

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.*

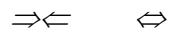
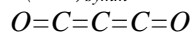
b) Welche Punktgruppe besitzt Trikohlenstoffdioxid, $O=C=C=C=O$? Was kann über die Aktivität der νCO Banden vorhergesagt werden?

$D_{\infty h}$

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

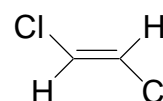
↓
harmonische Berechnung ⇒ Frequenzen **zu groß** (z.B. ν_{C-H})

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

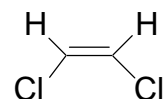
Frequencies	179	445	566	cm-1
IR	0.5876	0.0000	14.5647	Intensität
Ra	3.5171	5.7623	11.9415	Intensität
Frequencies	669	830	842	cm-1
IR	27.7516	72.4918	96.9072	Intensität
Ra	26.4803	2.1614	4.2519	Intensität
Frequencies	1120	1315	1420	cm-1
IR	0.0000	0.3022	51.5797	Intensität
Ra	8.4510	23.5838	4.5641	Intensität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

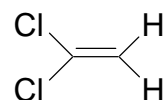
Frequencies	285	398	498	cm-1
IR	0.6544	0.4259	8.6928	Intensität
Ra	7.7969	6.1609	6.3372	Intensität
Frequencies	575	785	795	cm-1
IR	18.1627	100.3493	0.0000	Intensität
Ra	24.2526	10.5889	4.1653	Intensität
Frequencies	1167	1246	1585	cm-1
IR	67.8183	107.4248	0.2772	Intensität
Ra	4.1244	2.2110	25.0276	Intensität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

↓

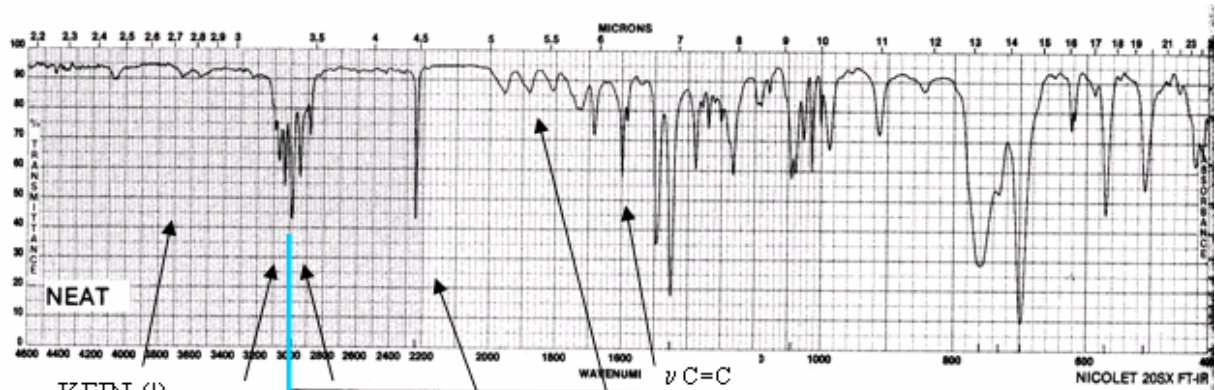
(harmon.!) $\nu(C=C)$ zeigt **stärkere IR-Intensität** (d. h. größere Dipolmomentänderung)

⇒ 1,1-disubstituiertes Alken

⇒



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



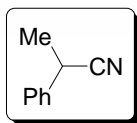
KEIN (!)
 $\nu \equiv \text{C}-\text{H}$

νCH
aromat. aliph.
oder olefin.

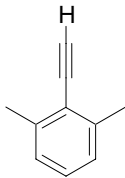
$\nu \text{X}=\text{Y}$ (Alkin, Nitril)
oder

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

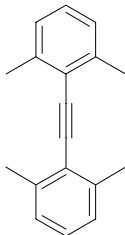
Benzol-Finger (Benzol-Kern)



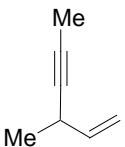
Benzol-Kern, $\nu \text{C}=\text{C}$, νCH arom., νCH aliph., $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ (Nitril) \Rightarrow **POSITIV**



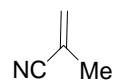
positiv: Benzol-Kern, $\nu \text{C}=\text{C}$, νCH arom., νCH aliph., $\nu \text{C}\equiv\text{C}$
ABER: hätte starke $\nu \equiv \text{C}-\text{H} \Rightarrow$ Ausschluß



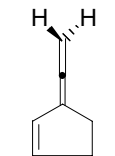
positiv: Benzol-Kern, $\nu \text{C}=\text{C}$, νCH arom., νCH aliph.,
ABER: $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ wäre IR-inaktiv \Rightarrow Ausschluß



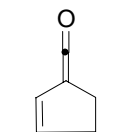
positiv: νCH olefin, νCH aliph., $\nu \text{C}=\text{C}$, $\nu \text{C}\equiv\text{C}$
ABER: kein Benzol-Kern \Rightarrow Ausschluß



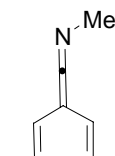
positiv: νCH olefin, νCH aliph., $\nu \text{C}=\text{C}$, $\nu \text{C}\equiv\text{N}$
ABER: kein Benzol-Kern \Rightarrow Ausschluß



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



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



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