

**LÖSUNG** der Klausur zur Ringvorlesung "**Schwingungsspektroskopie**" SS 2004  
(Alder-HS, 07. Juli 2004, 13:00 - ca. 14:00) [  $\Sigma = 10$  Pkt ]

Vorname: **Mathilde**

Matrikel-Nr.: 999999999

Nachname: **Musterstudi**

Studiengang: *Chemie, Diplom*

Semester: **3**

*Verwenden Sie den Platz unter den Aufgaben oder die Rückseiten. Extra Blätter werden nicht gewertet!*

**Aufgabe 1** (2 Pkt.)

a) Wozu werden NaCl-Platten eingesetzt und worauf muß geachtet werden?

*NaCl- Einkristall, Durchlässig für IR-Strahlung,  
Träger und Fenstermaterial für Flüssigkeiten, Lösungen, Feststoffe (in Nujol)  
Als Einkristall sehr teuer! Wegen guter Wasserlöslichkeit muss **Wasser** beim  
Kontakt in Proben oder bei der Reinigung ausgeschlossen werden.*

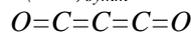
b) Welche Punktgruppe besitzt Trikohlenstoffdioxid,  $O=C=C=C=O$ ? Was kann über die Aktivität der  $\nu CO$  Banden vorhergesagt werden?

$D_{\infty h}$

*Inversionszentrum, daher Alternativ-Verbot:  $\nu(CO)$  sind entweder IR **oder** Ra aktiv:  $O=C=C=C=O$*



$\nu(CO)_{symm}$ : **KEINE** Dipolmomentänderung, Änderung der Polarisierbarkeit: **Ra** aktiv.



$\nu(CO)_{asymm}$ : **KEINE** Änderung der Polarisierbarkeit, Dipolmomentänderung: **IR** aktiv.

c) Warum ist der harmonische Ansatz nicht exakt? Welcher Fehler resultiert aus harmonisch berechneten Schwingungsfrequenzen?

*Bei starker Bindungsdehnung sollte Bindungsdissoziation erfolgen.  
Bei Bindungsstauchung darf keine Kernfusion eintreten.  
Frequenzen werden als **zu groß** berechnet.*

d) Welche Faktoren bestimmen die  $\nu$ -Frequenzen von  $>C=O$  und  $>C=S$  Einheiten? Geben Sie absolute (ca.) und relative Lagen an.

$\nu \propto (k/m)^{1/2}$  mit:  $k$ = Kraftkonstante,  $m$ = (reduzierte) Masse

Bindungsstärke:  $C=O > C=S$

Masse:  $O < S$

$\nu(C=O)$  ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(C=S)$  **viel tiefer** (Fingerprint), ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$

**Aufgabe 2** (4 Pkt.) Ordnen Sie durch Erklärung der IR- und Ra- Intensitäten die berechneten (RHF/3-21G, *unskaliert* !) Schwingungsspektren drei **Dichlorethen-Isomeren** zu:

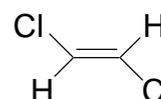
↓  
harmonische Berechnung ⇒ Frequenzen **zu groß** (z.B.  $\nu_{C-H}$ )

**Isomer A**

Frequencies	225	243	350	cm-1
IR	2.2463	7.2733	0.0000	Intensität
Ra	0.0000	0.0000	21.6323	Intensität
Frequencies	767	825	975	cm-1
IR	131.1087	0.0000	0.0000	Intensität
Ra	0.0000	43.2597	11.5537	Intensität
Frequencies	1079	1318	1407	cm-1
IR	124.0680	38.6728	0.0000	Intensität
Ra	0.0000	0.0000	41.6202	Intensität
Frequencies	1842	3464	3471	cm-1
IR	0.0000	19.8789	0.0000	Intensität
Ra	23.1849	0.0000	102.9184	Intensität

⇒ Schwingungen sind entweder Ra oder IR aktiv (Alternativ-Verbot)

⇒ **Inversionszentrum** ⇒



**Isomer B**

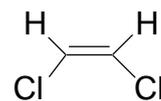
Frequencies	179	445	566	cm-1
IR	0.5876	0.0000	14.5647	Intensität
Ra	3.5171	5.7623	11.9415	Intensität
Frequencies	669	830	842	cm-1
IR	27.7516	72.4918	96.9072	Intensität
Ra	26.4803	2.1614	4.2519	Intensität
Frequencies	1120	1315	1420	cm-1
IR	0.0000	0.3022	51.5797	Intensität
Ra	8.4510	23.5838	4.5641	Intensität
Frequencies	<b>1847</b>	3432	3460	cm-1
IR	<b>18.0371</b>	21.4914	0.2729	Intensität
Ra	17.4786	68.0228	134.2959	Intensität

↓

(harmon.!)  $\nu(C=C)$  zeigt nur **schwache IR-Intensität**  
(d. h. kleine Dipolmomentänderung)

⇒ 1,2-disubstituiertes Alken

⇒



**Isomer C**

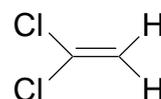
Frequencies	285	398	498	cm-1
IR	0.6544	0.4259	8.6928	Intensität
Ra	7.7969	6.1609	6.3372	Intensität
Frequencies	575	785	795	cm-1
IR	18.1627	100.3493	0.0000	Intensität
Ra	24.2526	10.5889	4.1653	Intensität
Frequencies	1167	1246	1585	cm-1
IR	67.8183	107.4248	0.2772	Intensität
Ra	4.1244	2.2110	25.0276	Intensität
Frequencies	<b>1863</b>	3356	3444	cm-1
IR	<b>43.3575</b>	2.7092	1.5508	Intensität
Ra	21.2520	92.6091	73.1861	Intensität

↓

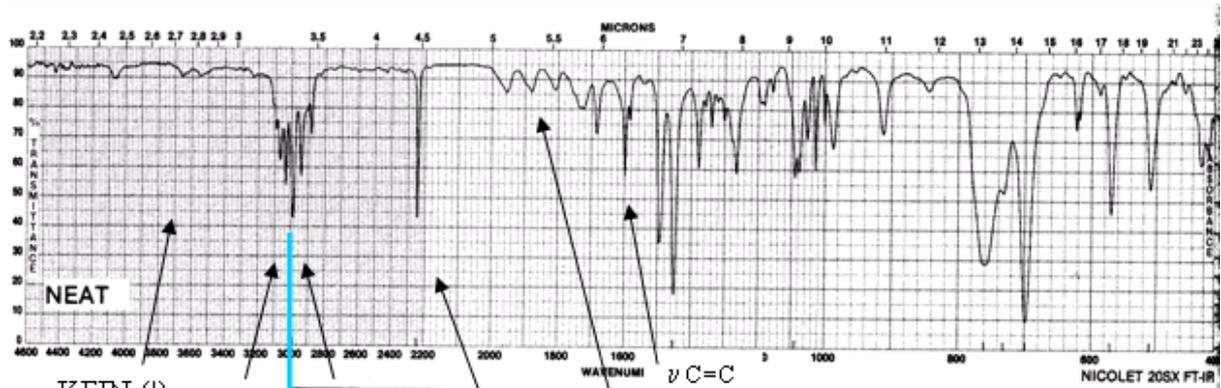
(harmon.!)  $\nu(C=C)$  zeigt **stärkere IR-Intensität**  
(d. h. größere Dipolmomentänderung)

⇒ 1,1-disubstituiertes Alken

⇒



**Aufgabe 3** (4 Pkt.) Ordnen Sie das IR-Spektrum einer Verbindung zu und begründen Sie jeweils:

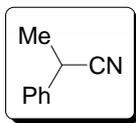


KEIN (!)  
 $\nu \equiv \text{C}-\text{H}$

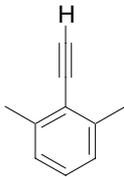
$\nu \text{CH}$   
aromat. aliphat.  
oder olefin.

$\nu \text{X}=\text{Y}$  (Alkin, Nitril)  
oder

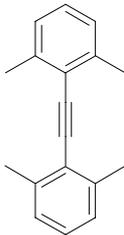
$\nu_{\text{as}} \text{X}=\text{Y}=\text{Z}$  (Kumulen: Allen, Keten, Ketenimin)



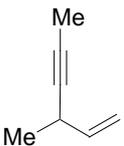
Benzol-Kern,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{CH}$  arom.,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}\equiv\text{N}$  (Nitril)  $\Rightarrow$  **POSITIV**



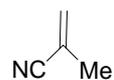
positiv: Benzol-Kern,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{CH}$  arom.,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}\equiv\text{C}$   
**ABER:** hätte starke  $\nu \equiv \text{C}-\text{H} \Rightarrow$  Ausschluß



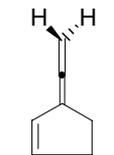
positiv: Benzol-Kern,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{CH}$  arom.,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  
**ABER:**  $\nu \text{C}\equiv\text{C}$  wäre IR-inaktiv  $\Rightarrow$  Ausschluß



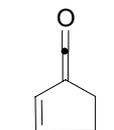
positiv:  $\nu \text{CH}$  olefin,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{C}\equiv\text{C}$   
**ABER:** kein Benzol-Kern  $\Rightarrow$  Ausschluß



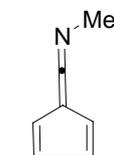
positiv:  $\nu \text{CH}$  olefin,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{C}\equiv\text{N}$   
**ABER:** kein Benzol-Kern  $\Rightarrow$  Ausschluß



positiv:  $\nu \text{CH}$  olefin,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{C}=\text{C}=\text{C}$  (Allen als Kumulen)  
**ABER:** kein Benzol-Kern  $\Rightarrow$  Ausschluß



positiv:  $\nu \text{CH}$  olefin,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{C}=\text{C}=\text{O}$  (Keten als Kumulen)  
**ABER:** kein Benzol-Kern  $\Rightarrow$  Ausschluß



positiv:  $\nu \text{CH}$  olefin,  $\nu \text{CH}$  aliph.,  $\nu \text{C}=\text{C}$ ,  $\nu \text{C}=\text{C}=\text{N}$  (Ketenimin als Kumulen)  
**ABER:** kein Benzol-Kern  $\Rightarrow$  Ausschluß