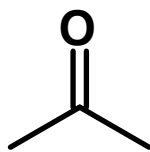
Falls eine C–H-Streckschwingung durch einen vom restlichen Molekül unabhängigen zweiatomigen harmonischen Oszillator beschrieben werden könnte, ergäbe sich als C–H-Streckschwingungswellenzahl:

$$\tilde{\nu} = 2914 \sqrt{1 \left(\frac{1}{1} + \frac{1}{12} \right)} = 3033 \text{ cm}^{-1}$$

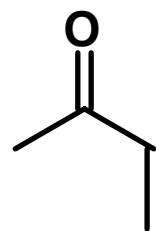
In der folgenden Tabelle sind analog abgeschätzte und experimentelle Streckschwingungswellenzahlen für einige Strukturelemente angegeben:

Hypothetisches zwei-atomiges Molekül	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	
	abgeschätzt	experimentell
C–H	3033	2700–3300
C–C	1189	ca. 1000
C=C	1682	1550–1700 (Alkene : 1600–1680)
C=O	1574	1550–1900
C \equiv C	2060	2100–2260
C \equiv N	1985	2210–2260

Mithilfe des harmonischen Oszillators lässt sich beispielsweise auch der Effekt einer konjugierten Doppelbindung auf die C=O-Streckschwingung rationalisieren:



1720 cm^{-1} (CCl_4)

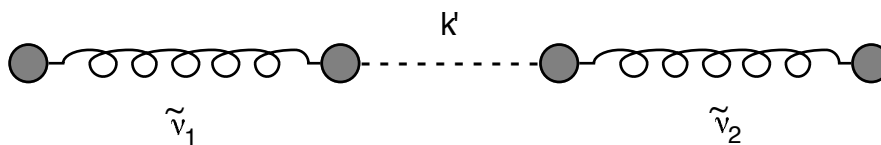


1685 cm^{-1} (CCl_4)

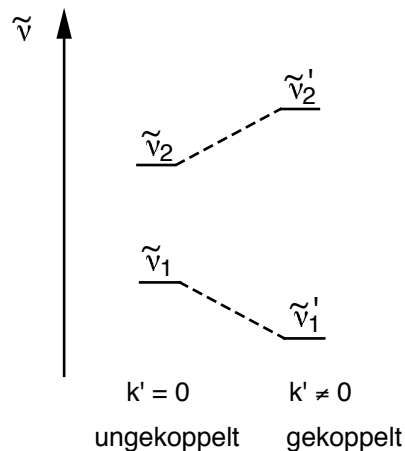
Durch die Konjugation der Carbonylgruppe mit der Doppelbindung (Delokalisation) nimmt der Doppelbindungscharakter der C=O Bindung ab. Dementsprechend nimmt k^* und somit auch $\tilde{\nu}$ ab. Experimentell ist die Schwingungswellenzahl von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen um ca. $10\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ niedriger als die der entsprechenden gesättigten Verbindungen.

3.3.1. Gekoppelte Schwingungssysteme

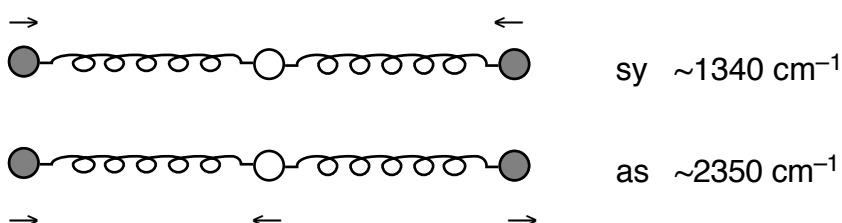
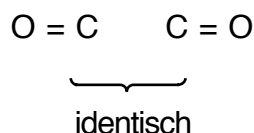
Streng genommen darf in Molekülen kein Strukturelement als isolierter Oszillator betrachtet werden. Die einzelnen Oszillatoren treten immer in Wechselwirkung mit benachbarten Oszillatoren; sie sind gekoppelt. Die Stärke der Kopplung kann durch eine Kraftkonstante k' charakterisiert werden.



Die Kopplung zweier Oszillatoren nach dem oben angegebenen Schema verursacht eine Abstossung der Frequenz (Resonanzabstossung), d. h. die grössere Frequenz nimmt zu und die kleinere nimmt ab.



Der Einfluss ist umso grösser, je grösser k' und je kleiner $\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ ist. Er ist besonders gross, wenn $\Delta\tilde{\nu} = 0$ ist. Einen Extremfall stellt CO_2 dar, bei dem k' unendlich ist:



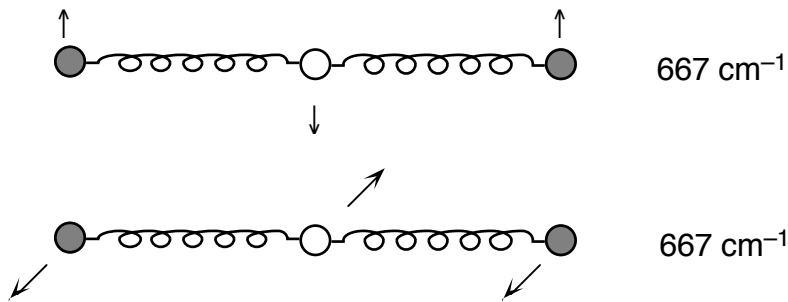
Die Anzahl Schwingungsfreiheitsgrade eines N-atomigen Moleküls ist:

$3N - 5$ für lineare Moleküle

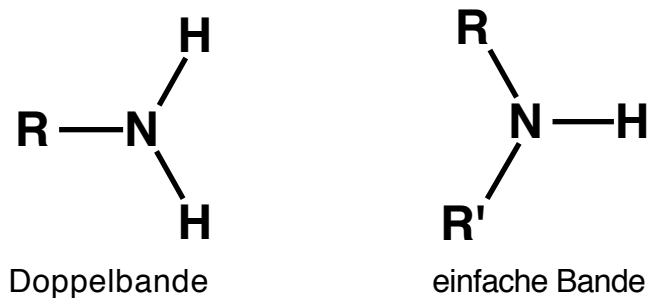
$3N - 6$ für nichtlineare Moleküle

Dementsprechend hat CO_2 $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Zwei Schwingungen sind zweifach entartete Deformationsschwingungen vom Typ:



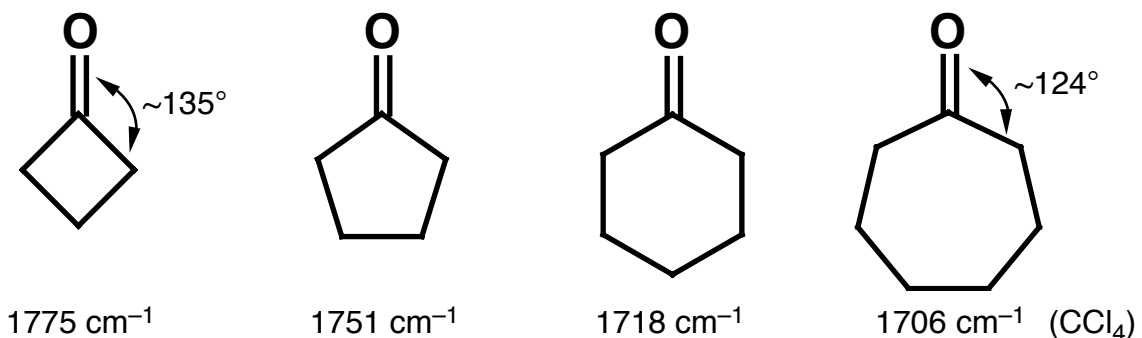
In primären Aminen sind infolge der Kopplung der beiden N–H-Oszillatoren mindestens zwei N–H-Streckschwingungsfrequenzen beobachtbar:

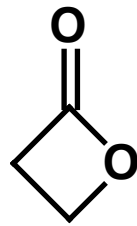


$3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$

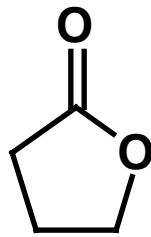
3.3.2. Winkelabhängigkeit der Kopplung

Die Stärke der Kopplung zweier Oszillatoren ist winkelabhängig. Sie ist gross, wenn der Winkel zwischen den beiden Oszillatoren 180° beträgt und ist null bei einem Winkel von 90° . Beispiel: Kopplung von C–C mit C=O Oszillatoren; die Wellenzahl der C=O-Streckschwingung ist angegeben.

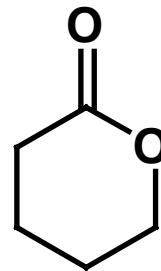




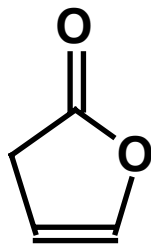
$\sim 1840 \text{ cm}^{-1}$
 β -Lactone



$\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$
 γ -Lactone

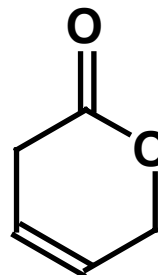


$\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ (CCl_4)
 δ -Lactone



$\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$

β - γ -ungesättigte γ -Lactone



$1750\text{--}1760 \text{ cm}^{-1}$
 $1715\text{--}1740 \text{ cm}^{-1}$

β - γ -ungesättigte δ -Lactone

Die Bandenlage wird ebenfalls durch das Lösungsmittel und eventuelle Substitution des Ringsystems beeinflusst.

In einem vielatomigen Molekül sind prinzipiell alle Oszillatoren irgendwie miteinander gekoppelt. Für jeden Schwingungsfreiheitsgrad gibt es eine so genannte Normalschwingung. Dabei bewegen sich im Allgemeinen alle Kerne des Moleküls. Sie bewegen sich gleichzeitig durch die Ruhelage und erreichen gleichzeitig die maximalen Auslenkungen. Dabei kann es aber ohne weiteres vorkommen, dass sich bei einer Normalschwingung nur wenige Kerne mit einer wesentlichen Amplitude bewegen. Dies ist z. B. bei den oben erwähnten N–H-Streckschwingungen der Fall.

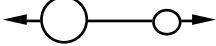
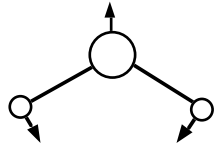
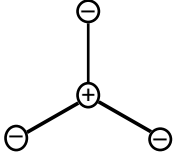
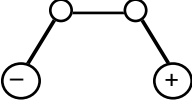
3.4. Fermi-Resonanz

Ab und zu tritt ein Effekt auf, der mit dem Modell des harmonischen Oszillators nicht verstanden werden kann, der aber diagnostisch sehr wertvoll sein kann: die so genannte Fermi-Resonanz, benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi. Hat der Oberton einer Schwingung zufälligerweise die gleiche Frequenz wie eine andere (Grund-)Schwingung, dann kann die Bande der Grundschwingung aufspalten. Es muss mindestens ein Atom geben, das an beiden Schwingungen nennenswert beteiligt ist, sonst wird der Effekt nicht beobachtet. Es gibt funktionelle Gruppen, die prinzipiell eine Fermi-Resonanz zeigen. Ein Beispiel sind Aldehyde, bei denen die Bande der C–H-Streckschwingung

der Aldehydgruppe aufspaltet (siehe interpretierte Beispiele). Eine andere funktionelle Gruppe, die durch Fermi-Resonanz erkannt werden kann, ist Acetylen. Die sehr scharfe Bande der $C\equiv C$ -Streckschwingung der $C-C\equiv C-H$ -Gruppe spaltet in ein Dublett auf, wobei aber alle vier Atome in der Gruppe vorhanden sein müssen. Steht ein Heteroatom anstelle des C-Atoms, tritt keine Fermi-Resonanz auf.

3.5. Schwingungsformen

Die wichtigsten Schwingungsformen sind:

Schwingungsform	Valenz- (Streck-)schwingung	Deformationsschwingung		Torsionsschwingung
		in der Ebene	aus der Ebene (o.o.p.)	
Darstellung				
bei mindestens n Bindungen	1	2	3	3

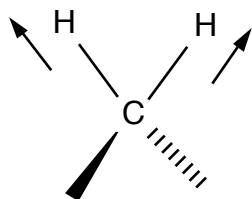
(+ und - bedeuten Bewegungen senkrecht zur Zeichenebene)

Für ein System vom Typ $-AX_2$ (z.B. $-CH_2-$, $-NH_2$) sind die Schwingungsbewegungen:

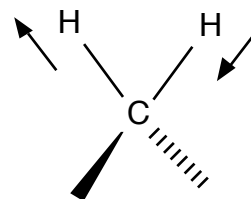
3.5.1. Valenzschwingung (Streckschwingung)

Schwingung entlang der Bindung der beteiligten Atome.

Für die CH_2 -Gruppe z. B. :



Symmetrische Valenzschwingung
 $\sim 2850 \text{ cm}^{-1}$

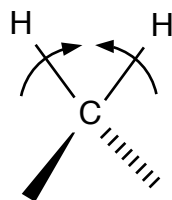


Asymmetrische Valenzschwingung
 $\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$

3.5.2. Deformationsschwingungen

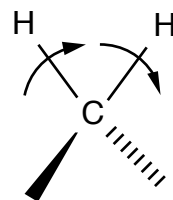
Schwingungen quer zur Bindung der beteiligten Atome

Für die CH₂-Gruppe z. B.:



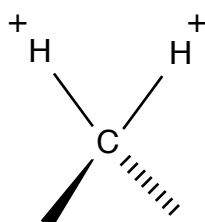
Scherenschwingung

(Spreizschwingung, scissoring vibration) $\sim 1465 \text{ cm}^{-1}$



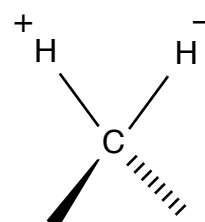
Pendelschwingung

(rocking vibration) $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$



Kippschwingung

(wagging vibration)
 $1180\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$



Drillschwingung

(twisting vibration)
 $1180\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$

(+ und - bedeuten Bewegungen senkrecht zur Zeichenebene)

3.6 Intensität und Schärfe einer Bande

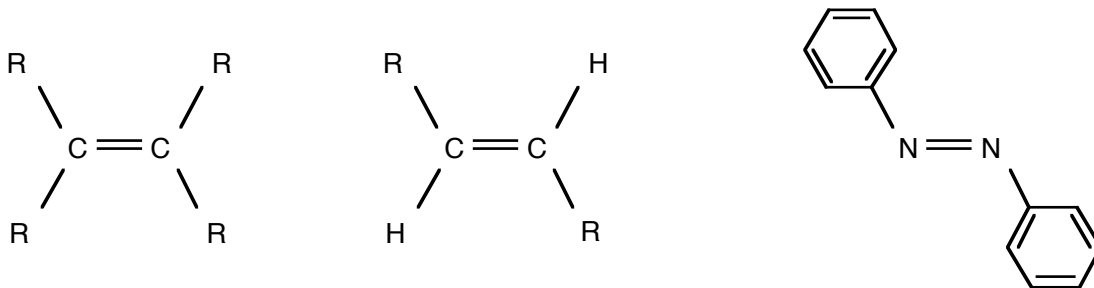
Die Schwingungsübergänge sind prinzipiell von Rotationsübergängen begleitet. Wird das Molekül also in Schwingung versetzt, dann wird auch sein Rotationszustand geändert. Dabei kann die Rotation beschleunigt oder verlangsamt werden. Dies führt zu vielen Banden, die nahe beieinanderliegen. Bei Gasphasen-Spektren können die Übergänge oft getrennt beobachtet werden, da sich die Moleküle in der Gasphase sehr wenig beeinflussen. Für die Strukturaufklärung sind aber Gasphasen-Spektren nicht geeignet. In einem Lösungsmittel ist die Rotation gehindert, was unter anderem zu Bandenverbreiterungen führt. Die Banden sind daher im Allgemeinen nicht aufgelöst. Man sieht stattdessen nur die Hüllkurve. Dies führt zu einer minimalen Bandenbreite für einen vibratorischen Übergang. Auf S. 81 wird ein IR-Spektrum gezeigt, das ausschliesslich scharfe Banden aufweist. Es vermittelt einen Eindruck, was unter minimaler Bandenbreite zu verstehen ist.

Man kann sich die elektromagnetische Strahlung als einen elektrischen Taktgeber vorstellen. Wenn die Frequenz der Strahlung mit der Eigenfrequenz eines Moleküls überein-

stimmt, kann die Schwingung möglicherweise angeregt werden. Dazu braucht es aber noch eine Ansatzstelle im Molekül, an der die Strahlung sozusagen den Hebel ansetzen kann. Eine Schwingung ist dann IR-aktiv, wenn während des Schwingungsvorgangs das Molekül *sein Dipolmoment ändert*. Ist dies für eine Schwingung nicht der Fall, kann sie durch Einstrahlen von infrarotem Licht nicht angeregt werden. Die Intensität einer Bande ist proportional zum Quadrat der Änderung des Dipolmomentes.

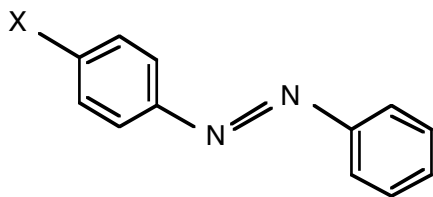
3.6.1 Einfluss der Symmetrie

Die C=C- bzw. N=N-Streckschwingungen der folgenden Moleküle sind IR-inaktiv (R steht für irgend einen Substituenten, wobei alle R gleich sind).



Die Moleküle sind alle in einer Art symmetrisch, dass sie kein Dipolmoment haben. Während der Schwingung der Doppelbindung bleibt die Symmetrie erhalten, das Dipolmoment bleibt also ebenfalls null.

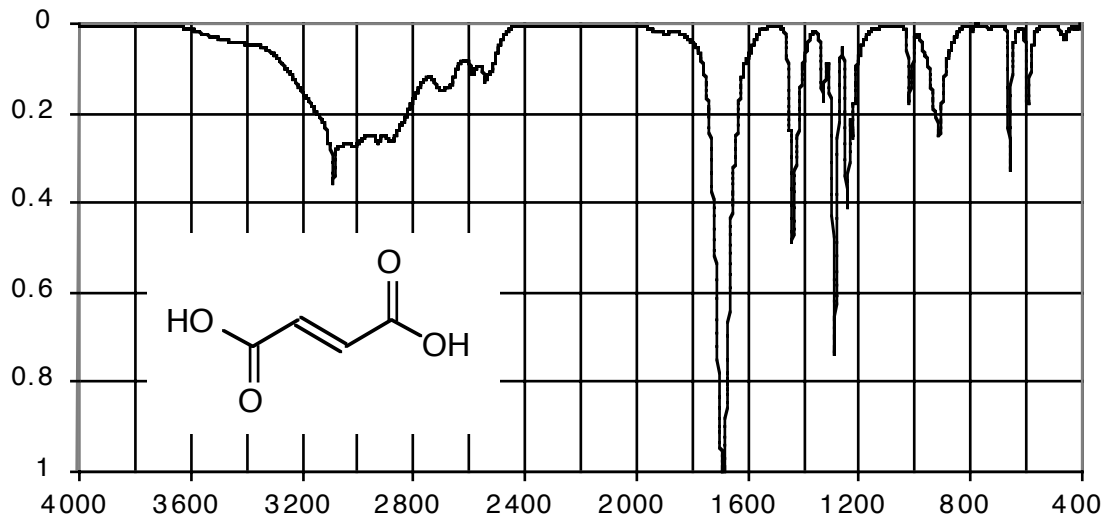
Asymmetrische Substitution
ergibt wieder IR-Aktivität:



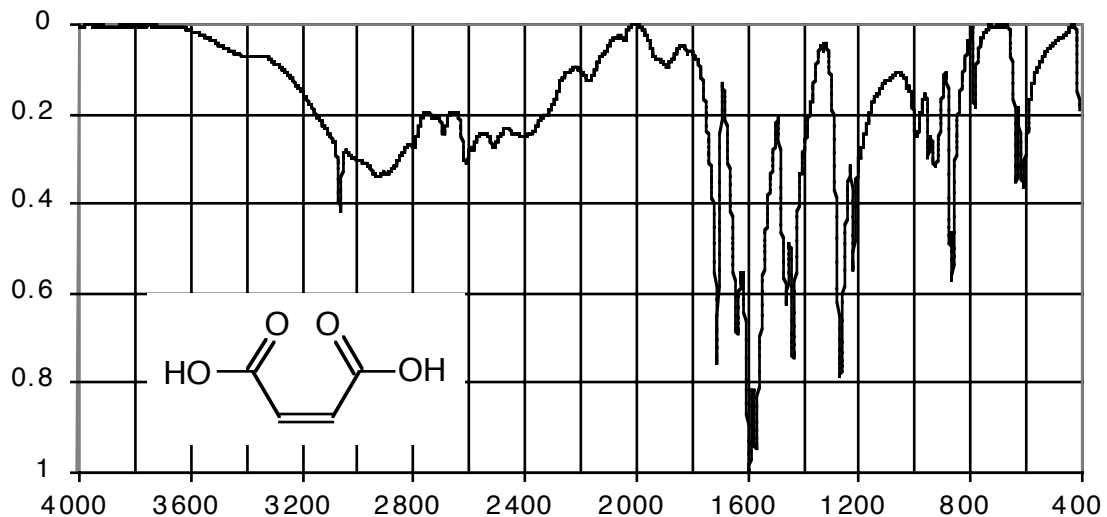
Substituent X	Isomerie	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]
H	trans	1419
	cis	1511
OH	trans	1416
	trans	1418
	trans	1410

Die N=N-Streckschwingung ergibt auch bei asymmetrischer Substitution eine Bande von nur geringer Intensität.

Der Fall einer IR-inaktiven C=C-Streckschwingung sei anhand eines Beispiels erläutert. Wählt man für den Substituenten R die COOH-Gruppe, so erhält man im Fall einer trans-substituierten C=C-Doppelbindung (obiges Bild Mitte) die Fumarsäure:



Die cis-substituierte Verbindung heisst Maleinsäure:

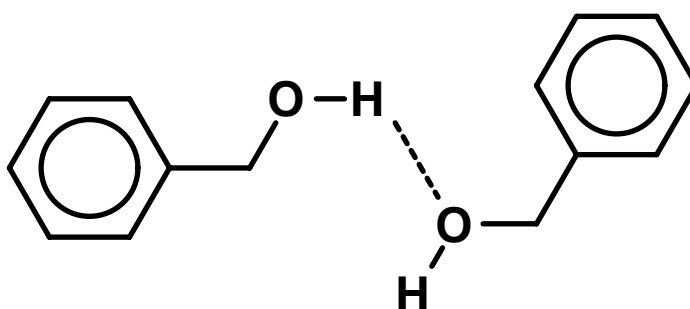


Die beiden Dicarbonsäuren haben sehr ähnliche Strukturen. Die Spektren zeigen dennoch einige markante Unterschiede. Die Moleküle von Fumarsäure sind im Wesentlichen planar. Dies gilt nicht für die Maleinsäure. So wie das Molekül gezeichnet ist, kann es sich nicht anordnen. Die beiden O-Atome der C=O-Gruppen kämen sich viel zu nah. O-Atome sind elektrisch negativ polarisiert und stossen einander ab. Eine planare Anordnung ist also nicht möglich. Dadurch wird die mögliche Symmetrie gebrochen. Im Spektrum der Maleinsäure findet man alle Banden, die zu den vorhandenen funktionellen Gruppen gehören. Im Spektrum der Fumarsäure fehlt hingegen die prominente Bande bei 1600 cm^{-1} . Sie gehört zur Streckschwingung der C=C-Gruppe. Die planare Fumarsäure hat kein Dipolmoment. Da die Symmetrie während der Schwingung erhalten bleibt, ändert sich das Dipolmoment nicht. Infrarote Strahlung kann demnach die Schwingung nicht anregen.

3.6.2. Einfluss von Konzentration und Temperatur

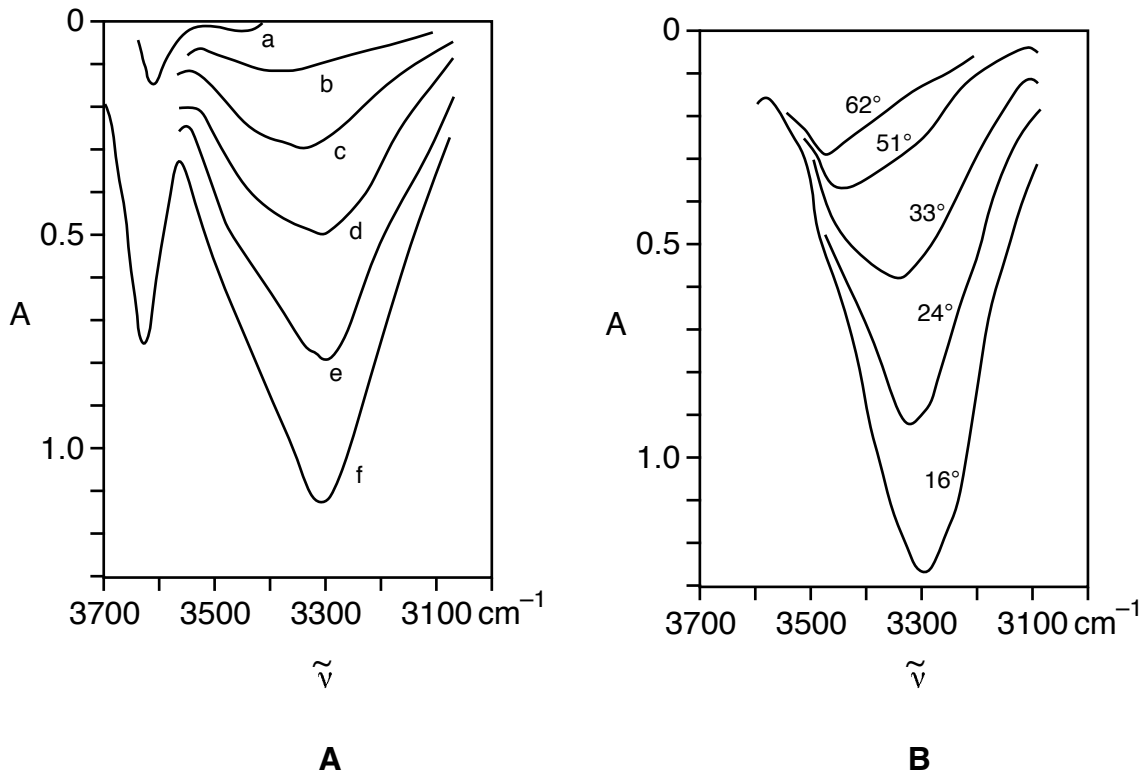
Lage, Intensität und Form der Banden können von der Konzentration der Probe im Lösungsmittel und von der Temperatur abhängen. Der Bereich der O–H- und N–H-Streckschwingungen ist besonders anfällig auf Veränderungen von Konzentration und Temperatur, wie im Folgenden anhand eines Beispiels gezeigt wird.

Zwischen zwei Benzylalkoholmolekülen kann sich eine Wasserstoffbrücke bilden.



Die Stärke der Bindung hängt von der Orientierung der Moleküle zueinander und von ihrem Abstand ab. Die Bindung ist nicht stark genug, um längere Zeit zu bestehen. Die Bindungsstärke ändert sich mit der Bewegung der Moleküle dauernd, bis die Bindung schliesslich bricht. Wenn das H-Atom des linken Moleküls an einer O–H-Streckschwingung beteiligt ist, hängt die Schwingungsfrequenz nicht nur von der ursprünglichen O–H-Bindungsstärke ab, sondern dazu noch von der Stärke und Richtung der H-Brückenbindung. Die resultierende Energie für die Anregung der Schwingung ändert sich dauernd. Je stärker die H-Brücke ist, desto tiefer ist die resultierende Kraftkonstante. Damit ändert sich auch die Wellenlänge oder Wellenzahl der Strahlung, mit der die Schwingung angeregt werden kann. In einer makroskopischen Menge Material befinden sich immer genügend Dimere in jeder möglichen Anordnung. Könnte man die Moleküle in eine ganz bestimmte Konformation bringen, würden im Spektrum scharfe Linien erscheinen. Eine andere Konformation würde ebenfalls zu scharfen Banden aber an einer anderen Position führen. Die Änderungen der Konformation sind langsam im Vergleich zu einer vollen Schwingung. Das Spektrometer registriert daher von jeder Konformation ein eigenes Spektrum. Die Überlagerung aller Spektren dieses Konformerengemisches führt zur Bandenverbreiterung. Die Intensität der Bande in Abhängigkeit von der Wellenzahl gibt im Wesentlichen die Verteilung der Konzentrationen bei den verschiedenen totalen Bindungsstärken an. Die Bande kann im Fall der O–H- und N–H-Streckschwingungen sehr breit werden.

Ein gewisser Anteil der Moleküle bildet keine H-Brücken aus. Die Frequenz der entsprechenden O–H-Streckschwingung richtet sich dann nach der Stärke der O–H-Bindung. Diese ist für alle Moleküle gleich. Daher findet man bei der entsprechenden Wellenzahl eine zweite, recht scharfe Bande. Sie gehört zur freien O–H-Streckschwingung.



A) Benzylalkohol in CCl_4 bei verschiedener Konzentration und konstanter Temperatur:

a) 0.0486 M b) 0.0972 M c) 0.155 M d) 0.194 M e) 0.243 M
f) 0.278 M

B) 0.24 M Benzylalkohol in CCl_4 bei verschiedener Temperatur

Betrachtet man nun in obiger Figur den Fall A, also die Änderung der Konzentration, so erkennt man die Bande der freien O–H-Streckschwingung bei etwa 3600 cm^{-1} und die Bande der assoziierten Moleküle. Die Intensität beider Banden nimmt mit der Konzentration zu, was nicht weiter erstaunlich ist. Die Intensität der Bande der freien O–H-Streckschwingung wächst etwa proportional mit der Konzentration. Das ist zu erwarten. Die Bande der Assoziate hingegen wächst mit zunehmender Konzentration überproportional schnell an. Damit sich H-Brücken ausbilden können, müssen sich zuerst zwei Moleküle treffen. Bei kleiner Konzentration geschieht dies sehr selten (a). Die entsprechende Bande ist nur andeutungsweise vorhanden. Bei der grössten Konzentration (f) ist sie stärker als die Bande der freien Streckschwingung. Es ändert sich aber nicht nur die Intensität der Bande, sondern auch die Lage des Maximums. Das lässt den Schluss zu, dass die mittlere Stärke der H-Brücken mit der Konzentration zunimmt. Dies gilt besonders bei kleinen Konzentrationen. Die Lage der anderen Bande ändert sich dagegen nicht. Das ist auch nicht zu erwarten, da die für die Bande verantwortlichen Moleküle ungestört sind. Sie spüren also die Anwesenheit anderer Moleküle nicht.

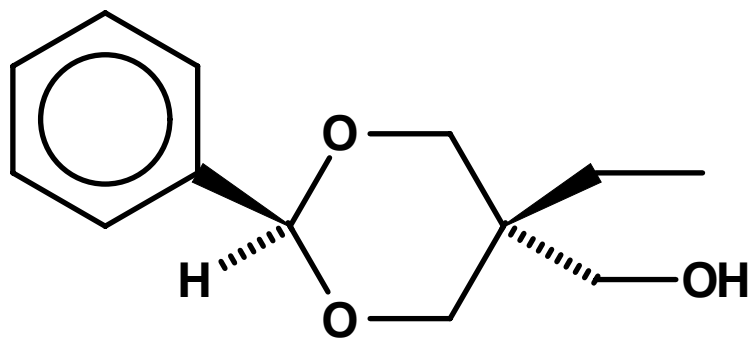
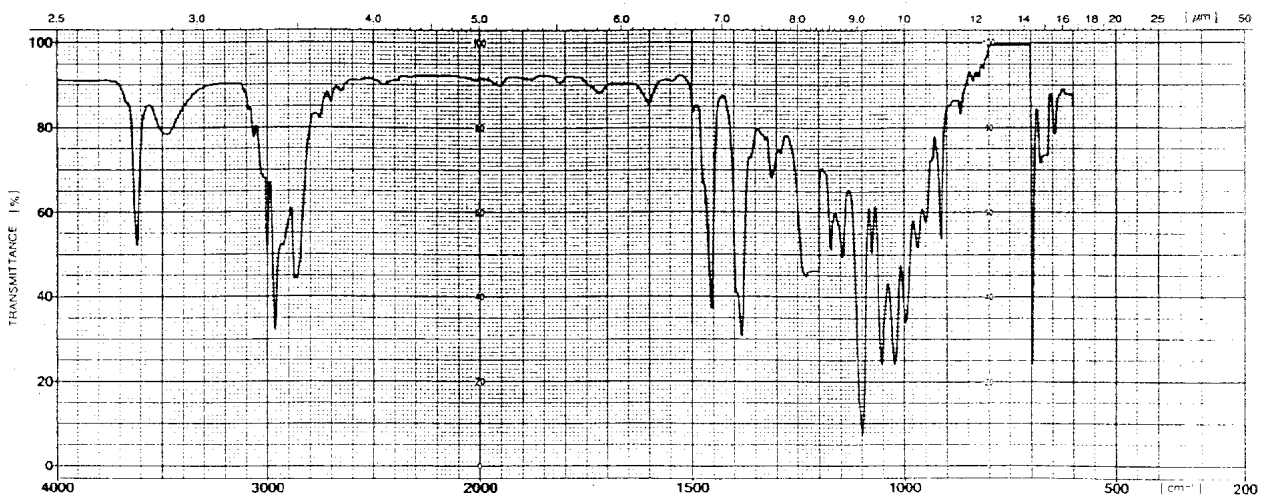
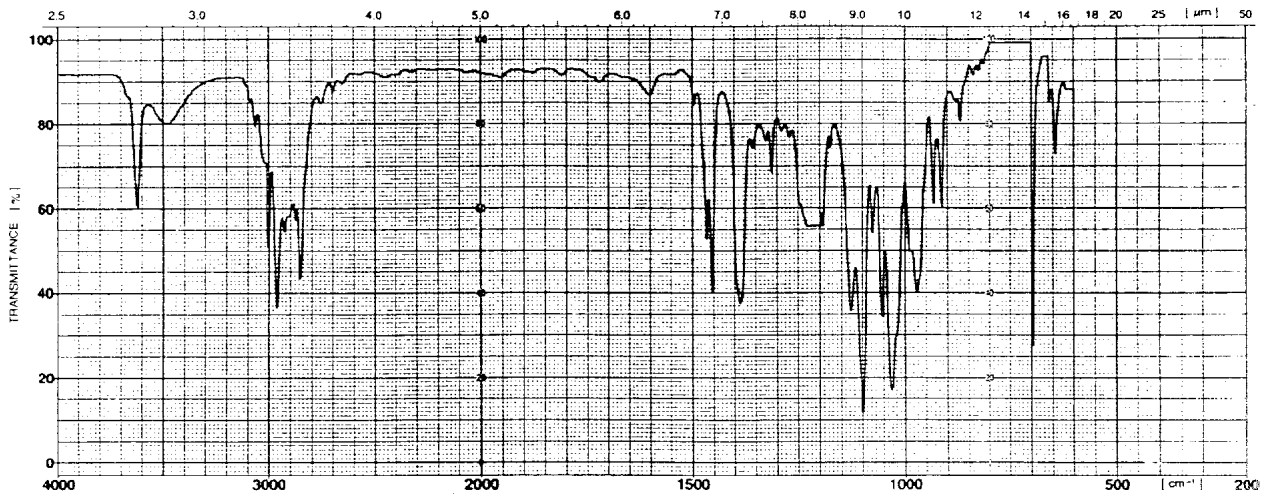
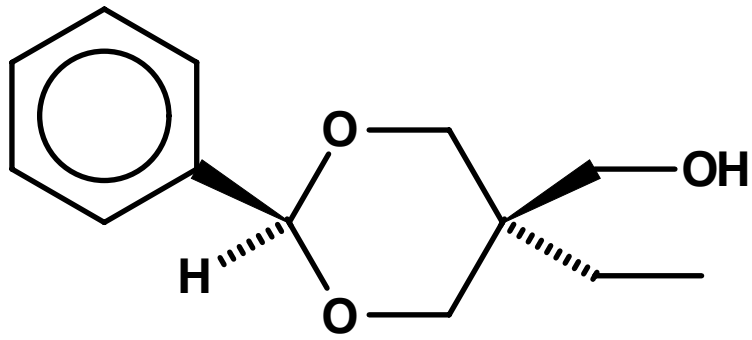
Im Fall B wird die Temperatur einer Lösung konstanter Konzentration verändert. Die Bande der Assoziatereagiert mit zunehmender Temperatur ähnlich wie vorher bei abnehmender Konzentration. Die Bande wird weniger intensiv und das Maximum verschiebt sich nach grösseren Wellenzahlen. Bei zunehmender Temperatur wird es durch die grössere Brown'sche Bewegung zusehends schwieriger, gute H-Brücken zu bilden. Zudem nimmt die Zahl der Dimere durch die immer heftigeren Stösse ab.

Allgemein lässt sich festhalten, dass H-Brücken und andere dauernd wechselnde, wenig definierte molekulare Umgebungen zu breiten Banden führen. Bei einem halbstarren System hingegen, wie es etwa ein Benzolring darstellt, führt jede Auslenkung eines Atomkerns aus der Ruhelage zu einer definierten rücktreibenden Kraft, die den Kern zur Ruhelage zurückzieht. Schwingungen eines derartigen Systems führen zu scharfen Banden, da die Frequenzen der Schwingungen wohldefiniert sind. Die Gerüstschwingungen des Benzolringes liegen bei einer Vielfalt von Substitutionen bei den Wellenzahlen 1600, 1580, 1500 und 1450 cm^{-1} . Die Abweichungen von diesen Basiswerten betragen im Allgemeinen höchstens 20 cm^{-1} . Die Intensität der Banden schwankt allerdings sehr stark (siehe interpretierte Beispiele).

3.7. Allgemeine Hinweise zur Spektreninterpretation

Nur in den seltensten Fällen sehr einfacher Moleküle ist es möglich, alle Banden zuzuordnen. Im Gebiet unterhalb von etwa 1350 cm^{-1} (*Fingerprint*-Gebiet) ergeben sich im Allgemeinen besonders grosse Zuordnungsschwierigkeiten, so dass eine Interpretation im Zweifel besser unterbleibt. Man sucht allenfalls aufgrund einer Hypothese nach intensiven Banden. Der Grund dafür wird im Folgenden anhand eines Beispiels erläutert.

Auf der nächsten Seite sind Strukturformeln und Spektren zweier cis/trans-Isomere dargestellt. Die Spektren wurden als CHCl_3 -Lösung aufgenommen, wobei die Aufnahmebedingungen möglichst ähnlich gewählt wurden. Die Strukturen weisen eine grosse Ähnlichkeit auf. Es stellt sich die Frage, inwieweit das auch für die Spektren gilt.



Betrachtet man den Bereich oberhalb von 1500 cm^{-1} , stellt man praktisch eine Deckungsgleichheit fest. Von 1500 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} gibt es Unterschiede in der Lage, Intensität und Form der Banden. Die zueinander gehörigen Banden lassen sich aber klar identifizieren. Unterhalb von 1200 cm^{-1} ist auch dies nicht mehr garantiert. Man findet qualitative Unterschiede in den Spektren. Wie lässt sich dieses Verhalten verstehen?

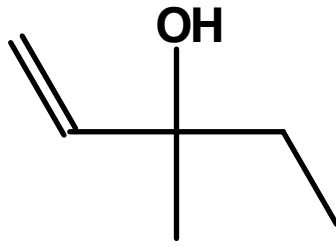
Der Bandenkomplex bei etwa 3000 cm^{-1} gehört zu den C–H-Streckschwingungen, die Banden bei höheren Wellenzahlen zu den O–H-Streckschwingungen. Bei den entsprechenden Normalschwingungen bewegen sich nur sehr wenige Kerne, im Wesentlichen die H-Atome. Der Rest des Moleküls bewegt sich minimal. Das gilt für die entsprechenden Schwingungen in beiden Molekülen. So ist es nicht erstaunlich, dass die beiden Schwingungsfrequenzen, Intensitäten und Bandenformen praktisch übereinstimmen. Betrachtet man die beiden Strukturen aus der Sicht des Benzolrings, so befindet sich der Unterschied in den Molekülen in grosser Distanz. Die H-Atome am Ring kümmern sich nicht um die relative Lage der entfernten Substituenten. Daher sind die Spektren im Bereich der C–H-Streckschwingungen des Benzolringes deckungsgleich. Dies gilt auch noch für den Bereich der Gerüstschwingungen des Benzolringes. Die teilweise wenig intensiven Banden bei 1600 , 1500 und 1450 cm^{-1} ändern Lage, Intensität und Form nicht. Gleiches gilt natürlich auch umgekehrt. Die OH-Gruppe kann auf die grosse Distanz nicht auf die unterschiedlichen Positionen des Benzolringes schliessen. Daher ist auch der Bereich der OH-Streckschwingungen in beiden Spektren deckungsgleich.

Die Banden zwischen 1500 und 1200 cm^{-1} lassen sich nicht ohne weiteres einer funktionellen Gruppe zuordnen. Daher lässt sich auch nicht entscheiden, woher die Unterschiede stammen. Bei den noch gemächlicheren Schwingungen ist vollends unklar, wie sich die Moleküle bei der Schwingung bewegen. Hier bewegen sich viele oder alle Kerne des Moleküls mit nennenswerter Amplitude. Nun kann es auch nicht erstaunen, dass der Unterschied im Molekül eine grosse Rolle spielt. Die Banden, die zu molekülübergreifenden Schwingungen gehören, können prinzipiell nicht interpretiert werden. Die Schwingungen sind charakteristisch für das ganze Molekül, nicht für kleine Teile davon. Daher nennt man den Bereich unterhalb von 1350 cm^{-1} Fingerprint-Bereich. Die Banden sind wie ein Fingerabdruck des Moleküls. Dieser Bereich ist sehr nützlich für die Identifikation eines Spektrums in einer Datenbank.

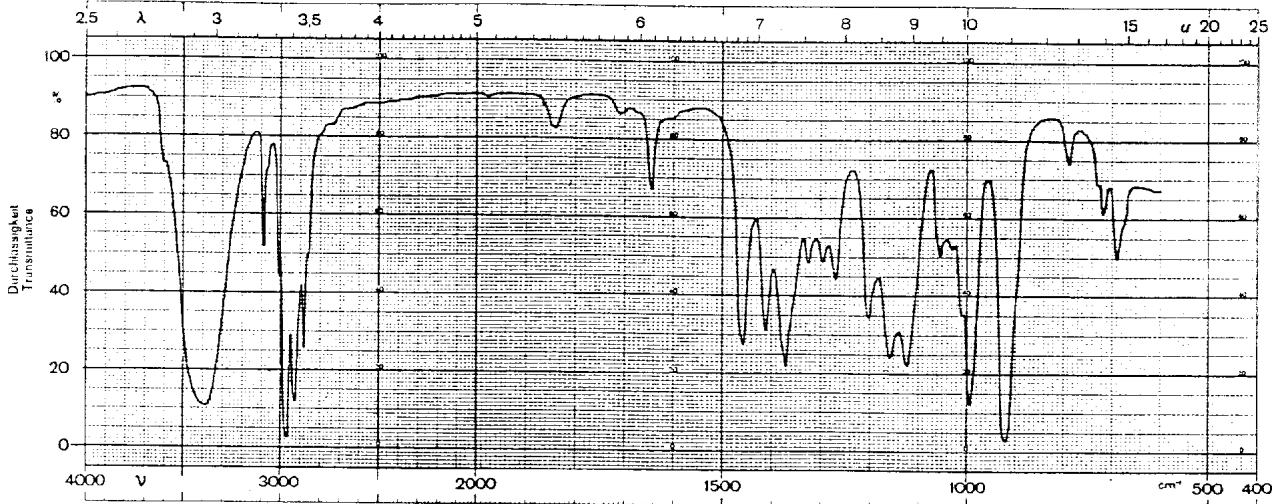
Arbeitshypothesen, die aufgrund der Anwesenheit einer Bande aufgestellt werden, sind unbedingt zu überprüfen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anwesenheit einer Bande ein notwendiges, aber nicht hinreichendes Kriterium für das Vorhandensein einer bestimmten Atomgruppierung des untersuchten Moleküls mit Grundschiwingung in diesem Bereich ist. Die Abwesenheit einer Bande ist dagegen ein Beweis für das Nichtvorhandensein der betreffenden Atomgruppierung.

Es ist angezeigt, vor der Interpretation von Infrarotspektren die Aufnahmebedingungen zu überprüfen. Dabei soll darauf geachtet werden, dass Suspensionsmittel ausser den durch das Suspensionsmittel als solches bedingten Banden auch Signale aufweisen können, die auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Für solche Störsignale sowie Sperrgebiete siehe Anhang.

3.8. Interpretierte Beispielspektren

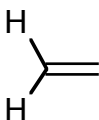


Flüssigkeitsfilm



3600 O-H_{st} frei (Schulter)

3400 O-H_{st} assoziiert

3090 C-H_{st} 

~2950 C-H_{st} aliphatisch

1840 Oberton von 920

1710 vermutlich Verunreinigung durch Carbonylverbindung (C=O_{st})

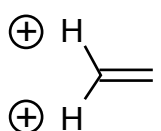
1640 C=C_{st}

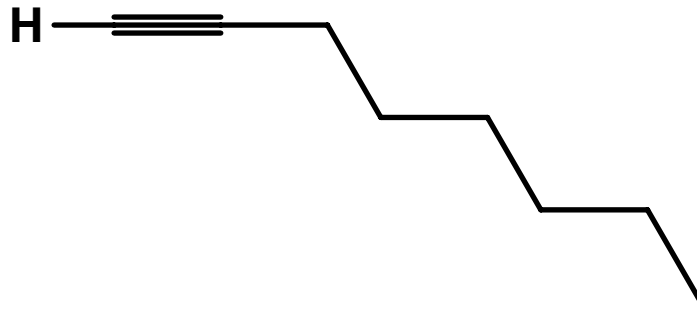
1740–1560 O-H_{def} breit, schwach

1455

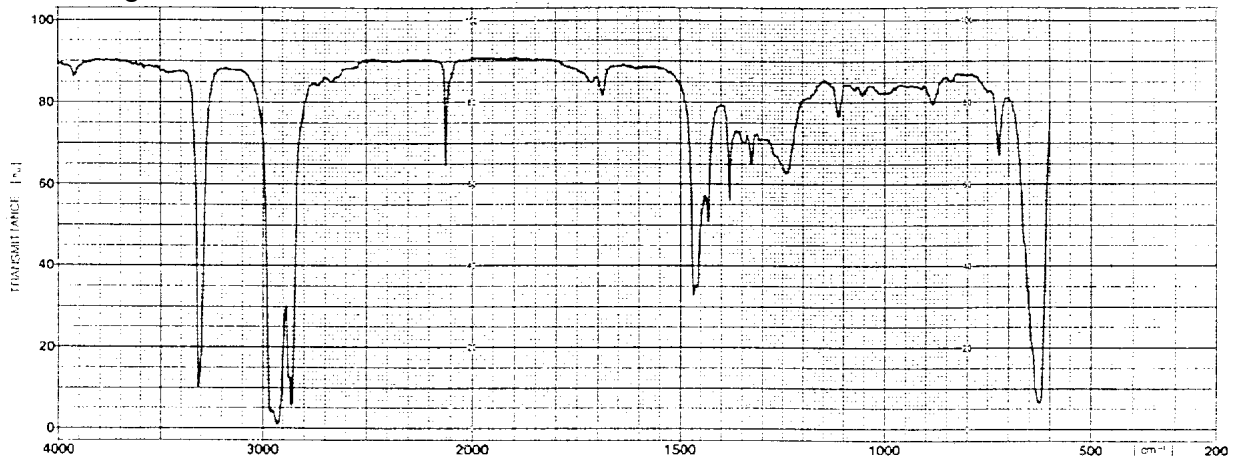
1410 C-H_{def}

1370

920 C-H_{def}  out of plane

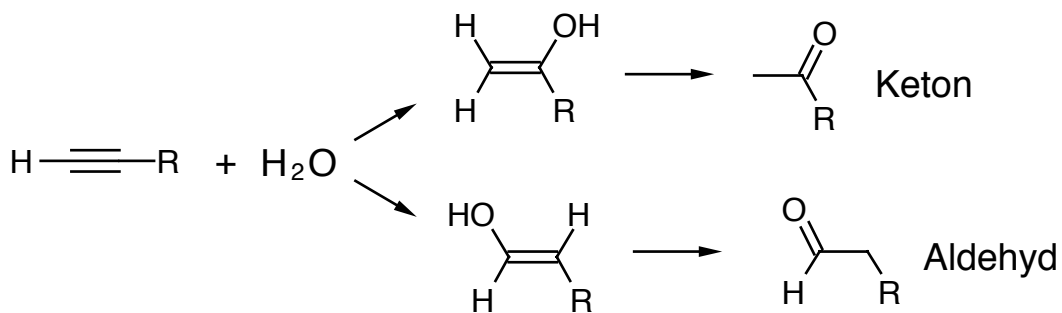


Flüssigkeitsfilm

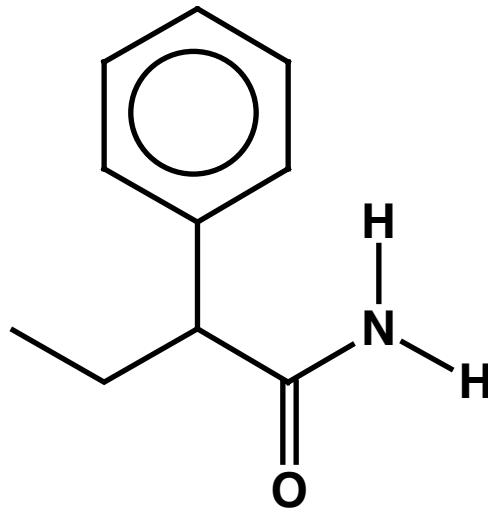
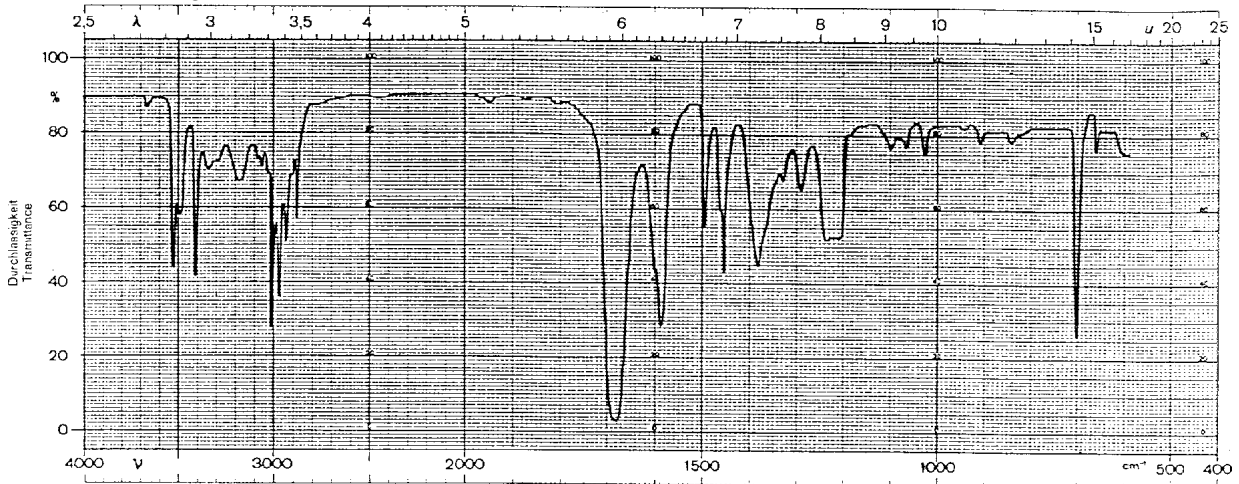


3320	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}_{\text{st}}$
~2900	$\text{C}-\text{H}_{\text{st}}$
2120	$\text{C}\equiv\text{C}_{\text{st}}$
~1700	$\text{C}=\text{O}_{\text{st}}$ durch Verunreinigung mit Carbonylverbindung
1470	
1440	$\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$
1380	
720	$\text{C}-\text{H}_{\text{def}}$ rocking

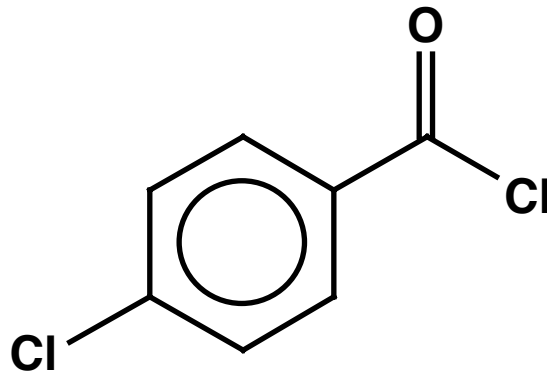
Alkine addieren leicht H_2O und ergeben Carbonylverbindungen, die wegen der grossen Intensität der $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungsbande schon in kleinen Konzentrationen sichtbar sind:



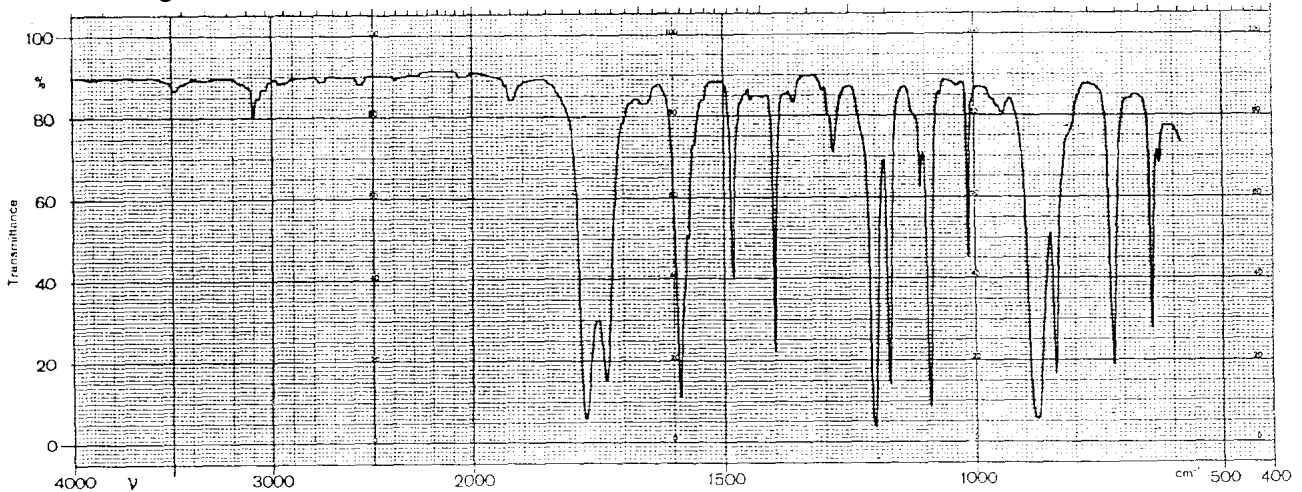
78

in CHCl_3 Schichtdicke 0.1 mm

- 3520 N-H_{st} asymmetrisch
- 3410 N-H_{st} symmetrisch
- ~3200 N-H_{st} assoziiert
- ~3000 C-H_{st}
- 1945
- 1870 Kombinations- und Oberschwingungen Aromat (Benzolfinger)
- 1810
- 1680 Amid I hauptsächlich C=O_{st} mit etwas N-H_{def}
- 1590 Amid II hauptsächlich N-H_{def} mit etwas C=O_{st}
- 1500 Gerüstschwingung Aromat
- 1450 scharf: Gerüstschwingung Aromat
- 1450 breit: C-H_{def}
- 1380 C-H_{def}



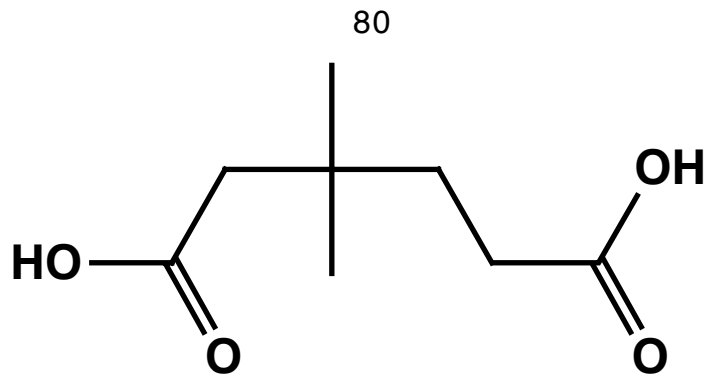
Flüssigkeitsfilm



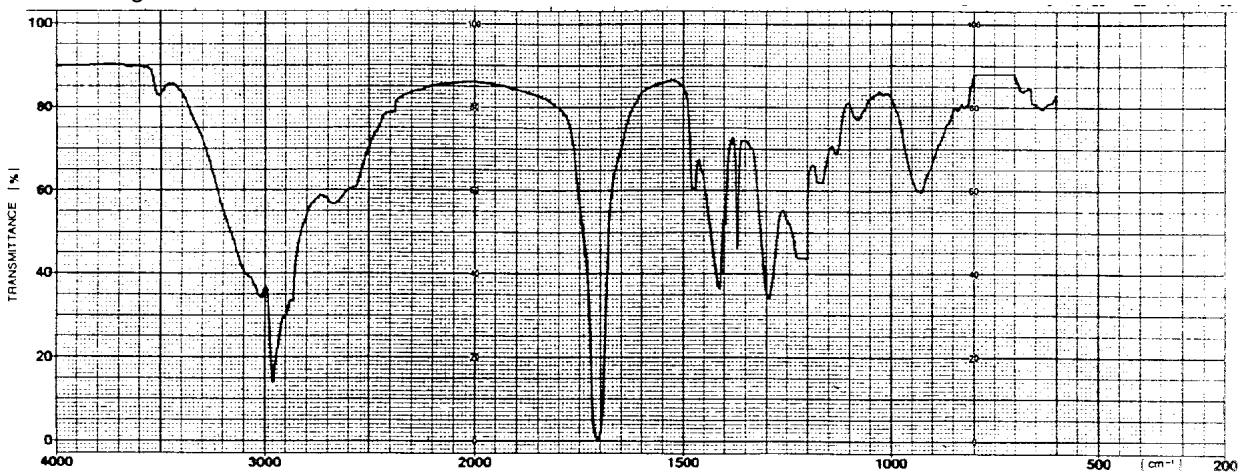
- 3500 vermutlich O–H_{st} durch Carbonsäure als Verunreinigung
- 3100 C–H_{st}
- 1920 vermutlich Kombinationsschwingung 1200 + 720
- 1780
- 1810 C=O_{st} aufgespalten durch Fermi-Resonanz
- 1590
- 1490 Gerüstschwingungen Aromat
- 875 C–C=O_{def}

Fermi-Resonanz:

Die Frequenz der Carbonylschwingung liegt bei 1750, wird dort aber vom Oberton der Deformationsschwingung bei 875 ($2 \times 875 = 1750$) überlagert. Dadurch spaltet die Bande der Carbonylschwingung auf. Der beobachtete Effekt ist nicht typisch für Säurechloride, ist also diagnostisch von geringem Wert.



in CHCl_3 Schichtdicke 0.1 mm



3500 O-H_{st} frei

3400–2200 O-H_{st} assoziiert

2970 C-H_{st}

1710 C=O_{st}

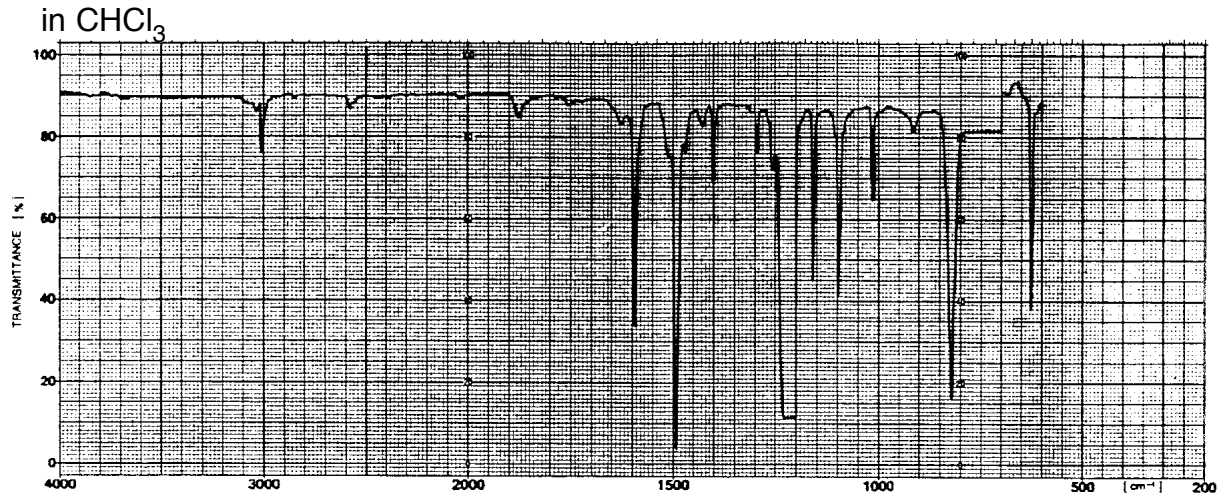
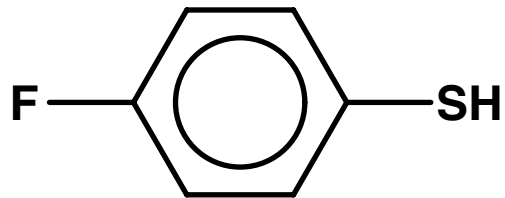
1470

1420 C-H_{def}

1360

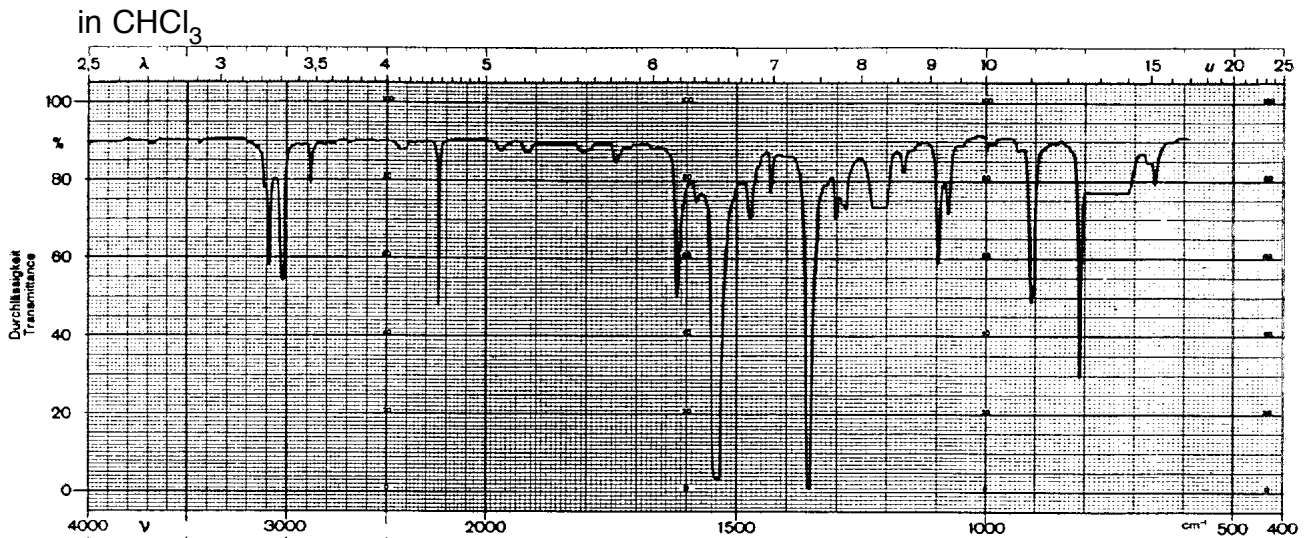
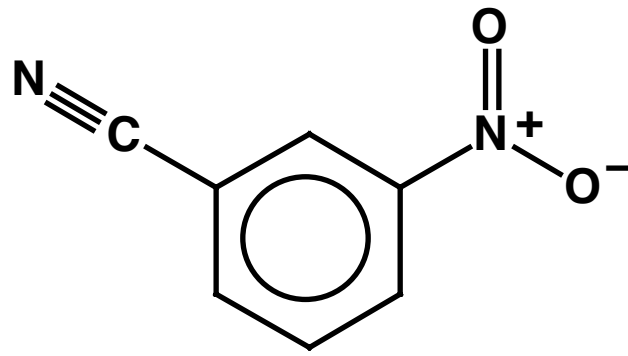
930 $\text{C-O-H}_{\text{def}}$ out of plane in Dimer

Die Bande bei 930 tritt nur auf, wenn sich Dimere bilden können, da es sonst für die Auslenkung aus der Ebene keine rücktreibende Kraft gibt. Wenn die Konzentration in CHCl_3 sehr klein ist, verschwindet die Bande. Beim vorliegenden Molekül handelt es sich um eine Dicarbonsäure, die intramolekulare H-Brücken bilden kann. Daher ist die Bande in jedem Fall sichtbar.

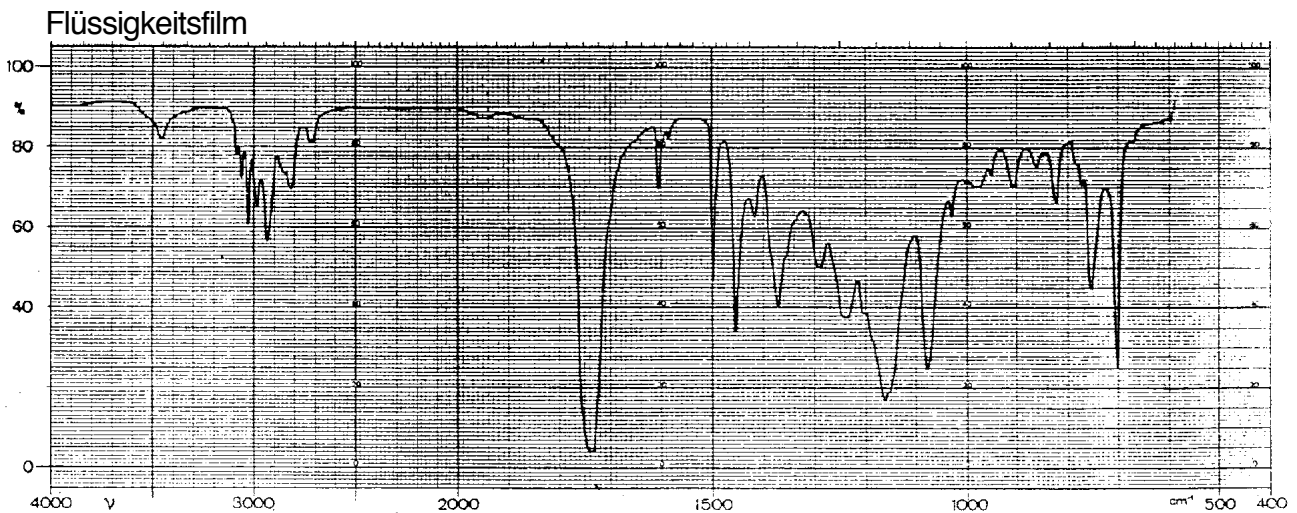
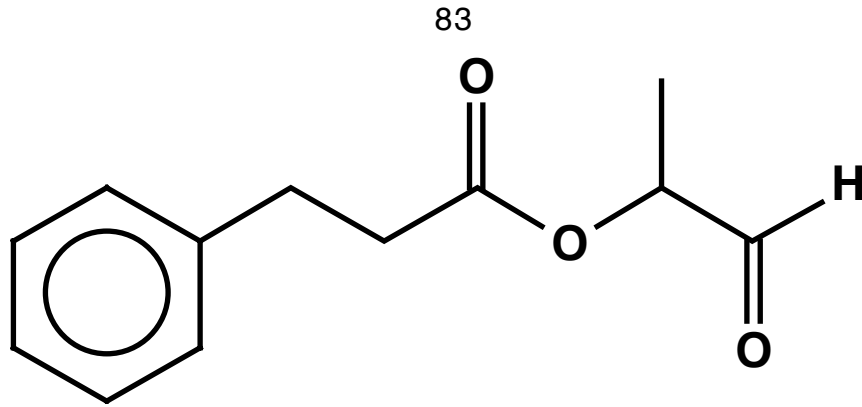


3000	C-H_{st}
2580	S-H_{st}
1870	
1750	Kombinations- und Oberschwingungen Aromat (Benzolfinger)
1630	
1600	
1500	Gerüstschwingungen Aromat
1160	
1100	vermutlich C-F_{st}

In diesem Spektrum gibt es nur scharfe Banden. Jede Auslenkung eines Kerns aus der Ruhelage führt zu einer starken rücktreibenden Kraft (abgesehen von der SH-Gruppe). Die Oszillatoren sind also klar definiert, ihre Frequenzen ebenso. Die Normalschwingungen haben demnach ebenfalls wohldefinierte Frequenzen.



- 3100
- 3020 C-H_{st}
- 2900 Kombinationsschwingung 1540+1360
- 2240 $\text{C}\equiv\text{N}_{\text{st}}$
- 1970
- 1920
- 1800 Kombinations- und Oberschwingungen Aromat (Benzolfinger)
- 1750
- 1620
- 1480 Gerüstschwingungen Aromat, kombiniert mit Schwingungen der
- 1430 Nitrogruppe
- 1540 $\text{N}=\text{O}_{\text{st}}$ asymmetrisch
- 1360 $\text{N}=\text{O}_{\text{st}}$ symmetrisch



3600–3300 Verunreinigung: O–H_{st} in Carbonsäure

3100–2900 C–H_{st}

2820

2720 C–H_{st} der Aldehydgruppe, aufgespalten durch Fermi-Resonanz

1740 C=O_{st}

1600

1500 Gerüstschwingungen Aromat

1460

1420 C–H_{def}

1370 C–H_{def} der Aldehydgruppe

Fermi-Resonanz:

Die Frequenz der C–H-Streckschwingung liegt bei 2760, wird dort aber vom Oberton der Deformationsschwingung bei 1370 ($2 \times 1370 = 2740$) überlagert. Dadurch spaltet die Bande der Streckschwingung auf. Der Effekt ist von hohem diagnostischem Wert, da er für Aldehyde typisch ist. Es ist allerdings wichtig, dass die Carbonylgruppe wirklich an ein C-Atom gebunden ist, sonst tritt der Effekt nicht auf. Ameisensäureester und Formamide zeigen keine Fermi-Resonanz.

