

Ausgewählte Grundlagen der IR-Spektroskopie

Monika Klose, SS 04

Gliederung

1	Aufklärung geometrischer Strukturen von Molekülen	2
1.1	IR-Aktivität von Eigen-Schwingungen.....	2
1.2	Anzahl von Normal-Schwingungen.....	4
2	Gruppen- und Substanz-Identifikation	4
2.1	Charakteristische Gruppen-Frequenzen und spektrale Lage	4
2.2	Fingerprint-Region.....	5

Einstieg: Der Treibhaus-Effekt

Die Sonne erwärmt durch ihre UV-Strahlung die Erde. Damit sich die Erde nicht kontinuierlich aufheizt, muss sie genauso viel Energie wieder abgeben, wie zugeführt wird. So emittiert die Erde IR-Strahlung (Wärme-Strahlung) in die Atmosphäre. Würde dieser Prozess ungehindert ablaufen, hätten wir eine Durchschnittstemperatur von -18°C auf der Erde. Natürliche Klima-Gase, wie das Kohlenstoffdioxid sorgen in der Atmosphäre durch Absorption der IR-Strahlung dafür, dass die terrestrische Ausstrahlung vermindert wird und sich die Atmosphäre erwärmt.

Kohlenstoffdioxid kann IR-Licht absorbieren und wird dadurch in Schwingungen versetzt. Es versucht schließlich die aufgenommene Energie in alle Richtungen gleichzeitig wieder abzugeben und somit auch in Richtung Erde.

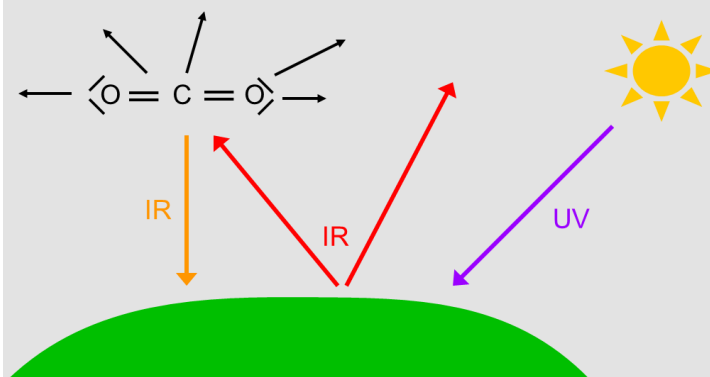


Abb. 1: Treibhaus-Effekt

Chemiker bezeichnen das Absorptions-Verhalten des CO_2 auch als IR-Aktivität. CO_2 ist ein IR-aktives Gas. Sie konnten das Verhalten mittels IR-Spektroskopie aufklären.

Grundlegende Anwendungen der IR-Spektroskopie in der Chemie ist das Thema dieses Vortrags.

1 Aufklärung geometrischer Strukturen von Molekülen

1.1 IR-Aktivität von Eigen-Schwingungen

Um die erste Anwendungsmöglichkeit der Infrarot-Spektroskopie zu verstehen, muss man sich zunächst mit den Grundlagen und Voraussetzungen über Eigen-Schwingungen und IR-Aktivität von Molekülen auseinandersetzen.

Jedes Molekül, wie auch das eingangs erwähnte Kohlenstoffdioxid, unterliegt einer gewissen Eigen-Schwingung aufgrund innermolekularer Anziehungs- und Abstoßungskräfte.

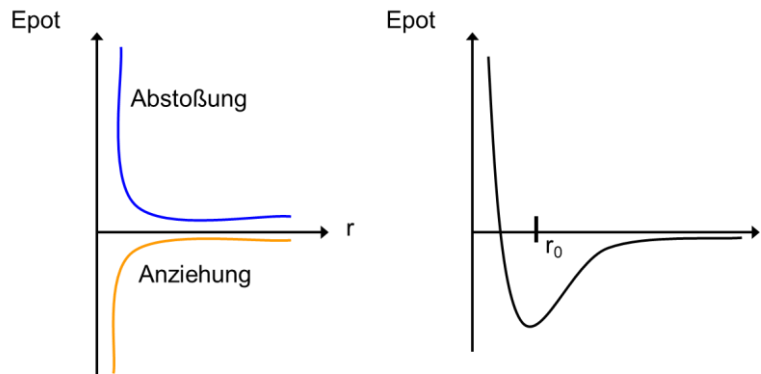


Abb. 2: Molekül-Eigenschwingungen

Betrachtet man die Energie-Verteilungskurve eines Moleküls, in dem zwei Atome eine Bindung miteinander eingehen wollen, kann man zunächst ein Anziehungsverhalten der Atome beobachten. Sie schwingen aufeinander zu. Dies geschieht solange, bis eine räumliche Nähe erreicht ist, die die Grenzen der Bindungspartner so überschreitet, dass sie sich wieder abstoßen. Schließlich pendelt sich das Verhalten in einem Bereich des optimalen Bindungsabstandes r_0 ein.

Vergleichbar ist dieses Verhalten mit einem Modell, aus zwei mit einer Feder verbundenen Kugeln. Verzerst man die Kugeln (Atome) in x -Richtung um $D \cdot r$ und lässt anschließend wieder los, folgt eine Schwingungsbewegung um die Gleichgewichtsschse, verursacht durch die rücktreibende Kraft „ k “. Übertragen auf das Molekül stellt „ k “ die Bindungsstärke dar. Für den beschriebenen Vorgang gilt das Hook'sche Gesetz.

Aus diesem Gesetz leitet sich die potentielle Energie der Schwingung als Funktion des Kern-Abstandes „ r “ durch Integration ab. Graphisch dargestellt ergibt diese Potenzkurve eine Parabel.

Schauen wir uns unter quantenmechanischer Betrachtung nun noch einmal den Vorgang der IR-Absorption des CO_2 an: Trifft ein Licht-Quant auf das Molekül, so werden seine Eigen-Schwingungen verstärkt. Das bedeutet, es geht in einen energetisch höheren Zustand ($\nu = 1$) über. Es schwingt mit einer höheren Frequenz. Dieser Vorgang findet jedoch nur dann statt, wenn die Strahlungsfrequenz der Frequenz der natürlichen Eigen-Schwingung entspricht.

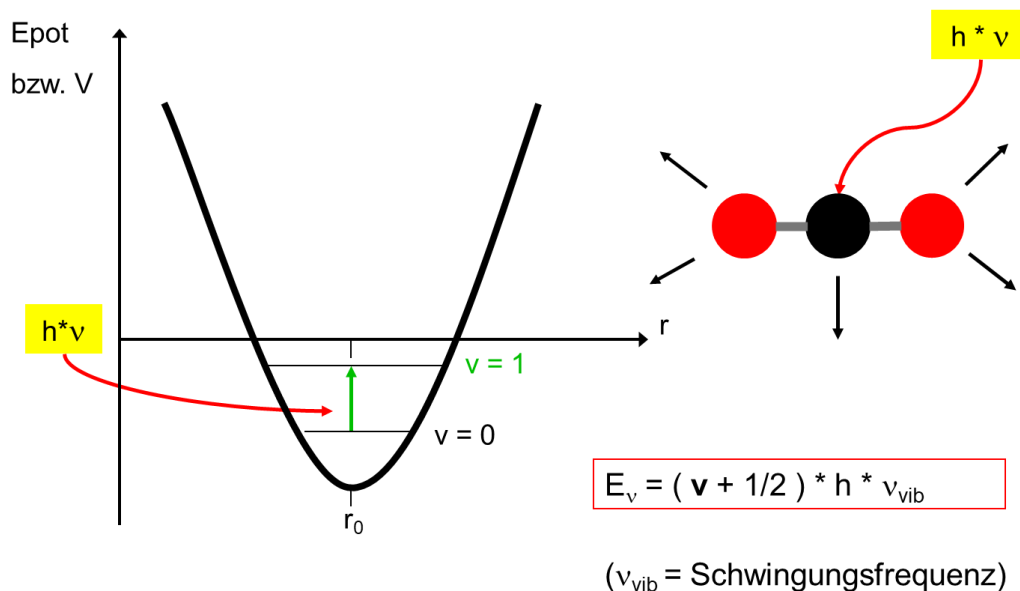


Abb. 3: Quantenmechanische Schwingung

Die Frequenz des Zustandes $v = 1$ stellt sich in der angegebenen Formel dar und wird in Wellenzahlen (cm^{-1}) errechnet.

Genau im Moment des Übergangs in ein höheres Schwingungsniveau wird also IR-Strahlung absorbiert. Die Absorption stellt das IR-Spektrum als negativen Peak bzw. als sog. Absorptionsbande graphisch dar. Denn ein IR-Spektrum misst nichts anderes, als die Durchlässigkeit einer Probe für IR-Strahlung in bestimmten Frequenz-Bereichen.

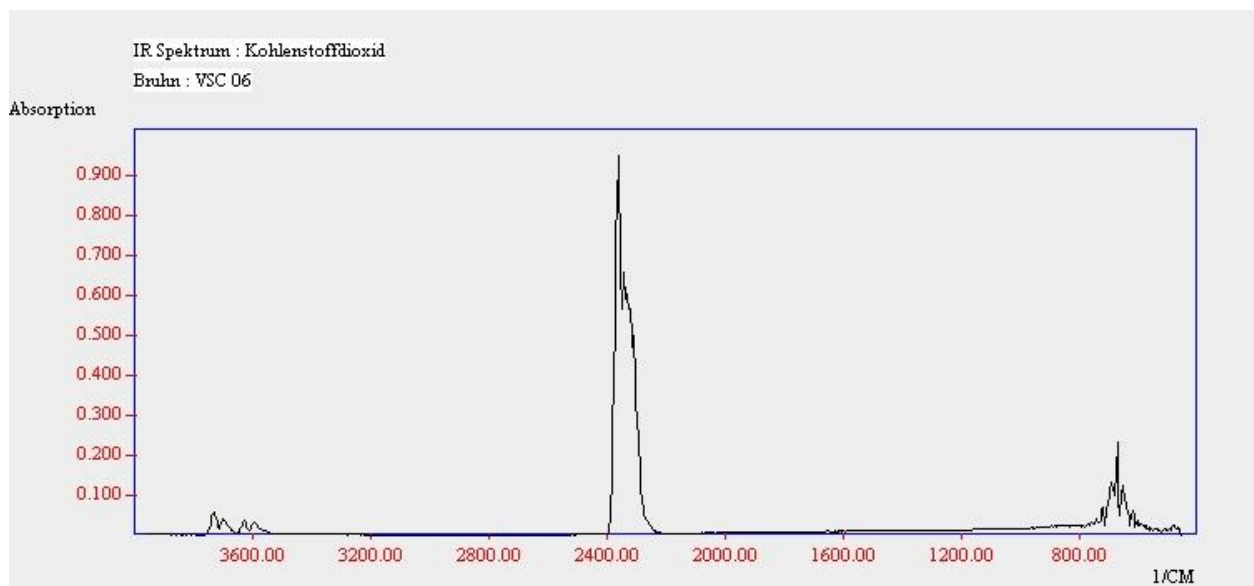


Abb. 4: IR-Spektrum von Kohlenstoffdioxid [6]

Neben den gerade genannten Voraussetzungen zur IR-Aktivität von Molekülen, muss sich auch das Dipolmoment eines Moleküls ändern, um mit dem elektromagnetischen Feld der Strahlung wechselwirken zu können. Beim CO_2 ist kein anfängliches Dipolmoment vorhanden. Zwar gibt es partielle Ladungen aber da das Molekül symmetrisch aufgebaut ist (linear), heben sich die Polaritäten auf. Es kann aber dennoch durch das IR-Licht zu einer sog. antisymmetrischen Streck-Schwingung angeregt werden, die ein dynamisches Dipol besitzt. Durch dieses Dipolmoment kann nun eine Übertragung der Gesamtenergie der Strahlung stattfinden.

Dies waren die wichtigsten Voraussetzungen und Grundlagen, unter denen Stoffe IR-Aktiv werden können. Welchen Nutzen die Chemiker aus der IR-Aktivität von Stoffen ziehen können, wird im Folgenden dargestellt.

1.2 Anzahl von Normal-Schwingungen

Als erste wichtige Anwendung sei die geometrische Struktur-Aufklärung von Molekülen genannt. Grundlegend ist dazu die Kenntnis der Anzahl der Normal-Schwingungen von Molekülen.

Ein Molekül aus N -Atomen hat $3N$ -Bewegungsfreiheitsgrade, den Raum-Koordinaten x , y und z entsprechend. Davon fallen je 3 Freiheitsgrade auf die Translationsbewegung und drei weitere auf die Rotationsbewegung von Molekülen.

So ergeben sich die Formeln $Z = 3N - 5$ für lineare Moleküle und $3N - 6$ für gewinkelte Moleküle.

Wendet man diese Formel auf das CO_2 an, ergeben sich $3 \cdot 3 - 5 = 4$ Schwingungsfreiheitsgrade. Das heißt, wir erwarten im IR-Spektrum vier Absorptionsbanden für die unterschiedlichen Schwingungen des Moleküls.

Tatsächlich findet man jedoch nur drei Banden, da die erste Streck-Schwingung des Moleküls symmetrisch und somit nicht IR-aktiv ist, weil sie kein Dipolmoment enthält.

Man unterscheidet weiter die Grund-Schwingungen in Streck-Schwingungen und Deformations- oder Beuge-Schwingungen. Bei den Streck-Schwingungen ändern sich jeweils die Bindungslängen und bei Deformationsschwingungen die Bindungswinkel. Zudem unterteilt man beide Schwingungstypen zusätzlich in symmetrische (Änderung der Bindungslängen), antisymmetrische (Änderung der Bindungswinkel) und entartete Schwingungen (Änderung von Bindungslänge und -winkeln).

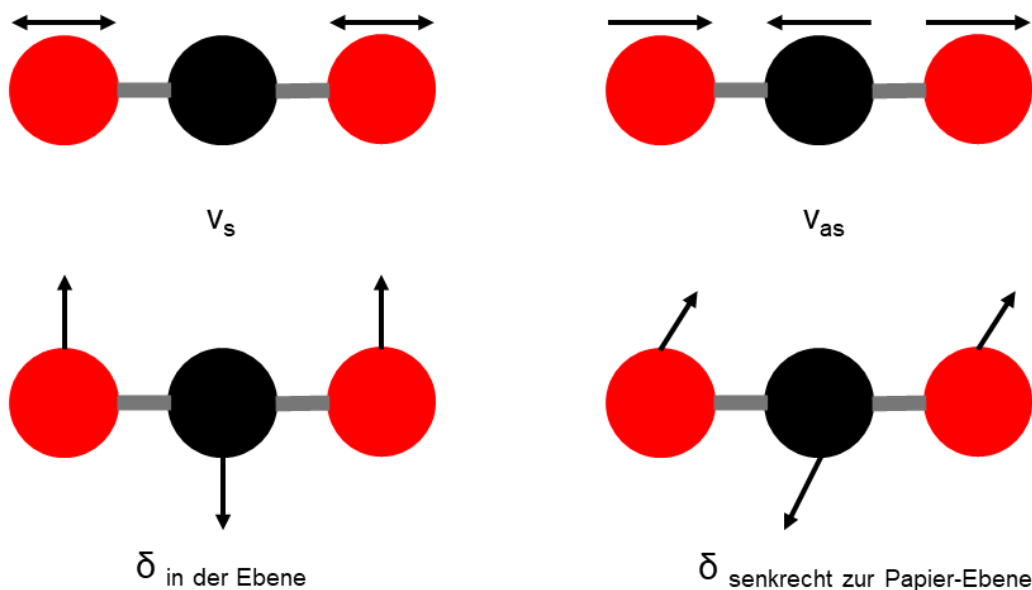


Abb. 5: Schwingungen des Kohlenstoffdioxids

Wie im Beispiel sichtbar, kann man also durch einfaches Abzählen der Absorptionsbanden auf den geometrischen Aufbau des Moleküls schließen.

2 Gruppen- und Substanz-Identifikation

2.1 Charakteristische Gruppen-Frequenzen und spektrale Lage

Die zweite ausgewählte Anwendung der IR-Spektroskopie bezieht sich auf die Identifikation von funktionellen Gruppen und Substanzen allgemein.

In der IR-Spektroskopie wird nacheinander und kontinuierlich ein bestimmter Wellenlängen-Bereich eingestrahlt, bei dem verschiedene Atom-Gruppen spezifisch und unterschiedlich stark angeregt werden. Durch sog. Vergleichsspektren kann man schließlich

auf ganz charakteristische Frequenz-Bereiche funktioneller Gruppen schließen und sie dadurch identifizieren.

Betrachtet man dies am Beispiel eines Formaldehyd-Spektrums, kann man eine starke Absorptionsbande im Bereich von 1.750 cm^{-1} feststellen. Dies ist der charakteristische Bereich für Carbonylgruppen-Schwingungen. Mit wenigen Ausnahmen zeigen alle Substanzen, die diese Struktur-Einheit enthalten eine meist starke Bande, zwischen $1.620 - 1.830\text{ cm}^{-1}$.

Weitere charakteristische Gruppen-Schwingungen, wie zum Bsp. die der O-H-Gruppe der Alkohole ($3.590 - 3.600\text{ cm}^{-1}$), der N-H-Gruppe der Amine ($3.300 - 3.500\text{ cm}^{-1}$) und der C-H-Gruppe der Aromaten ($3.000 - 3.100\text{ cm}^{-1}$).

Abhängig ist die spektrale Lage der Gruppen von der Bindungsstärke (je stärker, desto höhere Frequenz) und von der Masse der beteiligten Atome (je kleiner, desto höher die Frequenz). Dies lässt sich leicht am angegebenen Beispiel der spektralen Lage von Einfach- bis Dreifach-Bindungen zwischen C-Atomen erkennen.

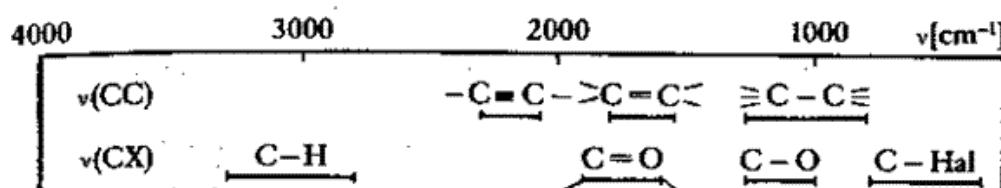


Abb. 6: Abhängigkeit der spektralen Lage von k und m [1]

2.2 Fingerprint-Region

Bereiche, die nicht so einfach bestimmten Bindungstypen oder Atom-Gruppen zugeordnet werden können, sondern eher charakteristisch für ein Gesamt-Molekül sind, werden entsprechend dem individuellen Fingerabdruck eines Menschen Fingerprint-Region genannt. Sie liegen in einem Wellenzahlen-Bereich unterhalb 1.500 cm^{-1} .

Zusammenfassend findet die IR-Spektroskopie also vielfältige Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der analytischen, aber auch präparativen Chemie. Sie erleichtert die Identifikation von Strukturen und funktionellen Gruppen in Substanzen oder ermöglicht sogar die Gesamt-Identifikation von Substanzen, mit Hilfe von Vergleichsspektren.

Abschluss: Eine letzte Anwendung sei noch genannt, über die jeder von uns im Alltag schon mehrmals gestolpert ist und ohne es zu wissen, selbst bereits ein kleiner Experte für IR-Spektroskopie sein kann. Das Grillen einer Bratwurst stellt nämlich genau diesen Vorgang dar. Man „leitet“ Wärme-Strahlung über glühende Grill-Kohlen auf die Probe (Wurst), welche diese absorbiert und in verminderter, idealer Weise genussfähiger Form wieder abgibt. Guten Appetit.

Quellen:

1. Schnepel, Frank-M.: IR-Spektroskopie. ChiuZ , Vol. 2, 1979, S. 33-42.
2. Latscha, Klein: Basiswissen Chemie. Springer-Verlag, Berlin, 1994, S. 433ff
3. Mortimer, Charles E.: Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1996
4. Becker, Heinz et al.: Organikum. Willey-Vch, Weinheim, 1999, S. 91ff.
5. www.ir-spektroskopie.de/basics/; 10.07.2004.
6. http://www.fz-juelich.de/ibi/ibi-2/datapool/page/21/WS%202000_2.pdf, 10.07.2004
(Quelle verschollen, 28.10.2020)
7. www.chemlin.de/chemie/ir_spektroskopie.htm, 10.07.2004 (Quelle verschollen,
28.10.2020)
8. www.cem.msu.edu/~reusch/virtualText/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm; 10.07.2004.
(Quelle verschollen 18.01.2017)
9. IR-Spektrum Kohlenstoffdioxid: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/bibliothek/vlu/kohlenstoffdioxid.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/bibliothek/kohlenstoffdioxid/spektroskopie_ir.vscml.html; 28.10.2020