

Strukturaufklärung in der Organischen Chemie

IR-Spektroskopie

1.1 Der harmonische Oszillator

Beschreibt man die in der IR-Spektroskopie auftretenden Schwingungen mit Hilfe der klassischen Mechanik, so resultiert für die Schwingungsfrequenz ν_{osc} eines zweiatomigen Moleküls:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} = \text{reduzierte Masse}$$

k = Kraftkonstante

m_1, m_2 = Masse der Atome

- Schließen Sie aus der Bindungsstärke einer Einfach- Doppel- bzw. Dreifachbindung auf die Abfolge der Resonanzfrequenzen für $\bar{\nu}(C-C)$, $\bar{\nu}(C=C)$ und $\bar{\nu}(C \equiv C)$.
- Die C-H Streckschwingung ist typischerweise in einem Bereich um $\bar{\nu}(C-H) = 3000 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Schätzen Sie mit obiger Gesetzmäßigkeit die folgenden Absorptionsfrequenzen ab: $\bar{\nu}(C-D)$, $\bar{\nu}(C-C)$ und $\bar{\nu}(C-Cl)$.
- Warum ist der harmonische Oszillator nur bedingt zur Beschreibung realer Schwingungsvorgänge geeignet?

1.2 Absorptionsbereiche im IR-Spektrum

Die Energie der meisten Molekülschwingungen entspricht dem infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Lage der Banden wird in der Regel in Wellenzahlen $\bar{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} angegeben. Gewöhnlich werden IR-Spektren im Bereich von 4000 cm^{-1} bis etwa 625 cm^{-1} gemessen. Eine große Stärke der IR-Spektroskopie liegt in der Erkennung funktioneller Gruppen. In Abb. 1.1 sind verschiedene charakteristische Absorptionsbereiche gekennzeichnet.

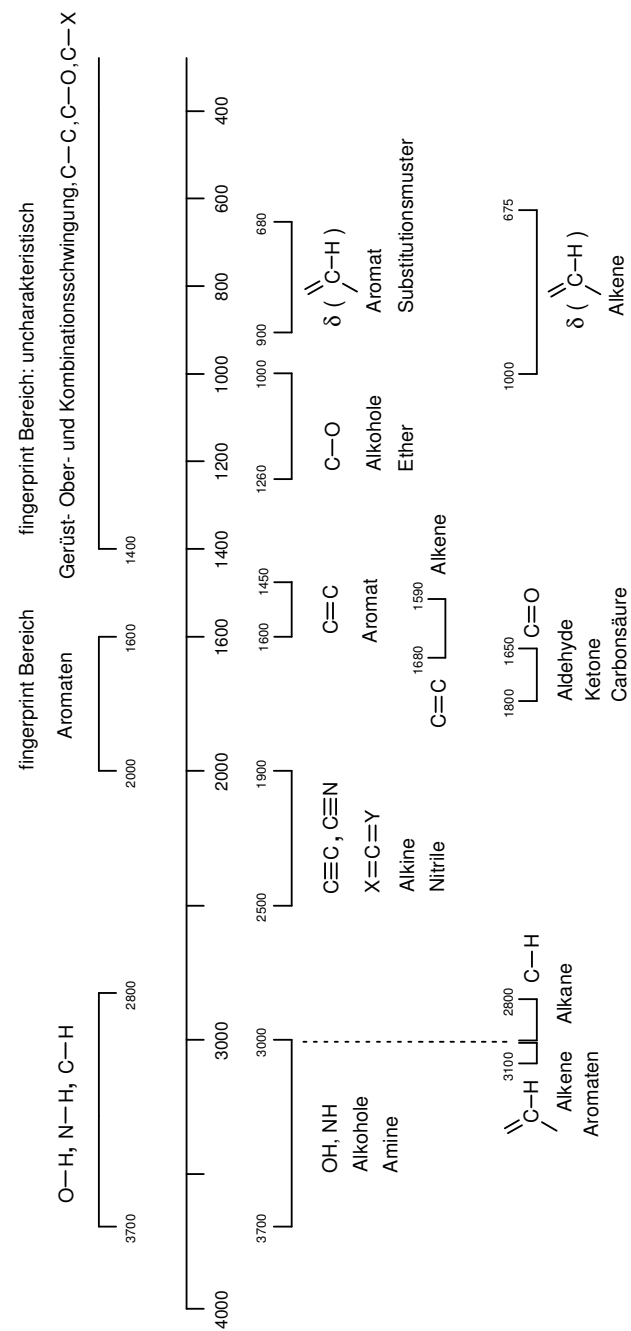


Abb. 1.1: Das IR-Spektrum: Überblick über die verschiedenen Absorptionsbereiche.

1.3 Identifizierung aliphatischer Verbindungen

Aliphatische Verbindungen lassen sich anhand von Valenz- und Deformationsschwingungen identifizieren.

a) Suchen Sie im Hesse Meyer Zeeh die entsprechenden Schwingungsbereiche heraus und ordnen Sie die entsprechenden Banden im abgebildeten Spektrum zu.

Schwingung	Wellenzahlenbereich [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung (A, B ...)
v(-C-H)			
δ _{as} (CH ₃) + δ _s (CH ₂)			
δ _s (CH ₃)*			

* Bei Isopropyl- und tert.-Butylgruppen erscheint die Bande bei 1380 cm⁻¹ als Doppelbande.

b) Ordnen Sie die beiden Verbindungen den IR-Spektren zu.

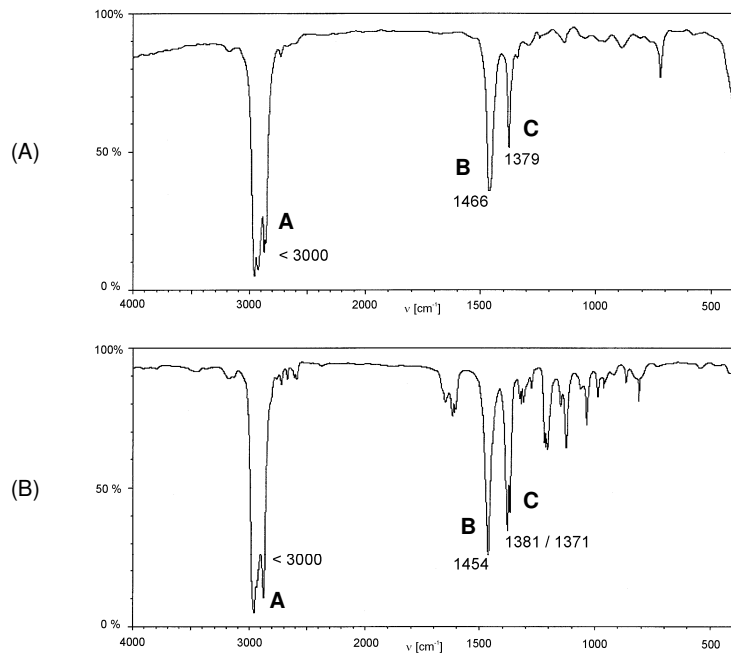
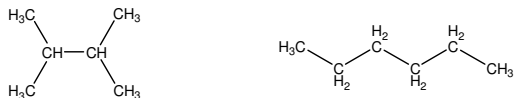


Abb. 1.2: IR-Spektren zweier aliphatischer Verbindungen als Film..

1.4 Identifizierung aromatischer Verbindungen

Es ist das IR-Spektrum eines Aromaten gegeben.

a) Ordnen Sie die gekennzeichneten Banden zu.

b) Entscheiden Sie, ob das IR-Spektrum von Toluol, Mesitylen oder para-Xylol stammt.

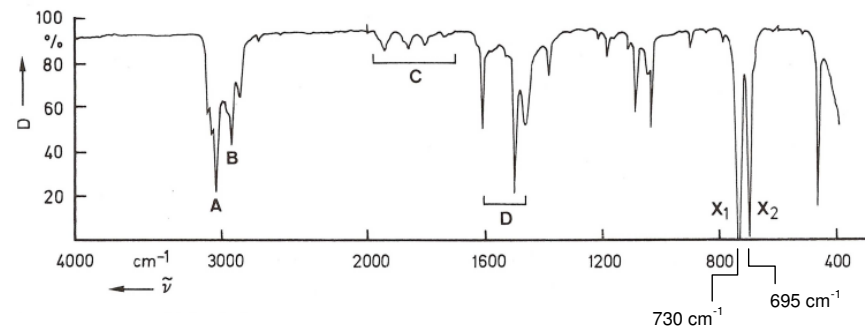


Abb. 1.3: IR-Spektrum eines Aromaten (Film).

v (Valenzschwingungen) und Ober-/Kombischwingungen:

Schwingung	Wellenzahlenbereich [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung (A, B ...)
v(=C-H)	> 3000 cm ⁻¹	schwach	
Ober- und Kombi	2000-1600 cm ⁻¹	schwach	
v(C=C)	1600 cm ⁻¹ 1580 cm ⁻¹ 1450 cm ⁻¹	mittel mittel mittel	

δ (Ringdeformation):

<i>mono substituiert</i> 5 benachbarte H's	770-735 cm ⁻¹ 710-685 cm ⁻¹	stark stark	
<i>ortho disubstituiert</i> 4 benachbarte H's	760 – 740 cm ⁻¹	stark	
<i>meta disubstituiert</i> isoliertes H 3 benachbarte H's	900 – 800 cm ⁻¹ 800 – 770 cm ⁻¹	schwach stark	
<i>para disubstituiert</i> 2 benachbarte H's	840 – 800 cm ⁻¹	stark	

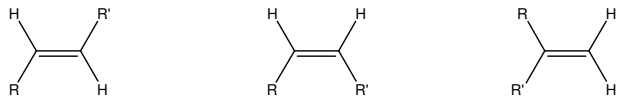
1.5 Isomerie der Doppelbindung bei Alkenen

Alkene zeigen neben der $\nu(\text{C-H}) > 3000 \text{ cm}^{-1}$ und der $\nu(\text{C=C})$ Schwingung zwischen **1680 und 1590 cm^{-1}** eine für den Substitutionstyp charakteristische Deformationsschwingung δ_{oop} . In Abb. 1.4 sind die Spektren eines cis-, trans- und geminal disubstituierten Olefins abgebildet.

a) Ergänzen Sie mit Hilfe des Hesse Meyer Zeeh folgende Tabelle:

Substitution des Alkens	$\delta_{\text{oop}} [\text{cm}^{-1}]$	Intensität
trans disubstituiert		
cis disubstituiert		
geminal dibubstituiert		
monosubstituiert		

b) Welches Spektrum gehört zu welchem Substitutionstyp?



c) Diskutieren Sie die variable Intensität der $\nu(\text{C=C})$ Schwingung.

d) Was lässt sich über die Struktur der Reste R und R' aussagen?

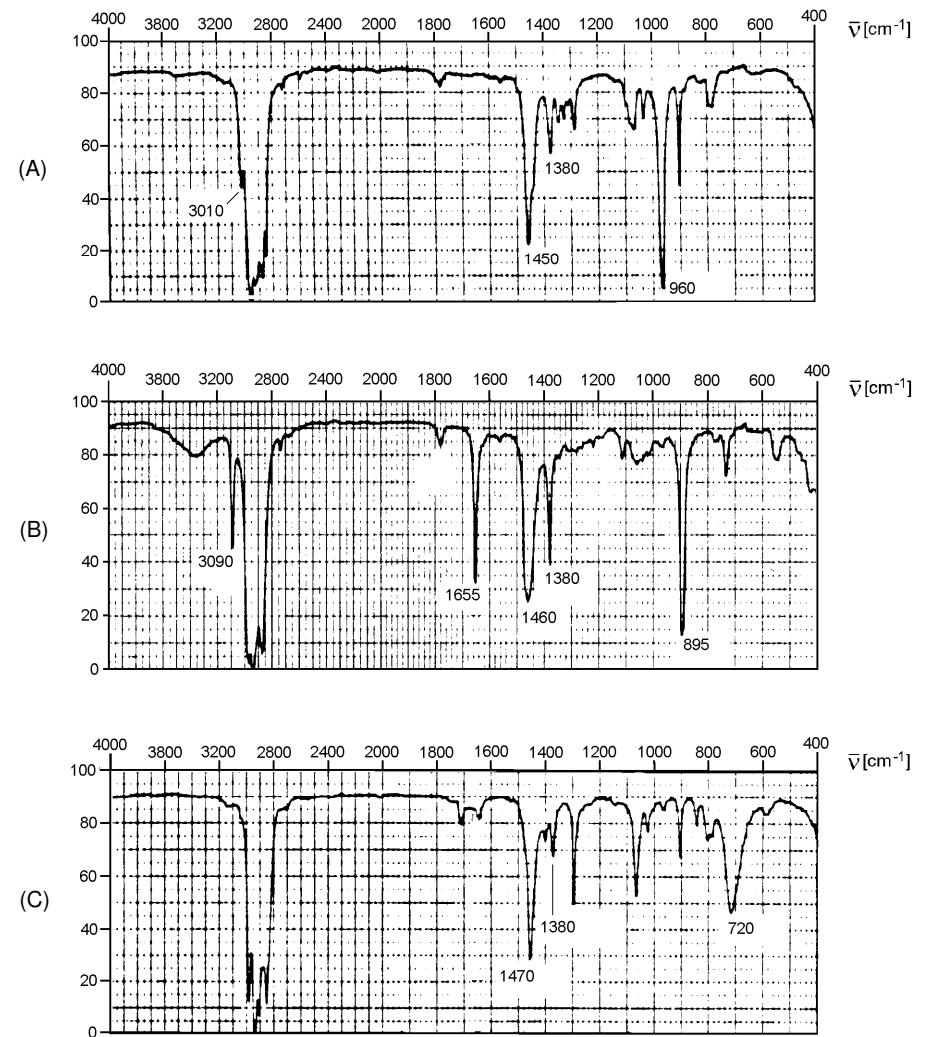


Abb. 1.4: IR-Spektren verschiedener disubstituierter Olefine.

1.6 Die C=O Valenzschwingung

Die $\bar{\nu}(C=O)$ Streckschwingung findet sich im Bereich von **1800 bis etwa 1650 cm^{-1}** . In der Regel weist die Absorptionsbande eine **hohe Intensität** auf und lässt sich gut zur Identifizierung der verschiedenen Carbonylverbindungen heranziehen.

a) Ordnen Sie den angegebenen Wellenzahlen folgende funktionelle Gruppen zu: Carbonsäure, Anhydrid, Keton, Aldehyd, Amid, Ester und Carbonsäurechlorid (*Hesse Meier Zeeh*).

Verbindungstyp	$\nu(C=O)$ [cm^{-1}] gesättigt	$\nu(C=O)$ [cm^{-1}] α,β -ungesättigt/Aryl	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]
	1850 - 1800 cm^{-1} 1790 - 1740 cm^{-1}	1830 - 1780 cm^{-1} 1770 - 1710 cm^{-1}	- (15-40)
	1815 - 1790 cm^{-1}	1790 - 1750 cm^{-1}	- (15-40)
	1750 - 1735 cm^{-1}	1725 - 1715 cm^{-1}	- (15-40)
	1740 - 1720 cm^{-1}	1715 - 1680 cm^{-1}	- (15-40)
	1725 - 1705 cm^{-1}	1700 - 1665 cm^{-1}	- (15-40)
	1725 - 1700 cm^{-1}	1715 - 1680 cm^{-1}	- (15-40)
	1700 - 1630 cm^{-1}		+15

- Regeln:**
- elektronenziehende Gruppen erhöhen die Wellenzahl.
 - Wasserstoffbrückenbindungen erniedrigen ν um ca. 40-60 cm^{-1} .
 - in α,β -ungesättigten Verbindungen erniedrigt sich ν um ca. 15-40 cm^{-1} .
 - Nimmt man die Spektren als Film bzw. als Feststoff auf erniedrigen sich alle angegebenen Werte um ca. 10 bis 20 cm^{-1} .

b) Welche Besonderheit weist die Carbonylbande der Anhydride auf?

c) Aldehyde zeigen neben der Carbonylbande eine charakteristische Doppelbande durch Fermi-Resonanz. Bei welcher Wellenzahl wird diese Doppelbande beobachtet und durch welche Schwingungen wird sie erzeugt?

d) Ordnen Sie nachfolgende Strukturen den IR-Spektren auf der nächsten Seite zu.

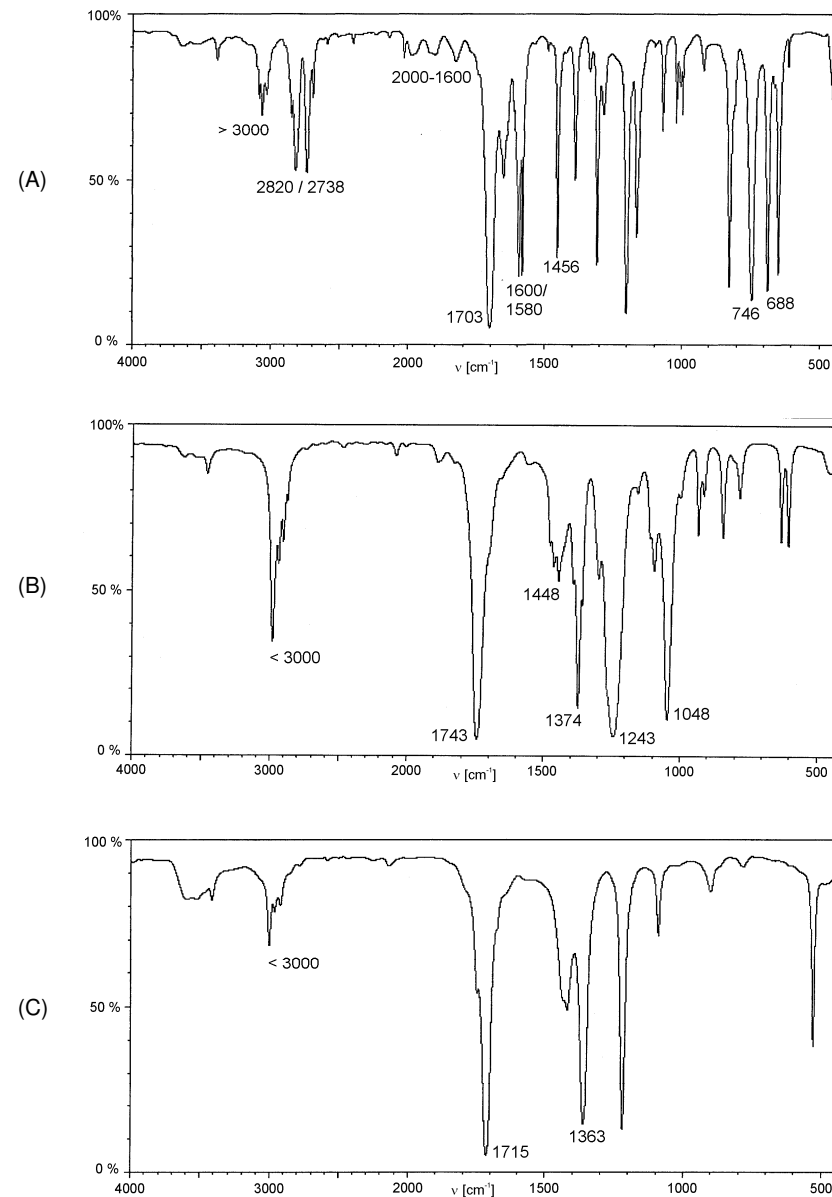
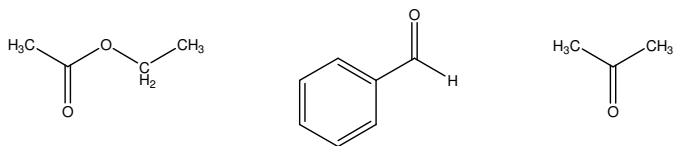


Abb. 1.5: IR-Spektren verschiedener Carbonylverbindungen (alle als Film aufgenommen).

1.7 Alkohole, die C-O Valenzschwingung

Alkohole zeigen neben der in der Regel breiten OH-Bande zwischen 3600 bis 3200 cm^{-1} * eine charakteristische $\nu(\text{C-O})$ Valenzschwingung zwischen 1250 bis 1050 cm^{-1} . Die genaue Lage gibt Aufschluss über den Substitutionsgrad.

$\nu(\text{C-O})$ -Valenzschwingung:

$\text{CH}_2\text{-OH}$	1050 cm^{-1}	(prim. Alkohol)
CH-OH	1100 cm^{-1}	(sek. Alkohol)
C-OH	1150 cm^{-1}	(tert. Alkohol)
Ph-OH	1250 cm^{-1}	(phenolische OH)

* Hinweis zur OH-Bande von Carbonsäuren:

Die OH-Bande von Carbonsäuren liegt zwischen 3200 bis 2500 cm^{-1} ist aber häufig durch Wasserstoffbrückenbindungen so stark verbreitert, dass sie übersehen werden kann.

a) Ermitteln Sie an Hand des IR-Spektrums die Struktur der unbekanntten Verbindung.

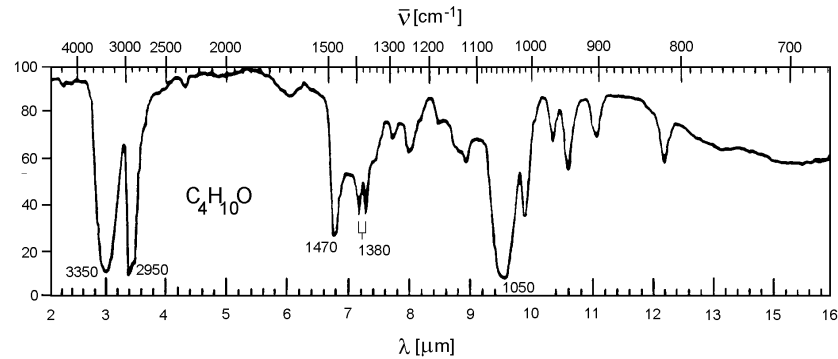


Abb. 1.6: IR-Spektrum einer unbekanntten Verbindung.

b) Es sind die IR-Spektren von 1-Butanol, 2-Butanol, t-Butanol und p-Kresol abgebildet. Welches Spektrum gehört zu welcher Verbindung?

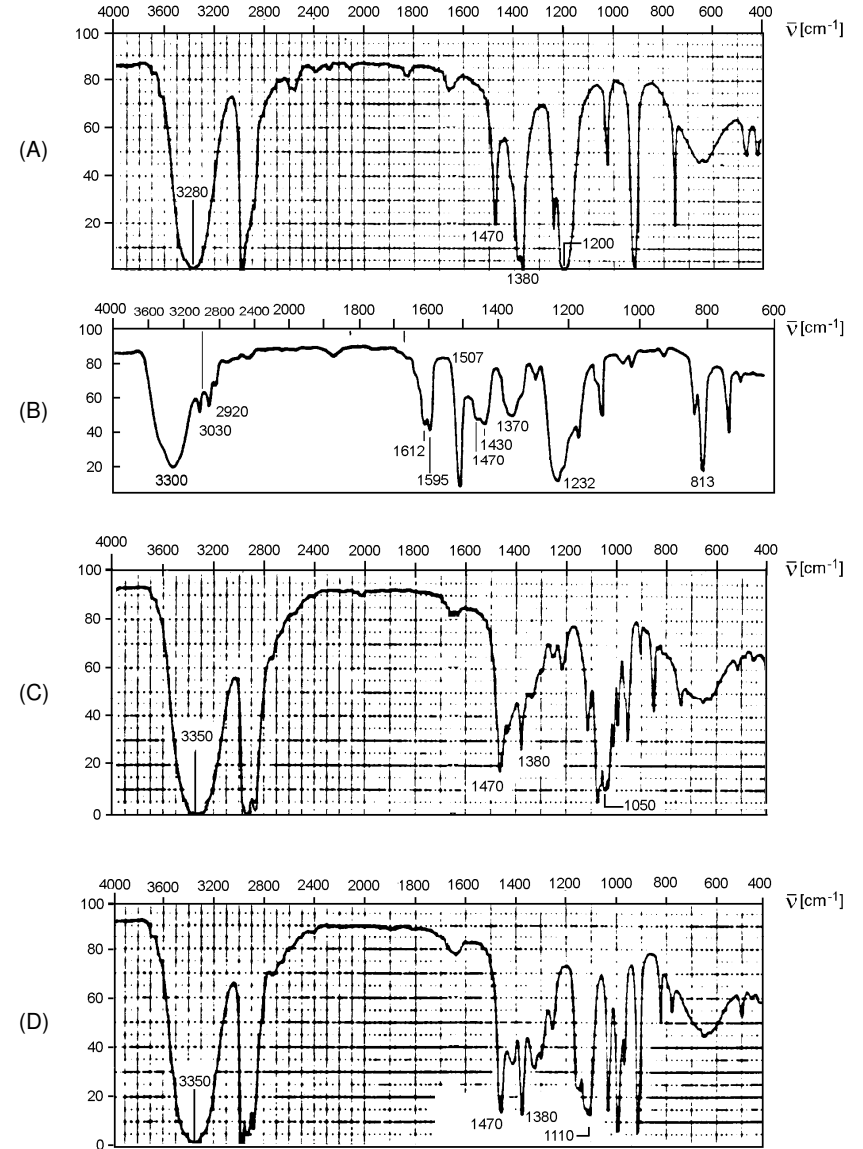
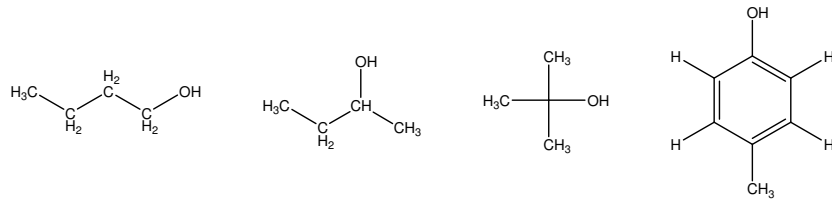


Abb. 1.7: IR-Spektren verschiedener Alkohole.

1.8 Substanzidentifikation

In den folgenden Teilaufgaben sind jeweils vier IR-Spektren und eine Auswahl an verschiedenen Verbindungen gegeben. Ordnen Sie den gegebenen Spektren die jeweils richtige Struktur zu.

Hinweis: Bestimmte Verbindungen lassen sich durch das Fehlen entsprechender Banden eindeutig ausschließen.

Verbindungs- typ	Schwingung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Bemerkungen
---------------------	------------	-----------------------------------	------------	-------------

➤ Schwingungen zwischen 3600 und 3000 cm⁻¹*)

Amin, Amide	$\nu(\text{N-H})$	3500 – 3300	mittel, schärfer als $\nu(\text{O-H})$	Doppelbande bei prim. Aminen
Alkohol	$\nu(\text{O-H})$	3600-3200	stark, breit	Hinweis auf HBB
Carbonsäure	$\nu(\text{O-H})$	3200-2500	variabel oft sehr breit	oft so stark verbreitert, dass sie übersehen werden kann ^{)*}

^{*)} Hinweis: Je stärker eine HBB, umso länger ist die O-H Bindung, umso tiefer ist die Schwingungsfrequenz und umso breiter und intensiver die Absorptionsbande!

➤ Schwingungen zwischen 2800 und 2000 cm⁻¹**)

Thiol	$\nu(\text{S-H})$	2600-2550	schwach, scharf	geringer HBB-Einfluss, stark im Raman
Phosphin	$\nu(\text{P-H})$	2400-2350	mittel, scharf	
Alkin	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2260-2150	variabel	bei sym. Subst, Raman
Nitril (Cyanid)	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2260-2000	variabel	stärker wenn konjugiert
Allene	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$	≈ 1950	mittel	manchmal zwei Banden

^{**)} Hinweis: Dieser Bereich ist aufgrund der wenigen Banden sehr aussagekräftig!

➤ Schwingungen zwischen 1600 und 650 cm⁻¹***)

Nitro	$\nu(\text{NO}_2)$	1560 1350	stark stark	bei Konjugation um 30 cm ⁻¹ erniedrigt
Ether	$\nu(\text{C-O-C})$	1150-1070	stark	manchmal aufgespalten
Ether	$\nu(\text{C=C-O-C})$	1275-1200 1075-1020	stark stark	
Ester	$\nu(\text{CO-O-C})$	1330-1050	stark	2 Banden
Alkylfluoride	$\nu(\text{C-F})$	1365-1120	stark	
Arylfluoride	$\nu(\text{C-F})$	1270-1100	stark	
Alkylchloride	$\nu(\text{C-Cl})$	830-560	stark	

^{***)} Hinweis: Die Absorptionen liegen in dem sehr bandenreichen fingerprint-Bereich mit Gerüst-, Ober- und Kombinationsschwingungen. Dadurch ist eine eindeutige Identifizierung trotz hoher Intensität nicht immer möglich.

a) Benzoesäurechlorid, Anilin, Benzylalkohol, Benzylthiol, Nitrobenzol und o-Methylbenzonitril.

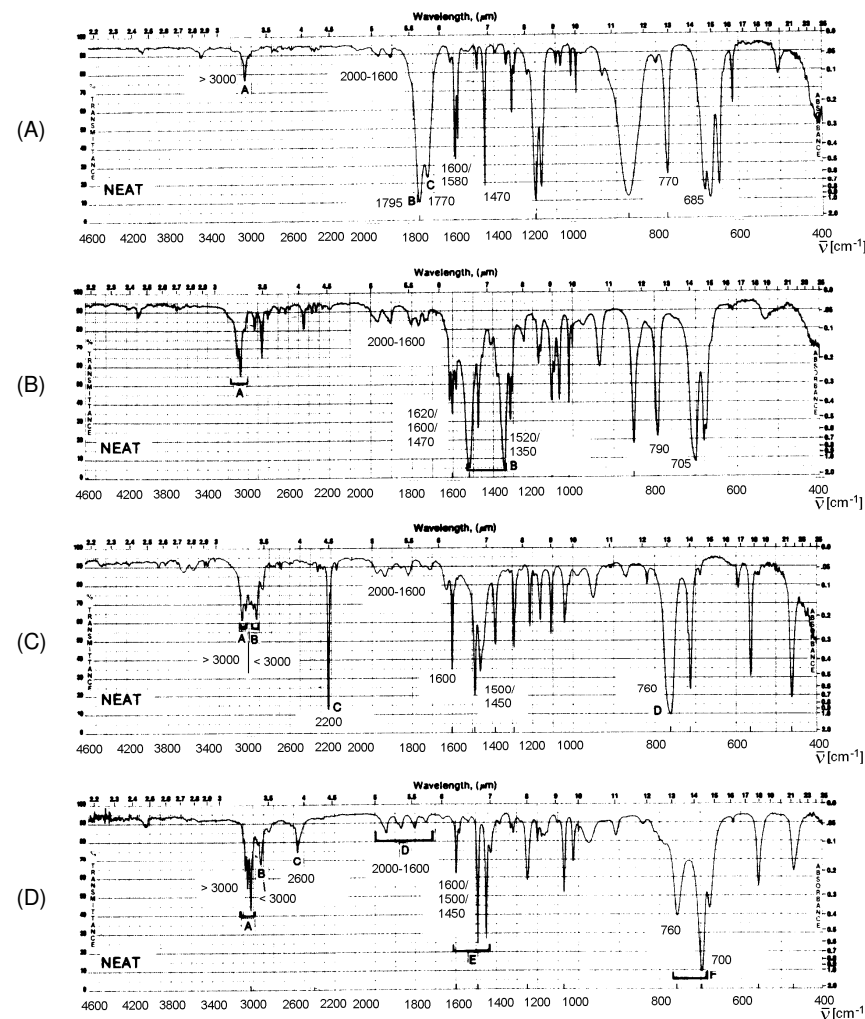
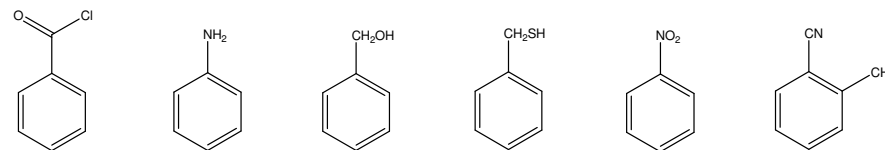


Abb. 1.8: IR-Spektren diverser Verbindungen.

b) Sorbinsäureamid, m-Hydroxybenzaldehyd, p-Hydroxybenzaldehyd, Trifluoressigsäure.

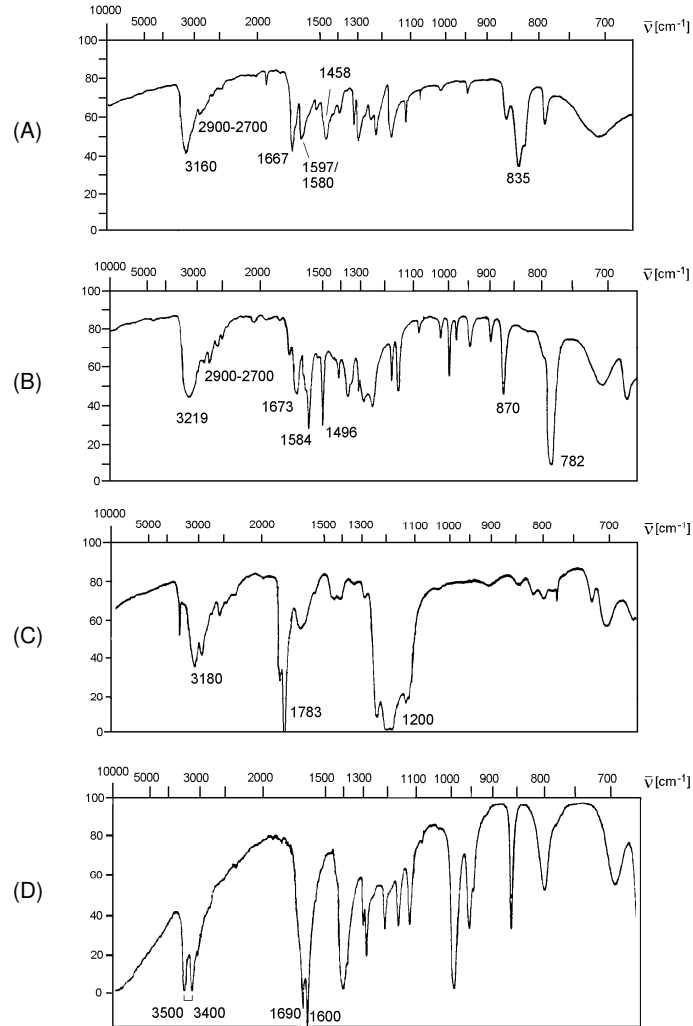
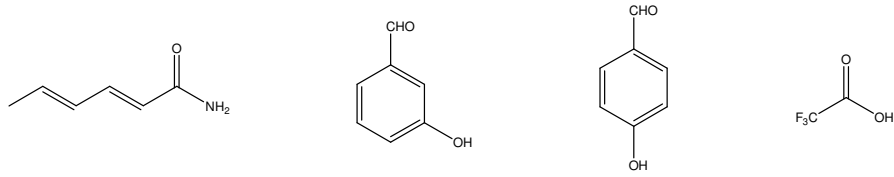


Abb. 1.9: IR-Spektren diverser Verbindungen.

c) Isobutyaldehyd, N-Phenylacetamid, Methacrylsäure, m-Anisidin, 4-Cyanpyridin, Stearinsäureanhydrid.

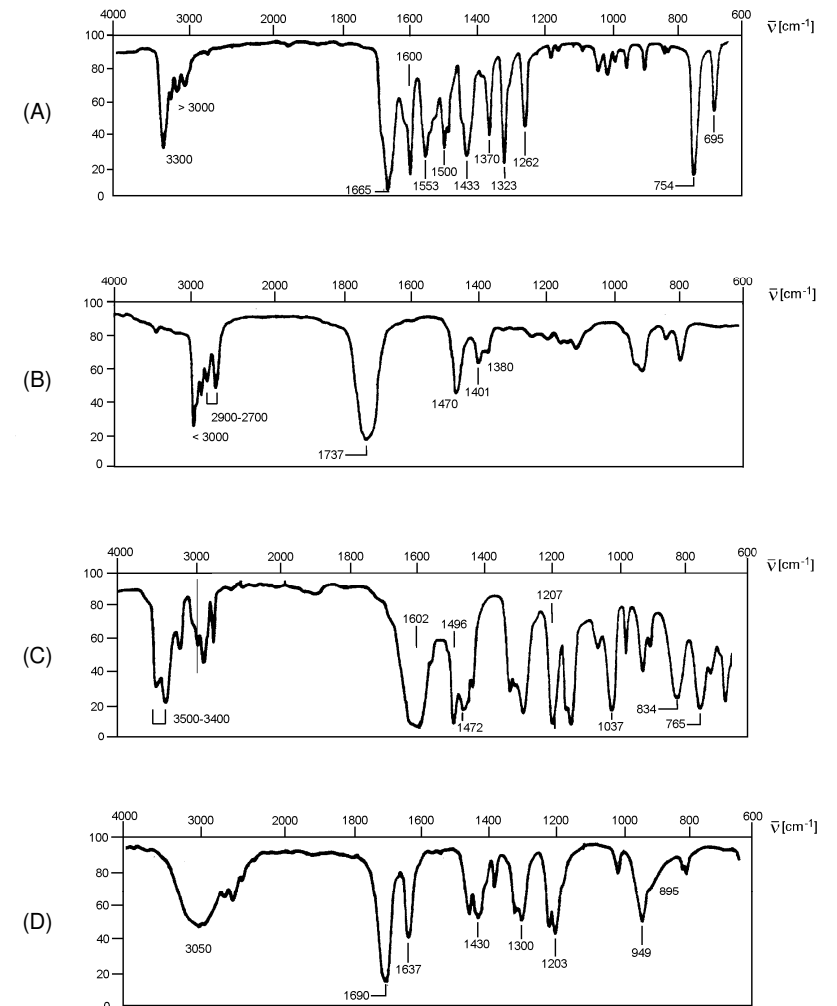
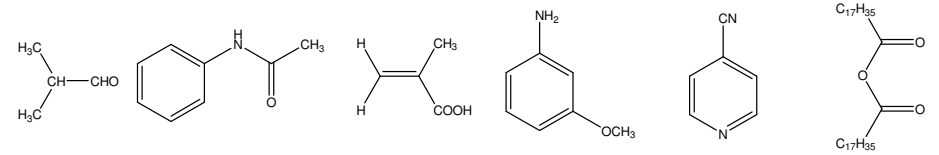


Abb. 1.10: IR-Spektren diverser Verbindungen.

d) 1-Naphthaldehyd, trans-Stilben, 2,4,6-Tri-t-butylphenol, 2,2'-Dihydroxy-biphenyl

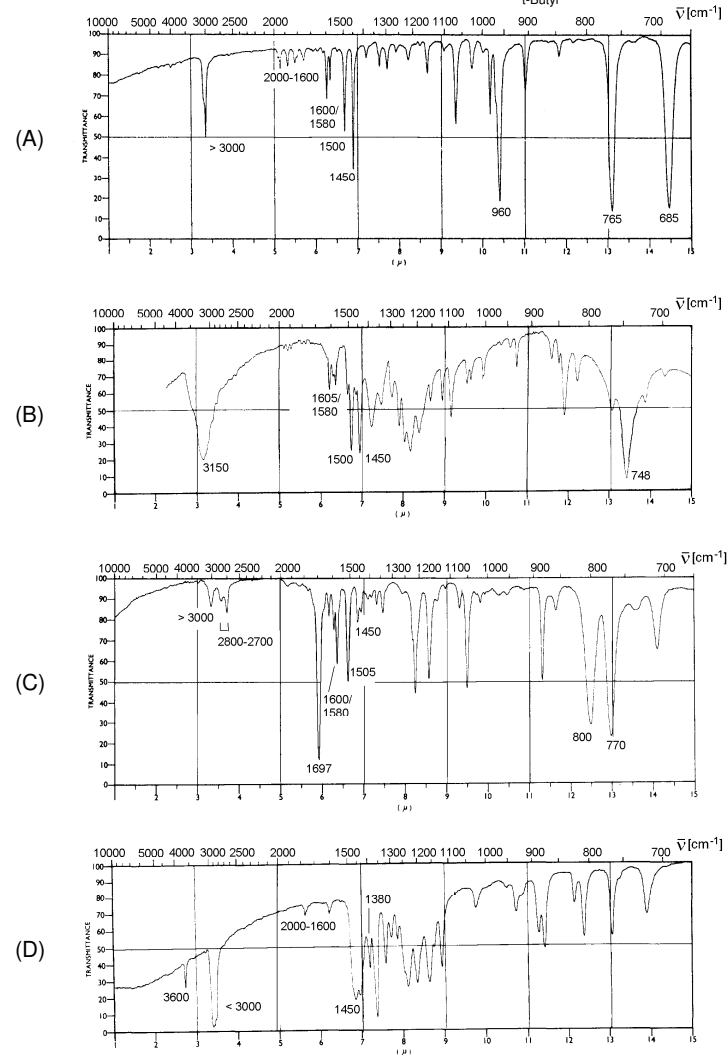
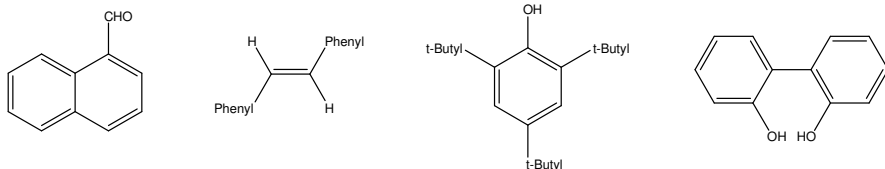


Abb. 1.11: IR-Spektren diverser Verbindungen.

e) Allylphenylether, Benzonitril, Benzaldehyd, o-Hydroxytoluol, Cyclohexanon und m-Methylbenzoesäure

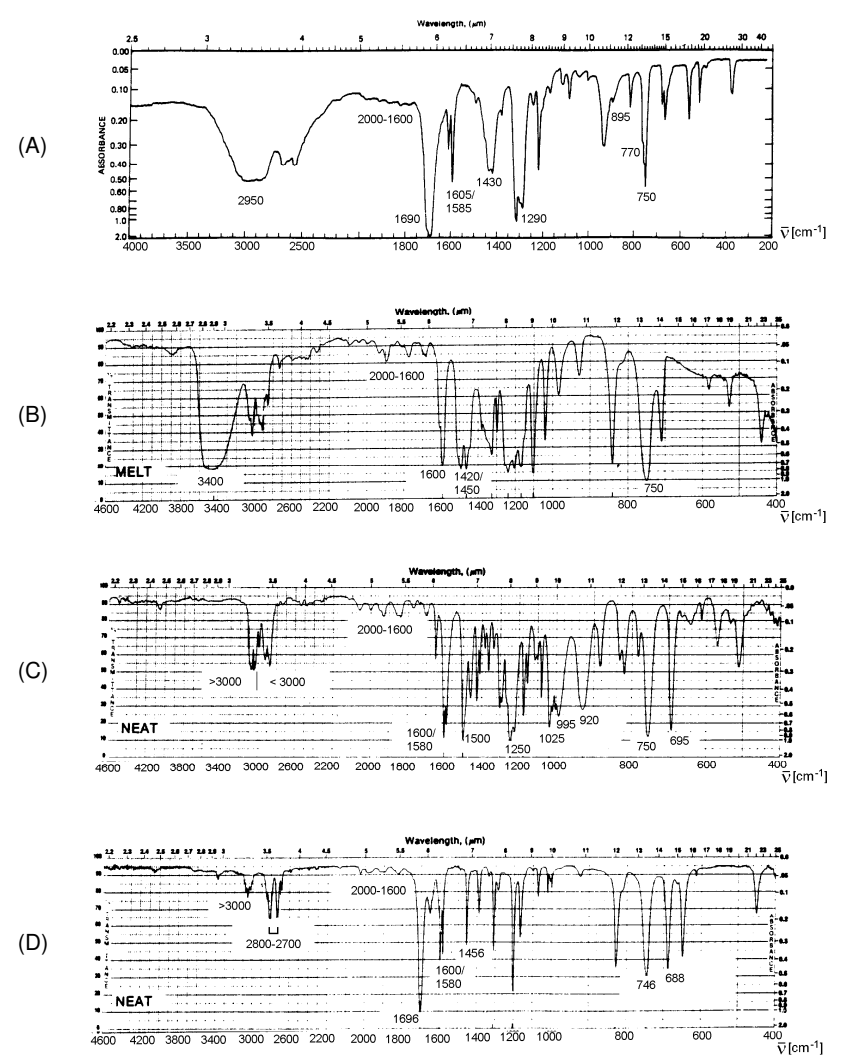
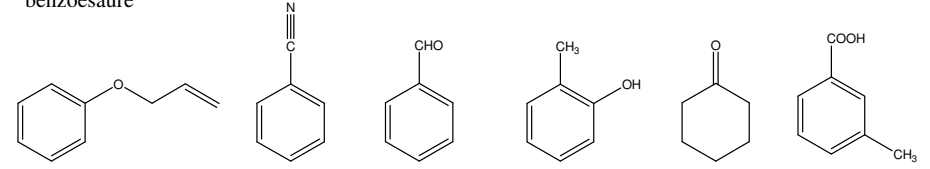
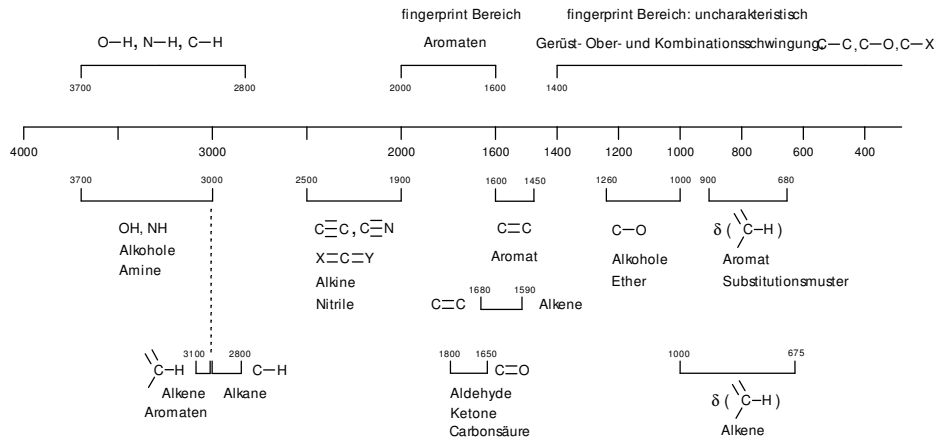


Abb. 1.12: IR-Spektren diverser Verbindungen.

Das IR-Spektrum



Charakteristische Gruppen und Gerüstschwingungen

Tabelle A.135
Charakteristische Gruppen- und Gerüstfrequenzen im IR-Gebiet

Wellenzahl ¹⁾ in cm ⁻¹	Schwingungstyp	Verbindungen
3700...3600 m (scharfe Bande)	—O—H-Valenz (unassoziert)	Alkohole, Phenole, Säuren, Oxoalkohole, Hydroxyester (vgl. Abb. E.64, E.65)
3600...3200 s (breite Bande)	—O—H-Valenz (assoziert)	(vgl. Abb. E.21, E.45)
3550...3350 m	—N—H-Valenz (unassoziert)	primäre (2 Banden) und sekundäre Amine und Amide (vgl. Abb. E.25, E.27)
3500...3100 m	—N—H-Valenz (assoziert)	
3300...3250 w	≡C—H-Valenz	monosubstituierte Acetylene (vgl. Abb. E.62)
3350...3150 m-s, b	—NH ₃ ⁺ -Valenz	Aminosäurehydrochloride, Aminhydrochloride (vgl. Abb. E.35)
3200...2400 m, sb	—O—H-Valenz (assoziert)	Carbonsäuren, Chelate (vgl. Abb. E.38, E.41, E.68)
3100...3000 m-w	≡C—H-Valenz	Aromaten, Olefine (vgl. Abb. E.11, E.25, E.41, E.42, E.46, E.60, E.62, E.64)
3000...2800 s-m	—C—H-Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste
2960, 2870 s-m	—CH ₂ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste (vgl. Abb. E.4, E.9, E.21, E.48, E.54)
2925, 2850 w	—CH ₂ -Valenz	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste (vgl. Abb. E.46, E.48, E.54)

Quelle: Organikum, 20. Auflage

Tabelle A.135 (Fortsetzung)

Wellenzahl ¹⁾ in cm ⁻¹	Schwingungstyp	Verbindungen	Wellenzahl ¹⁾ in cm ⁻¹	Schwingungstyp	Verbindungen
2900...2400 m	—O—D-Valenz	Amine, Alkohole	1470...1400 s-m	—CH ₂ -u. —CH ₂ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste (vgl. Abb. E.9, E.11, E.21, E.35, E.48, E.54)
2830...2815 m	—N—D-Valenz	Methylether (vgl. Abb. E.25)	1420...1330 s	—SO ₂ -Valenz	organische Sulfonylverbindungen
2830...2760 m	—N—CH ₃ -Valenz	N-Methylamine (vgl. Abb. E.32)	1400...1300 s, b	—CO-Valenz in COO ^e	Salze von Carbonsäuren
2830...2720 m	—C—D-Valenz	Aldehyde	1390...1370 s	—CH ₂ -Deform.	gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffreste (vgl. Abb. E.9, E.11, E.21, E.35, E.48, E.54)
2830...2720 w	—S—H-Valenz	Thiole, Thiophenole (vgl. Abb. E.68)			
2300...2100 m-s	—C—X-Valenz (X = Cl, Br, I)	Acetylene, Nitrile, Kohlenmonoxid			
2270...2000 s	—Y=C=X-Valenz (Y = N, C; X = O, S)	Ketene, Isocyanate, Isothiocyanate, Azide			
2260...2190 w	—N—Valenz	1,2-disubstituierte Acetylene	1360...1030 m-s	—C—N-Valenz	Amide, Amine
2260 m	—C=Valenz	Diazoniumverbindungen	1350...1240 s	—NO ₂ -Valenz	aliphatische und aromatische Nitroverbindungen (vgl. Abb. E.28, E.65)
2260...2210 m	—N=N-Valenz	Nitrile (vgl. Abb. E.27)	1200...1145 s	—SO ₂ -Valenz	organische Sulfonylverbindungen
2185...2120 m	—C=N-Valenz	Isocyanide	1300...1020 m-s	—C—O—C-Valenz	Ether, Ester, Anhydride, Acetale
2140...2100 m	—N=C-Valenz	monosubstituierte Acetylene (vgl. Abb. E.62)	1300...1050	—C—O—C-Valenz	gesättigte Ester, Anhydride (2 Banden)
1830...1600 s	—C=O-Valenz	Carbonylverbindungen	1275...1200 ss	—C—O—C-Valenz	aromatische und Vinyl ether
1830...1700 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride	1075...1020 s	—C—O—C-Valenz	aliphatische und alicyclische Ether (vgl. Abb. E.32, E.45, E.46)
1840...1700 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride (vgl. Abb. E.42)	1150...1020 ss	—C—O—C-Valenz	tertiäre Alkohole
1780...1720 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride (vgl. Abb. E.38)	1260...1200 s	—C—O-Valenz	Phenole (vgl. Abb. E.64, E.65)
1760...1700 s	—C=O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäuren (vgl. Abb. E.41, E.68)	1200...1150 s	—C—O-Valenz	sekundäre Alkohole (vgl. Abb. E.21)
1720...1690 s	—C=O-Valenz	gesättigte Aldehyde und Ketone, α, β-ungesättigte und aromatische Carbonsäureester	1150...1100 m	—C—O-Valenz	primäre Alkohole
1750...1730 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride (vgl. Abb. E.42)	1050...1010 m	—S—O-Valenz	Sulfoxide
1730...1710 s	—C=O-Valenz	Carbonsäureanhydride (vgl. Abb. E.42)	1070...1030 s	—C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (trans) (vgl. Abb. E.60)
1745 s	—C—O-Valenz	Cyclopentanon	970...960 s	—C—H-Deform.	monosubstituierte Ethylene (2 Banden) (vgl. Abb. E.60)
1715 s	—C—O-Valenz	Cyclohexanon	915...905 s	—C—H-Deform.	Carbonsäuren (dimer) (vgl. Abb. E.38, E.41, E.68)
1705 s	—C—O-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Aldehyde	920 b	—C—H-Deform.	1,3-disubstituierte Benzene (2 Banden)
1715...1680 s	—C—O-Valenz	Azobenzol	810...750 s	—C—H-Deform.	1,1-disubstituierte Ethylene
1690...1630 s	—C=N-Valenz	α, β-ungesättigte und aromatische Aldehyde	710...690 s	—C—H-Deform.	1,4-disubstituierte Benzene (vgl. Abb. E.57, E.65)
1690...1660 s	—C=O-Valenz	Azobenzol	890 s	—C—H-Deform.	aromatische und aliphatische Halogenverbindungen
1690...1650 s	—C=O-Valenz	primäre, sekundäre und tertiäre Carbonsäureamide (Amidbande I)	840...810 s	—C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Benzene (vgl. Abb. E.27, E.28)
1675...1630 m	—C=C-Valenz	Aromaten, Olefine (vgl. Abb. E.41, E.60)	800...500 m-w	—C—Hal-Valenz	1,2-disubstituierte Benzene (2 Banden)
1650...1620 m	—NH ₂ -Deform.	primäre Säureamide (Amidbande II)	770...735 s	—C—H-Deform.	monosubstituierte Benzene (2 Banden)
1650...1550 m	—N—H-Deform.	primäre und sekundäre Amine (vgl. Abb. E.25, E.27, E.28)	770...730 s	—C—H-Deform.	monosubstituierte Benzene (2 Banden)
1630...1615 m	H—O—H-Deform.	Kristallwasser in Hydraten	710...690 s	—CH ₂ -Deform.	n-Paraffine mit mehr als 4 CH ₂ -Gruppen
1610...1590 m	Ringschwingung	Artemin (vgl. Abb. E.11, E.27, E.38, E.62, E.64)	780...720 m	—C—S-Valenz	organische Schwefelverbindungen (Thiole, Thioether usw.)
1610...1560 ss	—CO-Valenz in COO ^e	Salze von Carbonsäuren	800...600 m-w	—C—H-Deform.	1,2-disubstituierte Ethylene (cis)
1600...1775	—NH ₃ ⁺ -Deform.	Ammoniumsalze (2 Banden)	730...680 m	—C—H-Deform.	Benzen
1570...1510 m	—N—H-Deform.	sekundäre Säureamide (Amidbande II)	670 s	—C—H-Deform.	
1560...1515 s	—NO ₂ -Valenz	Nitrosalkane und aromatische Nitroverbindungen (vgl. Abb. E.28, E.65)			
1500...1480 m	Ringschwingung	Aromaten (vgl. Abb. E.27, E.38, E.62, E.64)			

¹⁾ ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sb = sehr breit