

IR/UV-Vis-Berechnung

p-ethoxy-Benzoesäure

Durchführung der IR-Berechnung

Es sind Computerberechnungen durchzuführen, um ein theoretisches IR- und UV/VIS-Spektrum eines Moleküls (hier p-ethoxy-Benzoesäure) zu erhalten. Dazu werden die Programme GaussView zum Zeichnen der Struktur, wsub zur Optimierung des Moleküls und zur Berechnung des IR-Spektrums, sowie wpsin4 zur Berechnung des UV/VIS-Spektrums, benutzt.

Zuerst zeichnet man das Molekül (GaussView) und optimiert es mit der Methode AM1 (wsub). Die Methode AM1 ist eine grobe Näherung um den Rechenaufwand gering zu halten, deshalb muß der Computer auch nur einige Minuten rechnen. Bei genaueren Methoden kann die Berechnung Tage dauern. Dann öffnet man die erhaltene, optimierte Datei mit GaussView, speichert diese unter karthesische Koordinaten (AM1; Frequency + No Raman Intensities) und berechnet das IR- Spektrum (wsub). Die erhaltenen Schwingungen kann man sich wiederum mit GaussView ansehen. Es wurden folgende Schwingungen erhalten (es wurden nur solche mit einer Intensität > 15% betrachtet).

Frequenz	Intensität	Schwingung	Nummer
[cm ⁻¹]	[%]		
615,3	15	Ringdeformation	17
743,1	22	2-H out of plane	21
1144,7	35	C-H Deformation (CH ₂)	31
1154,4	29	C-H Deformation (CH ₂)	32
1227,3	31	C-OH Valenz	35
1292,2	19	C-H Deformation (Ethyl)	37
1418,1	38	C=C Valenz	44
1577,1	19	C=C Valenz	47
1728,3	100	C=O Valenz	50
3402,3	40	C-H (ar) Valenz	54
3407,6	10	C-H (ar) Valenz	56
3518,6	52	O-H Valenz	60

Die bei einer Messung erhaltenen, experimentellen Werte werden mit den errechneten verglichen:

$\nu_b [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_g [\text{cm}^{-1}]$	$ \Delta\nu [\text{cm}^{-1}]$	%-Abw.
615,3	650	35	5,4
743,1	780	37	4,7
1154,4	1180	26	2,2
1227,3	1265	38	3,0
1292,2	1305	13	1,0
1418,1	1435	17	1,2
1577,1	1610	33	2,1
1728,3	1680	48	2,9
3518,6	3480	39	1,1

$$\nu_b = \nu_{\text{berechnet}}; \nu_g = \nu_{\text{gemessen}}; |\Delta\nu| = \nu_b - \nu_g; \text{\%-Abw.} = \text{Abweichung in \%} = \frac{\Delta\nu}{\nu_g}$$

Man erkennt daß die Methode AM1, trotz ihrer geringen Genauigkeit, relativ gute Ergebnisse liefert. Dies liegt vermutlich daran, daß das gewählte Molekül sehr einfach und klein ist.

Die durchschnittliche Abweichung (abgesehen von den ersten beiden Werten bei 615 und 743 cm^{-1}) liegt bei etwa 2%, was bei einer so einfachen Methode ein sehr befriedigendes Ergebnis ist. Es ist also möglich in kurzer Zeit eine gute Näherung eines Spektrums zu erhalten.

Durchführung der UV-Vis Berechnung

Man geht vor wie bei der IR-Berechnung, und errechnet mit wpsin4 aus der optimierten Struktur das UV-Vis-Spektrum .

Nr.	ν [cm ⁻¹]	λ [nm]	hauptsächlicher Übergang	Energie [eV]	f (Oszillatorstärke)	
1	35148	285	6 → 8	5,010	0,018	} $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge
2	38482	260	6 → 7	4,904	0,635	
3	47802	235	5 → 7	5,505	0,722	} Nich im UV-Vis-Bereich
4	49797	201	4 → 7	6,195	0,955	

Zum Vergleich wird das UV-Vis-Spektrum von Benzoesäure hinzugezogen, da p-ethoxy-Benzoesäure nicht in der Literatur vorhanden war. Es ist kein genauer Vergleich möglich, es läßt sich nur aussagen, ob die Anregungsenergie im errechneten Bereich liegen kann. Weiterhin ist zu vermuten, daß die Ethoxy-Gruppe die Anregungsenergie erniedrigt, also die Anregungsfrequenz erhöht, da sie einen +M-Effekt ausübt, wodurch das π -System elektronenreicher und damit leichter anregbar wird.

Die ersten drei Übergänge im Benzoesäurespektrum liegen zwischen 266 und 279nm, der vierte bei 226nm. Es ist zu erkennen, daß die ersten zwei berechneten Übergänge (285nm, 260nm) im Bereich der ersten drei Übergänge des Vergleichsspektrums liegen. Wenn man nun den dritten errechneten (235nm) mit dem vierten der Vergleichsspektrums (226nm) vergleicht, ist auch hier die Ähnlichkeit der Anregungsenergie zu erkennen.