

## IR-Spektroskopie

### Theorie

Die Spektroskopie kann im weiteren Sinne als Studium der Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie angesehen werden. Wenn ein Dipolmoment eines Moleküls mit dem elektrischen Feldanteil elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich in Wechselwirkung tritt, werden durch Absorption Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Die Messung dieser Absorptionen bei der IR-Spektroskopie erfolgen normalerweise im Bereich zwischen den Wellenlängen  $\lambda=2,5\ \mu\text{m}$  und  $\lambda=250\ \mu\text{m}$ . Bei der IR-Spektroskopie wird meist anstatt der Wellenlänge  $\lambda$  die Wellenzahl  $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$  angegeben, die der absorbierten Energie  $\Delta E$  gemäß der Bohr'schen Frequenzbeziehung direkt proportional ist:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}.$$

Um die Vorgänge bei der Entstehung eines IR-Spektrums anschaulich zu machen lässt sich für kleine Anregungen ein einfaches Modell heranziehen, der harmonische Oszillator:

Zwei Atomen entsprechende Punktmassen  $m_1$  und  $m_2$  sind durch eine elastische Feder mit der Direktionskonstanten  $k$ , die der Bindungsstärke zwischen den Atomen entspricht, verbunden. Nach dem Hook'schen Gesetz ist die rücktreibende Kraft  $F$ , die einer Auslenkung  $\Delta r = x$  aus der Ruhelage  $r_0$  entgegengebracht wird, gegeben durch  $F = -k \cdot x$ . Die potentielle Energie  $V$  der durch die Auslenkung angeregten Schwingung des Oszillators ist mit der reduzierten Masse  $\mu$  und der Schwingungsfrequenz  $\nu$  gegeben durch

$$V(r) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 = 2\pi \cdot \mu \cdot \nu^2 \cdot x^2, \text{ dabei sind}$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Die Schwingungsfrequenz ist demnach umso höher, je größer die Kraftkonstante der Bindung und je kleiner die schwingenden Atommassen sind.

Mittels der Schrödingergleichung sind die Energieeigenwerte gegeben durch

$$E = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu,$$

wobei für die Schwingungsquantenzahl  $\nu$  die Auswahlregel  $|\Delta \nu| = 1$  gilt. Somit sind die Abstände zwischen den Schwingungsniveaus dem Modell nach gleich; die niedrigste Schwingungsenergie, die Nullpunktsenergie, ist wegen der Unschärferelation von null verschieden:  $E_0 = 0,5 \cdot h \cdot \nu$ .

Bei großen Auslenkungen aus der Ruhelage muss das Modell des anharmonischen Oszillators benutzt werden, das den tatsächlich kleiner werdenden Abständen zwischen zwei Schwingungsniveaus und der Dissoziation der Bindung bei einer entsprechenden Energie gerechter wird.

Ein nicht lineares Molekül mit  $N$  Atomen besitzt  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade. Je nach Schwingungsform unterscheidet man zwischen Valenzschwingungen  $\nu$ , bei denen sich die Bindungslängen ändern, und Deformationsschwingungen  $\delta$ , bei denen sich die Bindungswinkel ändern, während die Bindungslängen annähernd konstant bleiben. Bei den Deformationsschwingungen wird zwischen ebenen Spreiz- und Pendelschwingungen und nichtebenen Torsions- und Kippschwingungen unterschieden. Eine Einteilung nach dem Symmetrieverhalten unterscheidet zwischen symmetrischen Schwingungen (Index  $s$ ), bei denen die Molekülsymmetrie erhalten bleibt, und antisymmetrischen Schwingungen (Index  $as$ ), bei denen mindestens ein Symmetrieelement verloren geht.

Viele funktionelle Gruppen zeigen charakteristische Schwingungen, deren Absorptionsbanden in definierten Bereichen des Spektrums, den charakteristischen Gruppenfrequenzen, zu finden sind. Diese Molekülschwingungen sind weitgehend auf die funktionellen Gruppen lokalisiert und erfassen nicht den Rest des Moleküls. Eine Zusammenstellung der charakteristischen Gruppenfrequenzen in Zuordnungstabellen lässt eine qualitative Analyse mittels IR-Spektroskopie zu.

Quantitative Aussagen lassen sich aus einem IR-Spektrum mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes gewinnen: Der Zusammenhang zwischen der Konzentration  $c_i$  des Stoffes  $i$  und der gemessenen Extinktion  $E_{i,\lambda}$

als Maß für die Lichtabsorption ist durch  $E_{i,\lambda} = \log(I_0/I) = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c_i \cdot d$  gegeben, wobei  $\varepsilon_{i,\lambda}$  der von der Wellenlänge abhängige dekadische Extinktionskoeffizient und  $d$  die durchleuchtete Schichtdicke ist. Aus der Auftragung der prozentualen Durchlässigkeit  $D$  bzw. Transmission  $T$ , dem Verhältnis der Lichtintensitäten  $I/I_0$  multipliziert mit 100, gegen die Wellenzahl kann die Konzentration eines Stoffes bei bekanntem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{i,\lambda}$  und bekannter Schichtdicke  $d$  berechnet werden zu  $c_i = E_{i,\lambda} / \varepsilon_{i,\lambda} \cdot d$ . Die Extinktion  $E_{i,\lambda}$  kann nach dem Basislinienverfahren ermittelt werden. Dazu wählt man zwei gut reproduzierbare Basispunkte, durch die eine Basislinie gelegt wird, die von der Parallelen zur Abzisse durch die Spitze des Peaks geschnitten wird. Die Schnittpunkte der Parallelen mit der Basislinie und dem Peak markieren die Durchlässigkeiten  $D_0$  und  $D$ .

## Versuch

### 1. Qualitativer Teil

Zur Kontrolle des Spektrometers wurde das bekannte Spektrum einer Polystyrolfolie gemessen, an dem Abweichungen in der Wellenzahl zu erkennen sind. Hernach wurde das Spektrum des Lösemittels 1.1.1-Trichlorethan zuerst gegen Luft und dann gegen sich selbst als Referenz aufgenommen, anschließend die Spektren 5%iger Lösungen von Essigsäureethylester, Propylformiat, *n*-Butanol, Essigsäureanhydrid und Aceton gegen das Lösungsmittel als Referenz. Bei den Spektren wurden die Absorptionsbanden markiert, wobei Zuordnungstabellen<sup>[1]</sup> behilflich waren. Es konnten folgende funktionelle Gruppen den charakteristischen Gruppenfrequenzen zugeordnet werden:

Essigsäureethylester	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$	ca. 1000 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_s(\text{C}-\text{H}), \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 3000 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$	ca. 1390–1350 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 1490–1450 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{C}-\text{O})$	ca. 1250 $\text{cm}^{-1}$
Propylformiat	$\nu_s(\text{C}-\text{H}), \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 3000 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$	ca. 1390–1350 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 1490–1450 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{C}-\text{O})$	ca. 1250 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{RCOOR}')$	ca. 1750 $\text{cm}^{-1}$
<i>n</i> -Butanol	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$	ca. 1000 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 1490–1450 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_s(\text{C}-\text{H}), \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 3000 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{C}-\text{OH})$	ca. 3200–3600 $\text{cm}^{-1}$
Essigsäureanhydrid	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$	ca. 1000 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_s(\text{C}-\text{H}), \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 3000 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$	ca. 1390–1350 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	ca. 1715–1740 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_s(\text{RCOOR}')$	ca. 1750 $\text{cm}^{-1}$
Aceton	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$	ca. 1000 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu_s(\text{C}-\text{H}), \nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 3000 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_s(\text{C}-\text{H})$	ca. 1390–1350 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{H})$	ca. 1490–1450 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta(\text{CH}_2)$ , rocking	ca. 720 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	ca. 1715–1740 $\text{cm}^{-1}$

## 2. Quantitativer Teil

Durch die Aufnahme der Spektren von sechs Lösungen mit bekanntem Gehalt eines Öles in Tetrachlorethylen wurde eine Eichkurve angefertigt, indem nach dem Basislinienverfahren die Extinktionen bestimmt und gegen die Konzentration an Öl aufgetragen wurden. Aus der Extinktion zweier Lösungen unbekanntes Ölgehaltes lässt sich die Konzentration an Öl bestimmen:

<u>Probe</u>	<u>E</u>	<u>c(Öl)/mL</u>
1	0,0799	1
2	0,1660	2
3	0,2430	3
4	0,3243	4
5	0,3943	5
6	0,4649	6
<hr/>		
A	0,1860	2,25
B	0,2640	3,30

Die graphische Bestimmung der Konzentration an Öl ergibt für Lösung A 2,25 mL und für Lösung B 3,30 mL; mit einer Dichte von  $\rho=0,99 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  entspricht das für Lösung A 2,23 g Öl und für Lösung B 3,27 g Öl.

### Literatur

- [1] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, **1995**.