

1. Spektrum zu Ethoxy-Essigsäure ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$) (Quelle: sdb.sriodb.aist.go.jp)
- Um was für ein Spektrum handelt es sich oben? Welche Bedeutung kommt den beiden Achsen zu? Erläutern Sie, warum und von welchen Teilen des Moleküls deutliche spektrale Informationen zu erwarten sind. Ordnen Sie drei dieser Informationen in diesem Spektrum in etwa zu.
 - Warum sind die Signale knapp unter 3000 cm^{-1} gut aufgelöst und knapp darüber nur ein breites zu sehen? Was heißt dies für deren Intensität und was ist der Grund dafür?
 - Schätzen Sie für den Peak bei 1706 cm^{-1} die Wellenlänge, die Frequenz, die Absorption (früher: Extinktion) und die molare Anregungsenergie ab.
 - Warum würde diese Verbindung eher nicht mit MALDI-MS vermessen werden? Welche MS-Methode wäre besser geeignet? (etwa 19 min)

schmale Peaks
bei definierten (Frequenzen)
Schwingungszuständen

viel Variabilität
→ breite Banden
(bei vielen Schwingungszuständen)

a) Spektrum: Infrarot-Spektrum

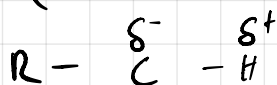
x-Achse: benötigte Anregungsenergie, ausgegeben mit Wellenlänge

$$\left[\frac{1}{\nu} \right] = \frac{1}{\text{cm}}$$

y-Achse: Dipoländerung, angegeben in Transmissivität

Grund: zeitl. veränderbares Dipolmoment durch Schwingungen

C-H (2850-2950 cm)



(großer Massenunterschied)

↳ großer Massenunterschied

↳ Valentschwingung → viele CH-Bdg. → große Dipoländerung

C=O starke Doppelbindung

O-H sehr intensives Signal → große Peakfläche

(großer Massenunterschied)

↳ breit, da viele Inframol. WW.

b) gut aufgelöst C-H Bdg. → kaum Inframol. WW

breit O-H Bdg. → viele Inframol. WW, viele Moleküle & Schwingungszustände

↳ breiteres Signal durch viele Schwingungsfrequenzen

Intensität ~ Peakfläche → Intensität O-H Bdg. größer

$$c) \quad T = 47\% ; \quad \bar{\nu} = 676 \frac{1}{\text{cm}}$$

$$\text{Wellenlänge: } \lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{\text{cm}}{676} = \frac{1}{676} \cdot \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$\text{Frequenz } \nu = c \cdot \bar{\nu} = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 676 \cdot \frac{1}{\text{cm}} = 2,03 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{s}} = 2,03 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\text{mit } c = 2,998 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (\text{Lichtgeschwindigkeit})$$

$$T = 47\% \Rightarrow A = \log T^{-1} = \log \left(\frac{1}{0,47} \right) \approx 33\%$$

$$E_{\text{mol}} = E \cdot N_A$$

$$\text{mit } E = h \cdot \nu \quad \text{mit } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (\text{Plancksche Konst.})$$

$$\Rightarrow E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2,03 \cdot 10^{13} \frac{1}{\text{s}} = 1,345 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$E_{\text{mol}} = E \cdot N_A \quad \text{mit } N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad (\text{Avogadro Zahl})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_{\text{mol}} &= 1,345 \cdot 10^{-20} \text{ J} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} = 8,08 \cdot 10^3 \text{ J/mol} \\ &= 8,08 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

d)

- zu leicht

↳ MALDI erst Mol. ab 0,5 kDa sinnvoll

↳ M (Ethoxy-Essigsäure) = 104 u

- EI besser geeignet

↳ auch kleine Mol. messbar

↳ Identifizierung über Fragmentierungsmuster

28. Welche Bedingung muss erfüllt sein, damit eine Normalschwingung im IR-Spektrum sichtbar wird?

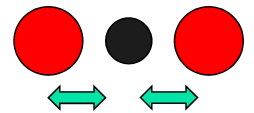
Schwingung muss eine Änderung des Dipolmoments der Moleküls verursachen. Dann kann Schwingung mit Infrarotem Licht wechselwirken.

Geben Sie je ein Beispiel für eine IR-aktive und eine IR-inaktive Normalschwingung für CO_2 an.

IR-inaktiv: - symmetrische Streckerschwingung

→ Schwingung führt zu keiner Nettoänderung des Dipolmoments der Mol.

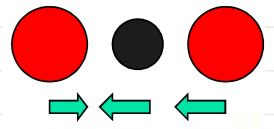
(→ Ladungverschiebungen heben sich auf



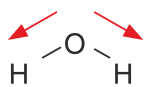
IR-aktiv: - asymmetrische Streckerschwingung

↳ Änderung des Dipolmoments

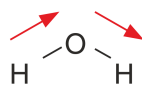
↳ WW mit IR-Strahlung



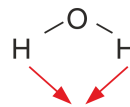
- Biegeschwingung



symmetrische
Streckschwingung



antisymmetrische
Streckschwingung



Biegeschwingung

30. Warum werden die CC-Valenzschwingungen bei deutlich geringeren Wellenzahlen beobachtet als die CH-Valenzschwingungen?



C-H: - relativ starke Bindung

↳ stärkere Bindung schwingen schneller und absorbieren daher höhere Wellenzahlen

↳ Bereich: 2800 bis 3000 $\frac{1}{\text{cm}}$

C-C: - schwächere Bind.

→ absorbieren kleineren Wellenzahl

→ Bereich 1000 - 1500 $\frac{1}{\text{cm}}$

31. Erläutern Sie die Signalentstehung in einem FT-IR-Spektrometer.



1. Erzeugung von breitbandigem Infrarotlicht durch Lichtquelle
2. Teilung und Modulation des Lichts (→ Interferenzmuster)
3. Durchdringung von Interferenzmuster durch Probe
4. Detektor erfasst Interferenzmuster
5. Fourier-Transformation des Interferenzmusters zur Erzeugung des IR-Spektrums
6. Analyse des rs. IR-Spektrums → chem. Zusammensetzung d. Probe

2. Interferometer

- Michelson-Interferometer: Das Herzstück eines FT-IR-Spektrometers ist das Michelson-Interferometer. Es besteht aus:
 - Strahlenteiler: Teilt den einfallenden Lichtstrahl in zwei Teile.
 - Fester Spiegel: Reflektiert einen Teil des geteilten Lichtstrahls.
 - Beweglicher Spiegel: Reflektiert den anderen Teil des geteilten Lichtstrahls und bewegt sich hin und her, wodurch die optische Weglänge dieses Strahls variiert.
- Interferenzmuster: Wenn die beiden Lichtstrahlen wieder zusammengeführt werden, überlagern sie sich und erzeugen ein Interferenzmuster (Interferogramm). Die Intensität des Interferogramms ändert sich mit der Position des beweglichen Spiegels.

