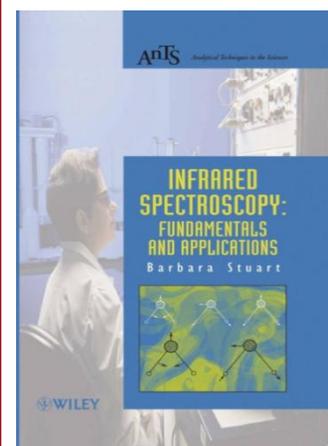


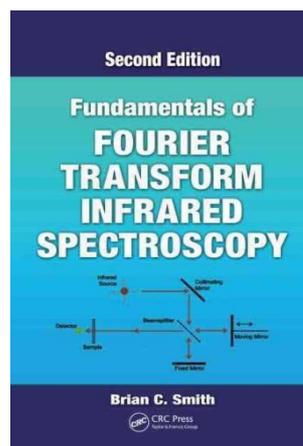
# Analytik II: Strukturaufklärung NMR & IR Zusammenfassung

Peter Stange

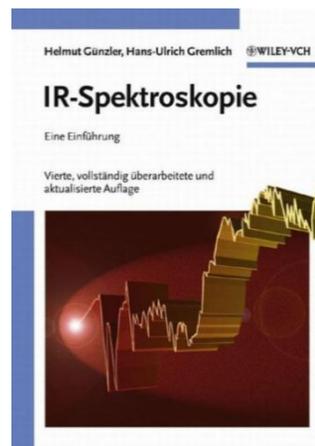




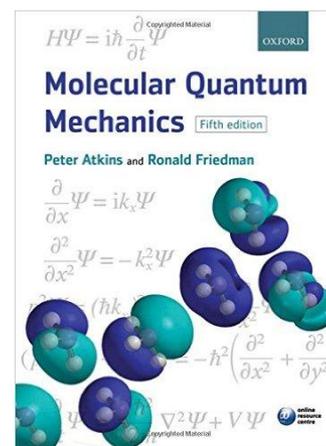
ISBN: 9780470854280



ISBN 0849324610

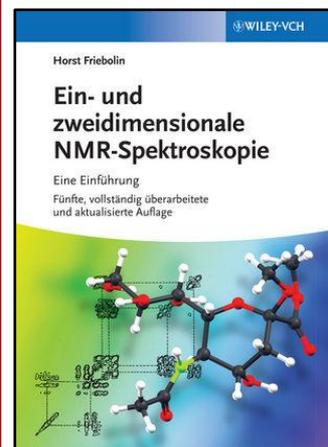


ISBN 3-527-29840-1

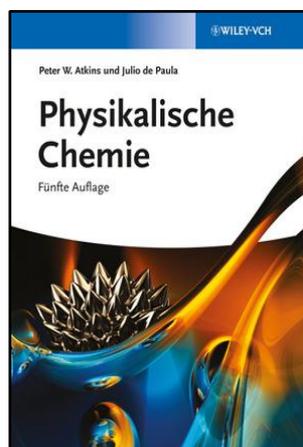


ISBN: 978-0199541423

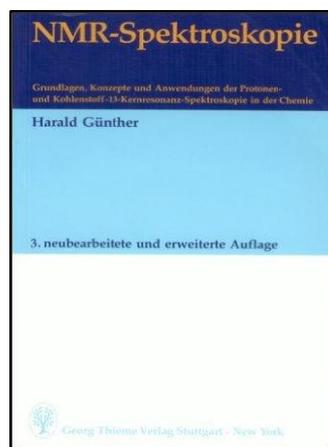
<http://www.kinetics.nsc.ru/chichinin/books/spectroscopy/Atkins05.pdf>



ISBN: 978-3-527-67051-2

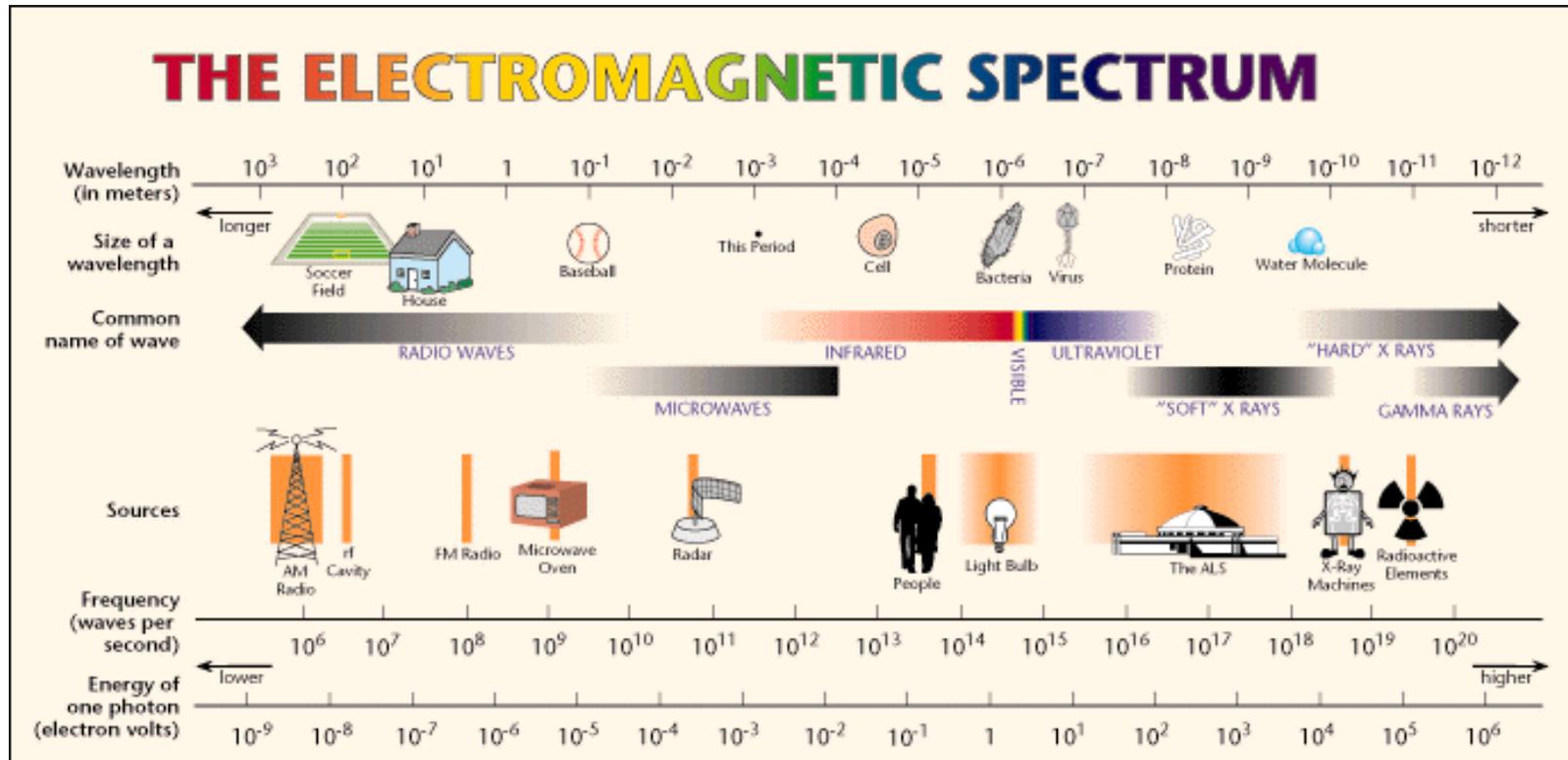


ISBN 978-3-527-33247-2



ISBN 978-313487503-4

[http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/Analytische\\_00032Chemie/NMR\\_00045Spektroskopie/](http://www.chemgapedia.de/vsengine/topics/de/Chemie/Analytische_00032Chemie/NMR_00045Spektroskopie/)  
<http://www.ir-spektroskopie.de/spec/ftir-prinzip/>



## Kerne im Magnetfeld – Eigendrehimpuls $\mathbf{P}$

Die meisten Kerne haben einen Eigendrehimpuls  $\mathbf{P}$  für den gilt:

$$\mathbf{P} = [I(I+1)]^{1/2} \hbar$$

$\hbar$  – reduziertes Plancksches Wirkungsquantum       $\hbar = h/2\pi$

$I$  – Kernspinquantenzahl (ugs. Kernspin)       $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$

Aus

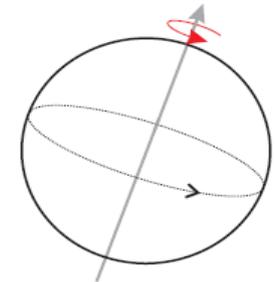
$$\mathbf{P} = [I(I+1)]^{1/2} \hbar$$

und

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P}$$

ergibt sich

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma [I(I+1)]^{1/2} \hbar$$



**Nur Kerne die eine Kernspinquantenzahl  $I > 0$  besitzen, haben ein magnetisches Moment  $\boldsymbol{\mu}$  und sind damit NMR-aktiv!**

## Kerne im Magnetfeld – NMR-Aktivität

Der ob eine Kernsorte ein kernmagnetisches Moment besitzt, d.h. NMR-aktiv ist (Kernspinquantenzahl  $I > 0$ ), lässt sich leicht ermitteln:

| Zahl der Protonen | Zahl der Neutronen | Kernspinquantenzahl $I$        | NMR-aktiv |
|-------------------|--------------------|--------------------------------|-----------|
| gerade            | gerade             | 0                              | Nein      |
| ungerade          | ungerade           | ganzzahlig (1,2,3,..)          | Ja        |
| gerade            | ungerade           | halbzahlig (1/2, 3/2, 5/2,...) | Ja        |
| ungerade          | gerade             | halbzahlig (1/2, 3/2, 5/2,...) | Ja        |

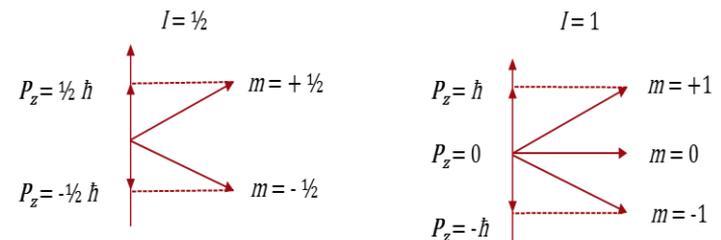
Richtungsquantelung: Aus

$$P_z = m \hbar \quad \text{und} \quad \mu = \gamma P$$

ergibt sich

$$\mu_z = \gamma m \hbar$$

$m$  - Magnetquantenzahl (auch Orientierungsquantenzahl)  $m = I, I-1, \dots, -I$



**Folglich sind  $(2I+1)$  verschiedene Werte von  $m$  im Magnetfeld möglich (Richtungsquantelung).**

## Kerne im Magnetfeld – Energie im Magnetfeld

Die Energie der Kerne im Magnetfeld ist gegeben durch

$$E = -\boldsymbol{\mu}_z \mathbf{B}_0$$

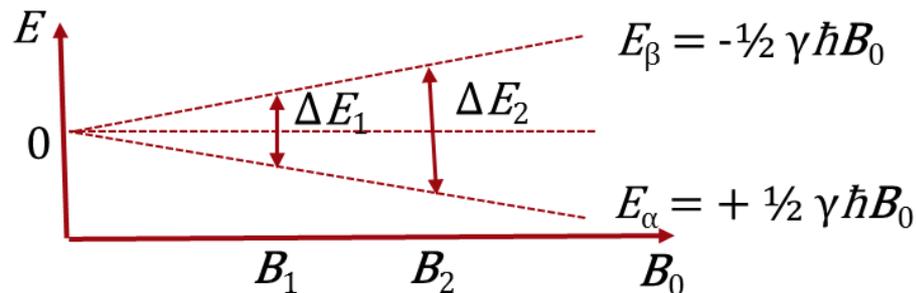
$$\boldsymbol{\mu}_z = \gamma m \hbar$$

$$E = -\gamma m \hbar \mathbf{B}_0$$

Der Energieunterschied benachbarter Energieniveaus (für  $I = 1/2$ ) beträgt

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = 1/2 \gamma \hbar \mathbf{B}_0 - (-1/2 \gamma \hbar \mathbf{B}_0) = \gamma \hbar \mathbf{B}_0$$

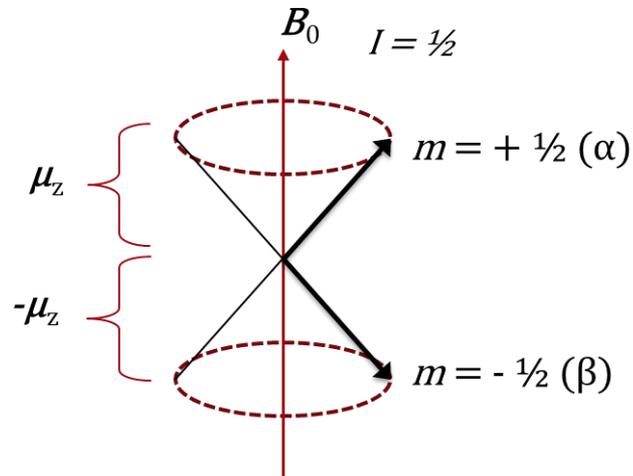
$\Delta E$  ist abhängig von der Stärke des Magnetfeldes  $\mathbf{B}_0$ :



## LARMOR-Frequenz

Die Präzessionsfrequenz des Kerndipols um die Magnetfeldrichtung ist die **LARMOR-Frequenz**  $\nu_L$ . Die LARMOR-Frequenz ist proportional zur Stärke des äußeren Magnetfelds  $B_0$  und nimmt mit steigender Magnetfeldstärke zu.

$$\nu_L = (\gamma/2\pi)B_0$$



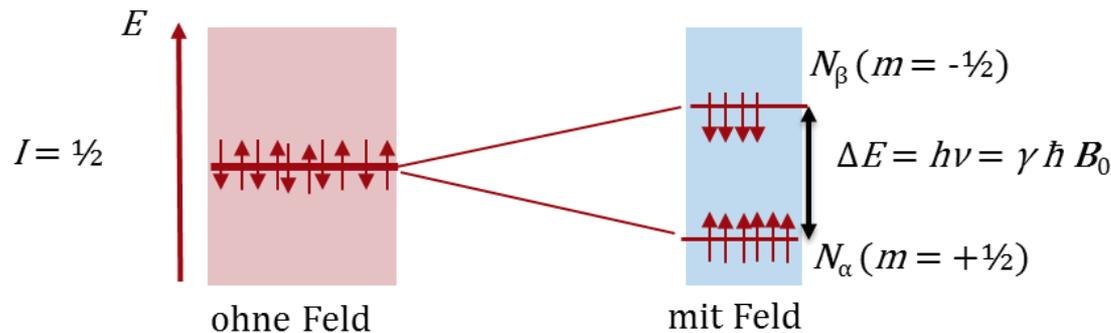
## Kerne im Magnetfeld – Energie und Besetzung

In der NMR-Spektroskopie werden Übergänge zwischen verschiedenen Kernniveaus induziert. Damit eine resonante Absorption eintritt, muss die Frequenz  $\nu$  der eingestrahlten Photonen (Radiowellen) gleich der LARMOR-Frequenz  $\nu_L$  des Kerns sein:

$$\Delta E = h\nu = h\nu_L = \gamma \hbar B_0$$

$$N_\beta / N_\alpha = e^{-\Delta E / kT} \approx 1 - \Delta E / kT = 1 - \gamma \hbar B_0 / kT$$

$$\text{Intensität} \propto (N_\alpha - N_\beta) B_0$$



## Chemische Verschiebung $\delta$

Auf die magnetischen Momente der Kerne wirkt nicht das äußere Magnetfeld  $B_0$ , sondern das lokale Magnetfeld  $B_{\text{eff}}$

$$B_{\text{eff}} = B_0 + B'$$

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma)$$

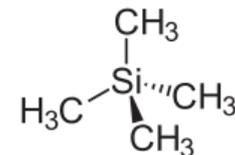
Die Abschirmungskonstante  $\sigma$  bewirkt eine veränderte Resonanzfrequenz  $\nu_i$ .

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_{\text{eff}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

Kernresonanzfrequenzen werden von der chemischen Umgebung der Kerne beeinflusst. Chemisch nicht äquivalente Kerne liefern unterschiedliche NMR-Signale. Dies ermöglicht die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie. Die Resonanzfrequenzen werden durch den empirischen Parameter der chemischen Verschiebung  $\delta$  angegeben:

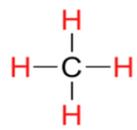
$$\delta_i[\text{ppm}] = \frac{\nu_i - \nu^0[\text{Hz}]}{\nu^0[\text{MHz}]}$$

$\nu^0$  – Resonanzfrequenz eines Referenzkerns (z.B. TMS)

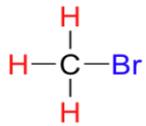


## Chemische Verschiebung $\delta$ – Elektronische Effekte

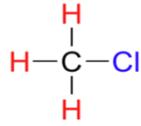
Elektronegative Substituenten verringern die Elektronendichte und damit die Abschirmung  $\sigma$  an den H-Kernen ("Entschirmung"), was eine größere chemische Verschiebung  $\delta_i$  bewirkt.



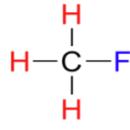
0.23 ppm



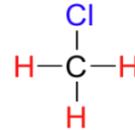
2.68 ppm



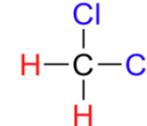
3.05 ppm



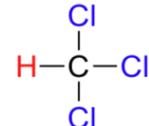
4.26 ppm



3.05 ppm



5.30 ppm

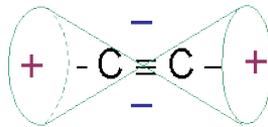


7.27 ppm

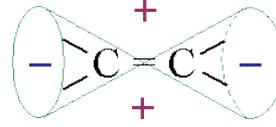
## Chemische Verschiebung $\delta$ – Anisotropie der chemischen Bindung

$\chi_{\parallel}$  - in Richtung der Bindungsachse

$\chi_{\perp}$  - senkrecht zur Bindungsachse



$\delta = 2,88$  ppm

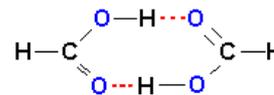
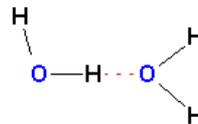


$\delta = 5,28$  ppm

## Chemische Verschiebung $\delta$ – Intermolekulare Einflüsse

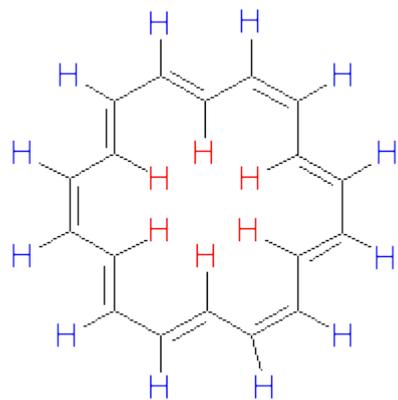
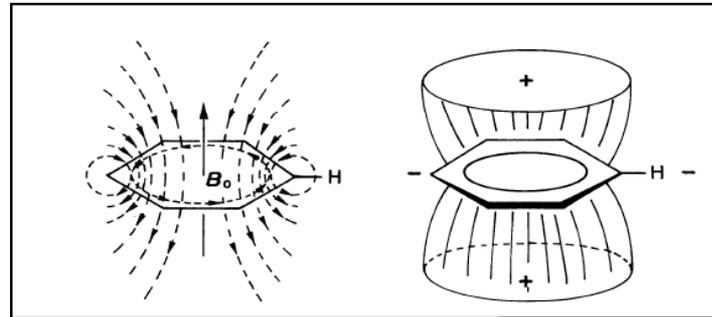
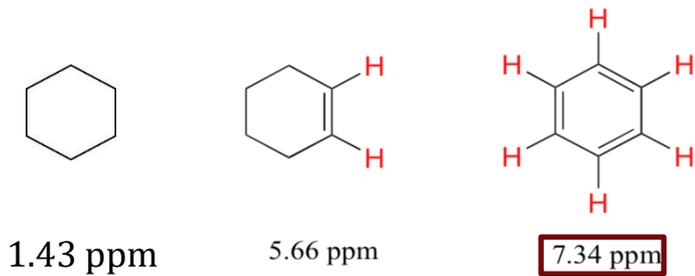
### Wasserstoffbrückenbindungen

Protonen, welche in eine H-Brücke eingebunden sind, zeigen eine besonders schwache Abschirmung und damit eine große chemische Verschiebung.



## Chemische Verschiebung $\delta$ – Ringstrom

In Aromaten induziert das äußere Magnetfeld  $B_0$  in der Ringebene einen Strom der  $\pi$ -Elektronen (Ringstrom), der wiederum ein Magnetfeld erzeugt. Dieses Magnetfeld ist innerhalb des Ringes dem äußeren Feld  $B_0$  entgegengerichtet, am Ort der Protonen liegt es in Richtung von  $B_0$  und verstärkt so das Feld. Dadurch ist die chemische Verschiebung groß.



äußere Protonen: 9.28 ppm

innere Protonen: -2.99 ppm

## Spin-Spin-Kopplung

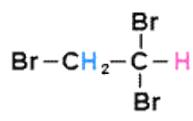
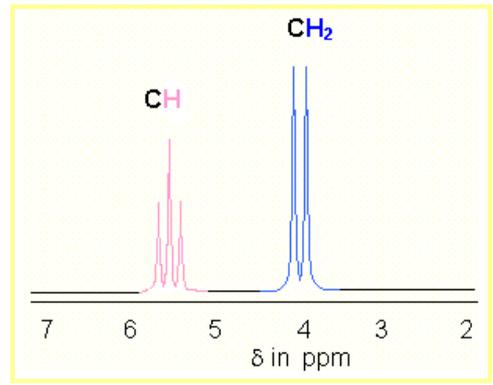
### 1. Direkte (dipolare) Spin-Spin-Kopplung:

Die direkte über den Raum übertragene Wechselwirkungen zwischen den koppelnden Kerndipolen führen zu breiten Absorptionen im Bereich von kHz. Diese Kopplung ist nur für Festkörper-NMR wichtig, da sie in Lösung durch die Brownsche Molekularbewegung ausgemittelt wird.

### 2. Indirekte (skalare) Spin-Spin-Kopplung:

Bei dieser Kopplung werden die magnetischen Wechselwirkungen über die an den Bindungen beteiligten Elektronen übertragen. Dies liefert wertvolle Hinweise auf die Molekülstruktur. Es kann zur homonuklearen Kopplung (z.B. zwischen Protonen) und zur heteronuklearen Kopplung (z.B. zwischen Kohlenstoff und Protonen) kommen.

## Spin-Spin-Kopplung



### Aufspaltungsregel

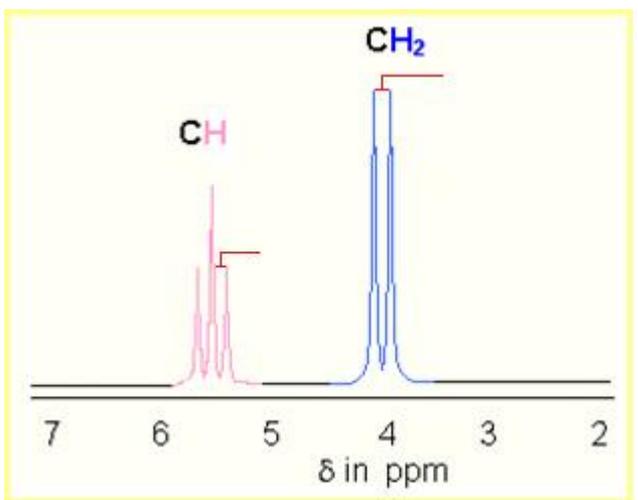
Die Multiplizität (Anzahl der Aufspaltungslinien) eines Signals ergibt sich aus

$$M = 2nI + 1$$

Für Kerne mit  $I=1/2$  (z.B. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C)

$$M = n + 1$$

## Kopplungskonstante - J



1. Kopplung über eine Bindung (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub>)
2. Kopplung über 2 Bindungen (geminale Kopplung) <sup>2</sup>J
3. Kopplung über 3 Bindungen (vicinale Kopplung) <sup>3</sup>J
4. Kopplungen über 4 oder mehr Bindungen (Fernkopplung)

$$|\Delta\nu| = |J| = |\Delta\delta \cdot \nu_0|$$

## Kopplung über eine Bindung ( $^1J_{CH}$ )

$^1J_{CH}$  liegt meist zwischen 100 und 300 Hz und ist v.a. in der  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie von Bedeutung. Änderungen der Bindungszustände am C-Atom, veränderte Bindungswinkel und Substituenten werden durch  $^1J_{CH}$  wiedergespiegelt. Elektronegative Substituenten tragen zu einer Erhöhung, elektropositive zu einer Erniedrigung der Kopplungskonstante bei.

$^1J_{CH}$  - Kopplung ist abhängig vom s-Bindungsanteil:

$$^1J_{CH}(\text{Ethan}) = 125 \text{ Hz (sp}^3\text{)}; ^1J_{CH}(\text{Ethen}) = 156 \text{ Hz (sp}^2\text{)}; ^1J_{CH}(\text{Ethin}) = 249 \text{ Hz (sp)}$$

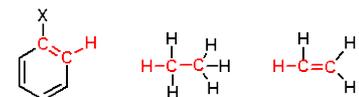
## Geminale Spin-Spin-Kopplung $^2J$

### 1. Zwischen Protonen

Bei offenkettigen aliphatischen Verbindungen ist meist keine geminale Kopplung beobachtbar, da die geminalen Protonen von  $CH_3$ - und  $CH_2$ -Gruppen oft chemisch äquivalent sind.  $^2J$  ist besonders durch den H-C-H-Bindungswinkel und durch Substituenten beeinflusst, mit steigendem Bindungswinkel wird der Betrag von  $^2J$  kleiner.

### 2. Zwischen Protonen und Kohlenstoff (H-C- $^{13}C$ )

Die geminale Kopplungskonstante  $^2J_{CH}$  (-10 bis +20 Hz) ist bei vielen Verbindungen sichtbar.

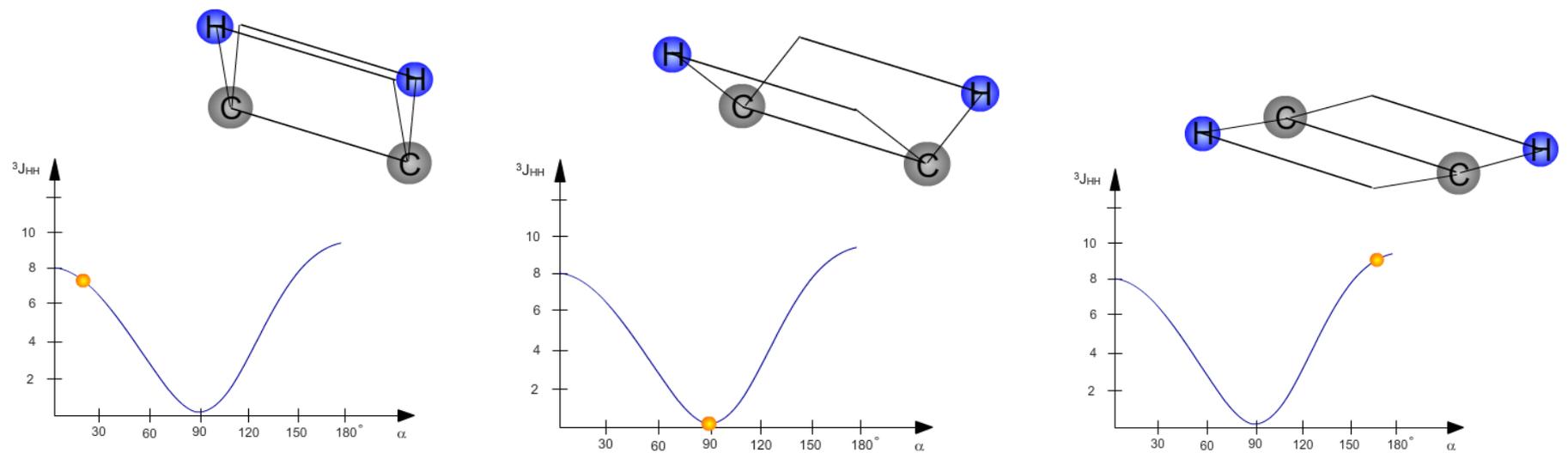


## Vicinale Spin-Spin-Kopplung $^3J$

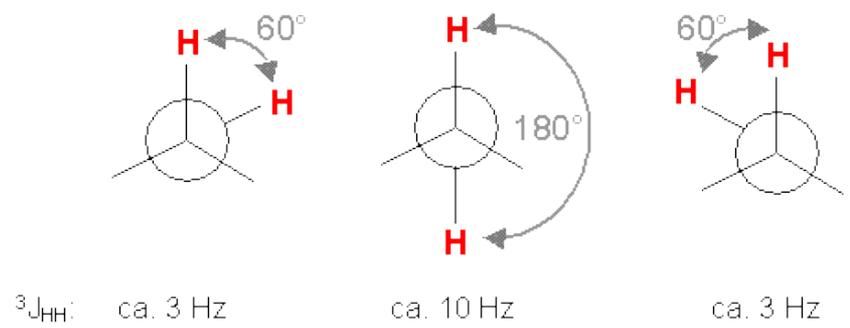
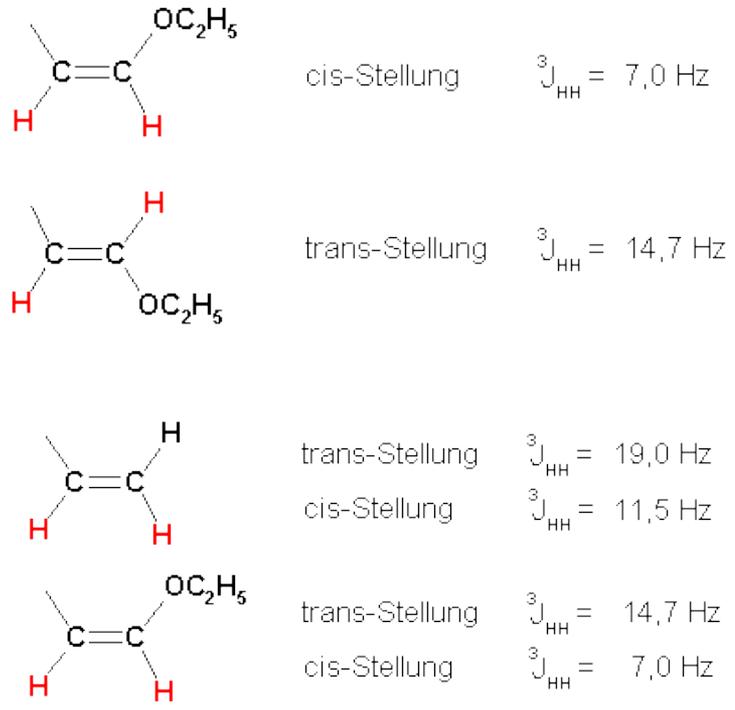
### Zwischen Protonen

Die vicinale Kopplungskonstante  $^3J$  (0-18 Hz) ist für die Strukturaufklärung besonders wichtig, da sie von Strukturdetails wie Diederwinkel abhängt. Der Einfluss des Diederwinkels  $\alpha$  auf die vicinale Kopplungskonstante  $^3J$  zeigt sich besonders bei den Cycloalkanen und Ethan/Ethen(derivaten).

### Karplus-Kurve:



## Vicinale Spin-Spin-Kopplung $^3J$



Der Winkel, um den die Magnetisierung in Richtung der  $y$ - $x$ -Ebene gedreht wird, wird als Pulswinkel  $\theta$  bezeichnet.

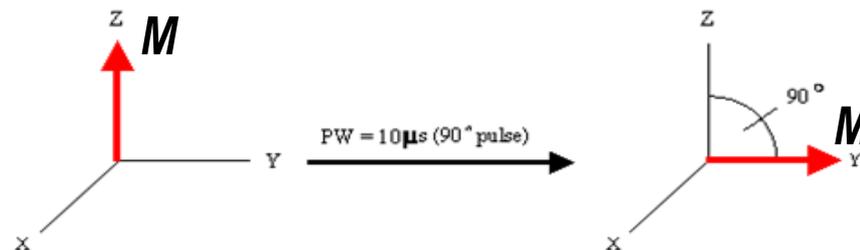
$$\theta = \gamma \mathbf{B}_1 \tau_P$$

Der Pulswinkel ist abhängig von der Stärke des Wechselfeldes  $\mathbf{B}_1$  und der Pulsdauer  $\tau_P$ .  
 Wird das Zusatzfeld z.B. für eine Dauer von

$$\tau_P = \frac{\pi}{2\gamma \mathbf{B}_1}$$

angelegt, spricht man von einem  $90^\circ$ -Puls, da der Winkel, um den die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  gedreht wird, bei einem solchen Puls  $90^\circ$  beträgt. Dabei wird eine Quermagnetisierung  $\mathbf{M}_y$  erzeugt.

$$\theta = \frac{\gamma \mathbf{B}_1 \pi}{2\gamma \mathbf{B}_1} = \frac{\pi}{2}$$

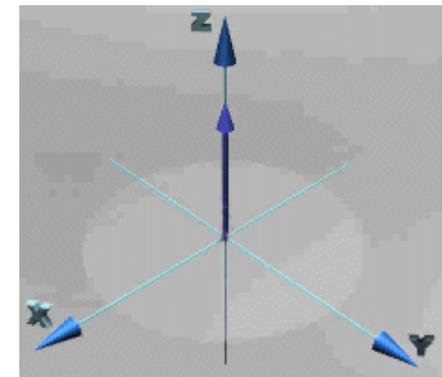
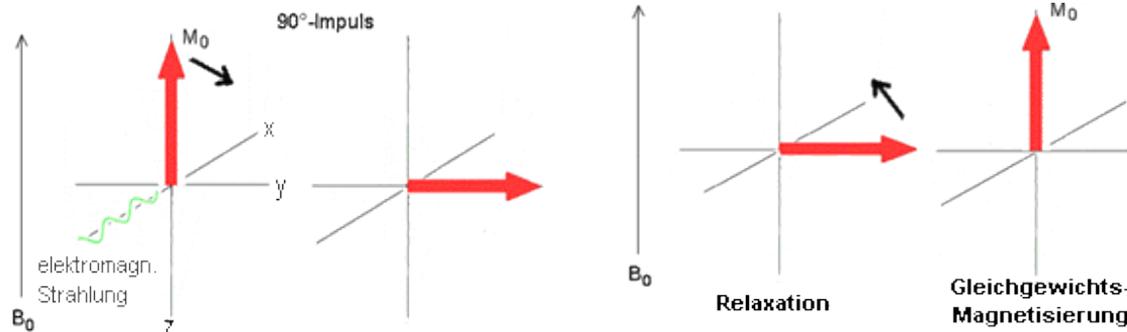


Die Abgabe von aufgenommener Energie an die Umgebung (das „Gitter“) kann über verschiedene Prozesse erfolgen, die in unterschiedlichem Maße zur Gesamtelaxation beitragen. Diese umfassen:

1. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (DD)
2. Spin-Rotation-Wechselwirkungen (SR)
3. skalare Kopplungen (SC)
4. Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA)
5. elektronische Wechselwirkungen (E)

$$T_1 = T_1^{DD} + T_1^{SR} + T_1^{SC} + T_1^{CSA} + T_1^E$$

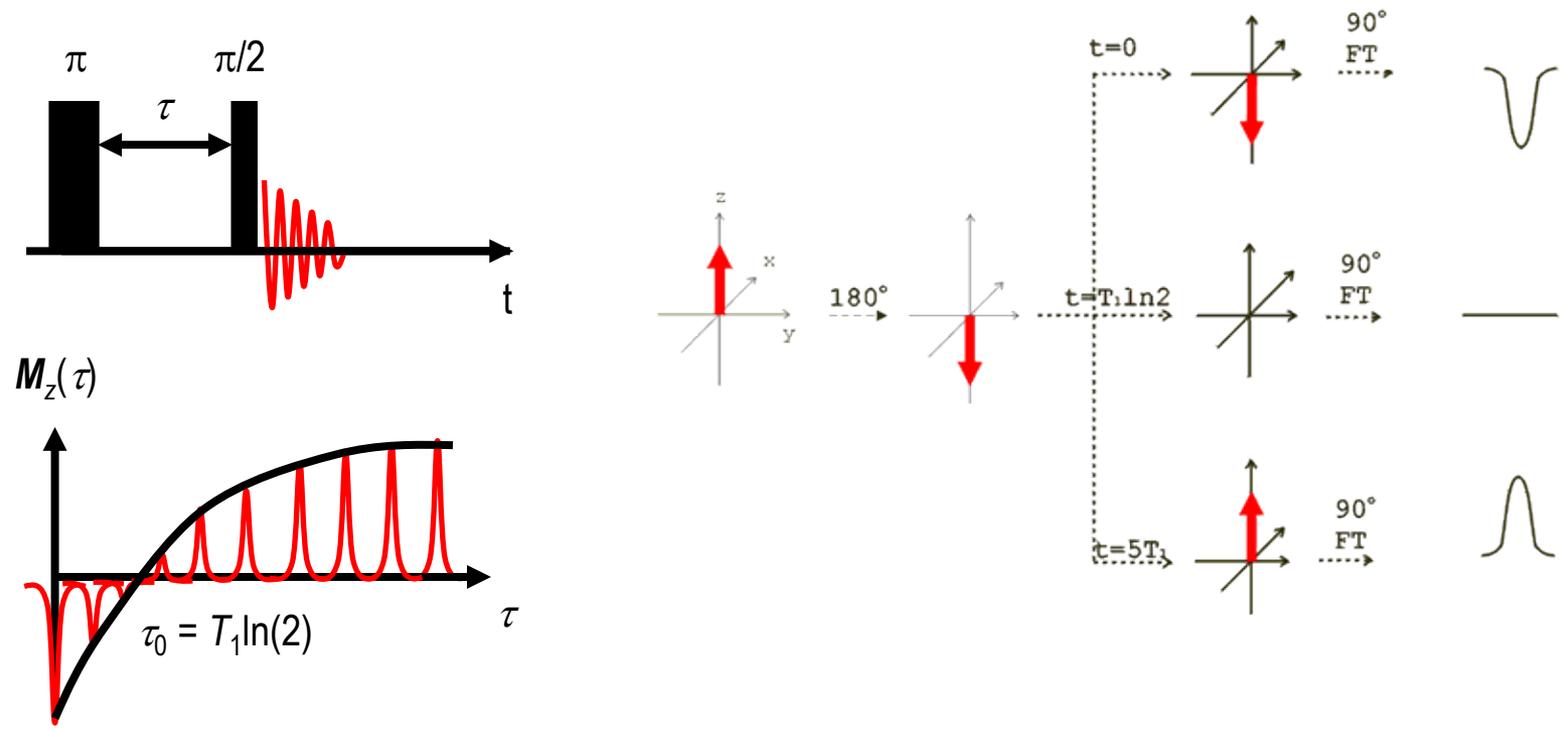
Befinden sich keine paramagnetischen Substanzen in der Probe, so liefert die Relaxation über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen den wichtigsten Beitrag zur Relaxation des Systems.



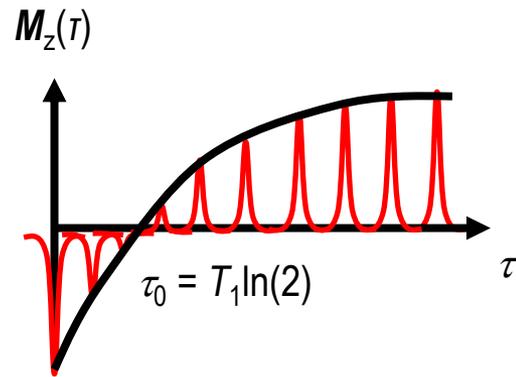
Animation: <https://youtu.be/lKp67lqQiH4>

# Messung von $T_1$ : Inversion-Recovery: $180^\circ - \tau - 90^\circ$

Mit einem  $180^\circ$ -Puls ( $\pi$ ) wird das Besetzungsverhältnis umgekehrt ( $N_\beta > N_\alpha$ ,  $\mathbf{M} = -\mathbf{M}_z$ ). In einer Wartezeit  $\tau$  relaxieren die Kernspins ( $\mathbf{M} \rightarrow \mathbf{M}_z$ ). Ein  $90^\circ$ -Detektionspuls ( $\pi/2$ ) dreht die Magnetisierung in die Detektorebene.

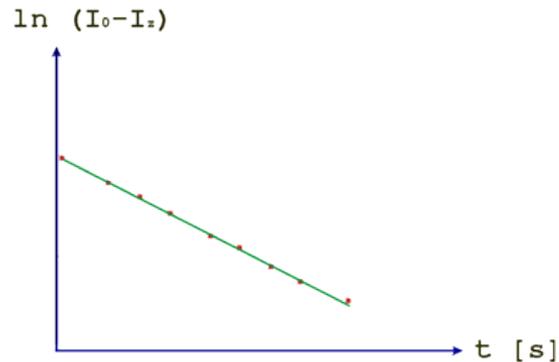


# Inversion-Recovery: $180^\circ$ - $\tau$ - $90^\circ$

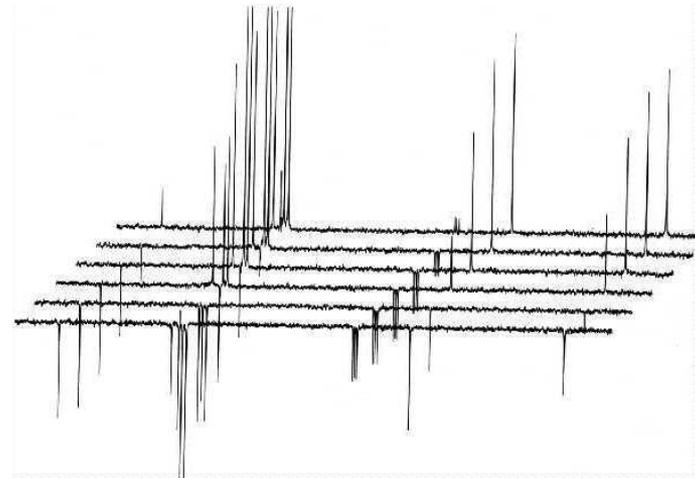
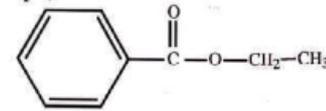


$$M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

$$\ln(I_0 - I_z) = \ln(2I_0) - \frac{t}{T_1}$$



Ethyl Benzoate ( $T_1$  sample):



## Transversale Relaxation oder Spin-Spin-Relaxation ( $T_2$ )

Die transversale Relaxationszeit setzt sich aus zwei verschiedenen Prozessen zusammen, der Spin-Spin-Relaxation mit der zugehörigen Relaxationszeit  $T_2$  und Dephasierungsprozessen aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten mit der zugehörigen Zeit  $T_2^{\text{inhomo}}$

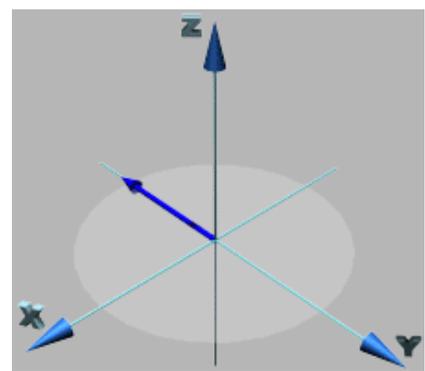
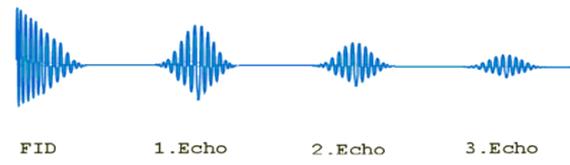
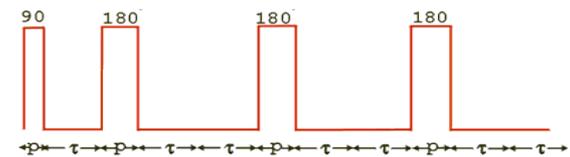
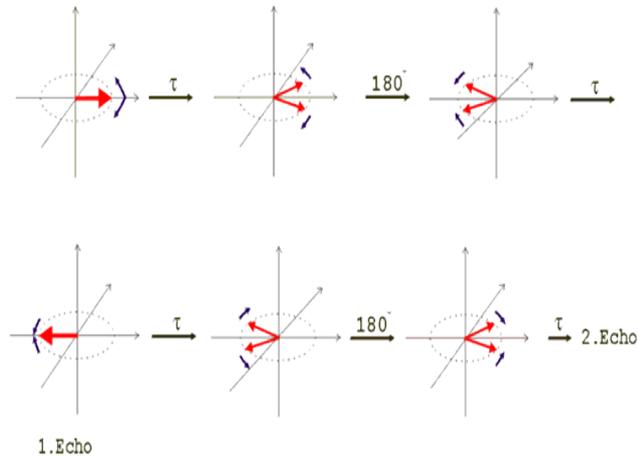
$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2^{\text{inhomo}}$$

Nach einem  $90^\circ$ -Puls entsteht eine Quermagnetisierung  $M_{x,y}$ . Diese ist direkt nach dem Puls groß, da die einzelnen, mit unterschiedlicher Frequenz präzedierenden Kernspins phasenkohärent sind. Mit der Zeit verlieren die Kernspins ihre Phasenkohärenz und kehren in den Gleichgewichtszustand zurück, in welchem ihre Verteilung um die  $z$ -Achse zufällig ist ( $M_{x,y} = 0$ ). Die Rückkehr ins Gleichgewicht erfolgt exponentiell. Die Abnahme der Magnetisierung  $M_{x,y}$  wird mit den BLOCHSchen Gleichungen beschrieben, deren Lösung lautet:

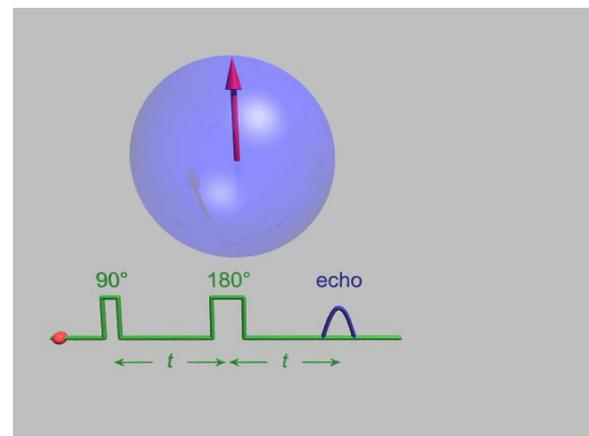
$$M_{x,y}(t) = M_0 \cdot \left( e^{-\frac{t}{T_2}} \right)$$

# Messung von $T_2$ : Spin-Echo

Die Messung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  erfolgt mit Hilfe des Spin-Echo-Verfahrens. In diesem Verfahren wird durch eine Folge von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  - Pulsen eine Quermagnetisierung erzeugt und danach zu bestimmten Zeitpunkten Signale detektiert, deren Intensitäten sich nur wegen  $T_2$  (nicht  $T_2^*$ ) unterscheiden.

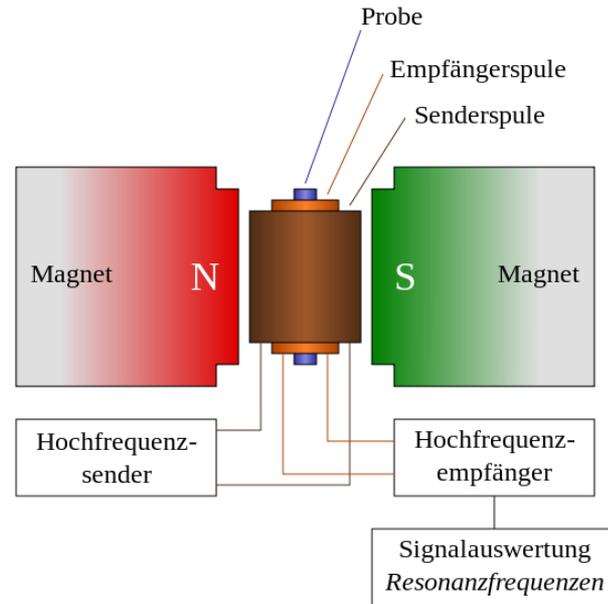
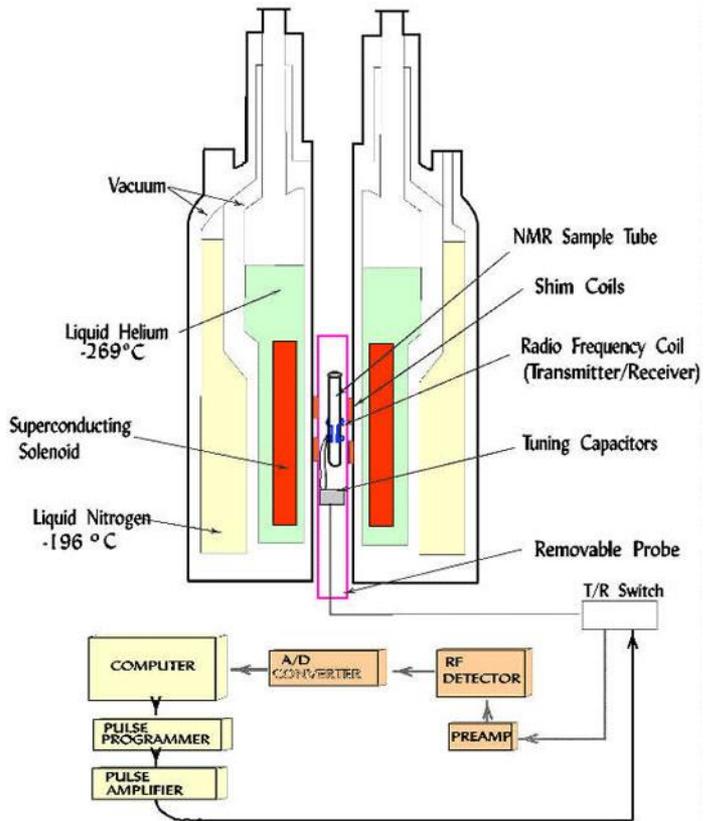


Animation: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/d/ch/1/pc/nmr/global\\_images/t2relax.gif](http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/d/ch/1/pc/nmr/global_images/t2relax.gif)



Animation: [https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/97/GWM\\_HahnEchoDecay.gif](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/97/GWM_HahnEchoDecay.gif)

## Aufbau Spektrometer



Magnet (Kryomagnet)

Shimspule (räumliche Magnetfeldhomogenität)

Locksignal (zeitliche Magnetfeldhomogenität)

Probenkopf

Senderspule (Hochfrequenzpuls)

Empfängerspule (FID)

Computer (FT, Datenverarbeitung, Anzeige)

<http://lucas.lakeheadu.ca/luil/uploads/theornmr.jpg>

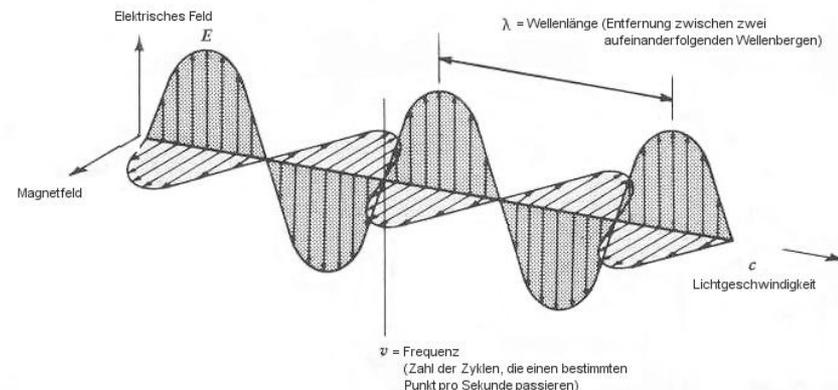
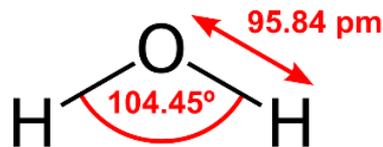
<https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:NMR-Spektrometer.svg>

- NMR-Aktivität (kernmagnetisches Moment, Kernspinnquantenzahl  $I > 0$ )
- Richtungsquantelung, Energie im Magnetfeld, Besetzungszahlverhältnis
- LARMOR-Präzession
- chemische Verschiebung (Einflüsse, NMR-Standard)
- Kopplungsarten, Multiplizität
- Relaxation (Arten, Auslenkungswinkel, Experimente zur Bestimmung)
- allg. Aufbau NMR-Spektrometer (Magnet, Shim, Lock, Probenkopf...)
- Anwendung am Beispiel

Ein Molekül muss ein Übergangsdipolmoment  $\mu$  besitzen, welches mit dem elektrischen Feldvektor des eingestrahlten Photons wechselwirken kann.

Moleküle absorbieren IR-Strahlung bei den Frequenzen, die den jeweiligen Resonanzfrequenzen charakteristischer Molekülschwingungen entsprechen. Dies ermöglicht die Identifizierung verschiedenster chemischer Verbindungen.

Schwingungen in Molekülen können sowohl die Bindungslängen (Streckschwingung) als auch die Bindungswinkel (Biegeschwingung) im Molekül verändern.



**Während der Schwingung muss sich das elektrische Dipolmoment des Moleküls ändern!**

**Nur wenn das Übergangsdipolmoment ungleich Null ist, kann eine IR-Absorption erfolgen!**

Der Betrag des Übergangsdipolmoments ist ein Maß für die Umverteilung der Ladung während des Übergangs. Je ausgeprägter der Dipolcharakter der Ladungsumverteilung, desto besser wird die Strahlung absorbiert.

Das Quadrat des Betrages ist proportional zur Wahrscheinlichkeit des Übergangs und damit zur Intensität der IR-Bande

$$I \propto \left( \frac{d\mu}{dx} \right)^2$$

Für die Intensität der Strahlung bei gegebener Frequenz auf dem Weg durch eine homogene, verdünnte, nichtstreuende, transparente Lösung gilt das **LAMBERT-BEERSchen Gesetz**.

$$A = \epsilon c_l l$$

Für die **Absorption** bei gegebener Frequenz gilt:

$$A = \lg \left( \frac{I_0}{I} \right) = \lg \left( \frac{1}{T} \right) = -\lg(T)$$

Ohne Eichkurve ist es i.d.R. nicht möglich, direkt quantitative Auswertungen von IR-Banden durchzuführen!

Die Schwingung eines zweiatomigen Moleküls kann man wie die Schwingung von mit einer Feder (Bindung) verbundenen Massen beschreiben. Für die Rückstellkraft gilt dann das HOOKEsche Gesetz:

$$F = \frac{dV}{dx} = -kx$$

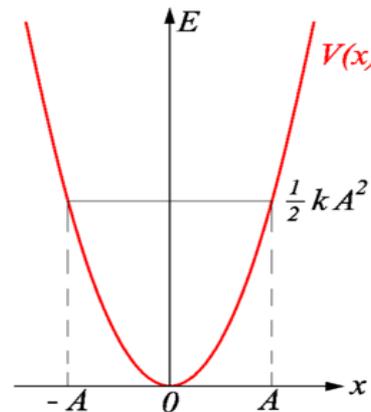
$k$  = Kraftkonstante der Bindung

$V$  = potentielle Energie

$x$  = Auslenkung

Durch Integration erhält man den Zusammenhang zwischen potentieller Energie und Auslenkung.

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2$$



Die harmonische Näherung einer Molekülschwingung lautet

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

Wobei  $\mu$  die reduzierte Masse ist

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

In der IR-Spektroskopie werden Schwingungsfrequenzen in Form von Wellenzahlen angegeben

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} [\text{cm}^{-1}]$$

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

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung liefert die Energieeigenwerte der Schwingungszustände  $v$

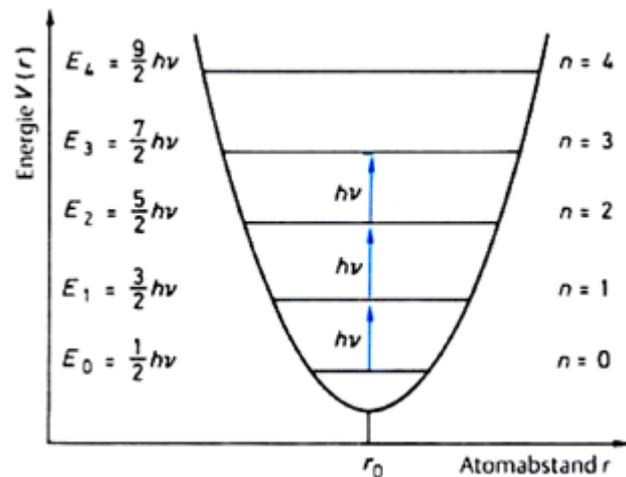
$$E = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) = hc\tilde{\nu} \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

**Nullpunktschwingung!**

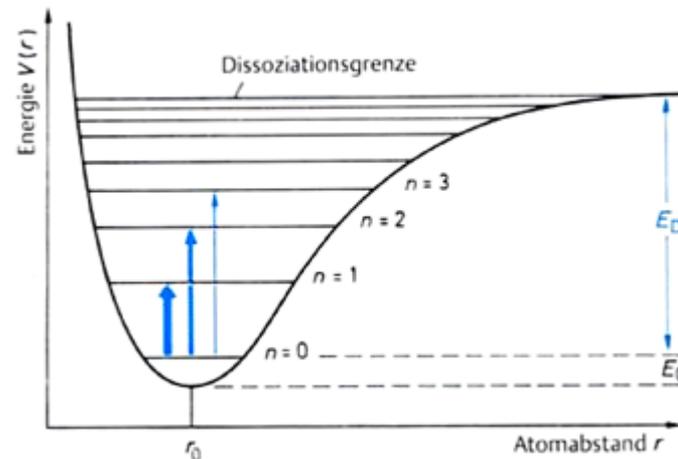
## Anharmonischer Oszillator

Probleme des harmonischen Oszillators:

- Keine Dissoziation von Molekülen
- Beliebige Stauchung und Streckung chemische Bindungen
- äquidistante Schwingungsniveaus, keine Ober/Kombinationsschwingungen



Potential des harmonischen Oszillators



Potential des anharmonischen Oszillators (Morse-Potential)

## Normalschwingungen

**Normalschwingungen für Moleküle mit  $N$  Atomen:**

| Freiheitsgrade                   | linear                   | gewinkelt                |
|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Gesamt                           | $3N$                     | $3N$                     |
| Translationsfreiheitsgrade       | 3                        | 3                        |
| Rotationsfreiheitsgrade          | 2                        | 3                        |
| <b>Schwingungsfreiheitsgrade</b> | <b><math>3N-5</math></b> | <b><math>3N-6</math></b> |

Die  $3N-6/3N-5$ -Regel trifft keine Aussage über die Existenz von Ober- und Kombinatinschwingungen!

Linienverbreiterungen verschlechtern die Auflösung eines Spektrums. Es gibt verschiedene Beiträge, die allgemein zur Linienverbreiterung führen.

## 1. Doppler-Verbreiterung (Gauß-Profil)

Besonders in gasförmigen Proben führt der Doppler-Effekt zu einer Verbreiterung der Spektrallinien. Je nachdem, ob sich ein Beobachter auf eine Lichtquelle hin oder von ihr weg bewegt, verändert sich die beobachtete Frequenz.



## 2. Stoßverbreiterung/Druckverbreiterung (Lorentz-Profil)

Die Druckverbreiterung entsteht durch Wechselwirkung mit anderen Teilchen. Bei geringer natürlicher Linienbreite (d.h. lange Lebensdauer des Zustands), kann es zu einem anderen Teilchen kommen, wodurch die Anregung aufgehoben wird. Das führt zu einer Frequenzänderung, weil die Phase der Schwingung nicht der vor dem Stoß entspricht. Wenn die mittlere Dauer zwischen zwei Stößen  $\tau_{\text{Stoß}}$  beträgt, dann ist die resultierende Linienbreite gleich  $\Delta E_{\text{Stoß}} = \hbar/\tau_{\text{Stoß}}$ . Die Anzahl der Stöße ist proportional zum Druck.

## 3. Lebensdauer-Verbreiterung/natürliche Linienbreite (Lorentz-Profil)

Für alle Proben gilt die HEISENBERG'sche Energie-Zeit-Unschärferelation, die besagt, dass die Energie eines Systems, dessen Wellenfunktion sich zeitlich ändert, nicht exakt angegeben werden kann. Hat ein Zustand eine Lebensdauer  $\tau$ , so ist die Unbestimmtheit seiner Energie

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2\tau}$$

## Frequenzbereiche

Man unterteilt den infraroten Spektralbereich in drei Abschnitte. Diese sind das nahe Infrarot (NIR), das mittlere Infrarot (MIR) und das ferne Infrarot (FIR).

NIR: Obertöne von Schwingungen

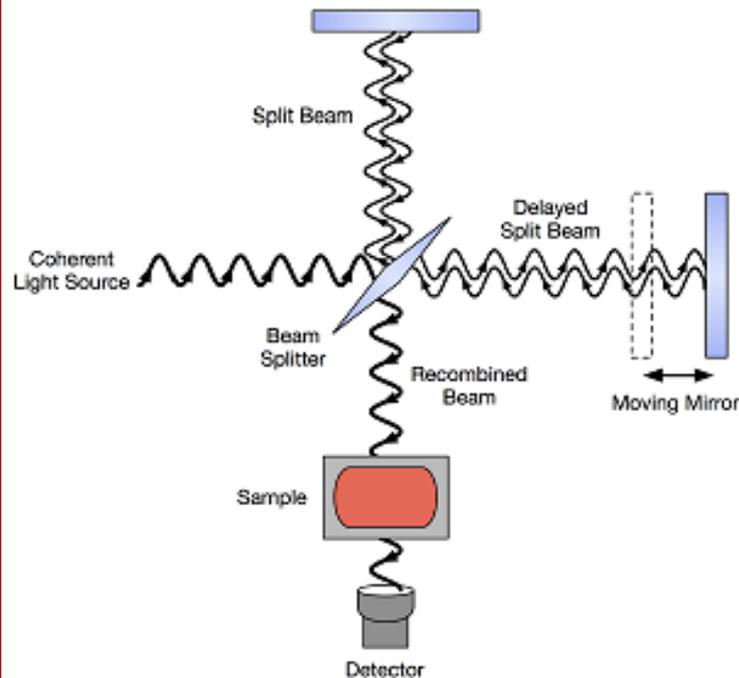
MIR: charakteristischen intramolekularen Gruppenschwingungen

FIR: zwischenmolekulare Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken)

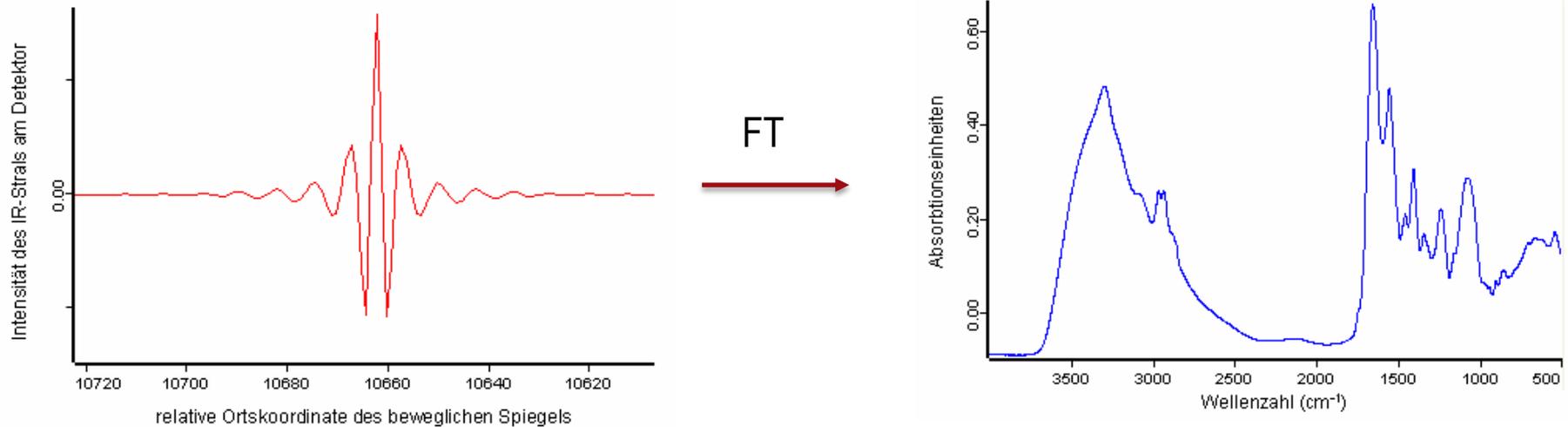
| Bereich | $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] | $\nu$ [THz] | $\lambda$ [ $\mu\text{m}$ ] | $E$ [eV]   |
|---------|------------------------------------|-------------|-----------------------------|------------|
| NIR     | 12800-4000                         | 384-120     | 0.78-2.5                    | 1.6-0.5    |
| MIR     | 4000-400                           | 120-12      | 2.5-25                      | 0.5-0.05   |
| FIR     | 400-10                             | 12-0.3      | 25-1000                     | 0.05-0.012 |

Unterteilung in äquivalenten Einheiten

Das Kernstück eines FT-IR-Spektrometers ist das Interferometer, i.d.R. ein MICHELSON-Interferometer.



- › Strahlung aus einer IR-Quelle (z.B. SiC) wird an einem halbdurchlässigen Spiegel (z.B. KBr) aufgespalten
- › ein Teil der Strahlung trifft auf einen festen Spiegel, der andere auf einen beweglichen Spiegel
- › die Teilstrahlen werden an den Spiegeln reflektiert, treffen erneut auf den Strahlteiler und interferieren
- › ist der Abstand beider Spiegel vom Strahlteiler gleich groß, tritt konstruktive Interferenz auf
- › wird der bewegliche Spiegel verschoben, so ändert sich der Gangunterschied zwischen beiden Strahlen
- › der Detektor registriert die in Abhängigkeit von der optischen Weglängendifferenz unterschiedlich interferierende Strahlung
- › das resultierende Interferogramm wird über eine Fouriertransformation von der Ortsdomäne ( $I(x)$ ) in die Frequenzdomäne ( $I(\nu)$ ) und damit in ein Spektrum umgewandelt



FTIR-Spektrometer bieten einige Vorteile gegenüber dispersiven Spektrometern.

1. FT-IR-Spektrometer besitzen eine **größere Empfindlichkeit** durch die Verwendung relativ großer Lichtblenden. (Jaquinot-Vorteil)
2. Die Verwendung von He-Ne-Referenzlasern zur Bestimmung der Spiegelposition sichert **eine hohe Wellenzahlgenauigkeit**. (Connes-Vorteil)
3. Die gleichzeitige Registrierung eines großen Wellenzahlbereichs sorgt für eine **enorme Zeitersparnis**. ( Fellgett-Vorteil)

## Strahlungsquellen

| thermische Strahler   | Laser   |
|---|---|
| <i>Globar</i> (SiC, 1500 K, MIR)  | <i>CO<sub>2</sub>-Laser</i><br>(hohe Intensität, kleiner Strahlungsbereich, 1100-900 cm <sup>-1</sup> ) |
| <i>CrNi-Legierung</i> (1300 K, günstiger, geringere Intensität als Globar, MIR) |   |
| <i>Hg-Hochdruckdampflampe</i> (FIR)   |   |
| <i>Wolframbandlampe</i> (2400 K, NIR)   |   |

## Detektoren

| thermische Detektoren  | Photodetektoren   |
|--|---|
| <i>Thermoelement</i> (Bi-Ag, Bi-Sb, Ag-Pd, langlebig, großer Frequenzbereich)  | <b>MCT-Detektor</b> (einfacher Aufbau, große Empfindlichkeit, Schnelligkeit, geringer Spektralbereich, Kühlung nötig) |
| Bolometer (Pt/Ni-Folie, Halbleiterbolometer MnO <sub>x</sub> , NiO <sub>x</sub> , Supraleiterbolometer Ge, NbN)            | InSb (große Empfindlichkeit, Schnelligkeit, geringer Spektralbereich)   |
| <b>pyroelektrische Detektoren (deuteriertes Triglycinsulfat "DTGS")</b><br>großer Frequenzbereich, sehr häufig eingesetzt) | Si (einfacher Aufbau, große Empfindlichkeit, Schnelligkeit, geringer Spektralbereich)                                 |
| pneumatische Detektoren (Golay-Detektor, mechanisch sehr empfindlich, großer Frequenzbereich)                              | PbS (einfacher Aufbau, große Empfindlichkeit, Schnelligkeit, geringer Spektralbereich)                                |

## Gerüstschwingungen und Gruppenschwingungen

Aufgrund der  $3N-5/3N-6$ -Regel ist klar, dass größere Moleküle eine große Anzahl von Normalschwingungen besitzt; hinzu kommen noch Ober- und Kombinationsschwingungen. In der chemischen Analytik werden die Normalschwingungen i.d.R. in zwei Gruppen unterteilt:

### 1. Gerüstschwingungen

Diese Schwingungen betreffen alle oder fast alle Atome des Moleküls in etwa gleich.

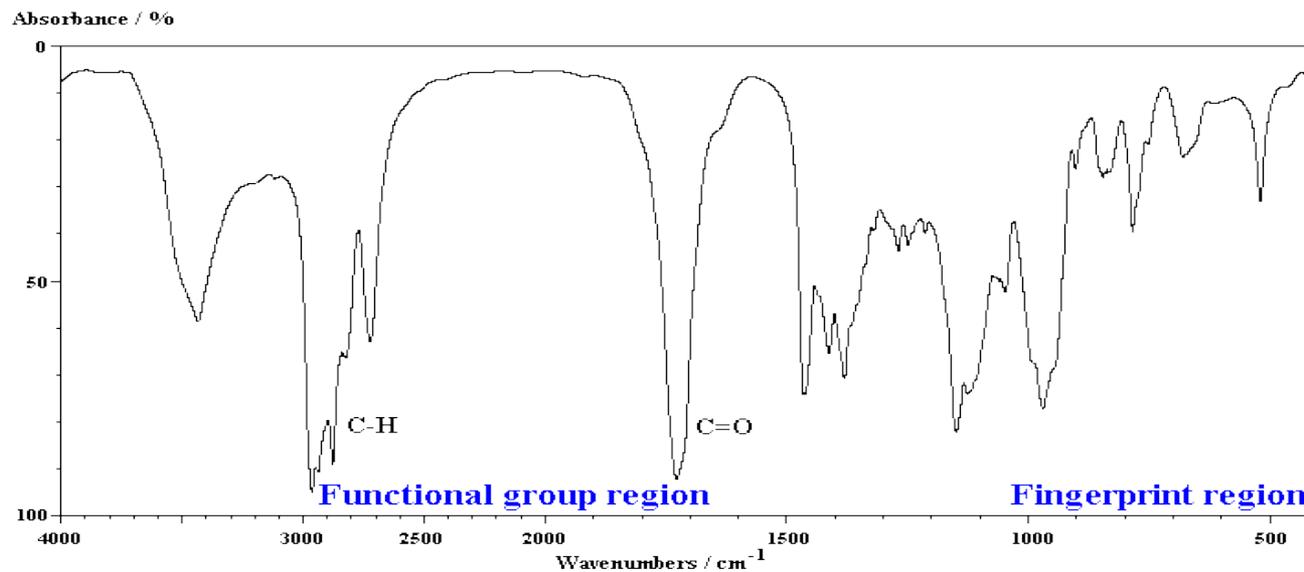
### 2. charakteristische Gruppenschwingungen

Diese Schwingungen betreffen nur kleinere Molekülteile.

## Gerüstschwingungen

Gerüstschwingungen treten etwa im Bereich um ca.  $1400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  auf. Sie sind eine Folge von geraden und verzweigten Strukturen im Molekül, welche zu jeweils mehreren Gerüstschwingungen und damit auch IR-Absorptionsbanden führen.

Eine exakte Zuordnung der Banden zu einzelnen Schwingungen ist ohne quantenchemische Berechnungen selten möglich, jedoch ist die Bandenform insgesamt spezifisch für eine Molekülstruktur. Daher wird dieser Teil des Spektrums oft als „*Fingerprint-Bereich*“ bezeichnet.



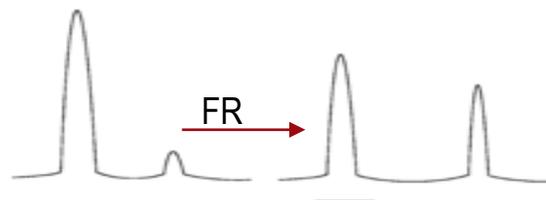
## charakteristische Gruppenschwingungen

| Freq. uenz             | Gruppe          | Intensität         | Form   | Schwingung       | Beispiel             |          |
|------------------------|-----------------|--------------------|--------|------------------|----------------------|----------|
| 3700-3580              | O-H             | mittel             | scharf | Streckschwingung | Alkohol              | frei     |
| 3550-3200              | O-H             | stark              | breit  | Streckschwingung | Alkohol              | H-Brücke |
| 3500-3250              | N-H             | mittel             |        | Streckschwingung | Amine                |          |
| 3300-2500              | O-H             | stark              | breit  | Streckschwingung | Carbonsäuren         | H-Brücke |
| 3200-2700              | O-H             | schwach            | breit  | Streckschwingung | Alkohol              | H-Brücke |
| 3000-2800              | N-H             | stark              | breit  | Streckschwingung | Ammonium             |          |
| 3330-3265              | C-H             | stark              | scharf | Streckschwingung | Alkin                |          |
| 3100-3000              | C-H             | mittel             |        | Streckschwingung | Alken                |          |
| 3000-2840              | C-H             | mittel             |        | Streckschwingung | Alkan                |          |
| 2600-2550              | S-H             | schwach            |        | Streckschwingung | Thiol                |          |
| 2349                   | CO <sub>2</sub> | stark              |        | Streckschwingung | CO <sub>2</sub>      |          |
| 2260-2220              | C≡N             | stark              | scharf | Streckschwingung | Nitril               |          |
| 2260-2190              | C≡C             | schwach            |        | Streckschwingung | Alkin                |          |
| 1740-1720              | C=O             | stark              |        | Streckschwingung | Aldehyd              |          |
| 1700-1720              | C=O             | stark              |        | Streckschwingung | Keton                |          |
| 1690-1630              | C=O             | stark              |        | Streckschwingung | Amid                 |          |
| 1680-1650              | C=C             | schwach-<br>mittel |        | Streckschwingung | Alken                |          |
| 1550-1500<br>1370-1290 | N-O             | stark              |        | Streckschwingung | Nitro-<br>Verbindung |          |

## Obertöne und Kombinationsbanden (Anharmonizität)

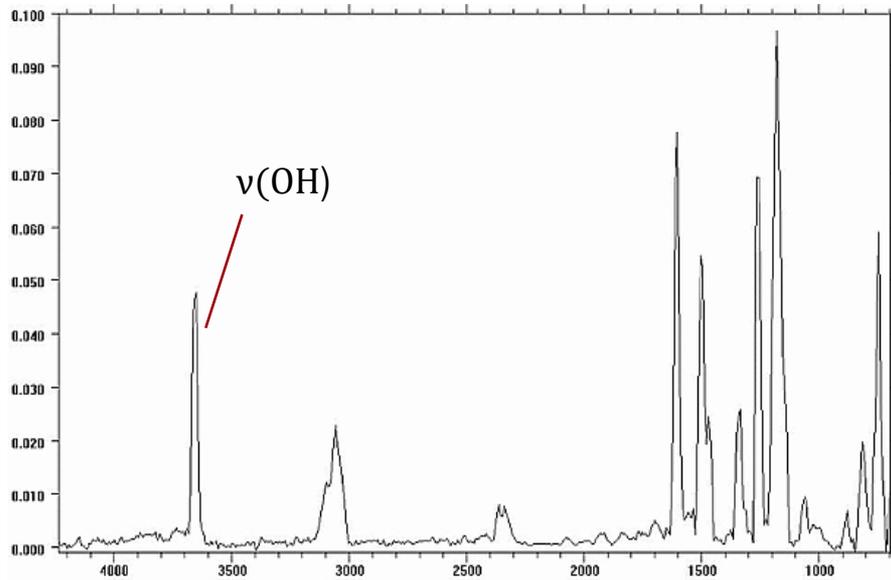
In realen Molekülen können jedoch aufgrund von Anharmonizitäten **Obertöne** der Grundschrwingungen  $\nu_1$  beobachtet werden, die bei jeweils  $2\nu_1$ ,  $3\nu_1$ , ... auftreten, wobei die Intensität abnimmt. Man erhält zudem **Kombinations- und Differenzbanden**, welche sich aus der Addition/Subtraktion von zwei oder mehr Grundschrwingungs- oder Obertonfrequenzen der Art  $\nu_1 \pm \nu_2$ ,  $2\nu_1 \pm \nu_2$ ,  $2\nu_1 \pm \nu_2 \pm \nu_3$ , usw. ergeben.

Die Intensitäten von Oberton- und Kombinationsbanden sind gewöhnlich verhältnismäßig gering, da Übergänge höherer Ordnung weniger wahrscheinlich sind. Es kann aber auch zu Schwingungskopplungen kommen, welche die Intensitäten erhöhen. Liegen beispielsweise eine Grund- und Oberschrwingung dicht beieinander und weisen zudem dieselbe Symmetrie auf, kann es zu einer **Fermi-Resonanz** kommen, durch welche die Intensität Oberschrwingung zu- und die der Normalschrwingung abnimmt.

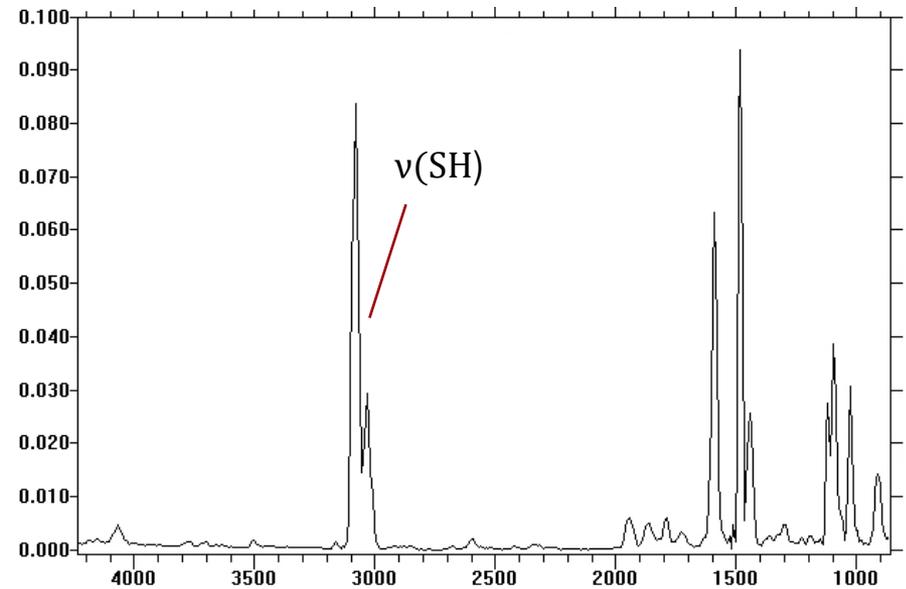


Schema einer Fermi-Resonanz

Moleküle unterscheiden sich mitunter nur in einem einzigen Atom. Dass sich mit dem Austausch eines Atoms als Schwingungspartner die Schwingungsfrequenzen verändern, ermöglicht die Unterscheidung mittels IR-Spektroskopie.



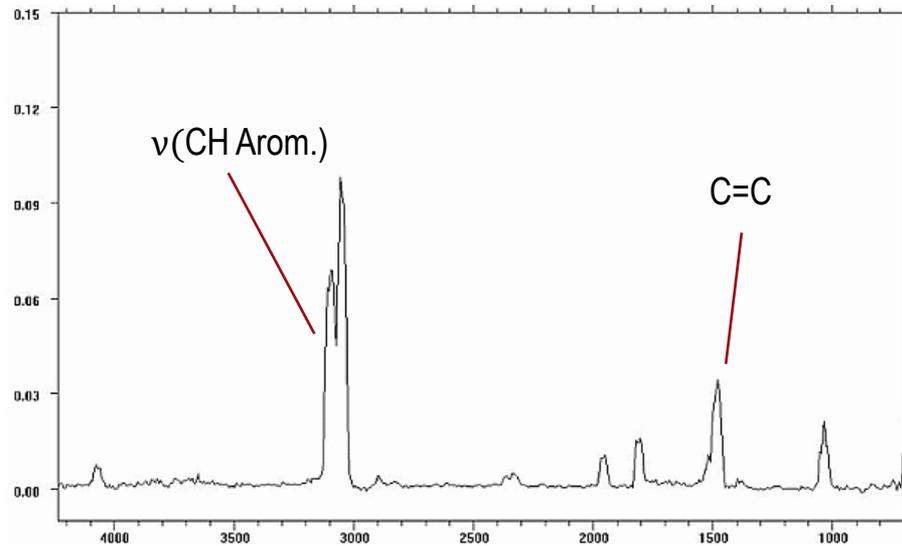
Phenol ( $C_6H_5OH$ )



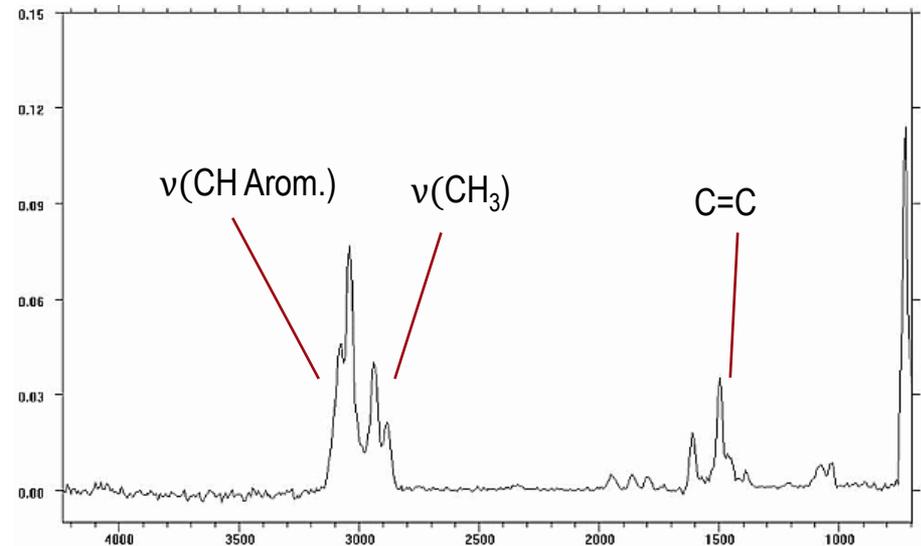
Thiophenol ( $C_6H_5SH$ )

Durch das im Vergleich zum Sauerstoff schwerere Schwefelatom ist die SH-Streckschwingung im Vergleich zur OH-Streckschwingung zu niedrigeren Frequenzen (kleineren Wellenzahlen) verschoben (siehe harmonischer Oszillator).

Die Unterscheidung von chemisch sehr ähnlichen Verbindungen ist anhand von charakteristischen Schwingungen von Molekülteilen möglich



Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)

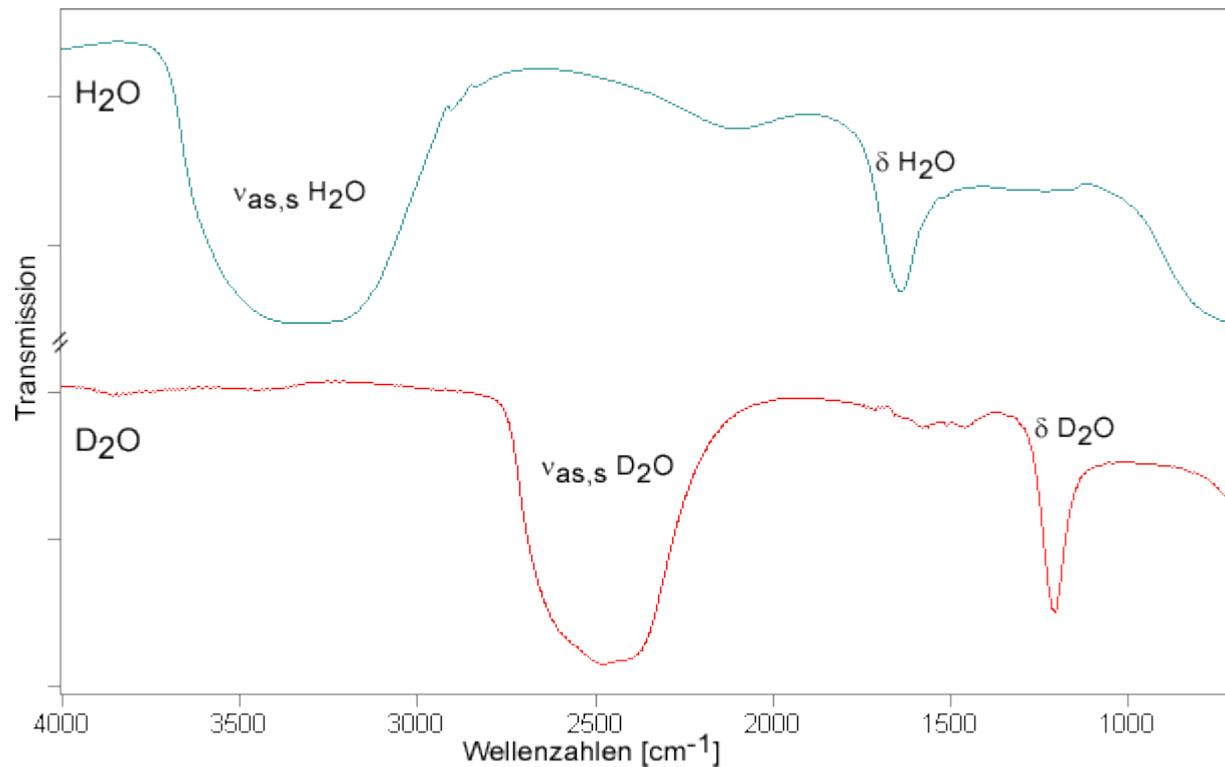


Toluol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)

Benzol und Toluol unterscheiden sich durch das Vorhandensein einer Methylgruppe am aromatischen Ring. Die CH-Streckschwingungen der Methylgruppe sind von denen im Ring zu unterscheiden.

## Verschiebung der Schwingungsfrequenz durch Deuterierung

Deuterierung verändert die reduzierte Masse  $\mu$ , und damit die Schwingungsfrequenz der OH-Streckschwingung.

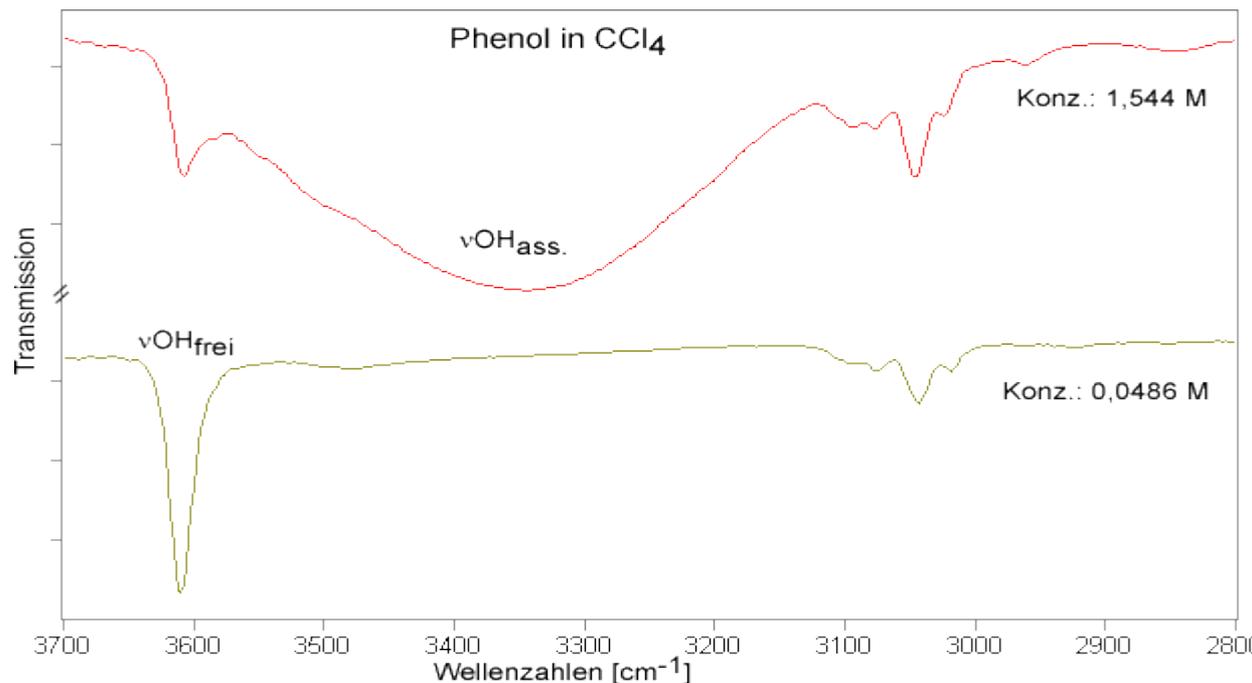


$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

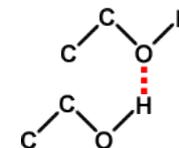
mit

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

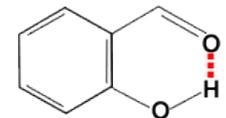
Die OH-Streckschwingungsfrequenzen von Alkoholen sind abhängig vom Ausmaß der Wasserstoffbrückenbindungen. Eine H-Brücke verlängert den OH-Bindungsabstand und schwächt damit die Bindung, was zu niedrigeren Schwingungsfrequenzen führt. In verdünnten Lösungen (z.B. unpolaren Lösungsmitteln) liegt die OH-Streckschwingung bei deutlich höheren Frequenzen als in weniger verdünnten Lösungen, wo sich intermolekulare H-Brücken ausbilden können.



intermolekular



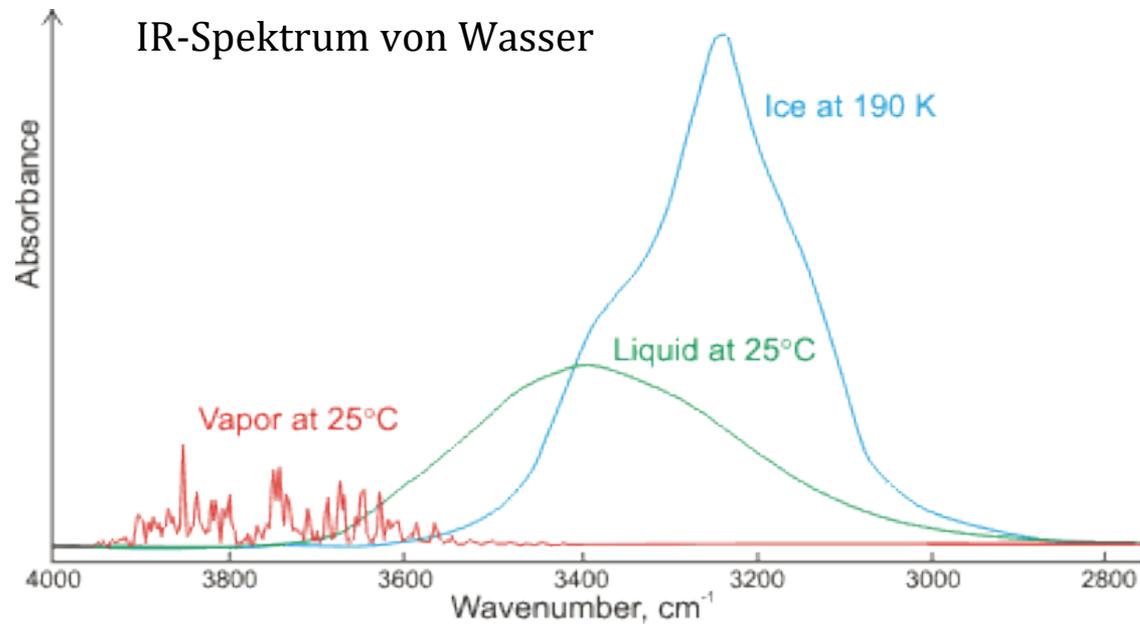
intramolekular



$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Insbesondere stark polaren Molekülen bewirkt die Änderung des Aggregatzustandes eine Verschiebung der Schwingungsfrequenz.

Im Allgemeinen gilt  $\nu(\text{gas}) > \nu(\text{flüss}) \approx \nu(\text{lös}) > \nu(\text{fest})$ .



- Auswahlregel (Dipolmomentsänderung während der Schwingung )
- Anzahl der Normalschwingungen
- harmonischer Oszillator (Einflüsse von  $k$  &  $\mu$ , QM: Nullpunktschwingung)
- anharmonischer Oszillator (Nachteile des harmonischen Oszillators)
- FT-IR-Spektrometer (Vorteile, MICHELSON-Interferometer, Spektralbereiche)
- charakteristische Gruppenschwingungen (v.a. OH, CH, NH, CO, CN)