

IR - Spektroskopie

(Infrarotspektroskopie)

© Thomas Lehmann FU-Berlin SS 1996 / WS 2010

1 Einführung:

Durch IR-Licht werden Molekülschwingungen angeregt. Die Schwingungsfrequenz ist dabei abhängig von den schwingenden Massen und der Bindungsstärke. Über die Lage der Absorptionsbanden erhält man so eine Information über funktionelle Gruppen des Moleküls.

2 Grundlagen elektromagnetischer Strahlung:

Die Infrarotstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung. Sie schließt sich an das langwellige, also das „rote Ende“ des sichtbaren Spektralbereichs an (*lat.* „infra“ = unter, unterhalb). Eine Einordnung in das gesamte Spektrum elektromagnetischer Strahlungen zeigt Abb. 1.

	Kosmische strahlen	Gamma-strahlen	Röntgen-strahlen	Ultra-violett	Sichtbar	Nahes IR	Infrarot	Fernes IR	Mikro-wellen	Fernseh-/ Radio-wellen
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)		10 ¹⁰	10 ⁸	10 ⁶	25.000	14.200	4.000	650	12	0,05
λ (nm)		10 ⁻⁴	10 ⁻²	1	400	700	2.500	15.400	830.000	2x10 ⁸
		Anregung bindender Elektronen und Ionisation		Anregung nicht bindender Elektronen		Obertöne von Molekülschwingungen		Molekülschwingungen	Molekülrotationen	

Abb. 1 Bereiche elektromagnetischer Strahlung

Die spektroskopische Lage einer elektromagnetischen Strahlung kann durch ihre Wellenlänge λ oder durch deren reziproken Wert $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl charakterisiert werden. Die Wellenzahl gibt die Anzahl der Schwingungen pro Längeneinheit an. Bei IR-Spektren hat sich heutzutage die Angabe der Wellenzahlen durchgesetzt. Sofern Sie zu Vergleichszwecken ältere Literaturspektren heranziehen wollen, in denen die Banden gegen die Wellenlänge aufgetragen sind, so bedenken Sie, dass die Auftragung gegen die Wellenzahl zu einer Spreizung im kurzwelligen Bereich führt und es deshalb eines geschulten Blicks bedarf, um es mit einem gegen die Wellenlänge aufgetragenen Spektrum vergleichen zu können. Wegen der beiden folgenden Beziehungen:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{in cm}^{-1})$$

$$E = h \nu$$

λ = Wellenlänge

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl

ν = Frequenz

c = Lichtgeschwindigkeit

E = Energie

h = Plancksches Wirkungsquantum

ist die Wellenzahl proportional zur Frequenz und zur Energie der Strahlung, weshalb die Kalibrierung in Wellenzahlen „logisch“ als Vorteil zu werten ist.

Die Infrarotstrahlung wird auch als Wärmestrahlung bezeichnet, weil sich Gegenstände unter dem Einfluss dieser Strahlung erwärmen. IR-Strahlung als Wärmequelle ist aus dem alltäglichen Bereich wohl vertraut. Die bedeutendste IR-Strahlungsquelle ist die Sonne. Beispiele für künstliche IR-Strahlungsquellen sind elektrische Kochfelder, Heizstrahler für das Bad, Kaminfeuer o.ä. Auch jede Glühlampe strahlt fühlbar Wärmestrahlung aus. (Gemeint ist dabei natürlich nicht, dass die Glühlampe selbst heiß ist, sondern dass die Strahlung - insbesondere von leistungsstarken Lampen als wärmend empfunden wird.) Die Erwärmung bestrahlter Gegenstände kommt durch die bereits beschriebene Schwingungsanregung zustande. Da aus dem IR-Licht nur der Teil „herausgefiltert“ wird, der für die Anregung der Schwingung benötigt wird, liefert eine durchstrahlte Probe ein Absorptionsspektrum.

3 Physikalische Grundlagen der IR-Absorption:

Verbindet man 2 Körper mit den Massen m_1 und m_2 elastisch miteinander - z.B. durch eine Spiralfeder - und regt das erhaltene Gebilde durch kurzes Auseinanderziehen der beiden Körper zu Schwingungen an, so liegt ein harmonischer Oszillator vor, für den das Hooksche Gesetz gilt. Die in die Ruhelage zurücktreibende Kraft ist dabei der Auslenkung proportional. Es gilt:

$$\vec{F} = -k\Delta\vec{r}$$

\vec{F} = Kraft
 k = Kraftkonstante
 \vec{r} = Auslenkung

Die Kraftkonstante k ist ein Maß für die Härte der Feder. Für die Frequenz der Schwingung gilt die Gleichung:

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

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

μ = reduzierte Masse
 ν = Frequenz

Die reduzierte Masse μ trägt dem Umstand Rechnung, dass sich beide Massen m_1 und m_2 gegeneinander bewegen. Ist eine der beiden Massen wesentlich größer, so entspricht die Bewegung der kleinen Masse einer Schwingung an einer festen Wand. Rechnerisch wird die reduzierte Masse dabei identisch mit der Masse des schwingenden Körpers:

$$m_1 \gg m_2 \Rightarrow \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1} \approx m_2$$

Die Schwingungsfrequenz hängt in diesem Fall also nicht mehr von der Masse m_1 , also der „Wand“ ab.

Die Energie der schwingenden Massen steigt mit dem Quadrat der Auslenkung an. Für den atomaren Mikrokosmos muss berücksichtigt werden, dass die Schwingungszustände gequantelt, also immer nur ganz bestimmte Auslenkungen möglich sind. Die quantenmechanische Berechnung liefert einen parabolischen Potentialtopf, wie ihn Abb. 2 zeigt.

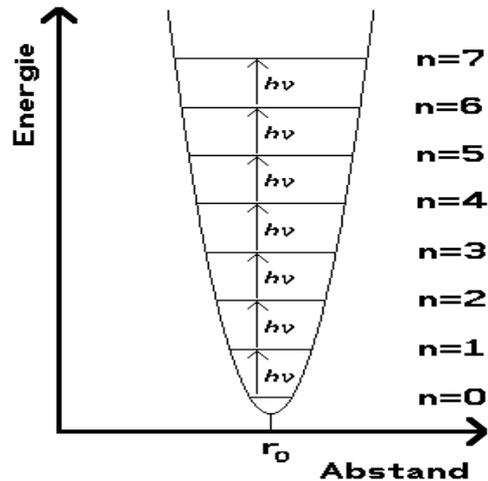


Abb. 2 Potentialkurve des harmonischen Oszillators

Folgende Dinge sind zu beachten:

- Die möglichen Schwingungsniveaus n sind energetisch äquidistant. Zur Anregung auf ein höheres Niveau ist immer der gleiche Betrag $h\nu$ nötig.
- Die Anregung auf ein beliebiges Schwingungsniveau ist nicht möglich. Dies verhindern sogenannte Auswahlregeln, die in diesem Fall nur den Übergang in das jeweils nächsthöhere oder -niedrigere Niveau erlauben.
- Auch im tiefstmöglichen Zustand ($n=0$) erfolgt eine Schwingung um die Ruhelage. Das bedeutet, dass Moleküle auch bei 0 K noch Schwingungen ausführen!

Beim harmonischen Oszillator steigen die Wände des Potentialtopfs bis in die Unendlichkeit an. Bei Molekülen verhält sich dies anders, da das Auseinanderziehen der Bindungspartner schließlich zum Dissoziieren der Bindung führt. Der Potentialtopf ist also zur einen Seite hin abgeflacht und erreicht dort gerade die Höhe der Dissoziationsenergie. Die Verhältnisse zeigt qualitativ Abb. 3.

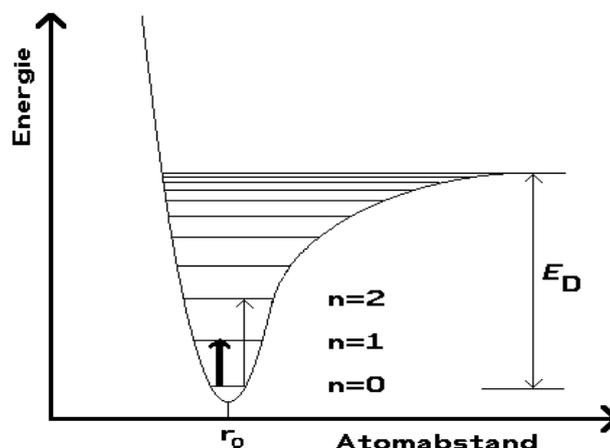


Abb. 3 Potentialkurve einer chemischen Bindung

Die Schwingung ist hier nicht mehr harmonisch. Dies hat folgende Konsequenzen:

- Die energetischen Abstände der Schwingungsniveaus sind nicht mehr äquidistant, sondern werden zur Dissoziationsgrenze hin immer enger.
- Die Auswahlregeln gestatten bei der Anregung jetzt auch das Überspringen mehrerer Energieniveaus. Diese Übergänge sind aber weniger wahrscheinlich, die entsprechenden Banden deshalb in der Regel weniger intensiv.

Bei Raumtemperatur befinden sich die Moleküle immer noch im Schwingungsgrundzustand. Dies bedeutet:

- Bei der Absorption von IR-Licht werden fast ausschließlich Übergänge von $n=0$ nach $n=1$ beobachtet. Man nennt dies die Grundschiwingung. Manchmal sieht man zusätzlich auch den Übergang von $n=0$ nach $n=2$. Man nennt dies die 1. Oberschiwingung.
- Der Potentialtopf einer realen Bindung kommt in dem Bereich von $n=0$ bis $n=2$ dem harmonischen Oszillator sehr nahe (Vergleiche dazu Abb. 2 und Abb. 3). Deshalb lässt sich der Harmonische Oszillator auch für reale Moleküle weiterhin als brauchbare Näherung verwenden.

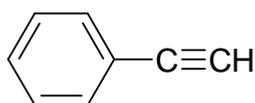
Theoretisch wird die Situation dadurch kompliziert, dass eine Anregung von Schwingungszuständen immer mit der gleichzeitigen Anregung von - gleichfalls gequantelten Rotationszuständen gekoppelt ist. Da es für die Rotationsniveaus mehrere Möglichkeiten gibt, wäre eigentlich für jede Schwingung ein ganzes Bündel von Absorptionssignalen zu erwarten. Bei der Untersuchung von Gasen wird dies auch tatsächlich beobachtet. In Lösung oder im festen Zustand unterliegt jedoch jedes Molekül dem Einfluss der umgebenden Matrix. Dies führt mehr oder weniger zu temporären Änderungen der Bindungsstärken, die nach den o.g. Ableitungen mit einer Änderung des Absorptionsverhaltens verbunden sind. Um diesen Effekt richtig zu verstehen, muss berücksichtigt werden, dass der Absorptionsvorgang des IR-Lichtes viel schneller abläuft, als alle translatorischen Molekülbewegungen. Die Anhebung auf ein höheres Schwingungsniveau erfolgt also so rasch, dass die in dieser Zeit stattfindenden Änderungen der Molekülumgebung zu vernachlässigen sind. Jedes Molekül erzeugt also sein eigenes Absorptionssignal entsprechend der Umgebung, in der es sich gerade befindet. Die Aufsummierung aller dieser Einzelsignale liefert eine mehr oder weniger breite Bande. Besonders stark ist die Bandenverbreiterung bei Wasserstoffatomen, die Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.

Für den hier angestrebten Zweck, nämlich die Strukturaufklärung einer Substanz mittels IR-Spektroskopie bedeuten die voranstehend beschriebenen Dinge eine ganz wesentliche Vereinfachung, denn dadurch existiert für jede Schwingungsart einer Bindung im Regelfall nur eine einzige Absorptionsbande mit einer charakteristischen Lage, Intensität und Breite.

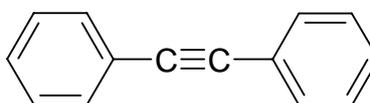
Treten Übergänge von $n=0$ nach $n=2$, also Oberschiwingungen auf, so befinden sich die entsprechenden Banden entsprechend den Voraussagen des näherungsweise angenommenen harmonischen Oszillators bei (fast) genau bei der doppelten Wellenzahl wie die Grundschiwingung. Eine makroskopische Analogie zu diesem Phänomen ist die schwingende Saite eines Musikinstruments. Die Obertönen sind hier dadurch charakterisiert, dass es mitten auf der Saite Schwingungsknotenpunkte gibt, in denen keine Auslenkung erfolgt. Im IR-Spektrum liegen einige Oberschiwingungen im „normalerweise“ registrierten Bereich ($4000 - \text{ca. } 600 \text{ cm}^{-1}$) und können daher mit zur Identifizierung herangezogen werden. Zusätzlich gibt es auch noch sogenannte Kombi-

nationsschwingungen, die dadurch zustande kommen, dass ein Strahlungsquant auch mehrere Grundschwingungen gleichzeitig anregen kann. Die Bandenlage einer Kombinationsschwingung ergibt sich also aus der Summe von 2 verschiedenen Grundschwingungen. Viele Ober- und Kombinationsschwingungen treten im Bereich des nahen IR (NIR) auf (Warum?). Der Aussagewert dieser Banden ähnelt denen des UV/VIS-Spektrums. Da zudem auch die Aufnahmetechnik die gleiche ist, werden zunehmend UV/VIS-Spektrometer mit einem ins nahe IR „verlängerten“ Spektralbereich angeboten.

Da das IR-Licht eine elektromagnetische Strahlung ist, wechselwirkt sie mit Dipolen. Eine Absorption erfolgt nur, wenn sich bei der Schwingung das Dipolmoment des durchstrahlten Moleküls ändert. Solch ein Fall liegt z.B. vor, wenn 2 Atome mit unterschiedlicher Elektronegativität gegeneinander schwingen. Das Wasserstoffmolekül H_2 absorbiert demzufolge keine IR-Strahlung, wohl aber das Salzsäuremolekül HCl . Bei komplexeren Molekülen ist die Dipoländerung des gesamten Moleküls zu betrachten. So zeigt das Phenylacetylen eine Bande für die Dreifachbindung bei 2111 cm^{-1} , das Diphenylacetylen jedoch nicht.



Phenylacetylen

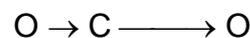


Diphenylacetylen

Ein anderes Beispiel ist das linear gebaute Kohlendioxidmolekül. Es hat 2 gleiche Doppelbindungen, die entweder symmetrisch oder asymmetrisch schwingen können. Nur bei der asymmetrischen Schwingung ändert sich das Dipolmoment, weshalb nur diese Schwingung IR-aktiv ist.



Symmetrische Schwingung (IR-inaktiv)



Asymmetrische Schwingung (IR-aktiv)

Aus den genannten Beispielen lassen sich folgende wichtige Regeln ableiten:

- Besitzt ein Molekül ein Symmetriezentrum, so sind alle Schwingungen, die symmetrisch zu diesem Zentrum erfolgen, IR-inaktiv!

In der sogenannten Raman-Spektroskopie ist für die Absorption statt der Dipolmomentänderung die Polarisierbarkeit verantwortlich. IR-inaktive Banden sind in der Regel Raman-aktiv, so dass sich diese beiden Spektroskopiearten ergänzen.

- Schwingungen, die mit einer starken Dipolmomentänderung verbunden sind, haben auch eine starke Absorptionsbande und umgekehrt.

Ein Beispiel für eine Schwingung mit starker Dipolmomentänderung ist die Carbonylschwingung ($C=O$). Die $C-H$ -Bindung ist dagegen nur schwach polarisiert, weshalb die Dipolmomentänderung der Schwingung und damit die Absorptionsstärke klein sind.

4 Orientierende Betrachtungen zu Bandenlagen

Aus der in Kap. 3 angegebenen Frequenzgleichung lassen sich die folgenden elementaren Aussagen ableiten:

- Atome oder Moleküle schwingen um so langsamer, je größer deren Masse ist. (Großes μ in der Frequenzgleichung.)

Das H-Atom ist das leichteste Atom. Daher absorbieren z.B. -CH_x- Gruppen am „oberen“ Rand des Spektrums, bei ca. 3000 cm⁻¹. Halogenatome sind dagegen sehr schwer. Das z.B. am aliphatischen Kohlenstoff gebundene Bromatom absorbiert daher am „unteren“ Rand bei etwa 600 cm⁻¹. Teilweise sind sogar quantitative Aussagen möglich: Deuterium ist doppelt so schwer, wie das Wasserstoffatom. Das harmonisch gegen eine feste Wand schwingende Deuteriumatom müsste gemäß der angegebenen Frequenzgleichung also um den Faktor $\sqrt{2} = 1,41$ langsamer schwingen als das Wasserstoffatom. Tatsächlich gefunden wird ein typischer Wert von 1,37, was dem Umstand Rechnung trägt, dass sich der Rest des Moleküls an der Schwingung eben doch ein bisschen ‚beteiligt‘. Versuchen Sie das nachzuvollziehen, indem Sie die reduzierten Massen für eine C-H und eine C-D-Bindung ermitteln und das Verhältnis aus den daraus berechneten Quadratwurzelwerten bestimmen.

- Die Moleküle schwingen um so schneller, je stärker ihre Bindungen sind. (Großes k in der Frequenzgleichung.) Beispiel:

Eine -C=C- Doppelbindung ist stärker als eine Einfachbindung, ihr Absorptionsbereich liegt daher zwischen 1600 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹, im Gegensatz zur Einfachbindung bei < 1200 cm⁻¹.

- Für jede Art von Bindung gibt es normalerweise eine charakteristische Absorptionsbande, deren Lage durch Art der Bindung und die Masse der beteiligten Bindungspartner bestimmt ist.

Der „typische Wert“ kann durch Einflüsse der Umgebung der Bindung etwas beeinflusst werden. Mögliche Einflüsse sind:

- Kopplung von Schwingungen:

Häufig sind Schwingungen eines Moleküls nicht voneinander unabhängig. So ist zum Beispiel die C-O-Streckschwingung einer Carbonsäuregruppe wegen der Massenträgheit des Wasserstoffatoms mit einer Beugeschwingung der O-H-Bindung gekoppelt, wobei sich der C-O-H - Bindungswinkel ändert:



Sind an den Sauerstoff andere Reste als Wasserstoff gebunden und haben diese eine andere Masse(nträgeit), so kann dies wegen der Schwingungskopplung Einfluss auf die Lage der C-O-Streckschwingung haben. Kopplungen von Schwingungen sind dann besonders stark, wenn die Schwingungsfrequenzen der beiden koppelnden Schwingungen ähnlich sind.

- Elektronische Effekte:

Vor allem mesomere Effekte können die Stärke einer Bindung erheblich beeinflussen. Ein Beispiel für dieses Phänomen finden Sie im Kapitel 8.4.

Die genannten Einschränkungen bedeuten, dass es statt des „typischen Wertes“ häufig einen typischen Bereich für die Bandenlage einer bestimmten Bindung gibt. Was auf den ersten Blick so kompliziert erscheinen mag, ist in Wirklichkeit ein beträchtlicher Gewinn für die Struktursicherung:

Die genaue Lage einer Bande gestattet nämlich häufig Aussagen darüber, in welcher Umgebung sich eine betrachtete Molekülbindung befindet. So ist z.B. die Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen durch Bestimmung der Lage der Bande für die C-O-Streckschwingung möglich, da diese Schwingung in unterschiedlicher Weise mit den jeweiligen angrenzenden C-C-Schwingungen koppelt:

prim. Alkohole	1075 - 1000 cm^{-1}
sek. Alkohole	1120 - 1090 cm^{-1}
tert. Alkohole	1210 - 1100 cm^{-1}

5 Was kann man mit IR-Spektroskopie anfangen?

Natürlich kann man von flüssigen oder festen Substanzen ein IR-Spektrum aufnehmen und die erhaltenen Banden den Substanzstrukturen zuordnen. Techniken zur Aufnahme von Substanzen werden in Kap. 9.2 vorgestellt. Die Software, mit der das Spektrometer gesteuert wird, ermöglicht es in der Regel, dass das gemessene Spektrum automatisch mit Spektren einer Referenzbibliothek verglichen wird und die besten Treffer ausgegeben werden. Im Idealfall kann man also durch simples Aufnehmen eines IR-Spektrums die Identität einer Substanz ermitteln. Selbst binäre Gemische sind heutzutage schon einer derart automatisierten Strukturzuordnung zugänglich. Freilich muss man für das gegebene Problem die richtigen Spektrenbibliotheken einsetzen – und im übrigen auch kaufen! Die bibliotheksgestützte Spektrenauswertung hat eine große Bedeutung in der industriellen Qualitätssicherung, vor allem auch unter dem Gesichtspunkt, dass ein gutes IR-Spektrometer ab etwa 20.000,- € zu haben ist und damit erheblich weniger kostet als ein Massen- oder NMR-Spektrometer. Für den Wissenschaftsbetrieb mit ständig wechselnden und im übrigen auch neuen Stoffen ist das eher weniger bedeutsam.

Für Gase gibt es spezielle Küvetten, in denen das Licht vielfach reflektiert wird, um die durchstrahlte Weglänge zu erhöhen. Kleinste Partikel, z.B. Störstellen auf einer CD-ROM lassen sich IR-mikroskopisch untersuchen. Es gibt wasserfeste Probenköpfe, die durch Lichtleiter mit dem Spektrometer verbunden werden. Sie haben dabei so eine Art ‚Bleistift mit Strippe‘ in der Hand, der in eine Probenlösung getaucht ein IR-Spektrum derselben liefert.

Je genauer die Banden ausgewertet werden, desto umfangreicher sind auch die möglichen Aussagen. Selbst Konformationsanalysen gesättigter Kohlenwasserstoffketten sind mittels IR-Spektroskopie möglich. In naher Zukunft wird es möglich sein, IR-Spektren aus einer eingegebenen Strukturformel mit einer solchen Genauigkeit zu simulieren, dass eine Substanzidentifizierung durch Vergleich des gemessenen mit dem simulierten

Spektrum möglich sein wird. Schon wird mit ComSpec3D im Internet ein kostenloser Service zur IR-Spektrensimulation angeboten.

(<http://www2.ccc.uni-erlangen.de/services/vrmlvib/>)

Ganz allgemein empfiehlt sich die IR-Spektroskopie als eine wenig störanfällige und preiswerte Untersuchungsmethode, die viel mehr kann, als nur die Existenz einer Carbonylverbindung nachzuweisen.

6 Arten von Schwingungen:

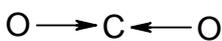
Ein Molekül aus N Atomen hat wegen der drei voneinander unabhängigen Raumkoordinaten $3 N$ Freiheitsgrade. Davon entfallen 3 auf die Translation in die drei Raumrichtungen. Bei nicht linearen Molekülen kann bei Rotationen die Drehachse ebenfalls in die 3 Raumrichtungen zeigen. Bei linearen Molekülen entfällt die Rotation um die Längsachse, da hier das Trägheitsmoment 0 ist. Für die Schwingungen bleiben also die folgenden Freiheitsgrade übrig:

lineare Moleküle: $n = 3 N - 5$

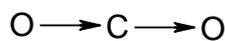
nicht lineare Moleküle : $n = 3 N - 6$

Die verbleibende Anzahl n möglicher Schwingungen nennt man Normalschwingungen. Für Kohlendioxid und Wasser als Beispiele 3-atomiger linearer bzw. gewinkelter Moleküle gibt es die folgenden Normalschwingungen (Abb. 4):

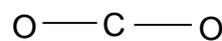
Kohlendioxid



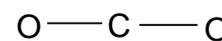
symmetrische
Streckerschwingung



asymmetrische
Streckerschwingung



Beugeschwingung
in der Papierebene

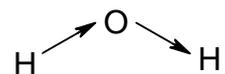


Beugeschwingung
aus der Papierebene

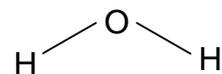
Wasser



symmetrische
Streckerschwingung



asymmetrische
Streckerschwingung



Beugeschwingung

Die Beugeschwingung in der Papierebene wäre keine Schwingung sondern eine Rotation.

Abb. 4 Schwingungen des Kohlendioxid- und des Wassermoleküls

Aus den skizzierten Schwingungen ist folgendes abzuleiten:

- Das lineare Kohlendioxidmolekül hat $3 N - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade. Das nicht lineare Wassermolekül nur $3 N - 6 = 3$.
- Die Beugeschwingungen des Kohlendioxids sind voneinander unabhängig, da sie in verschiedene Raumrichtungen erfolgen. Dennoch ist für die Anregung aus naheliegenden Gründen die gleiche Energie nötig. Man sagt: Die Schwingungen sind entartet.

- Im Gegensatz zum Kohlendioxid ist bei der symmetrischen Streckschwingung des Wassers die Dipolmomentänderung nicht null. Diese Schwingung ist also IR-aktiv. Die Dipolmomentänderung ist aber bei der asymmetrischen Schwingung weiterhin größer. Diese Schwingung muss also die stärkere Absorption liefern. (Bei Wasser ist dieser Unterschied aber nur in der Gasphase zu beobachten, da die Banden des flüssigen Wassers infolge Wasserstoffbrückenbindungen extrem breit sind.)

Aus dem täglichen Leben geläufig ist, dass es leichter ist, eine Feder zu krümmen als sie auseinander zu ziehen. Für Molekülschwingungen ist daraus zu folgern, dass

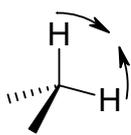
- Beugeschwingungen einer Bindung immer bei tieferen Wellenzahlen auftreten als die entsprechende Streckschwingung.

Für die Beschreibung der verschiedenen Schwingungstypen gibt es Kürzel. Die häufigsten sind:

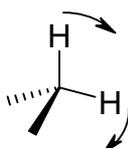
- ν Streckschwingung
*Diese Schwingung wird im Folgenden mit dem gebräuchlicheren Namen **Valenzschwingung** bezeichnet.*
- ν_s symmetrische Valenzschwingung
- ν_a asymmetrische Valenzschwingung
- δ Beugeschwingung in der Molekülebene (ip = in plane)
*Diese Schwingung wird im Folgenden mit dem gebräuchlicheren Namen **Deformationsschwingung** bezeichnet.*
- γ Deformationsschwingung aus der Molekülebene heraus. (z.B. bei Aromaten)
(Wird oft auch als $\delta_{(OOP)}$ für „ot of plane“ bezeichnet)

Die Valenzschwingung einer Carbonylverbindung wird z.B. mit $\nu(\text{CO})$ bezeichnet.

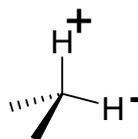
Für Deformationsschwingungen gibt es mehrere Unterkategorien:



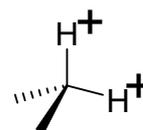
Spreizschwingung
„bending“



Pendelschwingung
„rocking“



Torsionsschwingung
„twist“



Kippschwingung
„wagging“

Nicht immer muss jede Schwingung einer bestimmten Bindung im IR-Spektrum gefunden werden. Gründe für das Ausbleiben einer Bande können sein:

- Die Schwingung ist IR-inaktiv (Siehe Seite 5).
- Die Bande ist nur klein und/oder überlagert sich ungünstig mit anderen.
- Der Absorptionsbereich ist wenig charakteristisch, weil andere Bindungsarten eine Absorption in dem gleichen Bereich verursachen.
- Die Bande liegt außerhalb des registrierten Bereichs.

Nicht immer sind also die gefundenen Banden eindeutig. Banden haben deshalb einen unterschiedlichen diagnostischen Wert, je nach ihrer typischen Lage, ihrer Intensität und der Größe des Moleküls. (Ein vielatomiges Molekül hat natürlich auch mehr Schwingungsmöglichkeiten und damit mehr „konkurrierende“ Banden.)

- Eine Struktur kann andererseits aber nur dann als gesichert gelten, wenn alle diagnostisch relevanten Banden auftreten. Fehlt für eine vermutete Struktur auch nur eine „wichtige“ von mehreren charakteristischen Banden, so liegt die vermutete Struktur mit Sicherheit nicht vor.

Die Interpretation eines IR-Spektrums erfordert also umsichtiges Abwägen und gute Kenntnis vom Absorptionsverhalten der zu untersuchenden Gruppen.

7 Aufbau eines IR-Spektrums

Das IR-Spektrum, das Sie in dem Versuch 1-1 anfertigen sollen, sollte ungefähr das folgende Aussehen haben (Abb. 5):

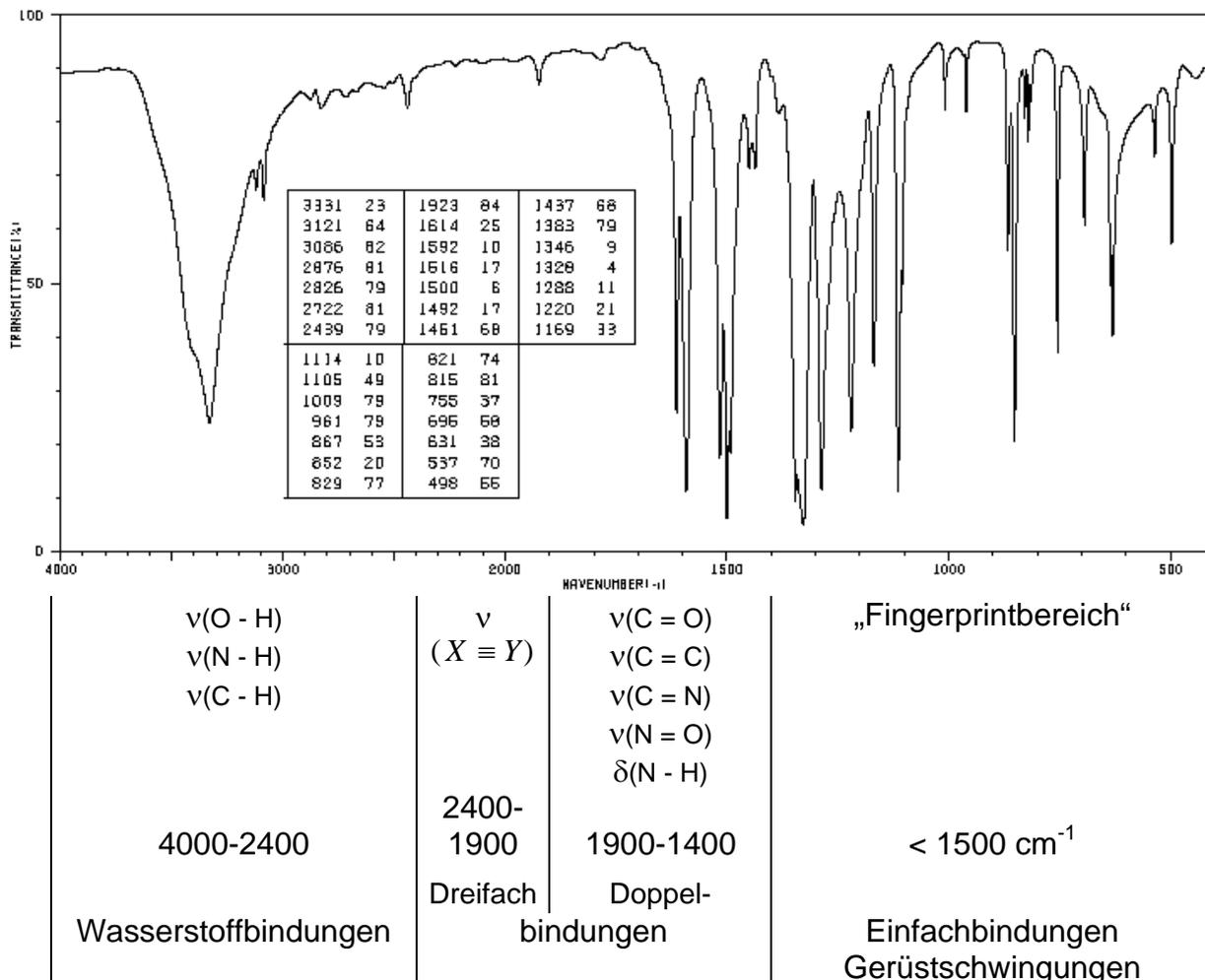


Abb. 5 IR-Spektrum des Versuchs 1-1 mit Einteilung verschiedener Spektralbereiche

Die Zuordnung der Banden sollen Sie selbst treffen. Unter der Abbildung sehen Sie eine grobe Einteilung, wo welche Bindungen ihre typischen Absorptionsbereiche haben. Diese Einteilung sollten Sie sich einprägen. Rekapitulieren Sie, dass gemäß den o.a. theoretischen Grundlagen

- Schwingungen des Wasserstoffatoms am „oberen“ Ende des Spektrums erscheinen,
- Dreifachbindungen bei höheren Wellenzahlen absorbieren als Doppelbindungen und diese wiederum bei höheren Wellenzahlen als Einfachbindungen
- Deformationsschwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen auftreten als die entsprechenden Valenzschwingungen.

Im sog. Fingerprintbereich treten verschiedene Valenz- und Deformationsschwingungen vor allem von Einfachbindungen auf. Daneben gibt es hier aber auch sogenannte Gerüstschwingungen, die durch Schwingungen des gesamten Molekülgerüsts zustande kommen. Solche Schwingungen sind nicht mehr charakteristisch für einzelne funktionelle Gruppen, sondern für das Molekül als Ganzes. Durch die Überlagerung mit diesen Gerüstschwingungen ist die Möglichkeit der Zuordnung von Banden zu den erwarteten Schwingungen einzelner funktioneller Gruppen im Fingerprintbereich mehr oder weniger stark erschwert. Was hierbei also ein Nachteil ist, wird aber für die Identifizierung der konkreten Substanz zu einem wichtigen Hilfsmittel: Der Fingerprintbereich ist, obwohl nicht durch einfaches Betrachten des Spektrums interpretierbar, ein genaues Abbild des durchstrahlten Stoffes. Dieser Stoff kann also dadurch identifiziert werden, indem man das Spektrum wie in Kapitel 5 bereits erwähnt mit einer Datenbank von Spektren vergleicht.

Gerüstschwingungen sind natürlich um so ausgeprägter, je größer das Molekül ist. Der Vergleich von Chloroform und Progesteron zeigt dies deutlich (Abb. 6):

Im Spektrum des Chloroforms lässt sich die C-H-Deformationsschwingung bei 1216 cm^{-1} eindeutig identifizieren, im Spektrum des Progesterons ist dies wegen der Vielzahl nicht mehr sicher möglich. (Wegen der vielen verschiedenartig gebundenen Wasserstoffatome ist freilich auch mit mehreren Banden für die Beugeschwingung zu rechnen.)

Übungsaufgaben:

- * Warum zeigt das Spektrum des Chloroforms 2 Banden für die C-Cl-Schwingung?
- * Warum ist die C-H-Deformationsschwingung beim Chloroform so stark zu kleinen Wellenzahlen verschoben?
(Die „normale“ Methin-CH-Schwingung liegt bei 1340 cm^{-1} .)
- * Warum hat das Spektrum des Progesterons 2 Carbonylbanden?

Nach den voranstehenden Ausführungen ist klar, wie die Interpretation eines IR-Spektrums anzugehen ist. Für einzelne funktionelle Gruppen gibt es jeweils typische Signale, die tabelliert nachgeschlagen werden können. Anhand dieser Tabellen wird das Spektrum unter Beachtung der folgenden Grundsätze interpretiert:

- Es ist nicht nur die Bandenlage, sondern auch die Intensität (u.U. auch die Form) zu berücksichtigen.
- Wichtige Banden einer vermuteten Struktur dürfen nicht fehlen.

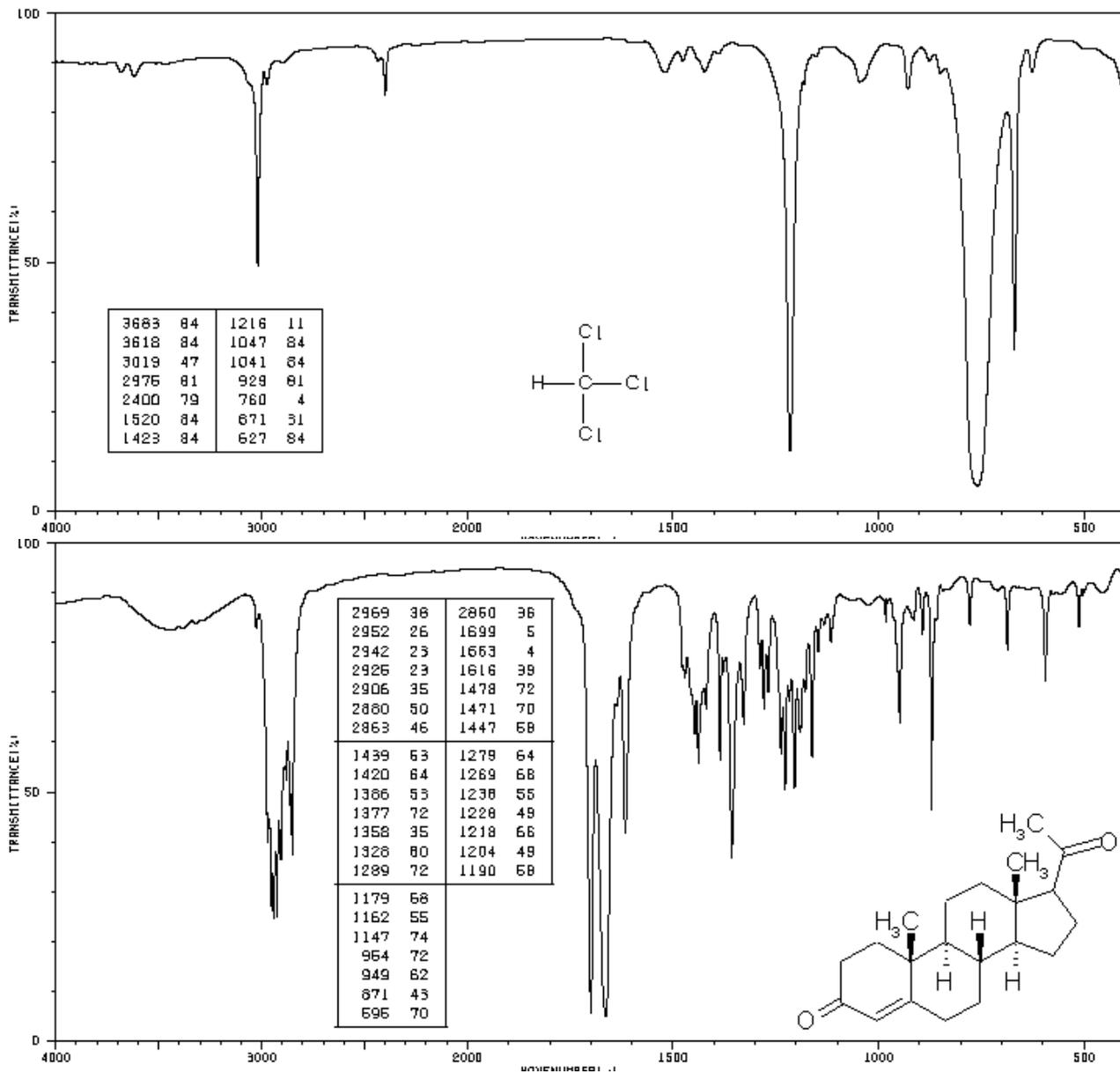


Abb. 6 IR-Spektren von Chloroform und Progesteron

Die Interpretation eines IR-Spektrums gleicht also einem Puzzle, welches meist aber nicht gar so schwer zu lösen ist, da ja die Herkunft der gemessenen Substanz, also deren Syntheseweg im allgemeinen bekannt ist. Auch bei unbekanntem Verbindungen lassen sich aus dem IR-Spektrum wichtige Informationen leicht ableiten (z.B. ob der Stoff aromatischen Charakter hat oder nicht). Eine Struktursicherung gelingt aber hier meist nur mit EDV-gestützten Vergleichsbibliotheken. Die genannten Tabellen sind in den üblichen Lehrbüchern zu finden und sind daher nicht Gegenstand dieses Skripts. Wichtige Bandenlagen sollten Sie auswendig wissen!

Funktionelle Gruppe	Schwingungstyp	Bandenlage (cm ⁻¹) / Stärke *)
Einfachbindung zu Wasserstoff	v	2400-4000 / (v)
OH	v	2500-3800 (meist um 3600) / (v) (Kann sehr breit sein)
Aliphatischer Wasserstoff	v	<3000 / (w)
Aromatischer Wasserstoff	v	>3000 / (w)
Aromatischer Wasserstoff	$\gamma (\delta_{(OOP)})$	900-700 / (s)
Aromat	Ober-/Kombinationsschwingung	2000-1650 / (w)
Carbonylschwingung	v	ca. 1700 / (s)
Aromatische C-C-Schwingung	v	ca. 1600; 1500 / (m) (je 1 bis 2 Banden)
Olefinische Doppelbindung	v	1650 / (m)

*) (s) = stark; (m) = mittel; (v) = variabel; (w) = wenig intensiv

Beschränken Sie Ihre Kenntnisse nicht auf die angegebenen Daten! Je mehr Banden Sie kennen, um so besser!

8 Beispiele spezieller Stoffklassen

8.1 Der erste Blick auf das Spektrum: Die CH-Valenzschwingung

Um eine Vorstellung davon zu vermitteln, wie in der Praxis eine Strukturzuordnung erfolgt, ist in Abb. 7 die Strategie für die Identifizierung von CH-Schwingungen in Form eines Fließschemas angegeben. Der erste Blick gilt im Regelfall den CH-Schwingungen um 3000 cm⁻¹, denen man nach den Angaben der Tabelle auf Seite 13 sofort entnehmen kann, ob es sich um ein gesättigtes oder ungesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst handelt. Bei gesättigten Gerüsten lassen sich Methyl- und Methylengruppen anhand einiger spezifischer Bandenlagen unterscheiden. (Zur Bestimmung von Verzweigungen siehe Kapitel 8.2!) Aromatische Gerüste können leicht an C-C-Valenzschwingung, C-H-Deformationsschwingung und dem „Aromatenfinger“ erkannt werden. Auch olefinische Strukturen haben spezifische Bandenlagen für C-C-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen.

In den folgenden Kapiteln werden - sehr exemplarisch - einige Substanzklassen beschrieben. Um die zusätzliche Lektüre eines Spektroskopielehrbuchs werden Sie nicht herumkommen

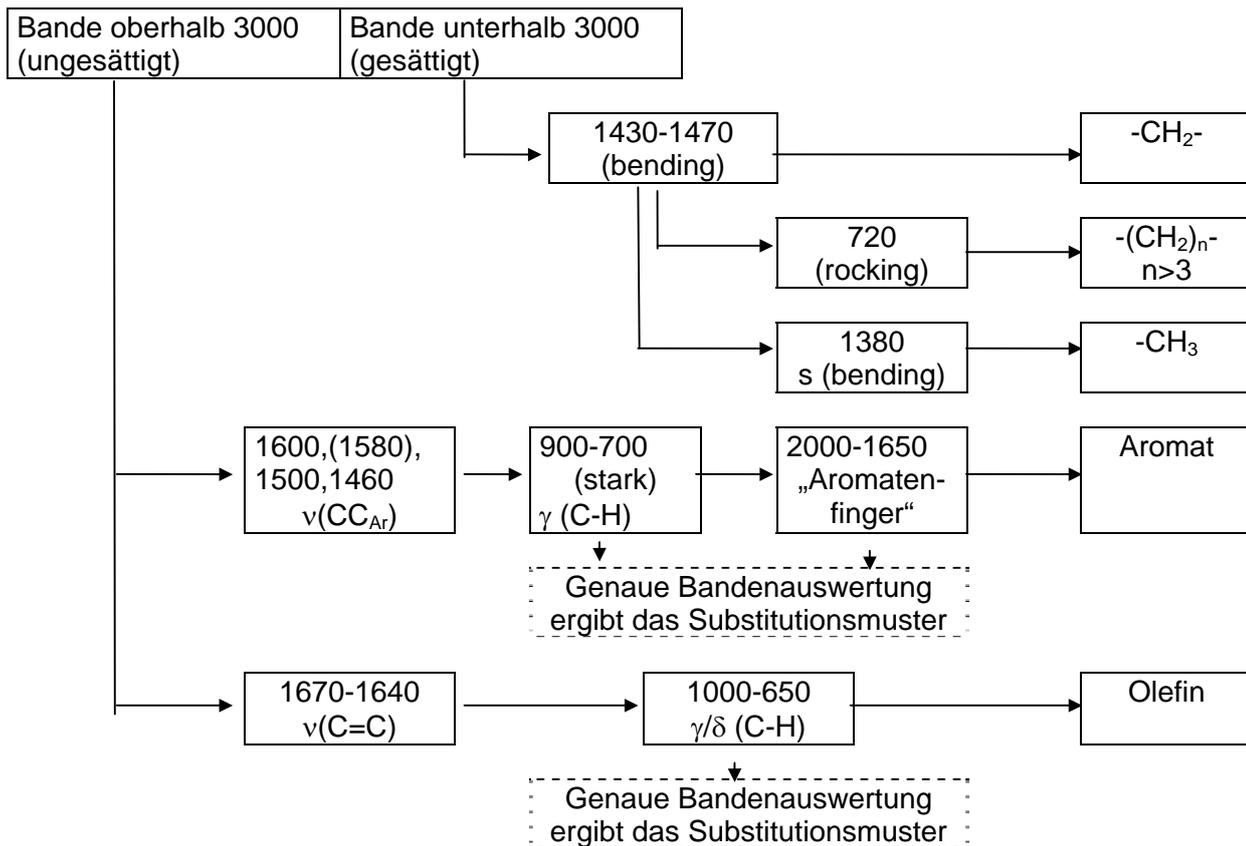


Abb. 7 Identifizierung von C-H-Bindungen. Alle Banden sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben.

8.2 Methyl-, Isopropyl- und tert.-Butylgruppen

Für Methylgruppen ist die Bande für die symmetrische Deformationsschwingung bei 1380 cm⁻¹ sehr charakteristisch. An elektronenziehende Substituenten gebunden, verschiebt sich die Bande zu kleineren Wellenzahlen, bei Aceton z.B. auf 1363 cm⁻¹. Bei *iso*-Propyl- und *tert*-Butylgruppen sind die Deformationsschwingungen der Methylgruppen gekoppelt. In der Folge spaltet die Bande für die CH₃-Deformationsschwingung in charakteristischer Weise auf. Stellen Sie sich dazu die Methylgruppen als Regenschirme vor, die entweder gleichsinnig im Takt oder gegensinnig auf- und zugeklappt werden können¹. Zusätzlich treten weitere, aber intensitätsschwächere Banden um 1200 cm⁻¹ auf. Es handelt sich dabei um Gerüstschwingungen. Typische Bandenlagen und Intensitätsverhältnisse sind der Abb. 8 zu entnehmen, wobei die Gerüstschwingungen stärker variieren können.

¹ Es handelt sich hier ebenfalls um das schon im Kapitel 6 diskutierte Problem, dass zwei gleiche Strukturen symmetrisch oder asymmetrisch schwingen können – nur dass hier keine Atome, sondern funktionelle Gruppen gekoppelte Schwingungen ausführen.

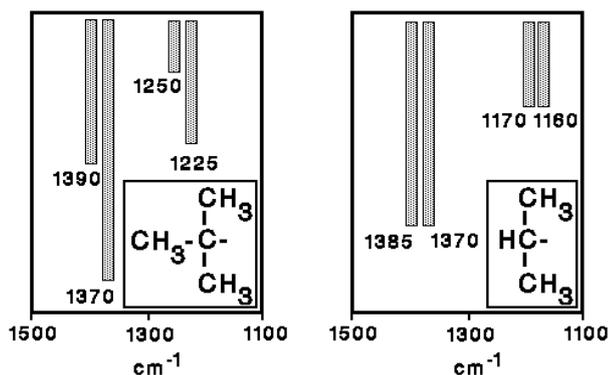


Abb. 8 Charakteristische Banden für *tert*-Butyl- und *iso*-Propylgruppen

8.3 Aromatische Verbindungen.

Gemäß den Erwartungen aus Kapitel 8.1 liegt die Absorption der C-H-Valenzschwingung dicht oberhalb 3000 cm^{-1} . Daneben treten bei $1600 - 1585\text{ cm}^{-1}$ zwei sich häufig überlagernde C-C-Gerüstschwingungen auf, 2 weitere C-C-Gerüstschwingungen liegen bei $1500 - 1470\text{ cm}^{-1}$ und $1465 - 1430\text{ cm}^{-1}$.²

Im Bereich von $900\text{ bis }650\text{ cm}^{-1}$ gibt es außerdem mehrere Schwingungen, die signifikant Aufschluss über das Substitutionsmuster an einem Benzolring geben. Zum einen handelt es sich hier um eine der möglichen Beugeschwingungen des aromatischen Kohlenstoffgerüsts. Der aromatische Kern verformt sich dabei ungefähr so, wie die Sesselform des Cyclohexans. Die entsprechende Bande tritt bei nicht vicinal substituierten Benzolderivaten mit hoher Intensität bei $710 - 675\text{ cm}^{-1}$ auf. Vicinal substituierte Derivate absorbieren meist schwächer bei $730 - 690\text{ cm}^{-1}$. Auch die Out-of-Plane-Schwingungen der Wasserstoffatome sind sensitiv bezüglich des Substitutionsmusters. Die Lage der Bande(n) hängt dabei im wesentlichen davon ab, wie viele Wasserstoffatome direkt benachbart sind. Eingefügte Substituenten führen dabei zu einer Unterbrechung der starken Kopplung benachbarter Wasserstoffatome. Auch diese Schwingungen liegen im Bereich von $900\text{ bis }650\text{ cm}^{-1}$.

Praktisch bedeutet dies, dass in dem genannten Spektralbereich mit Banden zu rechnen ist, deren Beschaffenheit vom Substitutionsgrad abhängig ist. Am besten führt man eine Zuordnung so durch, dass man die gefundenen Banden des gemessenen Spektrums mit den Banden der Abb. 9 sowie der folgenden Tabelle vergleicht.

² Wer das **Chime-Plugin** für seinen Browser installiert hat, kann sich die Schwingungen des Benzols sehr schön auf <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vibs/c6h6.html> ansehen. Es muss bitte nur darauf geachtet werden, dass die dort angegebenen Bandenlage berechnete Werte sind, die von den tatsächlich gemessenen Daten abweichen.

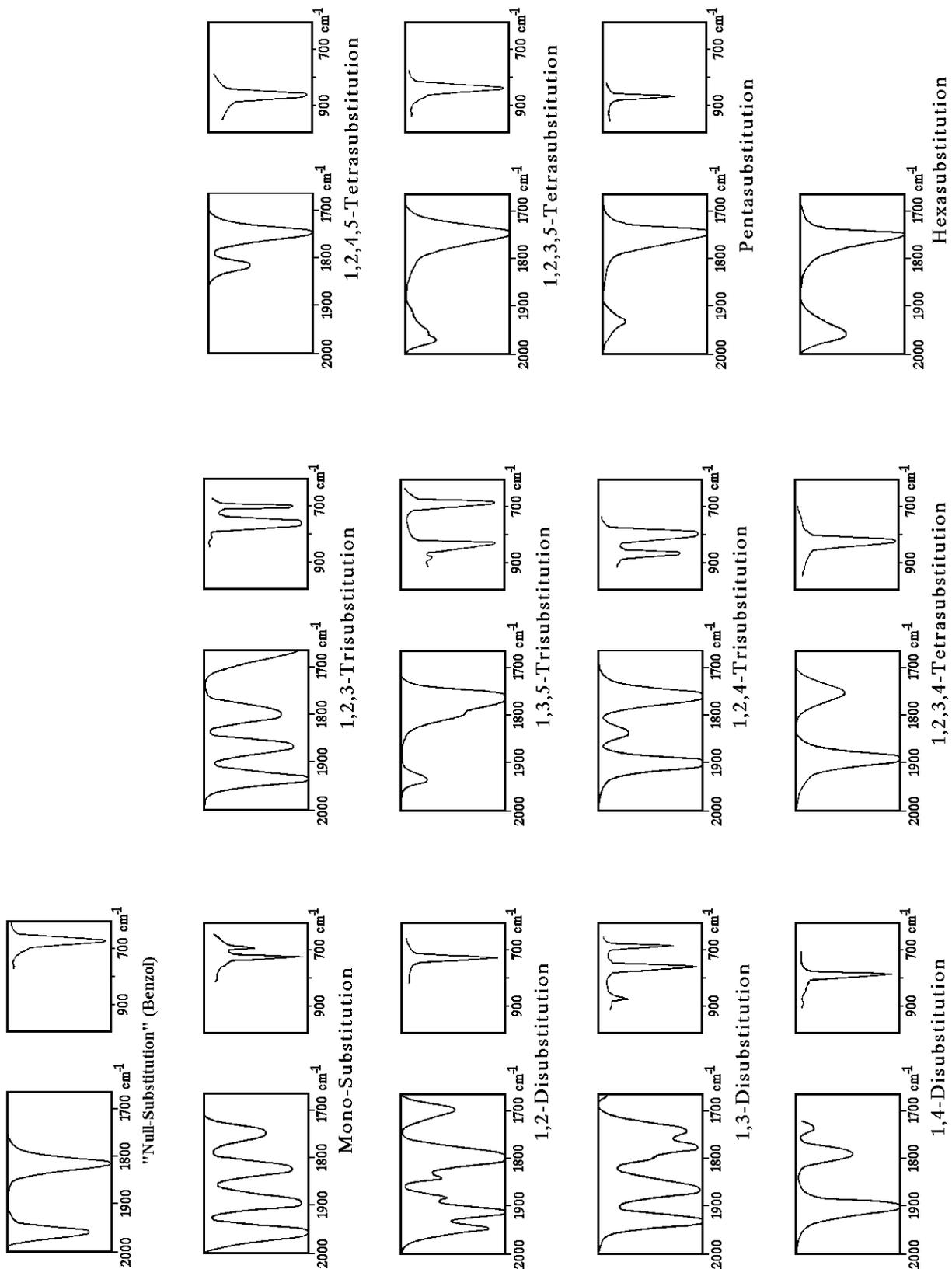


Abb. 9: CH-Beugeschwingungen sowie Ober- und Kombinationsschwingungen substituierter Benzolderivate (Nach Young, C.W.; DuVall, R.B.; Wright, N. *Anal. Chem.* 1951, **23**, 709)

Bandenlagen substituierter Benzolderivate im Bereich von 900 - 650 cm⁻¹.

Substitutions- grad	Anzahl der benachbarten H-Atome						δ (C-C)
	6	5	4	3	2	1	
Benzol	671						
mono		770-730					710-690
1,2-di			770-735				
1,3-di				810-750		900-860	725-680
1,4-di					860-600		720-685
1,2,3-tri				800-770			720-685
1,2,4-tri					860-800	900-860	
1,3,5-tri						900-860 865-810	730-675
1,2,3,4-tetra					860-800		
1,2,3,5-tetra						900-860	
1,2,4,5-tetra						900-860	
1,2,3,4,5- penta						900-860	

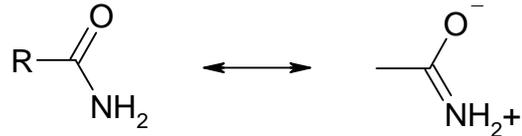
Zwischen 2000 und 1660 cm⁻¹ treten charakteristische Obertöne der γ (C-H)-Schwingungen zusammen mit einigen Kombinationsschwingungen auf. Auch hier resultiert eine bezüglich des Substitutionsmusters typische Bandenbeschaffenheit. Die Zuordnung zu einem Substitutionsgrad erfolgt ebenfalls am besten durch Vergleich von Bandenform und -lage mit den Banden der Abb. 9.

Die C-C-Streckschwingung bei 1500 cm⁻¹ schließlich lässt Rückschlüsse auf die Art der vorhandenen Substituenten zu: Elektronenabgebende Substituenten erhöhen ihre Intensität. Ohne derartige Substituenten kann sie sogar fehlen.

Die genannten Betrachtungen sind auf heterozyclische Verbindungen nicht übertragbar. Meist hilft bei der Zuordnung hier nur ein Vergleich mit Spektren bekannter Verbindungen. Auch bei Benzolderivaten können bestimmte Substituenten wie -NO₂, -COOH, -COO⁻ oder CONR₂ Komplikationen auslösen, so dass die gefundenen Banden nicht mehr genau mit den Erwartungen übereinstimmen. Sehr deutlich wird an diesen Einschränkungen, dass es sich bei der Struktursicherung mittels IR-Spektroskopie immer um Indizien handelt, die mehr oder weniger beweiskräftig sind.

8.4 Carbonylgruppen

In Kap. 4 wurde schon besprochen, dass die typische Bandenlage einer Schwingung von der Molekülumgebung abhängig sein kann. Besonders stark ist dieser Einfluss, wenn es zu mesomeren Wechselwirkungen kommt. Ein wichtiger Fall ist die Verschiebung der Carbonylabsorption durch Nachbargruppen. Ist an die Carbonylgruppe ein +M-Substituent gebunden, so sind die folgenden mesomeren Grenzformeln möglich:



Die beiden Grenzformeln zeigen, dass durch die mesomere Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom die Doppelbindung geschwächt wird. Gemäß der Frequenzgleichung (Kapitel 3) muss dies dazu führen, dass die Carbonylabsorption hier bei kleineren Wellenzahlen liegt. In der Tat findet man die Bande bei 1700 bis 1650 cm^{-1} , während z.B. Ketone bei 1725 bis 1705 cm^{-1} absorbieren. Auch induktive Effekte verursachen die gleiche Verschiebung, wenn auch nicht in so dramatischer Weise. Für Carbonylgruppen haben ganz allgemein elektronenschiebende Nachbargruppen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen, elektronenziehende eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zur Folge. Die Spanne der Carbonylabsorption reicht von etwa 1800 cm^{-1} für Carbonsäurehalogenide bis etwa 1550 im Falle der Carboxylatgruppen.

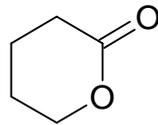
Übungsaufgabe:

- * Schlagen Sie die Bandenlage verschiedener Carbonylverbindungen nach und korrelieren Sie Bandenlagen und Molekülstruktur!

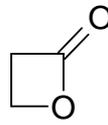
Übungsaufgabe:

- * Erläutern Sie, warum bei Carboxylatgruppen die Absorption bei extrem kleinen Wellenzahlen erfolgt!

Die beobachteten mesomeren Effekte verlieren an Wirksamkeit, wenn die Bindungswinkel durch sterische Effekte verzerrt werden wie die beiden folgenden Beispiele zeigen:



1727



1841 cm^{-1}

Die genaue Bandenlage gibt also wertvolle Hinweise auf die Art der vorliegenden Carbonylverbindung. Wie bereits mehrfach betont müssen natürlich alle für die vermutete Struktur signifikanten Banden auftreten. Im Falle des in dem o.a. Beispiel betrachteten primären Carbonsäureamids wären dies u.a. die N-H-Streckschwingungen bei 3200 und 3400 cm^{-1} und die N-H-Beugeschwingung („Amid II“) bei etwa 1600 cm^{-1} .

Übungsaufgabe:

- * Warum gibt es bei prim. Carbonsäureamiden 2 N-H-Streckschwingungen?

Für die Verschiebung von Bandenlagen durch benachbarte Gruppen gibt es viele Beispiele. In der Regel lassen sich die dabei beobachteten Effekte zumindest qualitativ leicht vorhersagen.

Übungsaufgabe:

- * Aliphatische Ether haben eine asymmetrische C-O-C-Valenzschwingung bei 1110 cm^{-1} . Bei Vinylethern liegt diese Bande bei 1200 und bei Aryl-Alkylethern bei 1250 cm^{-1} . Erklären Sie diesen Effekt!

9 IR-Spektrometer und Probenzubereitung

9.1 Spektrometer

Bei den ersten auf dem Markt erhältlichen IR-Spektrometern wurde das IR-Licht durch ein Prisma spektral zerlegt, welches aber nicht aus Glas bestehen konnte, weil Glas IR-undurchlässig ist. Statt dessen wurden Prismen verwendet, die aus Einkristallen von Salzen hergestellt wurden. Natürlich waren diese Kostbarkeiten extrem empfindlich gegenüber jeglicher Feuchtigkeit. Manch Spektroskopiker bewahrt in nostalgischer Erinnerung noch solch einen Brocken in einer Vitrine auf. Einen großen Fortschritt bedeutete die Einführung von Gittern, bei denen das Licht durch Reflexion an geritzten Materialien spektral zerlegt wurde. Das Prinzip all dieser Geräte war leicht verständlich: Der Monochromator, der mit Prisma oder Gitter als Herzstück an seinem Austrittsspalt monochromatisches Licht erzeugte, war mit dem Vorschub eines Schreibers gekoppelt, dessen Ausschlag von dem nach Passieren der Probe am Detektor registrierten Restlicht bestimmt wurde.

Moderne IR-Spektrometer funktionieren nach einem gänzlich anderen Prinzip. Die Abb. 10. zeigt schematisch die Funktionsweise.

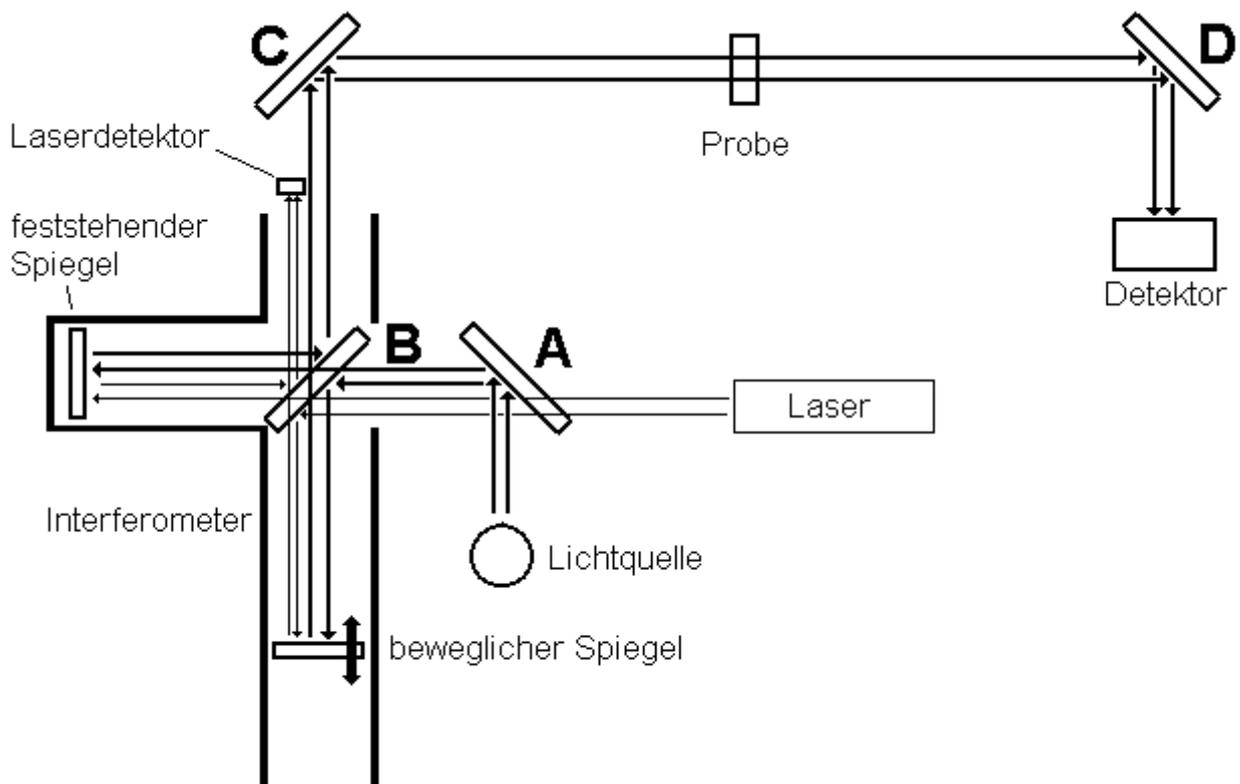


Abb. 10 Strahlengang im IR-Spektrometer Avatar (Nicolet)

Als Lichtquelle dient ein keramisches Element, welches auf ca. 1200 °C aufgeheizt und dadurch zum Glühen gebracht wird. Das emittierte Licht wird durch den Spiegel A in ein

sogenanntes Interferometer gelenkt. Durch den halbdurchlässigen Spiegel B wird das Licht dort teilweise auf einen beweglichen Spiegel umgelenkt, der das Licht zurück in Richtung des Spiegels B reflektiert. Der von Spiegel B nicht abgelenkte Teil fällt gleichfalls auf einen Spiegel, der in diesem Falle jedoch feststeht. Auch dieser Spiegel wirft das Licht auf den Spiegel B zurück. Interessant ist nun das Licht, welches entweder vom feststehenden Spiegel kommend auf C gespiegelt wird bzw. das Licht, welches vom beweglichen Spiegel kommend ebenfalls in Richtung C durchgelassen wird. Da beide Lichtstrahlen unterschiedlich lange Wege zurückgelegt haben, interferieren Sie miteinander. Das Interferenzlicht wird über Spiegel C in die Probe und über Spiegel D schließlich auf den Detektor reflektiert.

Der Kniff besteht darin, dass zur Aufnahme eines Spektrums der bewegliche Spiegel auf einem Schlitten hin- und hergefahren wird. Primär wird dabei natürlich kein Spektrum aufgenommen, sondern ein sogenanntes Interferogramm erhalten, was im Prinzip zunächst einmal nichts anderes ist als die vom Detektor registrierte Lichtintensität in Abhängigkeit von der Stellung des beweglichen Spiegels. Für eine gegebene Wellenlänge gibt es nun aber mehrere Spiegelstellungen, in denen es zur totalen gegenseitigen Auslöschung der interferierenden Lichtstrahlen kommt und andere Spiegelstellungen, in denen es zu einer maximalen Verstärkung der Lichtstrahlen kommt. Natürlich sind die entsprechenden Spiegelstellungen für jede Wellenlänge anders. Da das Licht in diesem Falle eben **nicht** spektral zerlegt wird, werden aber Auslöschung bzw. Interferenzverstärkung einer gegebenen Wellenlänge nicht direkt sichtbar, sondern nur die **Summe** der Interferenzeffekte **aller** Wellenlängen. Noch einmal anders ausgedrückt: Bei einer gegebenen Spiegelstellung registriert der Detektor eine Intensität, die die Summe aller Interferenzerscheinungen aller Wellenlängen darstellt. Nimmt man vereinfachend an, dass die Lichtquelle n verschiedene diskrete Wellenlängen emittiert, die nach Passieren des Interferometers den Detektor erreichen, so gibt es für eine gegebene Spiegelstellung n verschiedene Unbekannte, nämlich die n verschiedenen Intensitäten, aus denen sich die gemessene Gesamt-Lichtintensität zusammensetzt. Registriert man nun die Lichtintensität bei n verschiedenen Spiegelstellungen, so erhält man einen Satz von n Gleichungen mit n Unbekannten. Dadurch wird das Gleichungssystem lösbar. Vergrößert man die Wegstrecke des beweglichen Spiegels, so können entsprechend mehr Messdaten für das Spektrum erhalten werden. Damit kann man „mehr“ Wellenlängen messen, was nichts anderes bedeutet, als dass dadurch die Auflösung des Spektrums verbessert wird. Abb. 11 zeigt ein auf diese Weise erhaltenes Interferogramm. Die Information über das Spektrum des gemessenen Stoffes „steckt“ in den kleinen Amplitudenmodulationen rechts und links des mittleren großen Peaks.

Die durchzuführende mathematische Operation zur Umwandlung des erhaltenen Interferogramms in ein Spektrum heißt „Fourier-Transformation“. Diese Bezeichnung gibt auch der Messmethode ihren Namen, denn die Transformation wird mit „FT“ abgekürzt. „FT-IR“ bedeutet also, dass es sich um IR-Spektroskopie unter Verwendung der Fourier-Transformation handelt. Die Fourier-Transformation ist sehr rechenintensiv und es hat deshalb einige Zeit gedauert, bis genügend leistungsfähige Rechner auf dem Markt erhältlich waren, die die Umrechnung in Echtzeit durchführen konnten. Heutzutage sind nur noch FT-IR-Geräte erhältlich.

Die Abb. 10 zeigt, dass auch noch ein Laserstrahl den Strahlengang in gleicher Weise passiert. Laserstrahlen sind fein fokussierbare Lichtstrahlen von sehr genau bekannter Wellenlänge. Deshalb lässt sich die detektierte Interferenz des Laserlichts zur Bestim-

mung der Spiegelstellung und damit zur Kalibrierung des Gerätes nutzen. Die Zuordnung der Signalintensitäten zu Wellenzahlen wird also automatisch bei jeder Messung neu kalibriert, weshalb solche Geräte von Natur aus eine jederzeit exakte Wellenzahlgenauigkeit haben sollten. Zusätzlich ermöglicht das Laserlicht eine genaue Justage von Zusatzapparaturen für besondere Aufnahmetechniken.

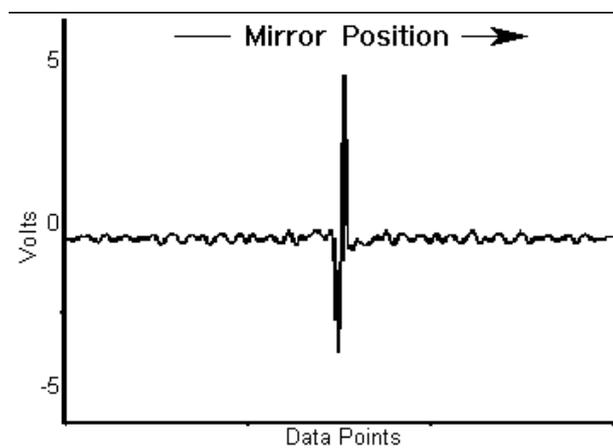


Abb. 11: Durch Bewegung des Spiegels erhaltenes Interferogramm

Was ist nun der Vorteil der FT-IR-Technik?

Die Aufnahme eines Interferogramms ist eine Sache von ungefähr einer Sekunde! Frühere Spektrometer, die das Spektrum mit einem Monochromator abgetastet haben, haben dafür mehrere Minuten gebraucht. Diesen enormen Geschwindigkeitsgewinn kann man dazu benutzen, durch mehrmaliges Registrieren des Spektrums das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern. Bei einem FT-Gerät wird dazu routinemäßig eine größere Anzahl von Spektren registriert (z.B. 32 Stück) wobei sich das Signal/Rauschverhältnis mit \sqrt{n} (n = Anzahl der Messungen) verbessert³. In Verbindung mit der hohen Lichtausbeute des Interferometers werden so Aufnahmetechniken möglich, die nur ein sehr schwaches Restlicht liefern, z.B. die in Kap. 9.2 beschriebene Reflektionsmessungen. Bleibt zu sagen, dass die FT-Technik auch bei anderen Spektroskopiearten für ähnlich bahnbrechende Verbesserungen gesorgt hat. So sind auch bei NMR-Spektrometern die FT-Geräte heutzutage Standard.

9.2 Techniken zur Aufnahme von IR-Spektren von Substanzproben

Da Glas nicht IR-durchlässig ist, können Substanzen nicht wie bei der UV/VIS-Spektroskopie üblich in Küvetten in den Strahlengang gebracht werden. Transparent sind hingegen Salze. Insbesondere Kaliumbromid zeichnet sich durch eine gute Transparenz aus und hat überdies die Eigenschaft, schon bei relativ geringen Drücken zu einer quasi einkristallinen Masse zusammenzusintern. Lange Zeit wurden zur Messung eines IR-

³ Da die Fourier-Transformation bei der Aufnahme des Spektrums in Echtzeit durchgeführt wird, kann man es am Bildschirm mitverfolgen, wie sich die Qualität des Spektrums mit zunehmender Anzahl an Scans verbessert.

Spektrums deshalb die Substanzproben mit Kaliumbromid vermengt und zu einer Tablette verpresst. Diese Präparationstechnik ist sehr zeitaufwändig und fehlerträchtig. Sie ist deshalb heutzutage weitgehend durch Reflektionstechniken verdrängt worden. Dabei macht man sich zunutze, dass eine elektromagnetische Strahlung bei der Reflektion an einer Oberfläche ein klein wenig in diese Oberfläche eindringt und dabei die gleichen Absorptionsvorgänge ablaufen, wie bei der Durchstrahlung. Dadurch werden auch nicht durchstrahlbare Materialien, wie z.B. Kunststoffe einer IR-Messung zugänglich. Die Eindringtiefe des reflektierten Lichtstrahls liegt in der Größenordnung von 1 μm . Man kann dieses Verfahren auch dazu nutzen, spezifisch eine Oberflächenbeschaffenheit zu detektieren.

Die Probenpräparation bei einer einfachen Reflektion ist gegenüber der KBr-Tabletentechnik geradezu revolutionär einfach: In der millimetergroßen Bohrung eines Objektisches ist ein Diamantkristall so montiert, dass die Substanz auf der plangeschliffenen Oberfläche aufgebracht und mit einem kleinen Stempelchen angedrückt werden kann. Das IR-Licht wird von unten durch den Kristall hindurch auf die Probe geleitet und reflektiert. Anders ausgedrückt: Probe auf den Kristall geben - Spektrum messen - wegwischen - fertig! Erhält man durch einfache Reflektion kein brauchbares Spektrum, gibt es auch Mehrfachreflektionstechniken, z.B. ATR (**A**ttenuated **T**otal **R**eflection). Das IR Licht wird dabei schräg in die Schmalseite eines flachen Kristallblättchens gestrahlt, an dessen Breitseiten die zu messende Substanz gepresst wird. Auf dem Weg durch den Kristall wird das IR-Licht dabei vielfach an der Grenzfläche Kristall/Probe reflektiert. Die Probenpräparation ist hier allerdings aufwändiger.

Flüssigkeiten können ebenfalls mit Reflektionstechniken gemessen werden. Toxische oder sehr volatile Flüssigkeiten misst man besser in Küvetten, deren Fenstermaterialien freilich aus polierten Salzscheiben bestehen müssen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über mögliche Materialien für Küvettenfenster bzw. ATR-Kristalle. Man kann der Tabelle deutlich entnehmen, dass man immer den passenden Kompromiss suchen muss zwischen Beständigkeit (Die meisten aufgeführten Salze sind wasserlöslich!) und optischer Transparenz.

Kristall	langwellige Durchlässigkeitsgrenze (cm^{-1})	Besondere Verwendungen
Natriumchlorid	650	
Kaliumbromid	400	
Calciumfluorid	1150	
Cäsiumiodid	165	
Bariumfluorid	830	
Thalliumbromid/-iodid („KRS5“)	250	wässrige Lösungen
Zinksulfid („Irtan2“)	710	wässrige Lösungen, Säuren, Basen
Aluminiumoxid („Saphir“)	1800	Hohe Drücke

Wenn Sie ein selbst gemessenes Spektrum mit einem Literaturspektrum vergleichen wollen, müssen Sie stets beachten, mit welcher Technik das Literaturspektrum

aufgenommen worden ist. Fast immer wird es sich um ein KBr-Spektrum handeln, bei dem die Probe also mit Kaliumbromid zu einer Tablette verpresst wurde. Bis vor kurzer Zeit war das Standard. Grundsätzlich hat Kaliumbromid jedoch den Nachteil, für die Probe eine sehr polare Matrix darzustellen. Dies kann einen starken Einfluss auf die zu vermessene Probe haben, indem zum Beispiel polare tautomere oder mesomere Formen begünstigt werden. Um solche Störeffekte auszuschließen, wurden Substanzen früher gern auch in unpolaren Lösemitteln gelöst oder aufgeschlämmt und die erhaltene Mischung in Küvetten gefüllt und gemessen. Leider gibt es kein IR-inaktives Lösemittel, weshalb auf diese Weise erhaltene Spektren immer auch die Absorptionsbanden des Lösemittels als Artefakt enthalten. Man sucht sich in diesem Fall ein Lösemittel, welches seine Absorptionsbanden in einem Bereich hat, der für die konkrete Messung nicht so wichtig ist. Recht häufig wurde der Kohlenwasserstoff ‚Nujol‘ als Lösemittel verwendet. Das IR-Spektrum von Nujol zeigt Abb. 12.

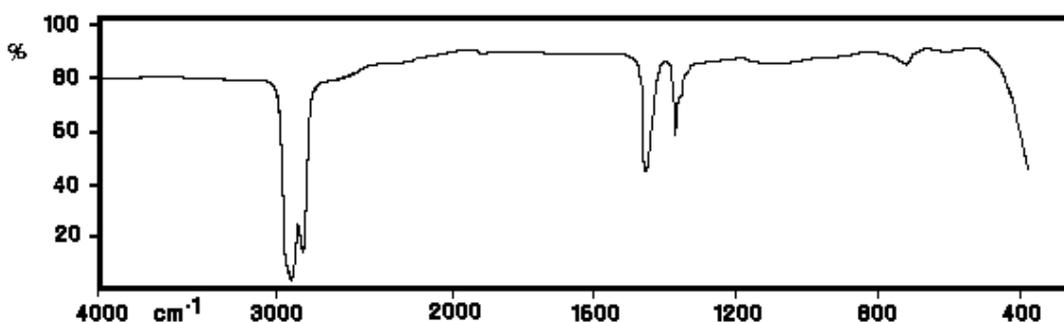


Abb. 12 IR-Spektrum von Nujol

Übungsaufgabe:

- * Interpretieren Sie die Banden des IR-Spektrums von Nujol!

Neben Nujol können auch andere Lösungsmittel verwendet werden, z.B. Tetrachlormethan, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

- Beachten Sie: Die mit unterschiedlichen Techniken aufgenommenen IR-Spektren einer Substanz unterscheiden sich meist vernehmlich. In Einzelfällen können die Unterschiede so stark sein, dass Sie nicht mehr glauben würden, dass beide Spektren von der gleichen Substanz stammen, wenn Sie beide ohne weitere Information nebeneinander sehen.

© Alle Rechte vorbehalten / Berlin 1996 / 2010

T.Lehmann; Freie Universität Berlin; Institut für Chemie und Biochemie, Takustr. 3; 14195 Berlin

IR-Spektren aus: SDBSWeb :

<http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2008)

Buchempfehlungen:

M. Hesse, H.Meier, B.Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag

H.Günzler, H.-U.Gremlich, *IR-Spektroskopie*, Wiley-VCH