

LÖSUNG der Nach-Klausur zur "Schwingungsspektroskopie" SS 2004

(Alder-HS, 05. Oktober 2004, 9^{:00} - ca. 10^{:00}) [$\Sigma = 10$ Pkt]

Vorname: *Maximilian*

Matrikel-Nr.: 9999999999

Nachname: *Musterstudi*

Studiengang: *Chemie, Dipl.*

Semester: 3

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

Aufgabe 1 (2 Pkt.)

a) Welche Punktgruppe und welche charakteristische IR-Absorption (Bezeichnung, ca. Lage) hat CO₂?

O=C=O, PG= D_{∞h}, Hetero-Kumulen, daher IR aktive und intensive $\nu_{\text{asym. O=C=O}}$ bei 2349 cm⁻¹

b) Welche Punktgruppe, wie viele Normalschwingungen und welche IR-aktiven Schwingungen zeigt Cyanwasserstoff?

*H-C≡N, PG= C_{∞v}, N_{vib} = 3n - 5 (da linear) = 4,
IR aktiv mit Dipoländerung: ν C-H, ν C≡N, 2x (entartet) δ N≡C-H*

c) Warum ist der Himmel blau? Wie betrifft dieses Phänomen die Schwingungsspektroskopie?

Rayleigh-Streuung des weißen Sonnenlichts in der Atmosphäre ist für Blau (Streuung zur Erde) stärker als für Rot (scheint durch) \Rightarrow blauer Himmel, roter Sonnen-Auf(unter)gang.

Raman-Effekt: Energie der Molekül-Normalschwingung ($h\nu$) verstärkt (oder schwächt) Rayleigh-Streuung (aus Laser), dieses $h\nu$ wird für die Raman-Schwingungsspektroskopie detektiert.

d) Welche Faktoren beeinflussen die relative Lagen von ν -C-F gegenüber ν -C-Br Schwingungen?

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

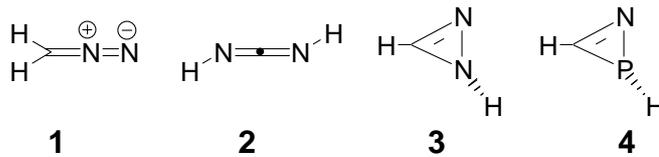
Bindungsstärke: C-F > C-Br

Masse: Br < F

somit:

ν (C-F) höher als ν (C-Br)

Aufgabe 2 (4 Pkt.) Ordnen Sie zu und erklären Sie durch Angabe der drei höchsten Schwingungsmoden (z.B. $\nu_{C=N}$; B3LYP/6-31G*-Berechnung, *unskaliert*):



A)

Freq. (cm⁻¹)	2327	3713	3718
IR Intensität	730	318	0
Ra Intensität	0	0	249
VIB=		VIB=	VIB=
$\nu_{\text{asym}} N=C=N$		$\nu N-H_{\text{asym}}$	$\nu N-H_{\text{sym}}$

IR oder Ra aktiv, Alternativ-Verbot, Inversionszentrum

⇒ Molekül 2
(Carbodiimin)

B)

Freq. (cm⁻¹)	2224	3214	3331
IR Intensität	333	12	0
Ra Intensität	11	103	55
VIB=		VIB=	VIB=
$\nu_{\text{asym}} C=N=N$		$\nu_{\text{sym}} C-H$	$\nu_{\text{asym}} C-H$

sehr starke IR Intensität und Dipolmomentänderung für $\nu_{\text{asym}} C=N=N$

⇒ Molekül 1
(Diazomethan)

C)

Freq. (cm⁻¹)	1734	2312	3185
IR Intensität	29	182	3
Ra Intensität	14	168	230
VIB=		VIB=	VIB=
$\nu C=N$		$\nu P-H$ (vgl. 1d)	$\nu C-H$

nur eine $\nu X-H > 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu P-H$ bei 2312 cm^{-1}

⇒ Molekül 4
(Phospha-azirin)

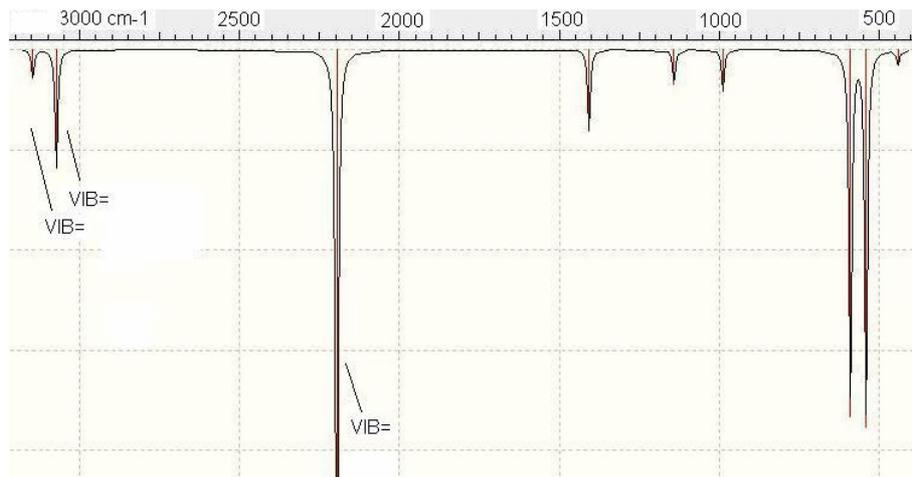
D)

Freq. (cm⁻¹)	1805	3234	3333
IR Intensität	5	3	6
Ra Intensität	23	95	123
VIB=		VIB=	VIB=
$\nu C=N$		$\nu C-H$	$\nu N-H$

*zwei $\nu X-H > 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu C-H$ bei 3234 cm^{-1}
und $\nu N-H$ bei 3333 cm^{-1}*

⇒ Molekül 3
(Diazirin)

Aufgabe 3 (4 Pkt.) Ordnen Sie - *jeweils begründet* - einem Molekül zu und interpretieren Sie die drei höchsten Schwingungsmoden (ν_{VIB}) des IR-Spektrums:

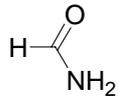


$\nu_{\text{asym}} \text{C-H}$, $\nu_{\text{sym}} \text{C-H}$,
 \Rightarrow **zwei X-H Einheiten**
 $> 3000 \text{ cm}^{-1}$

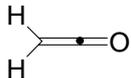
$\nu_{\text{asym}} \text{C}=\text{C}=\text{O}$
 \Rightarrow **Kumulen oder Alkin**
 $(\text{ca. } 1800 - 2400 \text{ cm}^{-1})$



hätte $\nu \text{C}=\text{O}$, *keine* $\nu (\text{X}=\text{Y}=\text{Z})$ oder $\nu (\text{X}=\text{Y})$

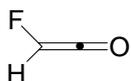


hätte $\nu \text{C}=\text{O}$ (Amid) und νNH_2 , *keine* $\nu (\text{X}=\text{Y}=\text{Z})$ oder $\nu (\text{X}=\text{Y})$



zwei $\nu \text{C-H}$ (sym. und asym.), $\nu_{\text{asym}} \text{C}=\text{C}=\text{O}$ (Kumulen)

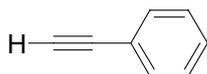
\Rightarrow **positiv**



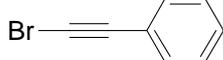
$\nu_{\text{asym}} \text{C}=\text{C}=\text{O}$ (Kumulen), *hätte nur eine* $\nu \text{C-H}$



$\nu_{\text{asym}} \text{C}=\text{C}=\text{N}$ (Kumulen), *hätte* $\nu \text{C-H}$ aliphatisch (Me, $< 3000 \text{ cm}^{-1}$)



$\nu \text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$), $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ (Alkin), *hätte* $\nu \text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}$ (ca. $> 1600 \text{ cm}^{-1}$)
 und $\nu \equiv\text{C-H}$ (ca. 3300 cm^{-1})



$\nu \text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ ($> 3000 \text{ cm}^{-1}$), $\nu \text{C}\equiv\text{C}$ (Alkin), *hätte* $\nu \text{C}_{\text{ar}}=\text{C}_{\text{ar}}$ (ca. $> 1600 \text{ cm}^{-1}$)