

# Infrarotspektroskopie

## Vorkenntnisse

Grundprinzipien der Molekülspektroskopie, elektromagnetisches Spektrum, Rotation und Schwingungen von Molekülen, Zusammenhänge zwischen Schwingungsspektren und Moleküleigenschaften, Erzeugung und Nachweis von IR-Strahlung.

## Literatur

1. Rücker, G.; Neugebauer, M.; Willem, G.G  
"Instrumentelle pharmazeutische Analytik", 2.Aufl. 1992, Wiss Verlagsanst. Stuttgart
2. Günzler, Böck,  
"IR-Spektroskopie, eine Einführung", 2.Aufl., CH Taschentext, Weinheim 1990
3. Hesse, M.; Meier, H.; Zech, B.  
"Spektr. Methoden in der organischen Chemie", 4. Aufl. 1991, Verlag G. Thieme, Stuttgart
4. "Strukturanalytik", Hsg. W.E. Steger, 1992, Dtsch. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig

## Ziel des Versuchs

Sie lernen die Arbeitsweise und Bedienung eines Fourier-Transform-Infrarotspektrometers kennen. Sie nehmen die Spektren einiger flüssiger und fester Stoffe auf und üben wichtige Präparationsmöglichkeiten:

Untersuchung dünner Filme, KBr-Preßlinge und Nujolsuspensionen von Feststoffen, Kapillarfilme von Flüssigkeiten, Lösungen in Flüssigkeitsküvetten.

Die quantitativen Möglichkeiten der IR-Spektroskopie studieren Sie am Beispiel eines gelösten Stoffs.

## Methodisches

Die Schwingungen von Atomen in Molekülen oder innerhalb von Festkörpern sind Ursache für die Aufnahme oder Abgabe von Lichtquanten im Bereich der Infrarotstrahlung. Die hohe Spezifität dieser Energieübergänge, die durch die Atommassen, die geometrische Anordnung der Atome und das von ihnen ausgebildete Kraftfeld bestimmt werden, machen die IR-Spektroskopie zu einer wichtigen Strukturbestimmungsmethode, die speziell bei den organischen Stoffen Hinweise auf funktionelle Gruppen gibt und zur Identifizierung einzelner Verbindungen führt. Die IR-Spektroskopie ermöglicht die Charakterisierung komplexer Mehrstoffsysteme. Unter bestimmten Voraussetzungen können IR-Spektren auch quantitativ ausgewertet werden.

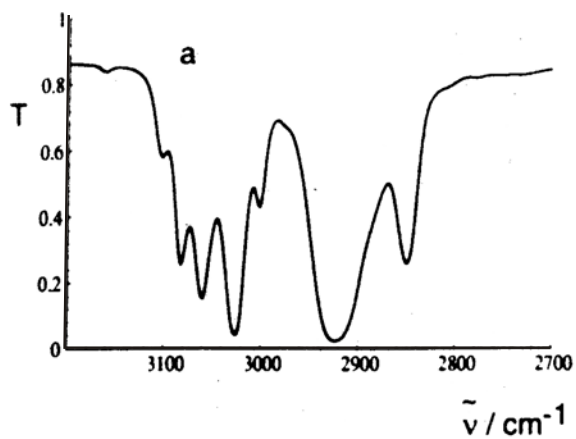
IR-Spektren werden in den meisten Fällen als Transmissionsspektren (in Durchstrahlung) gemessen. Dazu muss die Probe als dünner Film von etwa 1–10 µm Dicke oder in entsprechender Menge als fein verteiltes Pulver in einem IR-durchlässigen Material (KBr-Pulver oder Paraffinöl) präpariert werden. (In speziellen Fällen kann man Spektren auch in spiegelnder oder diffuser Reflektion oder in Emission aufnehmen oder die Probe auf einen sogenannten ATR-Kristall aufbringen.)

Ein Transmissionsspektrum ist das Quotientenspektrum aus einem Probespektrum und einem Referenzspektrum. Bei einem Zweistrahlenspektrometer wird die Division während der Signalaufbereitung durchgeführt. In einem Einstrahlenspektrometer (dazu zählt das FT-IR-Spektrometer) müssen beide Spektren separat gemessen werden und dann miteinander nach  $T = S_{\text{Probe}} / S_{\text{Referenz}}$  verknüpft werden.

Für quantitative Auswertungen benötigt man Absorbanzwerte, die man nach  $A = -\log(T)$  aus den Transmittanzwerten berechnen kann. Auf der Abzisse eines IR-Spektrums werden Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ , auf der Ordinate T oder A-Werte aufgetragen (siehe Bild 1).

Bild 1: Ausschnitt aus einem IR-Spektrum von Polystyrol

a) Transmittanzspektrum,



b) Absorbanzspektrum

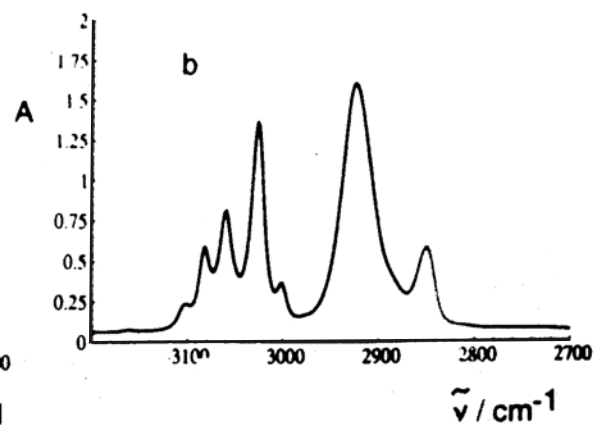
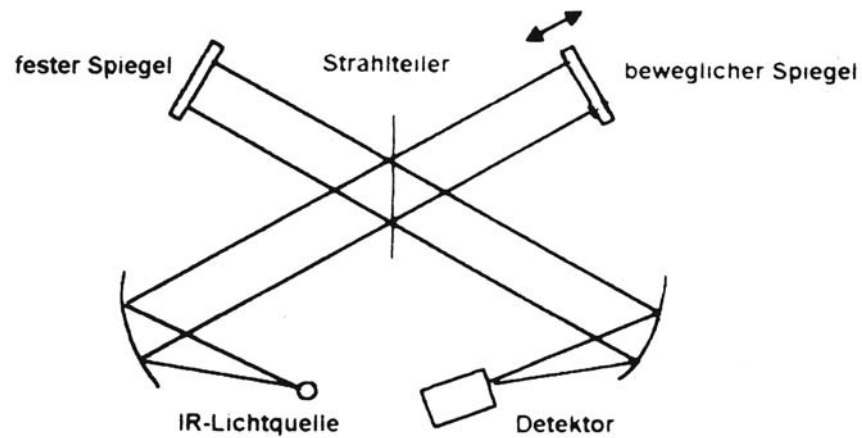
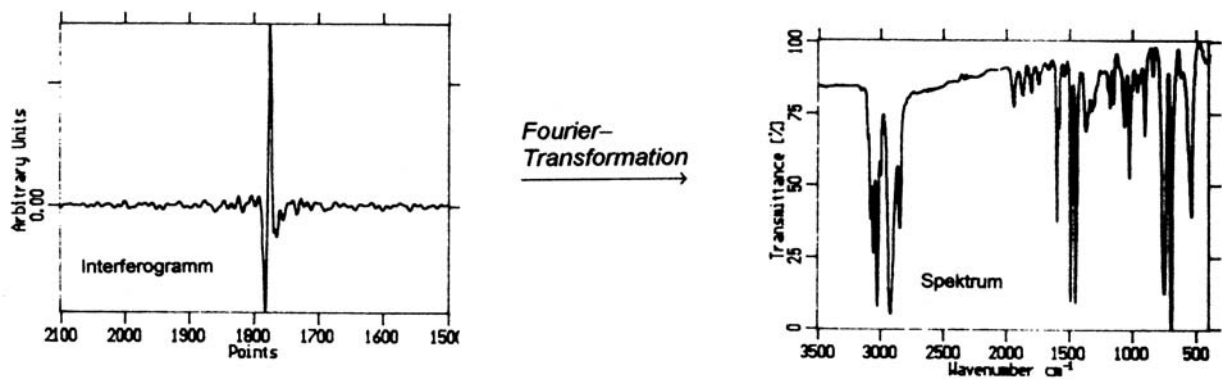


Bild 2: Interferometer, schematisch

Bild 3: Interferogramm und daraus berechnetes Spektrum  $S(\tilde{\nu})$ 

Beim Einsatz eines FT-IR-Spektrometers ist das IR-Spektrum das Ergebnis einer Fourier-Transformation, der man das primäre Meßsignal - ein Interferogramm - unterwirft. Dieses Interferogramm  $I(s)$  wird mit einem Michelson-Interferometer aufgenommen, indem man die Lichtintensität  $I$  auf dem Detektor als Funktion einer Wellenlängendifferenz  $s$  von zwei Lichtstrahlen, die mit Hilfe eines Strahlteilers und zweier Spiegel gebildet werden, registriert (siehe Bild 2).

Die Fouriertransformation berechnet daraus das Spektrum  $S(\tilde{\nu})$  (siehe Bild 3).

$$S(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^N I(s) e^{-i2s_i \tilde{\nu}_i}$$

FT-IR-Spektrometer zeichnen sich gegenüber den konventionellen dispersiven Spektrometern durch ein deutlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis aus, das bei Routineuntersuchungen kürzere Meßzeiten ermöglicht. Sie erfordern allerdings die Kopplung mit einem Computer, der die Fourier-Transformation ausführt, das Spektrometer steuert und bei der Verarbeitung der Meßwerte nützlich ist.

Diese Aufgaben werden von einem Software-Komplex behandelt, der sich bei den verschiedenen Geräten unterschiedlich darstellt. Die für die Benutzung des Programms erforderlichen Detailinformationen entnehmen Sie bitte der Kurzbeschreibung, die am Spektrometer ausliegt.

## Aufgaben

### 1. Polymerfolie

Aufnahmen des Spektrums einer glatten und einer aufgerauten Polystyrolfolie.

Erstellen Sie eine Peaktable und tragen Sie die Positionen der intensiven Banden im Spektrum ein.

### 2. Feststoffe nach dem KBr-Verfahren

Nehmen Sie die Spektren einiger Stoffe als KBr-Preßling auf.

Diskutieren Sie die Haupteffekte der erhaltenen Spektren und versuchen Sie die Hauptbestandteile von Mischungen qualitativ zu ermitteln.

Stellen Sie dazu eine feinverteilte Mischung von 200 mg KBr und 1-2 mg Probe her, indem Sie die Substanzen etwa 1 min lang in einer Schwingmühle mahlen. Diese Mischung wird in einer Preßform (siehe Bild 4) (Preßlinghalter 1.2 cm  $\varnothing$ ) unter vermindertem Luftdruck in ca. 1 min bei der Einstellung 7 MPa auf dem Anzeigegerät (das entspricht dem Druck von 7000 kp/cm<sup>2</sup>) zu einem Preßling verarbeitet, der anschließend spektroskopiert wird.

### 3. Aufnahme von Feststoffen in Nujolsuspension

Die Nujolsuspension der vorgeschlagenen Stoffe wird durch Verreiben von etwa 1 g der Substanz mit einigen Tropfen Paraffinöl (Nujol) zwischen zwei Glasplatten hergestellt und als dünner Film auf eine KBr-Scheibe aufgetragen und spektroskopiert.

Registrieren Sie das Spektrum von Nujol als dünnen Film auf einer KBr-Scheibe zum Vergleich und kennzeichnen Sie die Nujolbanden in Ihren Substanzspektren.

### 4. Untersuchung von Flüssigkeiten als Kapillarfilme

Einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit werden zwischen zwei ebenen Scheiben aus KBr oder NaCl gebracht und ein kapillarer Flüssigkeitsfilm von ca. 1  $\mu\text{m}$  Dicke erzeugt.

### 5. Quantitative Bestimmung

Nehmen Sie das Spektrum einer Lösung von Benzophenon in Tetrachlorkohlenstoff auf (Flüssigkeitsküvette, Tetrachlorkohlenstoff als Referenzspektrum). Stellen Sie durch definiertes

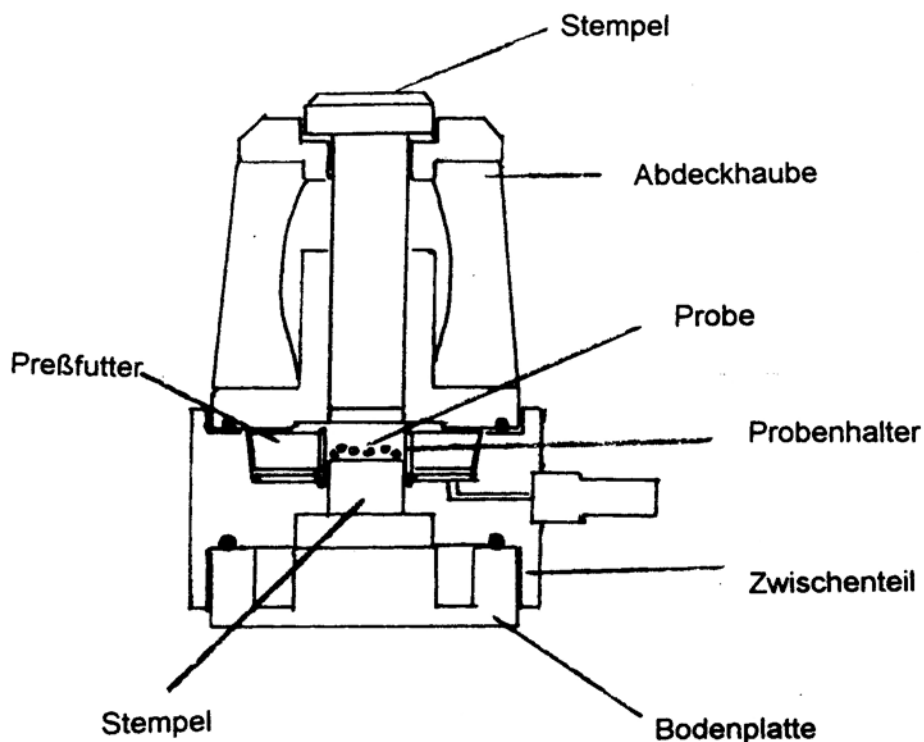
Verdünnen der Stammlösung vier weitere Lösungen her und nehmen Sie deren Spektren auf. Bestimmen Sie die lineare und integrale Absorbanz einer ausgewählten Bande. Stellen Sie die Abhängigkeit dieser Werte von der Konzentration graphisch dar und geben Sie die Kalibrierfunktion  $A = A(c)$  an.

Ermitteln Sie die Konzentration einer Ihnen unbekanntes Benzophenon-Lösung.

#### Arbeitshinweise

- KBr und NaCl sind wasserlöslich und hygroskopisch.  
Bringen Sie die Fenster nicht mit Wasser oder wasserhaltigen Mischungen in Berührung!
- $H_2O$  und  $CO_2$  in der Raumluft haben spezifische IR-Banden.  
Vermeiden Sie durch eine gleichförmige Arbeitsweise, dass sich Schwankungen in den Konzentrationen dieser Gase einstellen, die zu störenden Banden Anlaß geben.
- Die verwendeten Lösungen sind in einer Abfallflasche zu sammeln.
- Säubern Sie Geräte und Arbeitsplatz am Ende des Versuchs.

Bild 4: Preßwerkzeug zur Herstellung von KBr-Preßlingen



# IR - Spektren

## Vorkenntnisse

Grundlagen der qualitativen Spektreninterpretation;  
gute Kenntnisse über Regelmäßigkeiten in den IR-Spektren von Alkanen, Olefinen, Aromaten;  
Ausprägung der Carbonylfunktion von Säuren, Estern, Amiden;  
spektroskopische Effekte von OH- und NH<sub>2</sub>-Gruppen.

## Literatur

1. Rücker, G., Neugebauer, M., Willem, G.G.  
"Instrumentelle pharmazeutische Analytik", 2. Aufl. 1992, Wiss. Verlagsges. Stuttgart

weiterführend:

2. Günzler, Böck,  
"IR-Spektroskopie, eine Einführung", 2.Aufl., CH Taschentext, Weinheim 1990
3. Hesse, M.; Meier, H.; Zech, B.  
"Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", 4. Aufl. 1991,  
Verlag G. Thieme, Stuttgart
4. Bellamy, L.J.  
"Ultrarotspektren und chemische Konstitution", D. Steinkopff Verlag Darmstadt 1966
5. The Aldrich Library of FTIR Spectra, Editor Ch. Pouchert, 1985
6. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E.  
"Introduction for Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, New York 1975

## Ziel des Versuches

- a) Interpretation der IR-Spektren einfacher organischer Stoffe bekannter Struktur, Vertiefung der Kenntnisse über Spektren-Struktur-Relation.
- b) Ermittlung der Klassenzugehörigkeit und Bestimmung funktioneller Gruppen organischer Moleküle unter Verwendung von Korrelationstabellen.
- c) Identifizierung pharmazeutischer Substanzen durch Spektrenvergleich.

## Methodisches

- a) Die Interpretation eines Spektrums erfolgt zweckmäßigerweise in mehreren Stufen.
  - Eine erste Betrachtung gibt allgemeine Hinweise zur Klassenzugehörigkeit eines Spektrums (Aliphatisch, Aromatisch, Olefin) und zum Bestand der wichtigsten spektralen Merkmale.
  - Eine vertiefte Auswertung ermöglicht Aussagen über die funktionellen Gruppen (Alkohol, Säure, Ester, Amin etc.) und in günstigen Fällen Einzelheiten zur Umgebung einer funktionellen Gruppe.
- b) Vergegenwärtigen Sie sich bei Ihren Überlegungen, dass die Infrarotspektren die Schwingungsverhältnisse in einem komplizierten System von Masseprodukten widerspiegeln und stets vom Gesamtsystem abhängig sind. Die Herausarbeitung charakteristischer Schwingungen ist das Ergebnis eines Verallgemeinerungsversuchs, bei dem zahlreiche Besonderheiten der IR-Spektren individueller Moleküle (die bei kleinen Molekülen besonders deutlich ausgeprägt sind) vernachlässigt werden. Lage und Intensität einzelner Banden sind mehr oder weniger stark von der nächsten Nachbarschaft der schwingenden Atomgruppe, u.U. vom gesamten Molekül abhängig und sind oft das Resultat gegenläufiger Einflussfaktoren. Vermeiden Sie daher eine zu enge schematische Bewertung und unterziehen Sie jede Schlussfolgerung einer Plausibilitätsbetrachtung. Über

den Grad an Variabilität einzelner Spektralmerkmale bekommt man durch die vergleichende Betrachtung der Spektren ähnlicher Moleküle, die das gleiche Strukturmerkmal besitzen, aber auch von Molekülen, in denen das betrachtete spezielle Merkmal fehlt, die anderen Merkmale dagegen vorhanden sind, einen besser fundierten Eindruck.

Arbeiten Sie daher iterativ, indem Sie ein bereits ausgewertetes Spektrum noch einmal im Licht neuer Erkenntnisse, die Sie bei anderen Spektren erhalten haben, überprüfen.

- c) IR-Spektren können fehlerbehaftet sein: Verunreinigungen der Probe, Störungen durch Wasserdampf und CO<sub>2</sub> in der Luft, Fehler des Spektrometers. Beachten Sie solche Effekte!
- d) Eine Substanzidentifizierung erfolgt durch einen Spektrenvergleich. Die Vergleichsspektren können in einem Spektrenkatalog oder in einer rechnerlesbaren Spektrensammlung enthalten sein.

Die Ausprägung eines IR-Spektrums ist von den Präparations- und Aufnahmebedingungen abhängig. Im allgemeinen ist keine vollständige Übereinstimmung zwischen Proben- und Referenzspektrum zu erwarten. Maschinelle Vergleichsverfahren verwenden einfache Arbeitsvorschriften, in denen die Unterschiede zwischen Probe und Referenz formal bewertet wird. Ein vom Rechner geliefertes Suchergebnis muss daher durch einen direkten Vergleich des Kandidatenspektrums mit dem Probenspektrum überprüft werden. Beim visuellen Vergleich mit gedrucktem Material können Formatunterschiede (Wellenzahlskala, Absorbanz/Transmittanz) auftreten.

## Aufgaben

### 1.) Interpretation von IR-Spektren

Sie erhalten eine repräsentative Reihe von Infrarotspektren einfacher organischer Moleküle.

- Versuchen Sie die wichtigen IR-Banden zu erklären und tragen Sie Ihre Befunde in den Spektren ein.
- Ermitteln Sie insbesondere die auf die CH-Gruppen zurückführbaren Banden und heben Sie die Banden oder Bandengruppen hervor, die gegebenenfalls für die funktionelle Gruppe charakteristisch sind.

### 2.) Charakterisierung unbekannter organischer Stoffe durch deren IR-Spektrum

Sie erhalten eine Reihe von IR-Spektren reiner Stoffe.

- Ermitteln Sie, ob es sich um eine aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatisch-aromatische Verbindung handelt.
- Sind OH-Gruppen oder NH-Gruppen zu erkennen?
- Liegt eine Carbonylgruppe vor und kann diese spezifiziert werden?
- Tragen Sie Ihre Befunde in die Spektren ein und geben Sie die Verbindungsklasse der betreffenden Substanz an.

### 3.) Stoffidentifizierung

Sie erhalten 4 Spektren pharmazeutisch relevanter Stoffe.

- Ermitteln Sie die betreffende Substanz durch einen Spektrenvergleich.
- Interpretieren Sie die Spektren (charakteristische Banden).