

Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Molekülspektrum

Versuchsziel :

Es soll der Lösungsmiteleinfluß von 6 verschiedenen Lösungsmitteln auf die >C=O-Valenzschwingung von Pentan-3-on und Butanon untersucht werden. Man betrachtet dabei nur die Veränderung der Carbonylschwingung.

Theorie :

Die Carbonylgruppe eines Ketons kann sowohl eine Valenz- als auch 2 Deformationsschwingungen ausführen. Diese Schwingungen werden durch unterschiedliche Lösungsmittel beeinflusst, da die C=O-Bindung polarisierbar ist und die Lösungsmittel auch polar sind. In diesem Versuch wurde nur die Veränderung der Valenzschwingung betrachtet. Je polarer das Lösungsmittel und je polarisierbarer das Keton ist, desto größer ist die Wechselwirkung zwischen beiden. Diese Wechselwirkung kann sich insbesondere in Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen äußern.

Jedes frei schwingende System schwingt mit einer bestimmten Eigenkreisfrequenz = :

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2}$$

k ist dabei die Kraftkonstante. Außerdem besitzt das schwingende System eine der Auslenkung entgegengerichtete Kraft, die es wieder in die Ausgangslage zurücktreibt. Nach dem Hook'schen Gesetz ergibt sich :

$$F = -k \cdot x$$

Hierbei ist k wieder die Kraftkonstante. Falls nun eine Wasserstoffbrückenbindung vom Lösungsmittel zum Carbonylsauerstoff entsteht, so wird die Carbonylbindung geschwächt. Das bewirkt, daß die Kraftkonstante k der C=O-Bindung sich verkleinert und die Bande zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben wird. Damit reicht bereits niedrigere Strahlungsenergie zu einer Schwingungsanregung der C=O-Bindung aus. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und dem Lösungsmittel stärker ist, als zwischen den Keton-Molekülen untereinander. Folgende Parameter wurden in dem Versuch nun auf ihren Einfluß auf die Carbonylvalenzschwingung hin untersucht :

- Basizität (R) und Acidität (E_T) des Lösungsmittels :

spezifische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Molekül, durch die Donor-Akzeptor-Komplexe oder Wasserstoffbrückenbindungen entstehen.

Dabei ist bei den Wasserstoffbrücken der Carbonylsauerstoff an einem H-Atom des Lösungsmittels assoziiert. Es geht die Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbindung mit der Acidität der Lösungsmittels einher und wird durch den Lösungsmittelparameter E_T charakterisiert. Die Acidität ist außerdem ein Maß für die Fähigkeit, andere Moleküle zu solvatisieren. Auch der Carbonylkohlenstoff kann als ein elektrophiles Zentrum angesehen werden, mit dem ein möglichst nukleophiles (basisches) Solvensmolekül wechselwirken kann. Allgemein beschreibt die Basizität eines Lösungsmittels die Fähigkeit zu nukleophiler Substitution und wird in diesem Versuch durch den Parameter R charakterisiert.

- Taft'sche Polaritätsskala ($\|*$) :

unspezifische Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen untereinander und zwischen induzierten Dipolen und permanenten Dipolen.

Dipole nehmen untereinander bevorzugt eine bestimmte Orientierung zueinander an, die einer geringen potentiellen Energie entsprechen. So entsteht eine schwach anziehende Wechselwirkung zwischen den Dipolen. Außerdem können auch an sich unpolare Moleküle durch permanente Dipole durch Verschiebungspolarisation oder elektrische Polarisation polarisiert werden. Dabei wirkt das elektrische Feld des permanenten Dipols auf das unpolare Molekül ein. Es entsteht ein induziertes Dipolmoment, das wiederum andere Dipole anzieht. So entsteht auch hier eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen, die durch den Parameter $\|*$ charakterisiert werden kann.

Durchführung :

Durch ein FT-IR-Spektrometer werden Spektren von den einzelnen Proben aufgenommen. Dabei wird zuerst die jeweilige Probenlösung in eine Meßkammer gegeben, die 2 KBr-Fenster hat und deren Abstand man voneinander variieren kann. Danach wird die Probenlösung von $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mehrmals mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} gescannt. Vor der nächsten Messung wird die Meßzelle mit CCl_4 gereinigt und unter Vakuum getrocknet. So ergibt sich folgende Tabelle für die einzelnen Proben, die aus dem jeweiligen Keton und verschiedenen Lösungsmitteln bestehen :

Lösungsmittel	c(C ₄ H ₈ O) [mol/l]	c(C ₅ H ₁₀ O) [mol/l]
CHCl ₃	0,3	0,3
CH ₂ Cl ₂	0,1	0,1
CH ₃ CN	0,1	0,3
CCl ₄	0,1	0,5
n-C ₇ H ₁₆	0,05	0,1
C ₆ H ₁₂	0,05	0,05

Auswertung :

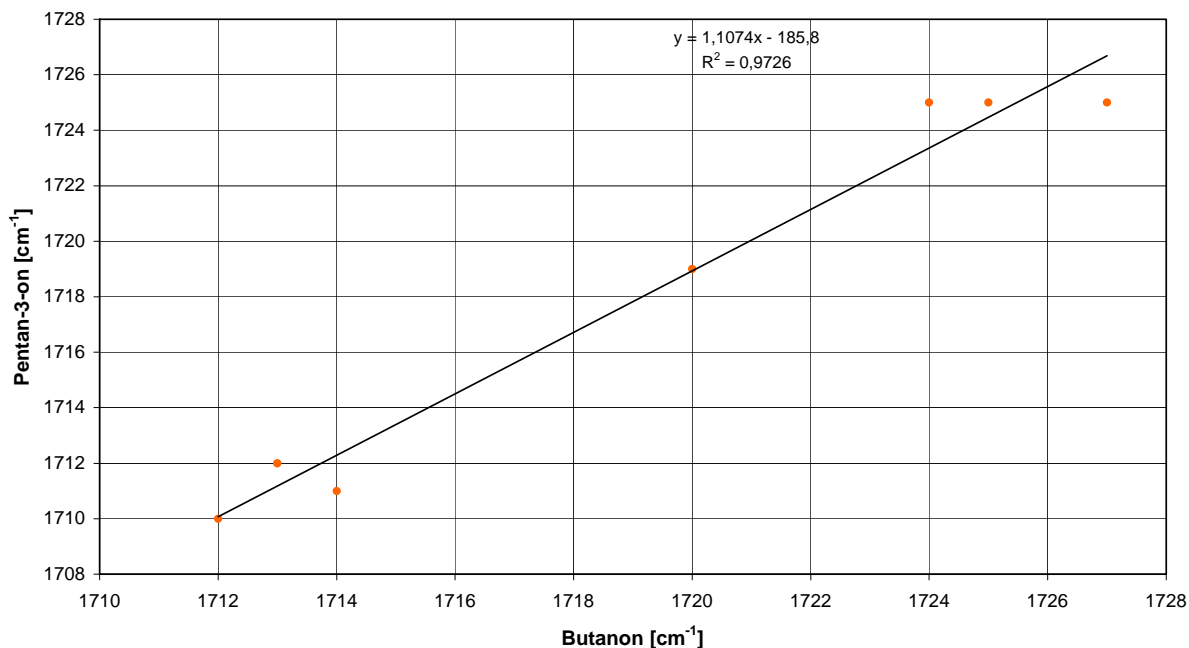
Es ergaben sich folgende Werte für die Wellenzahlen der >C=O-Valenzschwingung :

Lösungsmittel	% (C=O) _{C₄H₈O} [cm ⁻¹]	% (C=O) _{C₅H₁₀O} [cm ⁻¹]
CHCl ₃	1712	1710
CH ₂ Cl ₂	1713	1712
CH ₃ CN	1714	1711
CCl ₄	1720	1719
n-C ₇ H ₁₆	1724	1725
C ₆ H ₁₂	1725	1725
Keton (rein)	1727	1725

Nun soll ermittelt werden, welcher Parameter (R, E_T oder ||*) die Wellenzahlverschiebung der Carbonylbande beeinflusst. Dazu trägt man die Wellenzahlen des Pentan-3-ons gegen die verschiedenen Lösemittelpolaritätsskalen auf. Die Werte für diese Skalen sind festgelegt :

Lösungsmittel	% (C=O) _{C₅H₁₀O} [cm ⁻¹]	*	E _T	R
CHCl ₃	1710	0,76	39,1	-17
CH ₂ Cl ₂	1712	0,802	41,4	-12
CH ₃ CN	1711	0,713	46	49
CCl ₄	1719	0,294	32,5	-21
n-C ₇ H ₁₆	1725	-0,081	30,9	0
C ₆ H ₁₂	1725	0	31,2	
Keton (rein)	1725			

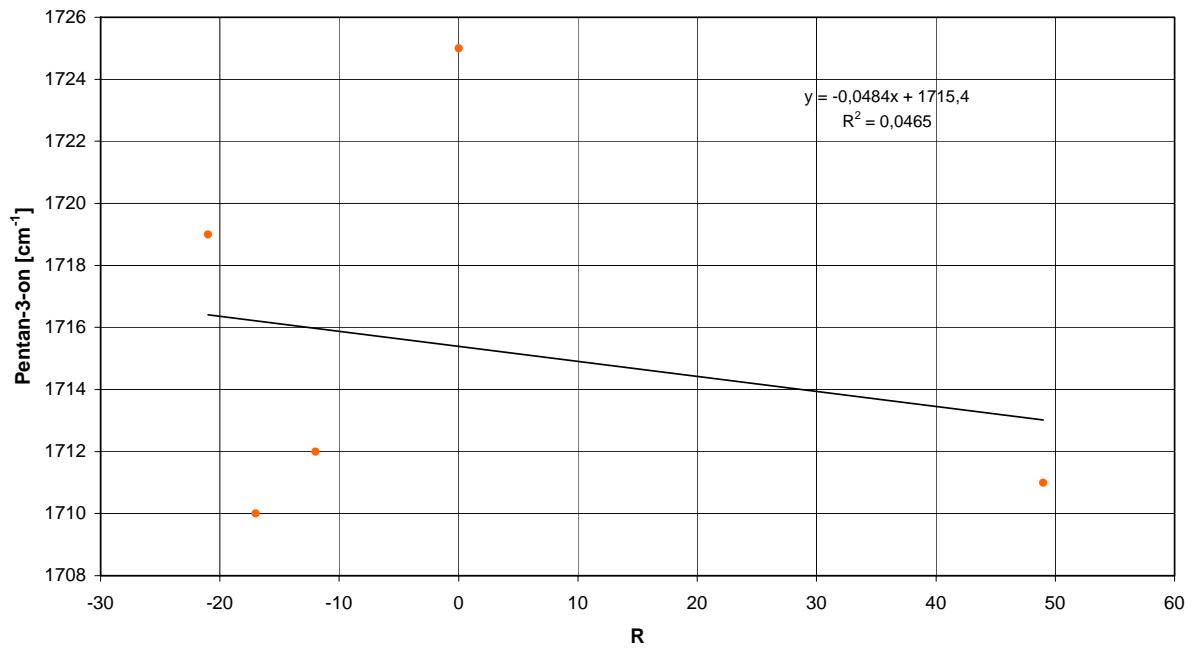
Bellamy-Hallam-Williams-Plot



Am Bellamy-Hallam-Williams-Plot erkennt man, daß der Graph mehr zur Achse des Butanons geneigt ist, als zur Achse des Pentan-3-ons. Damit wird die C=O-Absorptionsbande des Butanons von unterschiedlichen Lösungsmitteln stärker verschoben, als die Bande von Pentan-3-on. Anscheinend spielt die sterische Anordnung der Substituenten eine Rolle bei der Verschiebung.

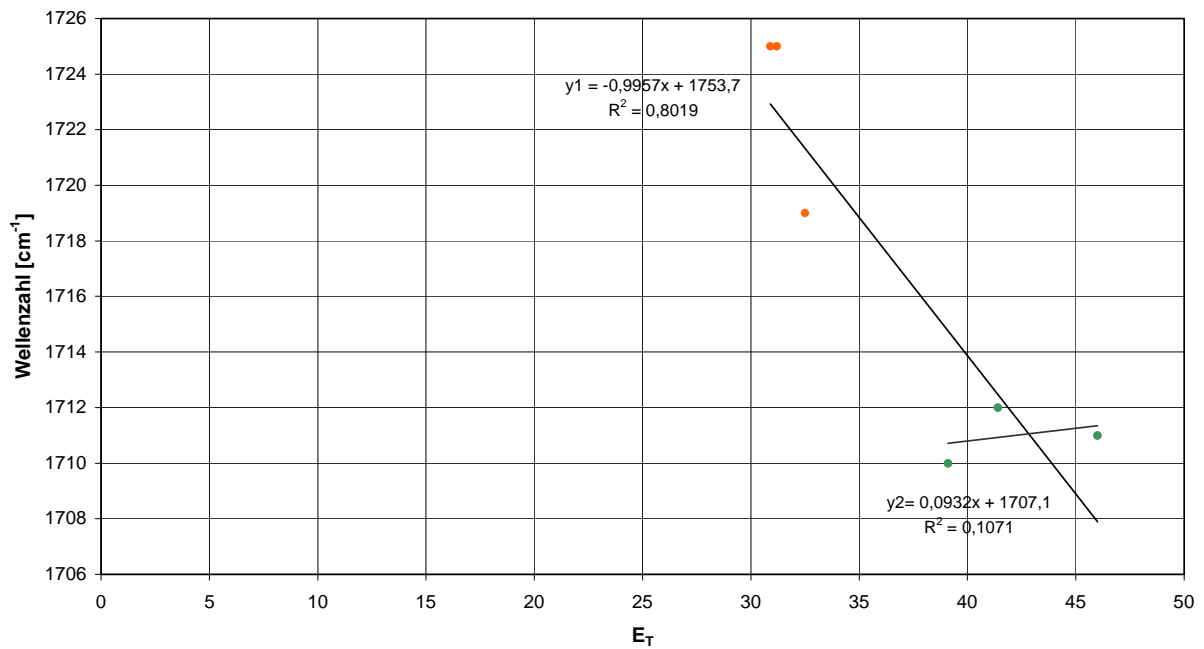
Außerdem ist, wenn die unterschiedlichen Lösungsmittel auf die beiden verschiedenen Ketone einwirken, eine unterschiedlich starke Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Keton festzustellen. Durch den induktiven +I-Effekt der beiden Ethyl-Gruppen des Pentan-3-ons wird der Elektronenzug des Sauerstoffs auf das C-Atom der Carbonyl-Gruppe im Molekül stärker ausgeglichen, als daß der Elektronenzug des Sauerstoffs in der Carbonylgruppe im Butanon durch eine Ethyl- und lediglich eine Methyl-Gruppe im Molekül stabilisiert werden kann (der +I-Effekt nimmt in der Reihenfolge : Methyl > Ethyl > sec. Propyl > tert. Butyl zu). Wenn jetzt das Lösungsmittel auf den Sauerstoff der C=O-Bande einwirkt und die Elektronendichte am O-Atom vermindert, so gleicht der Sauerstoff das entstehende Defizit an Elektronendichte durch das C-Atom aus. Dabei kann, wie schon beschrieben, das C-Atom des Pentan-3-ons sich besser stabilisieren, als das C-Atom des Butanons. Dadurch wird die Kraftkonstante, und damit auch die Wellenzahl der Carbonylbande, des Butanons durch den Lösungsmiteleinfluß stärker verändert, als die Kraftkonstante des Pentan-3-ons.

Pentan-3-on gegen R



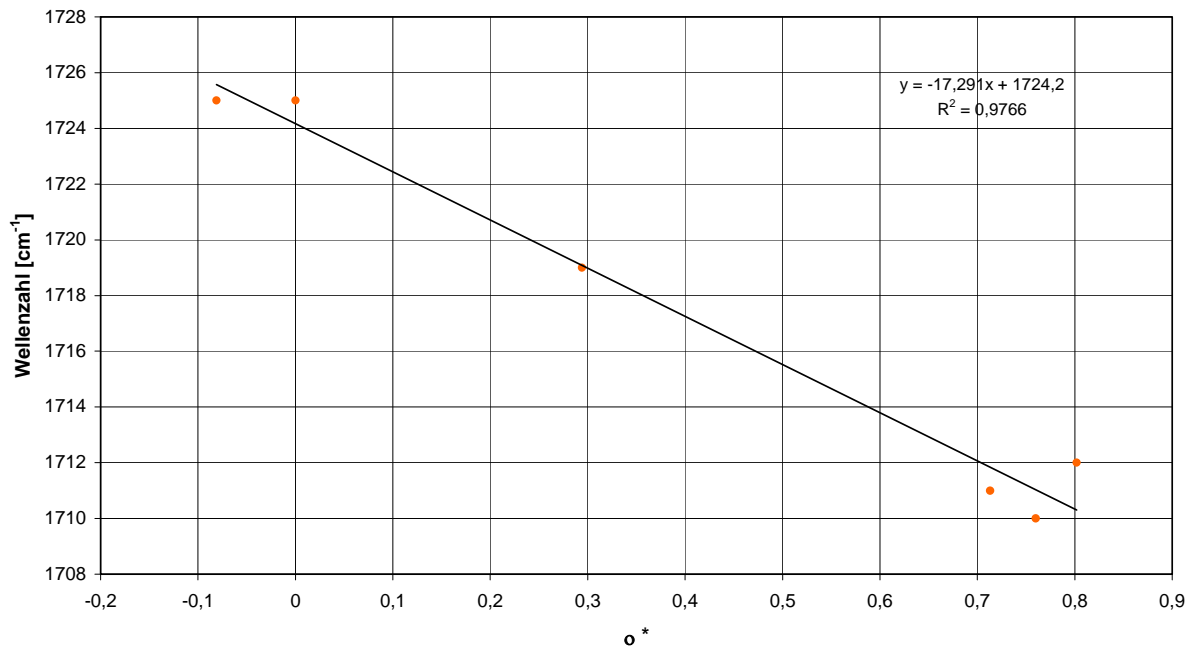
Wenn man Pentan-3-on gegen R aufträgt, erkennt man, daß die Basizität des Lösungsmittels anscheinend so gut wie gar keinen Einfluß auf die Absorptionsbandenverschiebung hat.

Pentan-3-on gegen E_T



Wenn man Pentan-3-on gegen E_T aufträgt, stellt man anhand der Regressionsgeraden (= y_1) schon eher eine lineare Beziehung zwischen den Wellenzahlen und den Werten für E_T fest. Wenn man nur die Wellenzahlen für die polaren Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN) betrachtet (grüne Punkte) und die dazugehörige Regressionsgerade (= y_2), so erkennt man auch keine stärkere Abhängigkeit von E_T , wenn man nur diese Werte berücksichtigt, denn hier ist der Bestimmungskoeffizient niedriger, als selbiger der anderen Regressionsgeraden. Damit kann auch keine bessere Beziehung zwischen den CH-aciden, polaren Lösungsmitteln und dem Keton, als mit den unpolaren Lösungsmitteln und dem Keton, hergestellt werden. Beide Lösungsmittel-„sorten“ solvatisieren Pentan-3-on gleichermaßen gut.

Pentan-3-on gegen ρ^*



Bei der Auftragung von Pentan-3-on gegen ρ^* erkennt man die beste Abhängigkeit zwischen den beiden Größen. Außerdem kann man feststellen, daß es offenbar einen Zusammenhang zwischen ρ^* und der Wellenzahlverschiebung der Carbonylbande gibt. Damit wird auch deutlich, daß die C=O-Bande am ehesten von den unterschiedlichen unspezifischen Wechselwirkungen zwischen Carbonyl-Gruppe und dem jeweiligen Lösungsmittel beeinflusst wird.

Fehlerbetrachtung:

- Durch CCl_4 - Reste, die von der Reinigung in der Messkammer zurück geblieben sind, können die Meßwerte der jeweiligen Lösungsmittel etwas verfälscht werden. Dieser Fehler ist allerdings als eher gering einzuschätzen, da CCl_4 sehr flüchtig ist (besonders im Vakuum).
- Durch Stromschwankungen im Netz kann es passieren, daß der Laserstrahl des IR-Gerätes nicht ständig eine konstante Strahlung abgegeben hat.
- Ablesefehler im Spektrum : Wenn die Auflösung bei der Messung noch höher gewesen wäre, so hätte man die Verschiebung der Carbonylbande noch genauer bestimmen können. Allerdings hätte dann auch die Messung länger gedauert.

Literatur:

- Praktikumsunterlagen zum Versuch
- Peter W. Atkins „Physikalische Chemie“, 2. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim **1996**, S. 709 ff.