

# ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973

Heft 21

Seite 925–964

## Chemische Anwendungen der Raman-Spektroskopie<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernhard Schrader<sup>[\*]</sup>

Die Raman-Spektroskopie ist – wie auch die IR-Spektroskopie – eine Methode zur Untersuchung des Schwingungsspektrums von Molekülen und Kristallen. Beide Methoden sind komplementär: Ändert sich bei einer Schwingung die Polarisierbarkeit des Moleküls, so erscheint sie als Raman-Bande, ändert sich das Dipolmoment, so ist sie als IR-Bande zu beobachten. Schwingungen unpolarer Bausteine und totalsymmetrische Schwingungen von Molekülen zeigen sich oft nur im Raman-Spektrum. Beide Spektren, gemeinsam ausgewertet, geben Aufschluß über die Symmetrien und Strukturen von Molekülen und Kristallen, über Eigenschaften der chemischen Bindungen und zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Bis vor etwa zehn Jahren konnte man Raman-Spektren praktisch nur von mehreren Gramm farbloser flüssiger Stoffe erhalten. Die Laser-Lichtquellen änderten die Situation völlig. Die erforderlichen Probemengen liegen jetzt im Milli- und Mikrogrammbereich. Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe, insbesondere luftempfindliche und aggressive Proben, Einkristalle, Kristallnadeln und Fasern sowie wäßrige Lösungen lassen sich untersuchen. Identifizierungen und Strukturaufklärungen von Molekülen, biochemische Analysen und Analysen im Umweltschutz sind wichtige Anwendungen der Raman-Spektroskopie. Sie ist jetzt ein leistungsfähiger Partner der übrigen Methoden der instrumentellen Analyse.

### 1. Einleitung

Die Raman-Spektroskopie, bis vor wenigen Jahren nur selten angewandt, erregt heute das Interesse vieler Chemiker und Physiker. Die neuartigen Raman-Spektrometer mit Laser-Lichtquellen erleichtern die Messung der Spektren bedeutend. Die Zahl der installierten Geräte und die Zahl der publizierten Untersuchungsergebnisse nimmt daher stark zu. Neben den bekannten Anwendungsmöglichkeiten der Raman-Spektroskopie ergeben sich vielfältige

neue. Deshalb fragen sich viele Chemiker, die bereits die IR-, UV-, NMR- und Massenspektroskopie anwenden, ob sie auch die Raman-Spektroskopie nutzen sollen und ob die Anschaffung eines Raman-Spektrometers sich lohnt. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, auch diese Frage zu beantworten. Die Grundlagen der Raman-Spektroskopie und ihre Anwendungsmöglichkeiten bei Problemen des Chemikers, aber auch ihre Grenzen sollen umrisen werden<sup>[\*\*]</sup>.

Ausführliche Darstellungen der Grundlagen und Anwendungen finden sich in den klassischen Werken von *Kohlrausch*<sup>[1]</sup>, *Herzberg*<sup>[2,3]</sup>, *Brandmüller* und *Moser*<sup>[4]</sup>, *Wilson*,

[\*] Prof. Dr.-Ing. B. Schrader  
Abteilung für Theoretische Organische Chemie,  
Universität Dortmund  
46 Dortmund-Eichlinghofen  
August-Schmidt-Straße  
sowie Institut für Spektrochemie  
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße

[\*\*] Eine detaillierte Orientierungshilfe bietet *B. Schrader* u. *W. Meier*: Raman/IR-Atlas. Verlag Chemie, Weinheim 1974. Darin findet man eine systematische Gegenüberstellung der Raman- und IR(FIR)-Spektren von ca. 1000 typischen Verbindungen (Kombinationen der wichtigsten Molekülgerüste und Substituenten), darunter auch Polymere sowie komplizierte Moleküle von biologischem Interesse. Sie kann als Grundlage für eine automatische Spektrenauswertung dienen.

Decius und Cross<sup>[5]</sup>, Colthup, Daly und Wiberley<sup>[6]</sup> sowie in den Werken anderer Autoren<sup>[7-12]</sup>. Spezielle Fragen der Raman-Spektroskopie mit Laser-Lichtquellen werden in einigen Monographien<sup>[13-17]</sup> und zusammenfassenden Arbeiten besprochen: Probenbereitung und Aufnahmetechnik<sup>[18]</sup>, chemische Anwendungen<sup>[19-21]</sup>, Eigenschaften der Geräte<sup>[22, 23]</sup>, Theorie<sup>[24]</sup> sowie Anwendungen bei physikalischen Problemen<sup>[25-27]</sup>. Der Zugang zu einzelnen Arbeiten wird durch Bibliographien mit „mehrdimensionalem Register“ oder „SDI“-Dienste erleichtert<sup>[27a, 27b]</sup>.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Die Methoden der Schwingungsspektroskopie

Moleküle bestehen aus Atomen, die durch elastische Bindungen miteinander verknüpft sind. Solche Systeme sind zu mechanischen Schwingungen befähigt. Ein  $n$ -atomiges nicht-lineares Molekül kann  $3n - 6$  unabhängige „Normalschwingungen“ ausführen. Ihre Frequenzen  $v$  haben die Größenordnung  $10^{12} \dots 10^{14}$  Hz, im Wellenzahlmaßstab  $\tilde{v} = v/c$  ca.  $10 \dots 4000$  cm $^{-1}$ . Es gibt mehrere Methoden zur Beobachtung dieser Schwingungen. Abbildung 1 zeigt die potentielle Energie  $V$  eines zweiatomigen Moleküls als Funktion des Atomabstandes  $q$  mit den Energieniveaus eines Schwingungs-Grund- und -Anregungszustandes. Die Molekülschwingungen können durch Lichtquanten angeregt werden, wenn deren Energie  $h\nu$  übereinstimmt mit der Energiedifferenz zwischen dem Schwingungs-Grundzustand und dem angeregten Schwingungszustand (Abb. 1a). Lichtquanten geeigneter Größe gibt es im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums ( $\tilde{v} = 10 \dots 4000$  cm $^{-1}$ ,  $\lambda = 1000 \dots 2.5 \mu\text{m}$ ). Aus der Lage der Absorptionsbanden im IR-Spektrum  $h\nu_{IR}$  schließt man auf die Energie  $h\nu_s$  der Schwingungszustände des Moleküls,  $h\nu_s = h\nu_{IR}$ .

Die Molekülschwingungen können aber auch auf einem Umweg, durch den Raman-Effekt, beobachtet werden: Man bestrahlt Moleküle mit monochromatischer Strahlung aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums ( $\lambda = 0.4 \dots 0.7 \mu\text{m}$ ). Hierbei werden einige Lichtquanten „unelastisch“ von den Molekülen gestreut. Die Energie dieser Lichtquanten  $h\nu_0$  wird zum Teil auf das Molekül übertragen, wobei Schwingungen angeregt werden können (Abb. 1b). Ermittelt man mit einem Spektrometer die Ener-

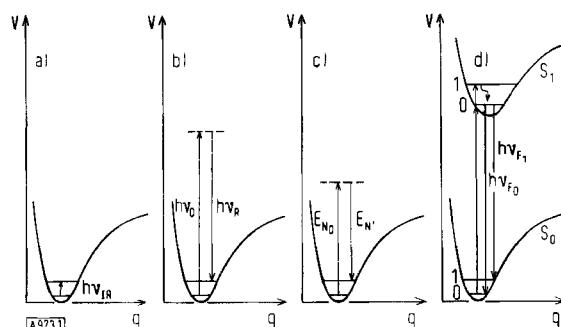


Abb. 1. Termschema zur Beobachtung der Schwingungsanregung zweiatomiger Moleküle, erhalten a) durch IR-Spektroskopie ( $h\nu_s = h\nu_{IR}$ ); b) durch Raman-Spektroskopie ( $h\nu_s = h\nu_0 - h\nu_R$ ); c) durch Neutronen-Spektroskopie ( $h\nu_s = E_{N_0} - E_{N'}$ ); d) durch Fluoreszenz-Spektroskopie ( $h\nu_s = h\nu_{F_0} - h\nu_{F_1}$ ).  $S_0$  = Elektronen-Grundzustand,  $S_1$  = angeregter Elektronenzustand. Einzelheiten s. Text.

gie  $h\nu_R$  der unelastisch gestreuten Lichtquanten – das Raman-Spektrum –, so kann man daraus auf die Energie  $h\nu_s = h\nu_0 - h\nu_R$  der Schwingungszustände der Moleküle zurücksließen.

Weitere Möglichkeiten, um Schwingungen in Molekülen zu beobachten, sind die unelastische Streuung von monoenergetischen Neutronen der Energie  $E_{N_0}$  (Abb. 1c)<sup>[28]</sup> und das Fluoreszenz-Spektrum (Abb. 1d)<sup>[29, 30]</sup>. Diese Methoden sind bei weitem nicht so allgemein anwendbar wie die IR- und Raman-Spektroskopie.

### 2.2. Historisches

Nach Voraussagen durch Smekal<sup>[31]</sup>, Kramers und Heisenberg<sup>[32]</sup>, Schrödinger<sup>[33]</sup> sowie Dirac<sup>[34]</sup> in den Jahren 1923 bis 1927 entdeckte der indische Physiker Chandrasekhara Venkata Raman im Frühjahr 1928 den nach ihm benannten Effekt<sup>[35]</sup>. Kurz danach berichteten auch französische und russische Autoren über diesen Effekt<sup>[35a, 35b]</sup>. Das Interesse der Wissenschaft an der Raman-Spektroskopie war sehr groß. Die IR-Spektroskopie, die ebenfalls über die Schwingungen von Molekülen Auskunft gibt, war zwar schon seit Anfang des Jahrhunderts bekannt<sup>[36]</sup>, die Messungen waren aber damals äußerst schwierig. Die Raman-Spektren konnten wesentlich leichter erhalten werden. In fast jedem spektrographischen Laboratorium fanden sich die erforderlichen Geräte: eine Quecksilber-Dampflampe und ein Glasspektrograph. Der Raman-Effekt ist jedoch sehr lichtschwach: Belichtungszeiten von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen waren damals nötig. Man konnte praktisch nur farblose Flüssigkeiten in Mengen von einigen Millilitern untersuchen. Außerdem kann die Fluoreszenz von Verunreinigungen das Raman-Spektrum vollständig verdecken.

Trotz dieser Schwierigkeiten wurden in der ersten Blütezeit der Raman-Spektroskopie von 1930 bis 1940 ca. 2000 Arbeiten publiziert<sup>[11]</sup>. Sie bilden die Grundlage unserer heutigen Kenntnisse der Schwingungsspektroskopie.

Nach dem Kriege kamen leistungsfähige IR-Spektrometer auf den Markt, die bei einfacher Bedienung Spektren von wenigen Milligramm einer Probe in beliebigem Aggregatzustand ergaben. Das Interesse an der Raman-Spektroskopie ebbte daher ab; bis vor ca. fünf Jahren wurde die Methode nur noch selten angewandt.

Die Entwicklung der Laser-Lichtquellen seit 1960<sup>[37, 38]</sup> leitete eine Renaissance der Raman-Spektroskopie ein. Die heute verfügbaren Laser-Lichtquellen liefern eine spektrale Strahlungsdichte, die um ca. zehn Zehnerpotenzen höher ist als die der früher benutzten Quecksilber-Dampflampen. Im gleichen Maße wie die spektrale Strahlungsdichte der Lichtquelle steigt die Strahlungsdichte der Raman-Strahlung einer Probe. Man kann jetzt auch Raman-Spektren von nur 1 mg bis 1  $\mu\text{g}$  flüssiger, fester oder gasförmiger Stoffe aufnehmen. Aber trotz Anwendung von Laser-Lichtquellen ist die Raman-Strahlung schwach: Der Strahlungsfluß einer mit Laser-Strahlung angeregten Raman-Bande, der auf den Strahlungsempfänger eines Spektrometers gelangt, liegt bei nur  $10^{-10}$  Watt (vgl. Abschnitt 2.4). Heute ist die Aufnahme der Raman-Spektren auch von farbigen oder fluoreszierenden Stoffen möglich, wenn man eine Erre-

gerlinie außerhalb ihres Absorptionsbereichs wählt. Die Raman-Spektroskopie ist nun zur Untersuchung der Schwingungsspektren ähnlich leicht anwendbar wie die IR-Spektroskopie; mehr als 1000 Publikationen über die Raman-Spektroskopie pro Jahr beweisen das.

### 2.3. Theorie der Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren entstehen durch Wechselwirkung von Lichtquanten mit Molekülen. Lichtquanten besitzen die Eigenschaften von Teilchen und von Wellen. Daher ist die Wechselwirkung sowohl als Stoßprozeß eines Lichtquants mit einem Molekül, als auch als Modulation einer Welle durch die Schwingungen eines Moleküls zu verstehen.

Beim *unelastischen Stoß* eines Lichtquants mit einem Molekül kann die Schwingungsenergie vom Lichtquant auf das Molekül übertragen oder vom Molekül auf das Lichtquant abgegeben werden (Abb. 2a). Die Anzahl der Moleküle im 1. angeregten Schwingungszustand  $N_s$  relativ zu der im Schwingungs-Grundzustand  $N_0$  ist durch das Boltzmann-Gesetz gegeben (Abb. 2b und 2c):

$$N_s = N_0 \cdot e^{-\frac{h\nu_s}{kT}}. \quad (1)$$

Bei  $300^\circ\text{K}$  und einer Schwingungsfrequenz von  $1000\text{ cm}^{-1}$  befinden sich nur knapp 1% der Moleküle im 1. angeregten Zustand. Infolgedessen ist dann ein unelastischer Stoß eines Lichtquants mit einem Molekül, bei dem Schwingungsenergie an das Molekül abgegeben wird, ungefähr 100-mal so häufig wie ein unelastischer Stoß, bei dem Schwingungsenergie vom Molekül an das Lichtquant abgegeben wird. Man beobachtet daher zweckmäßiger das intensivere Streuspektrum auf der langwelligen Seite der Erregerlinie (Abb. 2d), das Stokes-Raman-Spektrum<sup>[\*]</sup>.

Aus der relativen Intensität der Stokes- und der Anti-Stokes-Raman-Linien kann man die Schwingungstemperatur der

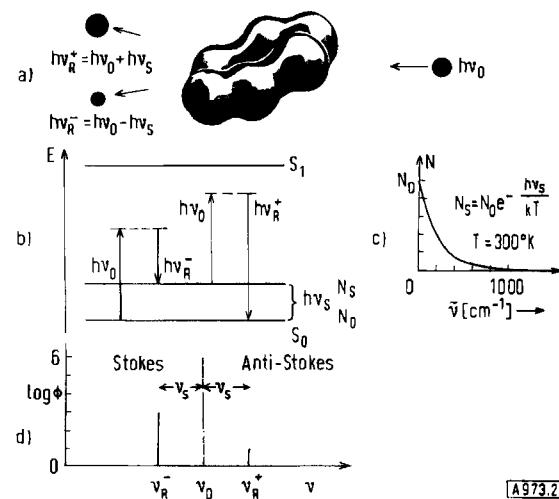


Abb. 2. Der Raman-Effekt als unelastischer Stoß Lichtquant-Molekül. a) Stoßprozeß, b) Energieniveauschema, c) relative Besetzung eines Schwingungsniveaus bei  $\tilde{\nu} \text{ cm}^{-1}$  und  $300^\circ\text{K}$ , d) Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Spektrum.

[\*] Die Stokes-Regel besagt, daß die Fluoreszenzbande gegenüber der Absorptionsbande langwellig verschoben ist. Die Übertragung dieses Begriffs auf Raman-Spektren ist unschön [1], aber üblich.

Moleküle bestimmen [Gl. (10)]. Weit häufiger als der unelastische ist der elastische Stoß. Er verursacht die bei der Frequenz der Erregerstrahlung auftretende Rayleigh-Streuung.

Die absolute Intensität der Schwingungsbanden im Raman-Spektrum läßt sich durch *Wechselwirkung* des Moleküls mit einer elektromagnetischen Welle erklären. Bringt man ein Molekül in ein elektrisches Feld (Abb. 3), so werden die positiven und negativen Ladungen etwas gegeneinander verschoben. Es entsteht ein induziertes Dipolmoment  $\mu'$ , dessen Größe proportional der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Verschiebbarkeit der Ladungen im Molekül – der Polarisierbarkeit  $\alpha$  – ist:

$$\mu' = \alpha E \quad (2)$$

Die Polarisierbarkeit eines Moleküls ist im allgemeinen in Richtung der größten Ausdehnung eines Moleküls am größten. Man beschreibt die Richtungsabhängigkeit mit Hilfe der Komponenten  $\alpha_{ij}$  ( $i,j=x,y,z$ ), die den Polarisierbarkeitstensor bilden:

$$\begin{aligned} \mu'_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu'_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu'_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3)$$

Dieser Tensor ist bei nicht chiralen Molekülen symmetrisch, das heißt  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , er hat also nur sechs verschiedene Komponenten.

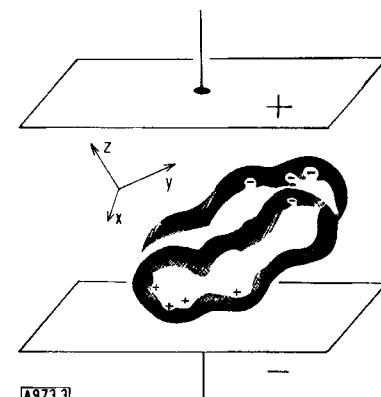


Abb. 3. Induziertes Dipolmoment eines Moleküls im elektrischen Feld.

Wirkt ein elektrisches Wechselfeld auf das Molekül, so ändert sich auch das induzierte Dipolmoment mit dessen Frequenz  $\nu_0$ . Das Molekül sendet dann – wie ein Hertzscher Dipol – Strahlung der gleichen Frequenz  $\nu_0$  aus. Diese Strahlung nennt man die Rayleigh-Strahlung.

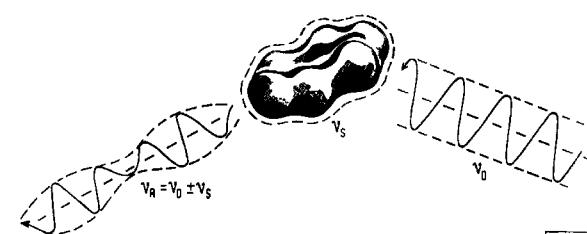


Abb. 4. Modulation der Streustrahlung eines schwingenden Moleküls.

Führt das Molekül jedoch zusätzlich eine mechanische Schwingung aus, so werden die Bindungen dabei gestaucht, gedehnt oder gebogen. Dadurch verändert sich auch die elektrostatische Anziehung der Valenzelektronen durch die Kerne und damit deren Polarisierbarkeit. Infolgedessen wird sich die Amplitude der ausgesandten Welle im Rhythmus der mechanischen Schwingung des Moleküls ändern: Das Molekül sendet daher – wie ein Mittelwellensender – eine amplitudenmodulierte elektromagnetische Welle aus (Abb. 4).

Die klassische Theorie dafür ist: Die elektrische Feldstärke der Erregerstrahlung ändert sich mit der Frequenz  $v_0$ :

$$E = E_0 \cos 2\pi v_0 t \quad (4)$$

Der Polarisierbarkeitstensor  $\alpha = (\alpha_{ij})$ ;  $i, j = x, y, z$  des Moleküls, das mit der Frequenz  $v_k$  mechanisch schwingt, setzt sich zusammen aus einem unveränderten Anteil  $\alpha_0$  und einem Anteil, der sich mit dieser Frequenz  $v_k$  ändert:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k \cos 2\pi v_k t \quad (5)$$

$Q_k = A_k \cos 2\pi v_k t$  nennt man die Normalkoordinate,  $A_k$  beschreibt die Amplitude der einzelnen Atome bei der Normalschwingung  $k$ . Aus Gl. (4) und (5) ergibt sich für das induzierte Dipolmoment  $\mu' = \alpha E$ :

$$\mu' = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k E_0 \cos(2\pi v_0 t) \cos(2\pi v_k t) \quad (6)$$

Nach Anwendung der trigonometrischen Additionstheoreme folgt also für das induzierte Dipolmoment eines Moleküls, das mit der Frequenz  $v_k$  mechanisch schwingt und das dabei einem Strahlungsfeld der Frequenz  $v_0$  ausgesetzt ist:

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 A_k E_0 [\cos 2\pi(v_0 - v_k)t + \cos 2\pi(v_0 + v_k)t] \quad (7)$$

Der erste Term in Gl. (7) beschreibt die Rayleigh-Strahlung mit der Frequenz  $v_0$ , der zweite die Stokes- ( $v_0 - v_k$ ) und Anti-Stokes-Raman-Strahlung ( $v_0 + v_k$ ).

Die Intensität der Raman-Linien ist proportional dem Quadrat der Änderung des induzierten Dipolmoments und daher auch proportional dem Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit,  $(\partial \alpha / \partial Q_k)^2$ , bei der Schwingung der Atome um die Gleichgewichtslage.

Die Aussage der klassisch hergeleiteten Gl. (7), nach der die Anti-Stokes- und die Stokes-Raman-Linie gleich intensiv sein sollten, berücksichtigt noch nicht die unterschiedliche Besetzung von Schwingungs-, Grund- und Anregungszustand und steht damit noch im Widerspruch zur Beobachtung. Die Quantenmechanik gibt die richtige Antwort. Auf dieser Basis entwickelte Placzek Formeln für die Intensität der Raman-Linien. Sie reproduzieren die beobachteten Intensitäten<sup>[39, 40]</sup>. Diese Formeln gelten aber nur für den Fall, daß der Raman-Effekt nicht im Bereich von Absorptionsbanden des Moleküls beobachtet wird, also kein „Resonanz-Raman-Effekt“ vorliegt. Der

Raman-Streukoeffizient ist bei einem orientierten Molekül oder einer Elementarzelle für die Stokes-Raman-Strahlung:

$$S_{k,rr}^- = \frac{2\pi^2 h}{c} \cdot \frac{(\tilde{v}_0 + \tilde{v}_k)^4}{\tilde{v}_k [1 - \exp(-hc\tilde{v}_k/kT)]} \cdot g_k \left( \frac{\partial \alpha_{rr}}{\partial Q_k} \right)_0^2 \quad (8)$$

für die Anti-Stokes-Strahlung gilt:

$$S_{k,rr}^+ = \frac{2\pi^2 h}{c} \cdot \frac{(\tilde{v}_0 + \tilde{v}_k)^4}{\tilde{v}_k \exp(hc\tilde{v}_k/kT) - 1} \cdot g_k \left( \frac{\partial \alpha_{rr}}{\partial Q_k} \right)_0^2 \quad (9)$$

Hierbei ist der elektrische Vektor der Erregerstrahlung parallel einer Achse  $r$  eines molekül- oder kristallfesten kartesischen Koordinatensystems angenommen und der elektrische Vektor des untersuchten Anteils der Raman-Strahlung parallel  $r'$ ;  $\tilde{v}_0$  und  $\tilde{v}_k$  sind die Erreger- bzw. die Schwingungsfrequenz (in Wellenzahleneinheiten,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $T$  die absolute Temperatur der Probe,  $g_k$  der Entartungsgrad, und  $(\partial \alpha_{rr} / \partial Q_k)_0$  ist die Änderung der Komponente  $\alpha_{rr}$  des Polarisierbarkeitstensors bei der Normalschwingung  $k$ . Die Größenordnung des Streukoeffizienten liegt bei  $10^{-28} \text{ cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ . Das Intensitätsverhältnis von Anti-Stokes- zu Stokes-Raman-Linien wird mit Gl. (8) und (9):

$$\frac{S_k^+}{S_k^-} = \frac{(\tilde{v}_0 + \tilde{v}_k)^4}{(\tilde{v}_0 - \tilde{v}_k)^4} \cdot e^{hv/kT}. \quad (10)$$

Zur Berechnung des Streukoeffizienten für frei bewegliche Moleküle, in Gasen oder Flüssigkeiten, benötigt man den Mittelwert  $\bar{\alpha}'$  und die Anisotropie  $\gamma'$  der Änderung der Polarisierbarkeit bei der Normalschwingung  $k$ :

$$\bar{\alpha}' = \frac{1}{3} (\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \quad (11)$$

$$\gamma'^2 = \frac{1}{2} (\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6 (\alpha'_{xy}^2 + \alpha'_{xz}^2 + \alpha'_{yz}^2) \quad (12)$$

Hierbei ist  $\alpha'_{rr} = (\partial \alpha_{rr} / \partial Q)_0$ ; bei allen Gliedern ist im Subskript  $k$  weggelassen worden.

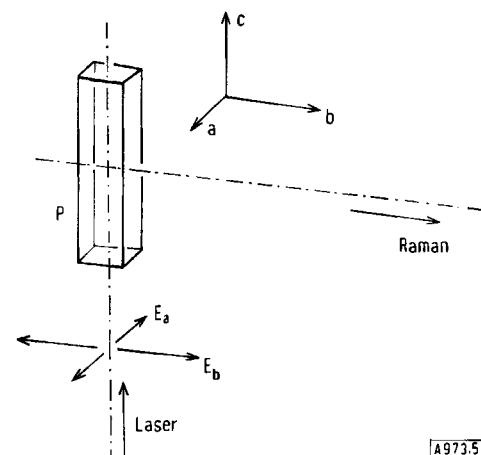


Abb. 5. Messung des Depolarisationsgrades der Raman-Strahlung bei Anwendung eines Laser-Strahls als Erregerstrahlung.

Strahlt man nach Abbildung 5 in die Substanzküvette polarisiertes Erregerlicht in Richtung der  $c$ -Achse ein und beobachtet man – ohne Analysator – die Raman-Strahlung in Richtung der  $b$ -Achse, so muß man zwei Streukoeffizienten berücksichtigen:  $S_{\parallel}$  für Erregerstrahlung mit dem elektrischen Vektor parallel zur Beobachtungsrichtung  $b$  und  $S_{\perp}$  für Erregerstrahlung mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Beobachtungsrichtung, also parallel der  $a$ -Achse:

$$S_{\parallel} = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\tilde{v}_0 - \tilde{v}_k)^4}{\tilde{v}_k [1 - \exp(-hc\tilde{v}_k/kT)]} g_k \frac{6}{45} \gamma_k^2, \quad (13)$$

$$S_{\perp} = \frac{2\pi^2 h}{c} \frac{(\tilde{v}_0 - \tilde{v}_k)^4}{\tilde{v}_k [1 - \exp(-hc\tilde{v}_k/kT)]} g_k \left( \tilde{\alpha}_k^2 + \frac{7}{45} \gamma_k^2 \right) \quad (14)$$

Das Verhältnis beider Streukoeffizienten bezeichnet man als Depolarisationsgrad  $\rho_{k,n}$ :

$$\rho_{k,n} = \frac{S_{\parallel}}{S_{\perp}} = \frac{6\gamma^2}{45\tilde{\alpha}^2 + 7\gamma^2}. \quad (15)$$

Normalschwingungen, die zu allen Symmetrieelementen eines Moleküls symmetrisch sind – totalsymmetrische Schwingungen – können alle Komponenten des Polarisierbarkeitstensors verändern und damit auch  $\tilde{\alpha}'$  und  $\gamma'$ . Daher ist<sup>[\*]</sup> dann

$$0 \leq \rho_{k,n} \leq 6/7 \quad (16)$$

Bei totalsymmetrischen Schwingungen von Molekülen mit kubischer Symmetrie ist dabei  $\gamma'=0$ , daher:

$$\rho_{k,n} = 0 \quad (17)$$

Bei allen zu irgendwelchen Symmetrieelementen antisymmetrischen Schwingungen ist  $\tilde{\alpha}'=0$ , damit ist dann

$$\rho_{k,n} = 6/7 \quad (18)$$

Man kann also in den Raman-Spektren von Flüssigkeiten oder Gasen die totalsymmetrischen Normalschwingungen durch Messung des Depolarisationsgrades herausfinden!

Das folgende Beispiel soll die Aktivität der Normalschwingungen im Raman- und IR-Spektrum anschaulich machen. Das  $\text{CO}_2$ -Molekül ist zu zwei Normalschwingungen fähig, bei denen die Bindungslängen verändert werden, der symmetrischen ( $v_s$ ) und der antisymmetrischen Valenzschwingung ( $v_a$ ). Abbildung 6 zeigt schematisch die Veränderungen des Elektronensystems als Folge dieser Schwingungen. Bei der symmetrischen Valenzschwingung  $v_s$  des  $\text{CO}_2$ -Moleküls werden beide CO-Bindungen gleichphasig gedehnt oder gestaucht (Abb. 6a). Die Coulomb-Anziehung der Valenzelektronen durch die Atomkerne wird dabei mit der Frequenz der Schwingung größer und kleiner. Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ändert sich also bei der symmetrischen Valenzschwingung; infolgedessen ist diese Schwingung im Raman-Effekt „aktiv“. Bei dieser Schwingung bleibt aber das Dipolmoment des gesamten

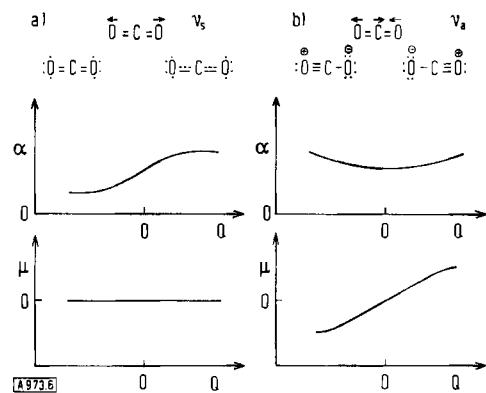


Abb. 6. Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und des Dipolmoments  $\mu$  bei a) der symmetrischen und b) der antisymmetrischen Valenzschwingung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls.

Moleküls gleich 0, da die Bindungsdipolmomente beider Molekühlhälften ständig entgegengesetzt gleich bleiben. Nur dann, wenn sich bei einer Normalschwingung das Dipolmoment des Moleküls ändert, kann diese durch IR-Strahlung angeregt werden. Infolgedessen ist diese Schwingung im IR-Spektrum „inaktiv“.

Bei der antisymmetrischen Valenzschwingung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ist dies alles genau umgekehrt: Die Polarisierbarkeit des Moleküls in beiden in Abbildung 6b aufgezeichneten Zuständen des Moleküls ist gleich groß. Für die Gleichgewichtslage  $Q=0$  ist  $(\partial\alpha/\partial Q_k)_0=0$ . Das bedeutet: Diese Schwingung ist nicht raman-aktiv. Die Bindungsdipolmomente beider CO-Bindungen sind nicht mehr entgegengesetzt gleich groß. Das gesamte Molekül zeigt also ein Dipolmoment, dessen Richtung sich im Takt der Schwingung ändert. Die antisymmetrische Valenzschwingung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ist daher IR-aktiv.

Das  $\text{CO}_2$ -Molekül ist ein einfaches Beispiel für eine wichtige Auswahlregel, das *Alternatiververbot*: Besitzt ein Molekül ein *Symmetriezentrum*, so sind alle zu diesem Zentrum *symmetrischen* Schwingungen im *IR-Spektrum verboten*; alle dazu *antisymmetrischen* Schwingungen sind im *Raman-Spektrum verboten*. „Verboten“ heißt: Diese mechanischen Schwingungen sind nicht durch Banden im Raman- oder IR-Spektrum zu erkennen.

Die möglichen Schwingungen der Moleküle lassen sich bezüglich ihrer Symmetrie oder Antisymmetrie zu den Symmetrieelementen des Moleküls in „Rassen“ einteilen. Welche dieser „Rassen“ IR- oder raman-aktiv sind, kann man „Charaktertafeln“ entnehmen<sup>[1–6]</sup>, die mit Hilfe der Gruppentheorie zusammengestellt wurden. Durch Abzählung der Anzahl der nur in jeweils einem der beiden Spektren auftretenden Schwingungen und derjenigen, die in beiden Spektren vorkommen, kann man vielfach die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls ermitteln. Dies wird noch erleichtert, wenn man den Depolarisationsgrad der Raman-Linien mißt, wodurch totalsymmetrische Schwingungen sofort erkannt werden können.

## 2.4. Raman-Spektrometer mit Laser-Lichtquellen

Das Laser-Prinzip (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) ermöglicht den Bau von Lichtquellen, deren spektrale Strahlungsdichte nicht – wie bei den

[\*] Bei Beobachtung der Raman-Strahlung durch einen Analysator verändern sich Gl. (13)–(18); insbesondere ist in Gl. (16) und (18) 3/4 statt 6/7 zu setzen [4, 40].

klassischen Lichtquellen, der Sonne oder den Quecksilberdampflampen – wegen des Planckschen Strahlungsgesetzes durch die Temperatur begrenzt ist. In der aktiven Substanz des Lasers bringt man durch einen Pumpvorgang mehr Atome, Ionen oder Moleküle in einen angeregten Zustand des Elektronensystems, als in einem – von diesem durch Lichtemission  $h\nu$  erreichbaren – Zustand niedrigerer Energie vorhanden sind (Inversion der Besetzung). Die aktive Substanz wirkt infolge stimulierter Emission als Lichtverstärker für Strahlung der Frequenz  $v$ . Durch Einbau der Laser-Substanz zwischen hochreflektierende Spiegel lassen sich kohärente Lichtstrahlen hoher Energiedichte bei kleinem Öffnungswinkel erzielen. Die für die Raman-Spektroskopie brauchbaren kontinuierlich arbeitenden Edelgas-Laser (He-Ne-, Ar<sup>+</sup>-, Kr<sup>+</sup>-Laser) liefern monochromatisches, vollständig polarisiertes Licht aus allen Bereichen des sichtbaren Spektrums, dessen spektrale Strahlungsdichte (Strahlungsfluß pro Raumwinkel, Fläche und spektrale Bandbreite) um ca. zehn Zehnerpotenzen höher ist als bei der Quecksilberdampflampe.

Der in einem Spektrometer nutzbare Strahlungsfluß der Raman-Strahlung einer Probe ist proportional der spektralen Strahlungsdichte der Lichtquelle. Es ist daher heute möglich, zugleich sowohl die für die Aufnahme eines Raman-Spektrums notwendige Probenmenge um drei Zehnerpotenzen vom Gramm- zum Milligramm-Bereich zu reduzieren als auch bei verringriger spektraler Spaltbreite und geringerer Konzentration des Stoffes und bei höherer Registriergeschwindigkeit Spektren mit einem größeren Signal-Rausch-Verhältnis zu registrieren als bei früher üblichen Spektrometern mit Quecksilberdampf-Lichtquellen.

Abbildung 7 zeigt die Wellenlängen der für die Raman-Spektroskopie geeigneten Laser und den Bereich des von ihnen angeregten Stokes-Raman-Spektrums. Da die Intensität der Raman-Linien angenähert mit der 4. Potenz der Frequenz der Erregerlinie ansteigt [ $v^4$ -Gesetz, Gl. (12), (13)], empfiehlt es sich, Erregerstrahlung möglichst hoher Frequenz, also kleiner Wellenlänge, anzuwenden, zum Beispiel die starken Linien des Argon-Lasers im blauen und grünen Bereich des Spektrums (488 und 515 nm). Bei farbigen Stoffen, die in diesem Bereich Absorptionsbanden zeigen, kann dann jedoch meist kein Raman-Spektrum beobachtet werden. Die Erregerstrahlung wird dann von der Probe absorbiert: infolgedessen heizt diese sich auf, verdampft oder zersetzt sich. Man kann dann eine Erregerlinie

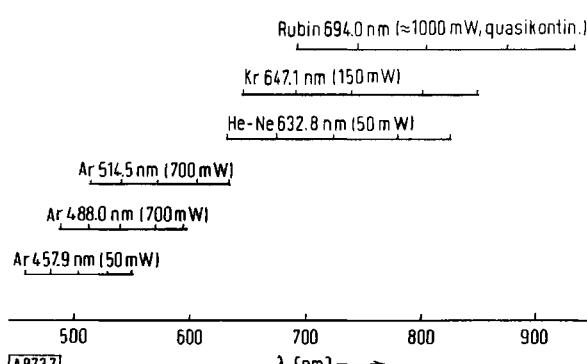


Abb. 7. Bereich des Raman-Spektrums bei Anregung mit verschiedenen artigen Laser-Lichtquellen. Der Maßstab unter dem Namen der Laser-Lichtquelle kennzeichnet jeweils einen Bereich von 0–3700 cm<sup>-1</sup> (Unterteilung: 0, 1000, 2000, 3000, 3700 cm<sup>-1</sup>).

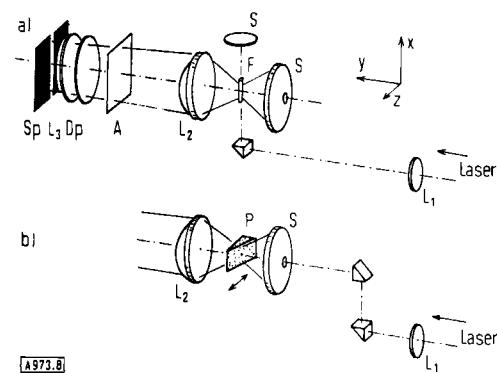


Abb. 8. Probenanordnung in einem Raman-Spektrometer mit Laser-Lichtquelle, a) für transparente Proben, b) für Kristallpulver. Einzelheiten s. Text.

aus einem Spektralgebiet anwenden, in dem die Probe nicht absorbiert, z. B. im Roten. Auch mögliche Störungen des Raman-Spektrums durch Fluoreszenz-Spektren von Verunreinigungen werden bei längerwelliger Erregerstrahlung verringert. Jedoch ist die Anwendung von Laser-Lichtquellen aus dem roten Bereich des Spektrums wegen des  $v^4$ -Gesetzes nicht allgemein ratsam, außerdem sind die Strahlungsempfänger für diesen Spektralbereich weniger empfindlich als die für den blau-grünen Bereich des Spektrums. Es ist daher gut, wenn man je eine Laser-Lichtquelle für den blauen und den roten Bereich des Spektrums, zum Beispiel einen Argon- und einen Krypton-Laser, zur Verfügung hat.

Am günstigsten ist es, wenn man den Laser-Strahl fokussiert und die Probe in den Bereich des Fokus F stellt<sup>[41]</sup> (Abb. 8a). Dadurch erreicht man bei einer kleinen Probe eine große Bestrahlungsdichte. Je nach der Brennweite der fokussierenden Linse  $L_1$ <sup>[42]</sup> hat der Strahl im Fokus einen Durchmesser von 10 ... 100  $\mu\text{m}$ . Mit einer vergrößernden lichtstarken Optik  $L_2$  bildet man den vom Laser beleuchteten fadenförmigen Bereich der Probe in den Eintrittsspalt Sp eines Monochromators ab. Im Strahlengang vor dem Monochromator befinden sich oft noch ein Analysator A, mit dem man den Depolarisationsgrad der Raman-Linien ermitteln kann, sowie ein Depolarisator Dp, der die Verfälschung dieser Messung durch die polarisierende Wirkung der Gitter im Monochromator ausschaltet. Die bei dieser Probenanordnung erforderliche Probenmenge ist durch das Volumen eines Röhrchens gegeben, das den Laser-Strahl im Bereich des Fokus umschließt und eine Länge H von ca. 2–5 mm besitzt, so daß der Eintrittsspalt bei vergrößernder Abbildung voll ausgeleuchtet wird. Die Spiegel S erhöhen den genutzten Strahlungsfluß der Erreger- und der Raman-Strahlung.

Bei der beschriebenen optischen Anordnung (Abb. 8a), jedoch ohne die Spiegel S, ist der von der Linse  $L_2$  erfaßte Strahlungsfluß (Watt) einer Raman-Bande angenähert gegeben durch:

$$\Phi_k = \Phi_0 \cdot S_k \cdot N \cdot H \cdot L \cdot 4\pi \sin^2(\alpha/2) \quad (19)$$

Hierbei ist  $\Phi_0$  der Strahlungsfluß der Erregerstrahlung in der Probe in Watt,  $S_k$  der Raman-Streukoeffizient nach Gl. (8), (9), (12) und (13), N ist die Zahl der Moleküle oder Elementarzellen pro  $\text{cm}^3$ , H die genutzte Probenlänge

in cm. L ist ein Faktor, der den optischen Einfluß des Brechungsindex und den „inneren-Feld-Effekt“<sup>[4, 43]</sup> in der Probe berücksichtigt, und  $\alpha$  ist der halbe Öffnungswinkel der von der Linse  $L_2$  erfaßten Strahlung. Bei einem Raman-Streukoeffizienten von  $10^{-28} \dots 10^{-30} \text{ cm}^2 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$  gelangen nach Gl. (19), bei Berücksichtigung der Durchlässigkeit des Monochromators und der spektralen Spaltbreite, bei einem Strahlungsfluß des Lasers von 1 Watt bei der Registrierung von Raman-Linien nur  $10^{-9}$  bis  $10^{-11}$  Watt auf den Strahlungsempfänger. Die Nachweisgrenze eines Photomultipliers liegt bei  $10^{-16}$  Watt<sup>[15]</sup>.

Würde man keine Küvetten benötigen, so genügten Proben von einigen Tausendstel Kubikmillimetern für die Raman-Spektroskopie. Man nimmt aber meist einige mg, weil man damit besser umgehen kann. Schmelzpunktskapillaren sind als Küvetten meist ausreichend.

Mit der Anordnung nach Abbildung 8a lassen sich die Spektren aller durchsichtigen Stoffe aufnehmen: Flüssigkeiten, Lösungen, Gase. Die Anordnung eignet sich auch für die Aufnahme der Raman-Spektren von Kristallnadeln, von Fasern und von Einkristallen. Hierbei kann man durch Einstrahlung in verschiedenen Richtungen bei verschiedener Polarisationsrichtung von Laser und Analysator bis zu sechs verschiedene Raman-Spektren aufnehmen und daraus Aussagen über Schwingungsrassen und Molekülanordnungen ableiten (vgl. Abschnitt 3.6).

Aus den Raman-Spektren von Kristallpulvern läßt sich dagegen infolge vielfacher Reflexionen sowie der Brechungen und Doppelbrechungen an den Kristalliten keine Richtungsabhängigkeit der Intensität oder der Polarisation der Raman-Linien feststellen. Aber auch die Erregerstrahlung wird in der Probe vielfach gebrochen und reflektiert. Daher tritt gleichzeitig mit der schwachen Raman-Strahlung ( $\approx 10^{-10}$  Watt) die um 5 bis 10 Zehnerpotenzen stärkere Erregerstrahlung in das Spektrometer ein. Sie erzeugt dort „Falschlicht“, das die Untersuchung des Raman-Spektrums verhindern kann (s. u.).

Durch sinnvolle Präparation und Anordnung der Probe läßt sich diese Strahlung abschwächen. Kristallpulver kann man nämlich entweder in Durchstrahlungs- oder Rückstreuanoordnung untersuchen<sup>[44]</sup>. Der Winkel zwischen der Erregerstrahlung und der untersuchten Raman-Strahlung beträgt dabei 0 bzw.  $180^\circ$ . Die Theorie der Raman-Strahlungsbilanz von Pulverschichten<sup>[45]</sup>, die ähnlich der Kubelka-Munk-Theorie<sup>[46, 47]</sup> ist, zeigt, daß die Durchstrahlungsanordnung gegenüber der Rückstreuanoordnung nur 1/10 bis 1/1000 der Intensität an unverschobener Streustrahlung ergibt bei nahezu gleicher Intensität der Raman-Strahlung. Bei einer optimalen Schichtdicke<sup>[48]</sup> der Probe in Durchstrahlungsanordnung tritt ein Maximum der Raman-Intensität auf. Diese Schichtdicke kann man leicht durch seitliche Verschiebung der Probe in einer keilförmigen Küvette P nach Abbildung 8b einstellen. Das Raman-Spektrum von Kristallpulvern wird intensiver, wenn man größere Kristallite anwendet oder das Pulver zu einer Tablette preßt<sup>[49, 50]</sup>. Falls jedoch die Probe im Bereich der Erregerlinie absorbiert, ist nach der Theorie<sup>[45]</sup> eine Rückstreuanoordnung günstiger. Die Zerstörung der Probe infolge Aufheizung durch den Laser-Strahl kann dadurch vermieden werden, daß man sie während der Bestrahlung schnell dreht<sup>[51]</sup>.

Auch bei bester Präparation liefern die Proben noch gleichzeitig mit der Raman-Strahlung um drei bis acht Zehnerpotenzen stärkere „unverschobene“ Erregerstrahlung in das Raman-Spektrometer. Ein guter Monochromator schwächt das Falschlicht um etwa fünf Zehnerpotenzen. Man muß daher zwei oder sogar drei hintereinanderschalten, wobei nur einer die spektrale Zerlegung leistet, die beiden anderen aber – reichlich kostspielige – Filter sind. Man kann sie durch schmalbandige Interferenzfilter oder Resonanz-Absorptions-Filter ersetzen. Zum Beispiel haben wir ein einfaches Raman-Spektrometer durch Kopplung eines Einfachmonochromators mit einem Reflexions-Interferenzfilter gebaut<sup>[52]</sup>. Die Erregerlinie wurde durch das Interferenzfilter selektiv um fünf Zehnerpotenzen geschwächt. Als Absorptionsfilter für die Linie des Argon-Lasers bei 514.5 nm eignet sich Joddampf<sup>[53, 54]</sup> (technische Einzelheiten der Monochromatoren, Strahlungsempfänger, Verstärker und Registrieranordnungen s. <sup>[14, 15, 23]</sup>).

### 3. Anwendungen

#### 3.1. Experimentelle Möglichkeiten der Raman-Spektroskopie

Der Anwendungsbereich der Schwingungsspektroskopie war bisher vornehmlich durch die experimentellen Bedingungen der IR-Spektroskopie gegeben; die Raman-Spektroskopie erleichtert manche Messungen und bietet neue Möglichkeiten<sup>[55]</sup>:

1. Mit *einem* Gerät läßt sich der gesamte Frequenzbereich ( $10 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) der Molekül- und Gitterschwingungen erfassen.
2. Die erforderliche Probemenge liegt im Milli- bis Mikrogrammbereich. Zum Beispiel lassen sich sogar Raman-Spektren von gaschromatographischen Fraktionen von weniger als 1 nl und Kristallen von weniger als 1  $\mu\text{g}$  registrieren<sup>[56, 56a, 57]</sup>.
3. Wasser ist als Lösungsmittel gut geeignet, da es nur ein sehr schwaches Raman-Spektrum zeigt – bei der IR-Spektroskopie stört die starke kontinuierliche Absorption sowie die Löslichkeit der meisten Fenstermaterialien.
4. Die Intensität der Raman-Linien eines Stoffes ist proportional seiner Konzentration; man kann sie über ca. vier Zehnerpotenzen genau messen.
5. Einfache Glasgefäß, auch Schmelzpunktsrörchen, sind als Küvetten geeignet. Empfindliche, aggressive oder wertvolle Stoffe können in ihren verschlossenen Transportgefäß (z. B. Ampullen) zerstörungs- und verlustfrei untersucht werden.
6. Es lassen sich Raman-Spektren von Proben bei hoher Temperatur (Salzschmelzen<sup>[13, 59-61]</sup>, Flammen<sup>[62, 63]</sup>) und nahe dem absoluten Nullpunkt<sup>[64, 65]</sup> registrieren.
7. Die Matrix-Isolations-Technik<sup>[66-68]</sup> ermöglicht die Untersuchung von instabilen Molekülen wie Edelgasverbindungen<sup>[69, 70]</sup>, von monomeren Dihalogeniden von Elementen der IV. Hauptgruppe<sup>[71, 72]</sup>, von Produkten bei Plasmareaktionen<sup>[73]</sup>, von Konformationsisomeren<sup>[74]</sup> so-

wie die Ermittlung der Isotopenstruktur von Schwingungsbanden<sup>[75]</sup>.

8. Bei Verwendung von Impulslasern als Lichtquellen lassen sich Raman-Spektren in wenigen Millisekunden messen, d. h. es können schnell ablaufende Reaktionen beobachtet werden<sup>[58]</sup>.

9. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen können durch Anwendung hoher Drucke<sup>[76-78]</sup> oder an adsorbierten Stoffen<sup>[79-83]</sup> studiert werden.

10. Die Messung von Luftverunreinigungen und der Temperatur der Atmosphäre erscheint mit einem Laser-Radar über Entfernungen von einigen km möglich<sup>[84-89]</sup>.

11. Entgegen den Erwartungen gelingt auch die Registrierung der Raman-Spektren stark absorbierender, selbst schwarzer Stoffe wie Silicium<sup>[90]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_3$ <sup>[91]</sup> sowie Graphit und Kohle<sup>[92-94]</sup>.

Zwei Beispiele sollen die Anwendung der Raman-Spektroskopie zur verlustfreien Analyse kostbarer Stoffe sowie zur Produktionskontrolle demonstrieren. In beiden Fällen verblieben die Proben bei der Aufnahme der Raman-Spektren in den Originalampullen, in denen sie vom Hersteller versandt worden waren. Abbildung 9 zeigt das Raman-Spektrum von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Chloroform (Ampulle mit 1 ml), das nach Angaben des Herstellers 57.6 %  $^{13}\text{C}$  enthält. Die symmetrische C—Cl-Valenzschwingung bei  $670\text{ cm}^{-1}$  ist in zwei Komponenten aufgespalten, die den Molekülen mit  $^{12}\text{C}$ -bzw.  $^{13}\text{C}$ -Atomen zuzuordnen sind. Eine Auswertung der relativen Maximalintensität dieser Banden ergibt einen  $^{13}\text{C}$ -Gehalt von 58.7 %. Abbildung 10a zeigt das Raman-Spektrum von kristallinem Luminal, Abbildung 10b das einer 20-proz. Lösung von Luminal in einem Gemisch aus Propylenglykol, Äthanol und Wasser (Originalampulle). Die Lösungsmittel geben sich in diesem Spektrum durch die Banden bei  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$  (C—H-Valenzschwingung), bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  (C—H-Deformationschwingung) und bei  $800-850\text{ cm}^{-1}$  (C—C-Valenzschwingung) zu erkennen; die Schwingungen der C—O- und OH-Gruppen erscheinen nur schwach bei 1080 und  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Diese zerstörungsfreie Analysenmethode gestattet also gleichzeitig eine qualitative und quantitative Analyse und zusätzlich eine Prüfung auf fluoreszierende Verunreinigungen (durch Messung des Untergrundes im Raman-Spektrum) und auf kolloidale Teilchen (durch Messung der Tyndall-Streuung).

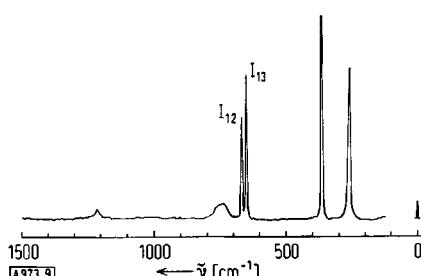


Abb. 9. Raman-Spektrum von Chloroform, zu 57.6 % mit  $^{13}\text{C}$  markiert, in Originalampulle. Die Auswertung des Bandenpaars bei  $670\text{ cm}^{-1}$  ergibt  $I_{13}/(I_{12} + I_{13}) = 58.7\%$ .

Auch durch Kopplung von Raman-Spektrometern mit Computern lassen sich die Anwendungsmöglichkeiten der

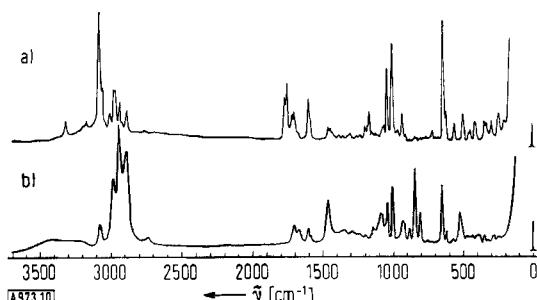


Abb. 10. Raman-Spektren von a) kristallinem Luminal, b) 20-proz. Luminal-Lösung in Propylenglykol, Äthanol und Wasser in Originalampulle (Merck).

Raman-Spektroskopie verbessern und erweitern, zum Beispiel bei Messung der integralen Intensität, Kompensation von Eigenschaften der Meßanordnungen<sup>[95-97]</sup>, Trennung überlagerter Banden<sup>[98]</sup>, Messungen extrem schwacher Spektren durch summierende Vielfachregistrierung<sup>[99-101]</sup>, Mehrkomponentenanalysen<sup>[102]</sup> sowie der Ermittlung charakteristischer Banden zur Strukturaufklärung<sup>[103]</sup>.

### 3.2. Aussagemöglichkeiten durch Kombination der Raman- und der IR-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie und die IR-Spektroskopie zeigen verschiedene Abbildungen der Schwingungen von Atomen in Molekülen oder in Elementarzellen von Kristallen, sie geben damit Informationen über eine Reihe von Eigenschaften dieser Anordnungen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Allgemeines zur Schwingungsspektroskopie

Charakteristika des Schwingungsspektrums	Eigenschaft der Atomanordnung (Molekül, Elementarzelle)
Anzahl der Normalschwingungen $z$	Anzahl der Atome $n$ , $z = 3n - 6$ , lineares Molekül: $z = 3n - 5$
Frequenzen	Massen der Atome, Geometrie der Atomanordnung, Kraftkonstanten (elastische Eigenschaften der Bindungen)
Intensitäten im IR-Spektrum Raman-Spektrum	Veränderung der Eigenschaften des Elektronsystems durch Anpassung an veränderte Atomlagen Änderung des Dipolmoments Änderung der Polarisierbarkeit IR- und Raman-Aktivität sind abhängig von der Symmetrie der Schwingungen und der Atomanordnung

IR- und Raman-Spektrum sind wegen des unterschiedlichen Ursprungs ihrer Banden komplementär; es ergeben sich folgende Aussagemöglichkeiten:

Die Frequenzen sowie die Intensitäten werden von den wichtigsten Parametern der Molekülstruktur bestimmt, daher kann man beide Spektren als „Fingerabdruck“ zur Identifizierung von Molekülen anwenden.

Molekülteile lassen sich durch ihre charakteristischen Frequenzen und Intensitäten identifizieren. Hierbei zeigen sich meist Schwingungen polarer Gruppen und antisymmetrische Schwingungen von Atomgruppen stärker im IR-Spektrum, da sie das Dipolmoment stark modulieren; Schwin-

gungen von unpolaren Gruppen, von Molekülgerüsten und totalsymmetrische Schwingungen zeigen sich stärker im Raman-Spektrum, da sie die Polarisierbarkeit stark modulieren.

Durch Vergleich von IR- und Raman-Spektrum sind Aussagen über die Symmetrie von Molekülen und die Struktur von Isomeren möglich.

Durch Berechnungen der Frequenzen und Intensitäten in beiden Spektren lassen sich einerseits Aussagen über Bindungsordnungen sowie Polarität und Polarisierbarkeit von Bindungen ableiten, andererseits können durch Vergleich mit den gemessenen Spektren Entscheidungen über Strukturen unbekannter Moleküle gewonnen werden.

IR- und Raman-Spektren ermöglichen schließlich auch Aussagen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen und über Symmetrie und Struktur von Komplexen, Makromolekülen oder Kristallen. Hierbei sind besonders Messungen mit polarisierter Strahlung aussagekräftig.

Im folgenden werden Beispiele derartiger Anwendungen diskutiert.

### 3.3. Charakteristische Banden im Raman-Spektrum

Bei den meisten Molekülschwingungen ändert sich die relative Lage aller Atome des Moleküls. Eine Schwingung kann jedoch dann in einer bestimmten Gruppe eines Moleküls lokalisiert sein, wenn sich die Schwingungsfrequenz dieser Gruppe, als „isolierter Oszillator“ betrachtet, wesentlich von den Frequenzen benachbarter Gruppen unterscheidet. In diesem Fall sind die Frequenz und die Intensität dieser Schwingung im IR- und Raman-Spektrum für diese Gruppe charakteristisch, also vom Rest des Moleküls unabhängig, und daher für ihren Nachweis geeignet.

Charakteristische Frequenzen wurden zuerst 1905 von Coblenz in den IR-Spektren festgestellt<sup>[36]</sup>. In einer Reihe von Publikationen findet man Übersichten charakteristischer IR-Banden, die oft auch die Intensität dieser Banden im Raman-Spektrum berücksichtigen, z. B. für organische<sup>[6, 104, 105]</sup> und anorganische Verbindungen<sup>[106–108]</sup>. Einige Arbeiten befassen sich speziell mit den Aussagen der Raman-Spektroskopie<sup>[1, 7, 8, 109, 110]</sup>. Tabelle 2 zeigt charakteristische Banden, die sich mit Hilfe des Raman-Spektrums allein oder in Kombination mit dem IR-Spektrum auswerten lassen.

Im IR- und Raman-Spektrum von Cystin (Abb. 11) sieht man deutlich die Komplementarität beider Spektren. Das IR-Spektrum zeigt im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  die breite Bande der  $\text{NH}_3^+$ -Valenzschwingungen der zwitterionischen Form. Im Raman-Spektrum treten hier dagegen klar die  $\text{CH}_-$  (2915) und  $\text{CH}_2$ -Valenzschwingungen ( $\nu_s = 2915$ ,  $\nu_a = 2970\text{ cm}^{-1}$ ) auf. Im IR-Spektrum zeigt sich bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  die  $\text{HN}_3^+$ -Deformationsschwingung und die antisymmetrische Valenzschwingung  $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ .

Beide sind schwach im Raman-Spektrum, während die symmetrische Valenzschwingung  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ ,  $1410\text{ cm}^{-1}$ , in beiden Spektren stark ist. Die stärkste Raman-Bande,  $497\text{ cm}^{-1}$ , sehr schwach im IR-Spektrum, ist der Valenzschwingung der unpolaren S—S-Bindung  $\nu(\text{SS})$  zuzuschreiben. Lage und Intensität dieser Bande, zusammen mit

der  $\nu(\text{CS})$  bei  $680\text{ cm}^{-1}$ , eignen sich zur Ermittlung der Konformation der Disulfid-Brücken in Proteinen<sup>[111]</sup>.

Tabelle 2. Charakteristische Frequenzen sowie Raman- und IR-Intensitäten von Gruppen in organischen Verbindungen.

Schwingung [a]	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intensität [b]	
		Raman	IR
$\nu(\text{O—H})$	3650–3000	s	st
$\nu(\text{N—H})$	3500–3300	m	m
$\nu(\equiv\text{C—H})$	3300	s	st
$\nu(\equiv\text{C—H})$	3100–3000	st	m
$\nu(\text{C—H})$	3000–2800	st	st
$\nu(\text{S—H})$	2600–2550	st	s
$\nu(\equiv\text{N})$	2255–2220	m-st	st-0
$\nu(\equiv\text{C})$	2250–2100	sst	s-0
$\nu(\text{C=O})$	1820–1680	st-s	st
$\nu(\text{C=C})$	1900–1500	sst-m	0-s
$\nu(\text{C=N})$	1680–1610	st	m
$\nu(\text{N=N})$ ,	1580–1550	m	0
aliph. Verb.			
$\nu(\text{N=N})$ ,	1440–1410	m	0
arom. Verb.			
$\nu_s((\text{C—})\text{NO}_2)$	1590–1530	m	st
$\nu_s((\text{C—})\text{NO}_2)$	1380–1340	sst	m
$\nu_s((\text{C—})\text{SO}_2(\text{—C}))$	1350–1310	s-0	st
$\nu_s((\text{C—})\text{SO}_2(\text{—C}))$	1160–1120	st	st
$\nu((\text{C—})\text{SO}(\text{—C}))$	1070–1020	m	st
$\nu(\text{C=S})$	1250–1000	st	s
$\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta_s(\text{CH}_3)$	1470–1400	m	m
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1380	m-s	st-m
		st, falls an $\text{C}=\text{C}$	
v(CC), Aromaten	1600, 1580	st-m	m-st
	1500, 1450	m-s	m-st
	1000	st (bei mono-; m-; 1,3,5-Derivaten)	0-s
v(CC), Alicyclen,	1300–600	st-m	m-s
aliph. Ketten			
$\nu_s(\text{C—O—C})$	1150–1060	s	st
$\nu_s(\text{C—O—C})$	970–800	st-m	s-0
$\nu_s(\text{Si—O—Si})$	1110–1000	s-0	sst
$\nu_s(\text{Si—O—Si})$	550–450	sst	s-0
$\nu(\text{O—O})$	900–845	st	0-s
$\nu(\text{S—S})$	550–430	st	0-s
$\nu(\text{Se—Se})$	330–290	st	0-s
$\nu(\text{C(arom.)—S})$	1100–1080	st	st-m
$\nu(\text{C(aliph.)—S})$	790–630	st	st-m
$\nu(\text{C—Cl})$	800–550	st	st
$\nu(\text{C—Br})$	700–500	st	st
$\nu(\text{C—J})$	660–480	st	st
$\delta(\text{CC})$ ,			
aliph. Ketten			
$\text{C}_n$ , $n = 3 \dots 12$	400–250	st-m	s-0
$n > 12$	2495/n		
Gitterschwingungen in Molekülkristallen (Liberationen und Translationsschwingungen)	200–20	sst-0	st-0

[a]  $\nu$  Valenz-,  $\delta$  Deformationsschwingung, Index s symmetrisch, Index a antisymmetrisch.

[b] st sehr stark, s stark, m mittel, s schwach, 0 sehr schwach bis inaktiv.

Die meist sehr schwachen (falls nicht sogar verbotenen) IR-Valenzschwingungen der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen sind wegen ihrer großen Intensität im Raman-Spektrum leicht erkennbar. Tabelle 3 zeigt die Frequenzen isolierter  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen mit verschiedenartigen Substituenten und Bindungswinkeln. Erstaunlich ist die starke Substituentenabhängigkeit der  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenz ( $1525$ – $1875\text{ cm}^{-1}$ ) in Cyclopropen-Derivaten. Der Grund hierfür ist nicht eine Änderung der  $\text{C}=\text{C}$ -Kraftkonstante, sondern eine Schwingungskopplung mit den Nachbarbindungen. Bei Kopplung zweier Oszillatoren verschiedener Frequenz verschiebt sich nämlich die höhere

Frequenz nach größeren Werten, die niedrigere nach kleineren, und zwar um so stärker, je näher die Frequenzen der isolierten Oszillatoren beieinander liegen. Daher ist die  $\nu(C=C)$  von Cyclopropenen bei C—H- und besonders bei C—D-Nachbargruppen nach niedrigeren, bei C—CH<sub>3</sub>-Gruppen aber nach höheren Frequenzen verschoben.

$\nu(C=C) = 1825 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[11,13]</sup>. Da die C=O- und die C=C-Gruppierungen von 1-Chlor-2,3-dimethyl-2-cyclopropen-1-carbonylchlorid (Abb. 12) nicht konjugiert sind, scheinen die Schwingungen dieser Gruppen offensichtlich als von einander unabhängige charakteristische Banden aufzutreten.

Tabelle 3. Charakteristische Frequenz der C=C-Bindung in Kohlenwasserstoffen.

R = CH <sub>3</sub> 1648	1669	1681	1672	1658
R = Alkyl 1641	1654	1667	1666	1648
1515	1621	1571	1672	1872
1525	1632	1768	1877	1780
1566	1641	1685	1686	1678
1614	1656	1685	1687	1657
1649	1678	1685	1668	1651
1650	1681	1614	1570	1672

Im IR-Spektrum einer von *Scharf* und *Seidler* dargestellten Verbindung der Bruttoformel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub> mit zunächst unbekannter Struktur (Abb. 12) zeigte sich im Bereich der Doppelbindungs frequenzen nur die typische Bande einer Säurechlorid-Gruppierung (1795 cm<sup>-1</sup>).

Das Raman-Spektrum zeigte daneben eine weitere Bande bei 1898 cm<sup>-1</sup>, die ein substituiertes Cyclopropen vermuten ließ. Dadurch wurde die in Abbildung 12 gezeichnete Struktur nahegelegt, die sich später als richtig erwies<sup>[11,21]</sup>. Bei der C=C-Valenzschwingung dieser Verbindung ist offensichtlich die Dipolmomentänderung nahezu gleich Null. Bei anderen Cyclopropen-Derivaten kann man diese Schwingung im Raman-, aber auch im IR-Spektrum erkennen (Abb. 13: 1,2,3-Triphenylcyclopropen,

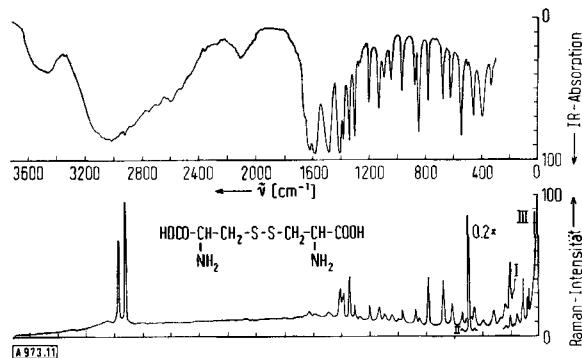


Abb. 11. IR- und Raman-Spektrum von kristallinem Cystein. IR-Spektrum von 0.8 mg in 400 mg KJ; Raman-Spektrum I 2 mg, Verstärkung 1x; II 2 mg, Verstärkung 0.2x; III Tablette 140 mg, Verstärkung 0.3x

Dies ist nicht der Fall bei den Cyclopropenonen (1). Hier zeigte eine Untersuchung der IR- und Raman-Spektren<sup>[114]</sup> sowie eine Schwingungsberechnung<sup>[115]</sup>, daß eine Bande

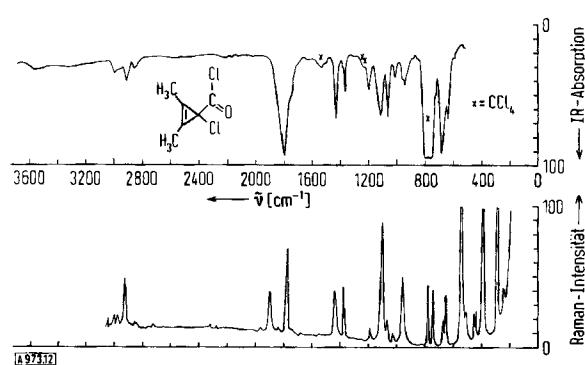


Abb. 12. IR- und Raman-Spektrum von 1-Chlor-2,3-dimethyl-2-cyclopropen-1-carbonylchlorid ( $C_6H_6OCl_2$ ). IR-Spektrum der Lösung in  $CCl_4$ , Raman-Spektrum der flüssigen Verbindung.

bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  der Gleichtaktschwingung beider Doppelbindungen im Cyclopropenon-System und eine Bande bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  der Gegentaktschwingung zugeordnet werden muß. Beide Schwingungen sind sehr stark im IR-Spektrum; im Raman-Spektrum zeigt sich dagegen die Gleichtaktschwingung viel stärker als die Gegentaktschwingung. Die Analyse der Spektren legt eine Beteiligung der zwitterionischen Struktur (1b) nahe, die auch die erstaunliche Stabilität der Verbindung (1) erklären würde.

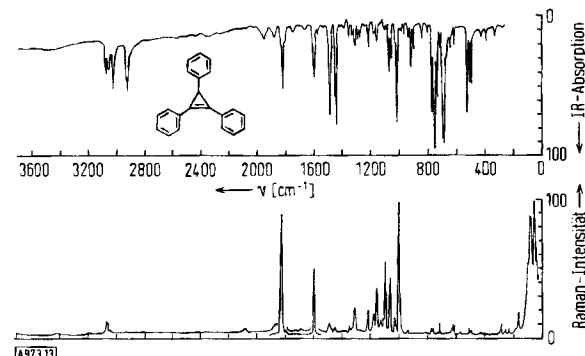
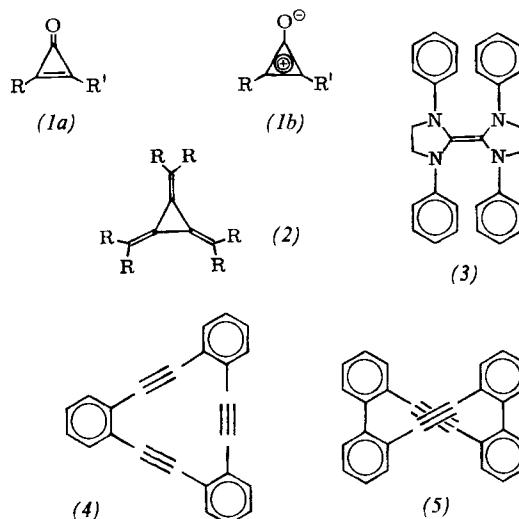


Abb. 13. IR- und Raman-Spektrum von kristallinem 1,2,3-Triphenylcyclopropen.

Die symmetrische Valenzschwingung des dreigliedrigen aromatischen Ringes im Triphenylcyclopropenylumbromid liegt im Raman-Spektrum bei  $1840\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 14). Das IR-Spektrum zeigt keine Bande bei dieser Frequenz. Dies ist ein Beweis für eine ebene Struktur mit 3-zähliger Symmetriechse des Cyclopropenylium-Ions, bei der die totalsymmetrischen Schwingungen im IR-Spektrum verboten sind, also für die Punktgruppe  $D_3$  des Moleküls<sup>[115, 122]</sup>. Die unsymmetrische (entartete) Valenzschwingung des Ringsystems zeigt sich, wie zu erwarten, als starke Bande im IR- und im Raman-Spektrum bei  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Eine Schwingungsberechnung ergab, daß die Kraftkonstanten der Bindungen im Cyclopropenylium-Ion größer als die der Bindungen im Benzol sind<sup>[115, 122]</sup>. Beim Hexamethyl-[3]radialen (2),  $R=CH_3$ , konnte die Struktur

durch Nachweis einer starken Raman-Bande der  $\nu_s(C=C)$  bei  $1880\text{ cm}^{-1}$  bei fehlenden IR-Banden gleicher Frequenz bestätigt werden<sup>[116]</sup>. Auch der Nachweis der zentralen Doppelbindung in der Verbindung (3) gelang anhand der  $\nu(C=C)$ -Bande im Raman-Spektrum bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ <sup>[117]</sup>.



Die Valenzschwingung der  $N=N$ -Bindung von Azoverbindungen ist im IR-Spektrum verboten, wenn sie einer symmetrischen Verbindung wie *trans*-Azobenzol angehört. Lütke konnte jedoch bei  $^{15}N$ -markierten unsymmetri-

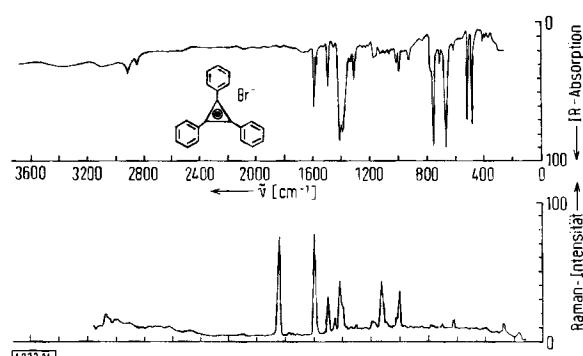


Abb. 14. IR- und Raman-Spektrum von kristallinem Triphenylcyclopropenylumbromid.

schen aromatischen Azoverbindungen die  $\nu(N=N)$  im IR-Spektrum im Bereich  $1410 \dots 1440\text{ cm}^{-1}$  lokalisieren<sup>[118]</sup>. Im Raman-Spektrum führt die  $(N=N)$ -Valenzschwingung zu mittleren bis starken Banden<sup>[126, 119]</sup>. Auch in den Raman-Spektren von gemischt aromatisch-aliphatischen Azoverbindungen ist diese Schwingung bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  leicht zu erkennen (Abb. 15a); bei aliphatischen Azoverbindungen findet man sie bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 15b)<sup>[120, 121]</sup>.

Die Valenzschwingung von  $C\equiv C$ -Gruppierungen gibt im IR-Spektrum entweder sehr schwache oder gar keine Banden. Da die Änderung der Polarisierbarkeit dieser elektronenreichen Gruppe bei der Schwingung jedoch groß ist, führt sie zu einer der stärksten Banden im Raman-Spektrum. Diese Gruppe läßt sich daher leicht, auch in größeren Molekülen – wie in den Steroiden – feststellen<sup>[124, 125]</sup>. Die Raman-Spektren von Halogenacetylenen wurden von

Klaboe et al. untersucht<sup>[126]</sup>. Staab et al. studierten die Eigenschaften von Molekülen mit mehreren eng benachbarten  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen. Die Raman-Spektren zeigten, daß die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen des Cyclododecatriins (4) und

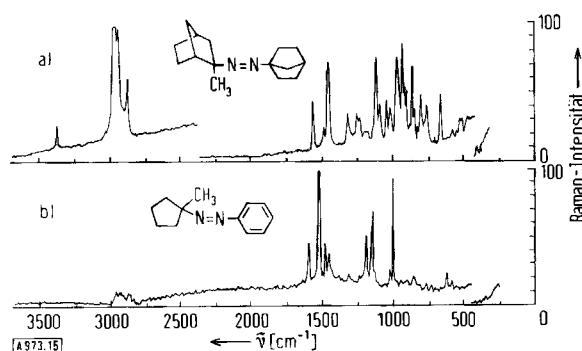


Abb. 15. Raman-Spektrum von a) 2'-Methyl-1,exo-2'-azonorbornan und b) (1-Methylcyclopentylazo)benzol, kristallin.

-diins (5) eine normale Schwingungsfrequenz von  $2220\text{ cm}^{-1}$  besitzen<sup>[127-130]</sup>; sie bewiesen damit, daß die gegenseitige Störung gering ist.

Die polare  $-\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppierung läßt sich meist durch ihre charakteristische Bande im IR-Spektrum bei  $2100\text{ ... }2300\text{ cm}^{-1}$  nachweisen<sup>[123]</sup>. Falls sich jedoch ein elektronegativer Substituent am benachbarten C-Atom befindet, kann die Dipolmomentänderung des Moleküls bei der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung so klein werden, daß man eine Bande nicht mehr im IR-, sondern nur im Raman-Spektrum beobachten kann<sup>[131, 110]</sup>. Abbildung 16 zeigt als Beispiel das IR- und das Raman-Spektrum von (1-Cyanäthyl)acetat.

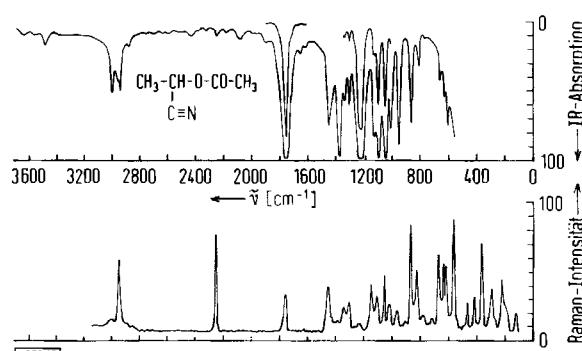


Abb. 16. IR- und Raman-Spektrum von (1-Cyanäthyl)acetat.

Die Intensitäten der Schwingungsbanden von  $\text{X}-\text{H}$ -Bindungen sind im Raman-Spektrum oft entgegengesetzt zu denen im IR-Spektrum. Die Valenzschwingungen der OH-Gruppen führen nur im IR-Spektrum zu starken Banden, während von den Schwingungen der NH-Bindungen in beiden Spektren im allgemeinen Banden mittlerer Intensität herrühren. Eine acetylenische  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung zeigt ihre Valenzschwingung stark im IR-Spektrum bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ , im Raman-Spektrum schwach. Eine olefinische  $\equiv\text{C}-\text{H}$ -Bindung zeigt die Valenzschwingung bei  $3000$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  stärker im Raman- als im IR-Spektrum. Aliphatische C—H-Gruppen führen in beiden Spektren zu mittelstarken Banden im Bereich  $2800$ – $3000\text{ cm}^{-1}$ . Auch die

$\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingungen ergeben Banden mittlerer Intensität bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  in beiden Spektren. Die symmetrische Deformationsschwingung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe an Kohlenstoff-Gerüsten, die meist eine mittelstarke Bande im IR-Spektrum bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  verursacht, äußert sich bei gesättigten Molekülgerüsten im Raman-Spektrum kaum; jedoch zeigt sich auch im Raman-Spektrum eine mittelstarke Bande bei  $1380\text{ cm}^{-1}$ , wenn sich die Methylgruppe an einem olefinischen oder aromatischen System befindet<sup>[132]</sup>. Aus dem Verhältnis der Intensität v dieser Bande zur Intensität der entarteten  $\text{CH}_3$ -Deformationsschwingung bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  läßt sich die Anzahl z der  $\text{CH}_3$ -Gruppen an einer  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung ablesen<sup>[133]</sup>:  $z=1$ ,  $v=0.26\ldots 0.56$ ;  $z=2$ ,  $v=0.50\ldots 0.80$ ;  $z=3$ ,  $v=0.82\ldots 1$  für offenkettige Verbindungen.

Unter den in Tabelle 2 aufgeführten charakteristischen Schwingungen, die meist nur durch das Raman-Spektrum gefunden werden können, sind besonders die Valenzschwingungen der  $\text{O}-\text{O}$ -,  $\text{S}-\text{S}$ - und  $\text{Se}-\text{Se}$ -Gruppen erwähnenswert. Die  $\text{O}-\text{O}$ -Gruppierung in Peroxiden, Peroxysäuren und Peroxyestern zeigt sich durch eine starke

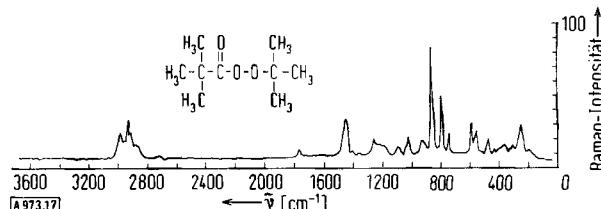


Abb. 17. Raman-Spektrum von flüssigem Peroxypivalinsäure-tert.-butylester, 1  $\mu\text{l}$ .

Raman-Bande im Bereich  $700$  bis  $900\text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 17 zeigt die Bande bei  $868\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum des Peroxypivalinsäure-tert.-butylesters<sup>[120]</sup>.

### 3.4. Strukturaufklärung mit Hilfe charakteristischer Bandengruppen

Falls n gleichartige Atomgruppen in einem Molekül vorhanden sind, so treten n Schwingungen verschiedener Frequenz auf. An diesen nehmen alle Gruppen gleichzeitig, jedoch mit unterschiedlicher relativer Schwingungsphase, teil. Bei nur zwei übereinstimmenden Gruppen beobachtet man eine Gleichtakt- und eine Gegentaktschwingung. Die Frequenzdifferenz ist um so größer, je stärker die Gruppen dynamisch gekoppelt sind. Die Kopplung hängt vom Abstand beider Gruppen sowie von der Art und der räumlichen Anordnung der koppelnden Bindungen und Atome ab. Die Frequenzen spiegeln damit die Struktur von Konfigurations- und Konformationsisomeren wider. Im Raman-Spektrum des Isoprens (Abb. 18) zeigt sich die Gleichtaktschwingung  $v_s$  beider  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  als starke Bande, während die Gegentaktschwingung  $v_a$  eine IR-Bande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  ergibt. Bei allen konjugierten Dienen in *s-trans*-Konformation findet man  $v_s > v_a$ , während bei *s-cis*-Dienen die Gleichtaktschwingung eine kleinere Frequenz als die Gegentaktschwingung zeigt,  $v_s < v_a$ . Aus der Lage der Banden und der Frequenzdifferenz der

Schwingungen kann man Aussagen über die relative Anordnung beider Doppelbindungen ableiten<sup>[134]</sup>. Da auch die Schwingungen, die vornehmlich auf den Einfachbindungen zwischen den Doppelbindungen lokalisiert sind, starke Raman-Banden ergeben und da ihre Frequenz im Bereich  $900 \dots 1300 \text{ cm}^{-1}$  empfindlich von der Konformation des Moleküls bestimmt wird, können auch sie zu Aussagen über die Struktur herangezogen werden. Aus charakteristischen Bandengruppen in den Raman-Spektren konnten Hinweise über die Struktur mehrerer Terpene gewonnen werden<sup>[135 - 138]</sup>.

Die bandenreichen Raman-Spektren von Steroiden waren früher nur schwer zugänglich<sup>[139, 140]</sup>. „The measurement of each Raman spectrum has been a miniature research problem of its own“. Die neue Technik der Raman-Spektroskopie ermöglicht jetzt auch die Aufnahme vollständiger Spektren von Steroiden. Durch eine systematische empiri-

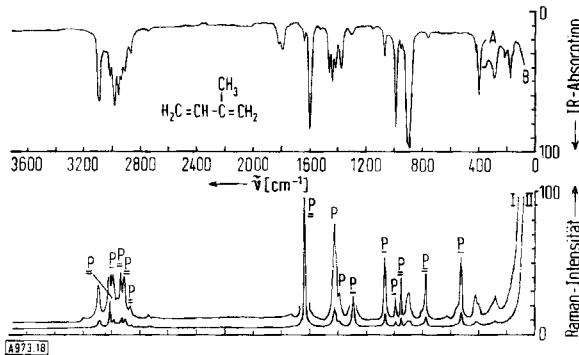


Abb. 18. IR- und Raman-Spektrum von flüssigem Isopren. IR-Spektrum: Schichtdicke A 20, B 1000  $\mu\text{m}$ ; Raman-Spektrum: 0.3 ml, I Verstärkung 1 x, II Verstärkung 0.2 x, P: Depolarisationsgrad  $\rho = 0.4\ldots 0.6$ ; P: 0.2\ldots 0.4; P: < 0.2.

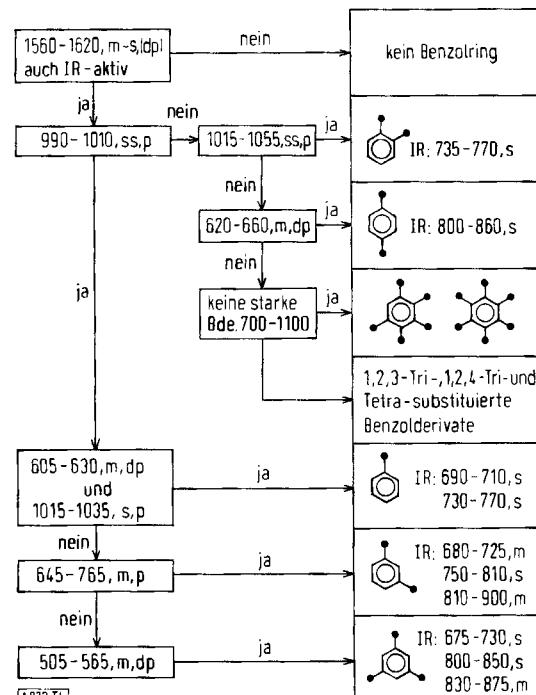
sche Auswertung der Frequenzen und Intensitäten konnten Aussagen über die Anzahl und die Lage von Mehrfachbindungen sowie die *cis*- und *trans*-Verknüpfung der Ringe A und B gewonnen werden<sup>[124, 125, 141, 142]</sup>. Dazu dient ein Schema ähnlich dem in Tabelle 4, mit dem man durch eine Kette von ja/nein-Entscheidungen relative Intensitäten und Frequenzen von Bandengruppen in den Spektren auswertet.

Die Bandengruppe bei  $1450\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_2$ - und  $\delta_a\text{CH}_3$ ) in den Steroid-Spektren dient als Bezugsgruppe: Ist sie die stärkste im Spektrum, so ist eine gesättigte Struktur anzunehmen. Sind nur Banden niedrigerer Frequenz intensiver, so spricht dies für einen aromatischen Ring; sind nur Banden höherer Frequenz intensiver, so sind isolierte oder konjugierte Doppelbindungen am fünfgliedrigen Ring D oder homoannulare Diene nahegelegt. Konjugierte Doppelbindungen an sechsgliedrigen Ringen führen zu intensiveren Banden oberhalb und unterhalb  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Die Anzahl und Lage dieser Banden gibt Auskunft über Natur und Anordnung dieser Strukturelemente<sup>[125]</sup>. Betrachtungen dieser Art lassen sich grundsätzlich auch auf andere Verbindungsklassen übertragen; sie eignen sich für die automatische Spektren-Auswertung. Auch für die Interpretation von IR-Spektren wurde ein ähnliches Auswerteschema angegeben<sup>[123]</sup>.

Es ist lange bekannt, daß man durch Analyse der IR- und Raman-Spektren von Benzol-Derivaten Informatio-

nen über die Natur, das Substitutionsmuster und die Wechselwirkungen der Substituenten erhalten kann<sup>[1, 143, 144]</sup>. Substituenten äußern sich durch ihre charakteristischen Schwingungen sowie durch „X-sensitive Schwingungen“, deren Frequenz stark abhängt von der Masse des Substituenten am Benzolsystem<sup>[145-152]</sup>. Auch hierbei ist eine Bande allein wenig aussagekräftig – man muß vielmehr wie bei den Steroid-Spektren auf die Anwesenheit, die Lage und die relative Intensität einer Reihe von Banden prüfen. Die Auswertung wird wesentlich erleichtert, wenn

Tabelle 4. Schema zur Bestimmung des Substitutionsmusters von Benzol-Derivaten mit Hilfe charakteristischer Banden im Raman-Spektrum; Intensität: m mittel, st stark, sst sehr stark; Polarisationsgrad: p stark polarisiert, dp depolarisiert. IR bedeutet charakteristische Bande im IR-Spektrum [153].



man auch hier die Fragen in einer Entscheidungskette anordnet. Tabelle 4 zeigt ein Schema, mit dem das Substitutionsmuster von Benzol-Derivaten erfragt werden kann<sup>[153]</sup>. Auch das Substitutionsmuster von Pyrazinen lässt sich aus dem Raman-Spektrum ableiten<sup>[56a]</sup>.

Ein ähnliches Verfahren wenden *Willis* et al. an, um mit Hilfe der Raman-Spektren Barbiturate zu identifizieren<sup>[154]</sup>.

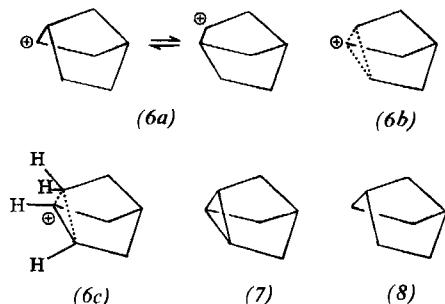
Bei mono-, di- und poly-halogensubstituierten Aicyclen lassen sich aus der Lage und der Intensität der Banden im IR- und Raman-Spektrum Stellung und Umgebung der Substituenten ermitteln<sup>[155 - 158]</sup>. Bei cyclischen und offenkettigen Halogenkohlenwasserstoffen kann man die Spektren der möglichen Konformationsisomeren beobachten und aus der Temperaturabhängigkeit den Unterschied der freien Enthalpie berechnen<sup>[159 - 165]</sup>.

Über die Struktur von Carbenium-Ionen mit dreibindigem Kohlenstoff herrschte lange Unklarheit. *Olah* et al. konnten durch Anwendung von Supersäuren als Lösungsmittel Carbenium-Ionen herstellen und stabilisieren, so daß Kernre-

sonanz- und Raman-Spektren zur Strukturbestimmung kombiniert werden konnten<sup>[166, 167]</sup>. Sie fanden, daß das tert.-Butyl-Kation praktisch die gleichen Schwingungsfrequenzen zeigt wie Trimethylboran<sup>[168, 169]</sup>, von dem man weiß, daß es eben ist und zur Punktgruppe  $C_{3h}$  gehört. Daraus schließen sie, daß auch das tert.-Butyl-Kation eben sein müsse. Die Tatsache, daß eine starke, polarisierte Bande bei  $347\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum auftritt, obwohl sie – als nichtebene Deformationsschwingung des Gerüsts – raman-inaktiv sein sollte, erklären sie durch unsymmetrische Anordnung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen oder Assoziation mit einem Gegenion, wodurch die Symmetrie von  $C_{3h}$  auf  $C_3$  erniedrigt wird.

Die Struktur des Norbornyl-Kations (6) war lange Zeit umstritten. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (6) in „magischer Säure“ ( $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5\text{-SO}_2$ ) zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:6:4, so daß keine Entscheidung zwischen klassischen Ionen, (6a), die schnelle Wagner-Meerwein-Umlagerungen durchlaufen, und einer nichtklassischen Struktur (6b) mit delokalisierten  $\sigma$ -Elektronen möglich war.

Ungestörte Kernresonanzspektren von Molekülen kann man nur dann beobachten, wenn ihre Lebensdauer größer als die Dauer des spektralen Übergangs, in der Größenordnung von  $10^{-2} \dots 10^{-4}\text{ s}$ , ist. Bei kurzlebigeren Molekülen ergeben die Kerne, deren Umgebung sich bei einer Reaktion verändert, nur gemittelte Signale. Bei der Schwingungsspektroskopie liegt die Dauer des spektralen Übergangs in der Größenordnung von  $10^{-11} \dots 10^{-13}\text{ s}$ . Diese Zeit ist kürzer als die Halbwertszeit irgendwelcher chemischer Reaktionen. Im Gegensatz zu NMR-Spektren sollten die Raman- und IR-Spektren daher auch bei schnellen Reaktionen die Banden aller Komponenten zeigen – falls deren Konzentration genügend groß ist.



Olah et al. zeigten, daß das Raman-Spektrum von (6) im Bereich der Gerüstschwingungen demjenigen des Nortricylans (7) sehr ähnlich ist, sich aber stark von dem des Nornornans (8) unterscheidet. Diese Befunde sowie neuere Untersuchungen des  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums bei tiefer Temperatur legten nahe, daß das Norbornyl-Kation eine nichtklassische, kanten-protonierte Struktur (6c) besitzt<sup>[170]</sup>. Weiter konnten sie auf ähnliche Weise feststellen, daß 2-Alkyl- und 1,2-Dialkylnorbornyl-Kationen nichtklassische Struktur analog (6c) besitzen, aber gleichzeitig schnelle Wagner-Meerwein-Reaktionen durchlaufen<sup>[171, 172]</sup>. Man kann erwarten, daß die Raman-Spektroskopie noch wichtige Beiträge zur Frage der Struktur von kurzlebigen Molekülen liefern wird<sup>[173]</sup>.

### 3.5. Auswertung von Spektren mit Computern und Berechnung von Schwingungsspektren

In bandenreichen Spektren von Verbindungen bekannter Struktur lassen sich von Computern charakteristische Bandengruppen auffinden<sup>[142]</sup>. Ordnet man diese in Auswerteschemata an, so ist die automatische Auswertung der Frequenzen und der Intensitäten für die Strukturaufklärung möglich<sup>[123, 125, 153, 154]</sup>. Mehrere Computerprogramme wurden inzwischen entwickelt, die mit Hilfe „maschineller Intelligenz“ die von Spektroskopikern ausgeübten Auswerteverfahren nachahmen und vervollkommen<sup>[174]</sup>. Ein Verfahren von Jurs et al.<sup>[175-177]</sup> benutzt die durch einen Lernprozeß im Computer entwickelten „Entscheidungsvektoren“ zur Analyse unbekannter Stoffe. Diese Programme sind dann besonders erfolgreich, wenn sie die Ergebnisse mehrerer spektroskopischer Verfahren kombinieren und darüber hinaus auch die physikalischen Gesetze berücksichtigen, die den Spektren zugrunde liegen. Man kann erwarten, daß auch mit Hilfe der Raman-Spektren hierbei wertvolle Beiträge geleistet werden können.

Die Identifizierung unbekannter Verbindungen durch Vergleich ihrer Spektren mit den in Spektrenbibliotheken bereits vorhandenen ist heute mit Computer-Hilfe schnell durchführbar<sup>[178-181]</sup>. Dieses Verfahren ist aber nur dann sinnvoll, wenn genügend große Spektrensammlungen vorliegen. Einige Sammlungen von Raman-Spektren stehen zur Verfügung oder werden vorbereitet<sup>[182-186]</sup>.

Angesichts der Tatsache, daß die Frequenzen und Intensitäten in den Raman- und IR-Spektren mehr Informationen über die Eigenschaften der Moleküle im Elektronen-Grundzustand enthalten als die meisten anderen Methoden, gehört es zu den reizvollsten Anwendungen der Computer in der Chemie, diese Spektren durch Berechnung zu interpretieren. Durch Vergleich von simulierten und beobachteten Spektren lassen sich Aussagen über Bindungen und ihre Wechselwirkungen gewinnen, Vorschläge möglicher Strukturen von Verbindungen erhärten oder verwerfen. Beobachtete Schwingungen können erklärt, nicht beobachtbare berechnet werden. Schließlich lassen sich aus dem vollständigen Satz der Schwingungen die thermodynamischen Eigenschaften berechnen. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen ist heute auch für vielatomige Moleküle, Polymere und Kristalle möglich. Das Prinzip sei kurz skizziert: Die potentielle Energie des Moleküls wird als Funktion der Änderung der „inneren Koordinaten“ (Bindungslängen, -winkel, Torsionen)  $R_i$  in „harmonischer Näherung“ beschrieben:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} R_i R_j \quad (20)$$

wobei

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_0 \quad (21)$$

Kraftkonstanten sind. Sie bilden die Matrix

$$F = [f_{ij}] \quad (22)$$

Die kinetische Energie des Moleküls ist abhängig von der Geschwindigkeit der Änderung der inneren Koordinaten,  $\dot{R}_i$ :

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j G_{ij}^{-1} \dot{R}_i \dot{R}_j \quad (23)$$

sowie von den Größen  $G_{ij}^{-1}$ , die durch die Massen und die Geometrie bestimmt sind. Durch Anwendung der Lagrangeschen Bewegungsgleichung erhält man die Säkulargleichung<sup>[5]</sup>

$$|\mathbf{F}\mathbf{G} - \mathbf{E}\lambda| = 0 \quad (24)$$

deren Eigenwerte  $\lambda_k$  die Frequenzen  $\tilde{\nu}_k$  ergeben

$$\lambda_k = 4\pi^2 \tilde{\nu}_k^2 c^2 \quad (25)$$

und deren Eigenvektoren die Schwingungsformen beschreiben.

Für ein zweiatomiges Molekül gilt bekanntlich

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{f \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \quad (26)$$

wobei  $m_1$  und  $m_2$  die Atommassen sind und  $f$  die Kraftkonstante ist. Die Kraftkonstanten  $f_{ij}$  beschreiben die elastischen Eigenschaften und Wechselwirkungen des Valenzelektronensystems.

Für  $i=j$  ist die Kraftkonstante  $f_{ii}$ , die zur Einheit der Auslenkung nötige Kraft. Die Valenzkraftkonstanten sind annähernd proportional der Ordnung einer Bindung. Sie sind von der Größenordnung 1–20 mdyn/Å. Schwierig ist die Ermittlung „richtiger“ Wechselwirkungskraftkonstanten  $f_{ij}$  mit  $i \neq j$ . Sie beschreiben die Änderung der elastischen Eigenschaften einer inneren Koordinate  $R_i$  bei Beanspruchung einer anderen,  $R_j$ . Eine negative Wechselwirkungskraftkonstante für Änderungen von Bindungslängen bedeutet eine Erhöhung der Bindungsordnung von  $R_i$  bei Dehnung von  $R_j$ . Obwohl diese „Nebendiagonale“-Kraftkonstanten  $f_{ij}$ ,  $i \neq j$ , um ungefähr eine Zehnerpotenz kleiner sind als die Kraftkonstanten  $f_{ii}$ , die „Hauptdiagonale“-Kraftkonstanten“ der Matrix der Kraftkonstanten  $F'$  [Gl. (22)], ist ihr Einfluß nicht zu vernachlässigen. Für die Berechnung der Schwingungen eines  $n$ -atomigen Moleküls mit  $z=3n-6$  Normalschwingungen benötigt man maximal  $z(z+1)/2$  Kraftkonstanten, zum Beispiel 45 für  $n=5$ , 20880 für  $n=50$ .

Glücklicherweise kann man viele der Wechselwirkungskraftkonstanten vernachlässigen, weil sie sehr klein sind. Bei symmetrischen Molekülen müssen mehrere Kraftkonstanten aus Symmetriegründen Null sein. Bei Molekülen mit mehreren gleichartigen Gruppen stimmen viele der Kraftkonstanten  $f_{ij}$  überein. Da trotzdem meist die Anzahl der Kraftkonstanten größer ist als die Anzahl der Normalschwingungen, lassen sich mehrere Sätze von Kraftkonstanten angeben, die zwar alle Frequenzen eines Schwingungsspektrums genau wiedergeben, jedoch physi-

kalisch sinnlos sind. Durch gleichzeitige Auswertung der Spektren homologer und isotoper Moleküle konnten physikalisch „richtige“ Sätze von Kraftkonstanten gewonnen werden<sup>[106, 107, 187–189]</sup>. Auch durch Abgleich der wahrscheinlichsten Verteilung der Schwingungsenergie und die Auswertung der aus Gaspekten ableitbaren Coriolis-Kopplungs- und Zentrifugal-Dehnungs-Konstanten<sup>[2, 3]</sup> lassen sich richtige Kraftkonstantensätze eingrenzen<sup>[190–192]</sup>. Schließlich ist es möglich, die Kraftkonstanten wie auch die Größen, die die Intensität in den Spektren bestimmen [ $(\partial\mu/\partial Q)_0^2$  und  $(\partial\alpha/\partial Q)_0^2$ ], durch quantenchemische Rechenverfahren zu ermitteln – alle Größen sind ein Ausdruck für die Anspannung des Elektronensystems an veränderte Atomabstände<sup>[193–196]</sup>.

Auf dem Gebiet der anorganischen Chemie wurden schon vor Jahren für viele kleine und symmetrische Moleküle vollständige Kraftkonstantensätze gewonnen und aus ihnen Aussagen über die chemischen Bindungen abgeleitet<sup>[106, 107, 197]</sup>. Schwingungsberechnungen von anorganischen Verbindungen und Organometall-Verbindungen lieferten eine Fülle wichtiger Daten über Bindungen und Molekülstrukturen<sup>[198–208]</sup>.

Fragen der Struktur organischer Verbindungen, z. B. der Bindungsausgleich bei konjugierten Verbindungen, lassen sich durch Modellrechnungen klären<sup>[114, 115, 209]</sup>. Sätze übertragbarer Kraftkonstanten für organisch-chemische

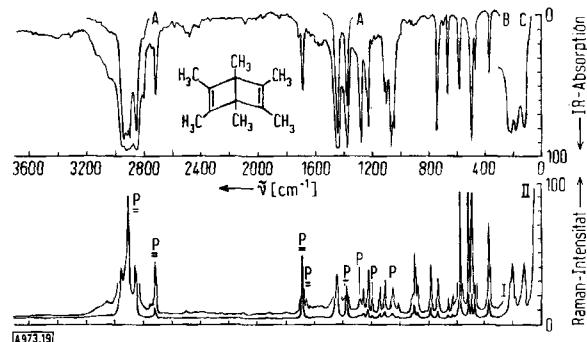


Abb. 19. IR- und Raman-Spektrum von flüssigem Hexamethyl-Dewar-Benzol (Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien). IR-Spektrum: Schichtdicke A 20, B 60, C 1000 μm; Raman-Spektrum: I Verstärkung 5x, II 1x. P, P und P<sub>s</sub>. Legende zu Abb. 18.

Verbindungen wurden durch Untersuchung vieler, auch isotopenmarkierter Moleküle entwickelt<sup>[187, 190, 210–213]</sup>. Auf dieser Basis wurden durch Abgleich mit den beobachteten Spektren die Kraftkonstanten des Hexamethylbenzols, des Hexamethyl-Dewar-Benzols (9) und des Hexamethylprismans (10) ermittelt und Aussagen über die Natur der CC-Bindungen gewonnen<sup>[214, 214a]</sup>.

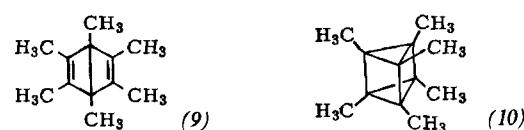
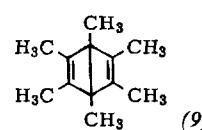


Abbildung 19 zeigt IR- und Raman-Spektrum von (9). Aus Berechnungen der Schwingungsformen geht hervor, daß nur wenige Schwingungen charakteristisch für be-

stimmte Gruppen sind. Die  $\text{CH}_3$ -Torsionschwingungen im Bereich  $100\text{--}250\text{ cm}^{-1}$  sowie die  $\text{CH}_3$ -Rocking-Schwingungen bei  $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  sind stark mit Gerüstschwingungen „gemischt“.

In Abbildung 20 sind einige mit einem computer-gesteuerten Zeichengerät aufgezeichnete Gerüstschwingungen des Hexamethyl-Dewar-Benzols zusammengestellt. Eine

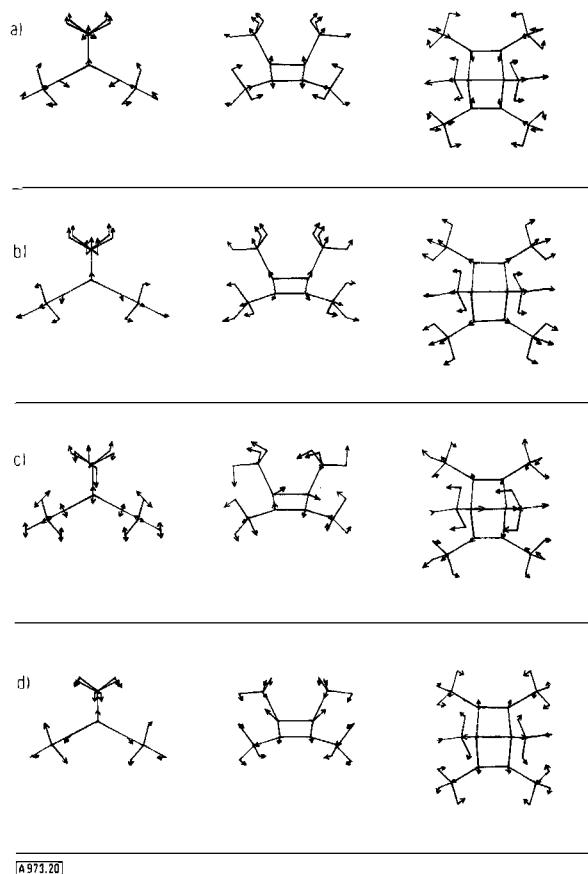


Abb. 20. Berechnete Amplituden für einige Gerüstschwingungen von Hexamethyl-Dewar-Benzol: jeweils drei Ansichten des Moleküls. a) IR: 490, Raman: 492, ber.  $491\text{ cm}^{-1}$ ; Rasse A<sub>1</sub>. b) IR: 576, Raman: 577, ber.  $583\text{ cm}^{-1}$ ; Rasse A<sub>1</sub>. c) IR: 659, Raman: 658, ber.  $657\text{ cm}^{-1}$ ; Rasse B<sub>1</sub>. d) IR: 1276, Raman: 1281, ber.  $1274\text{ cm}^{-1}$ ; Rasse A<sub>1</sub>.

Knickschwingung um die mittlere Einfachbindung findet sich bei  $491\text{ cm}^{-1}$ , sie ist stark im IR-Spektrum. Die „Atmungsschwingung“, die Gleichtakt-Valenzschwingung aller C—C-Bindungen, findet sich bei  $583\text{ cm}^{-1}$  als stärkste Raman-Bande. Auch bei der Schwingung bei  $1274\text{ cm}^{-1}$  werden alle CC-Bindungen, hier jedoch im Gegentakt, beansprucht. Diese Bande ist stark im IR-Spektrum, im Raman-Spektrum sehr schwach. Die Gerüst-Deformationsschwingung bei  $657\text{ cm}^{-1}$  zeigt besonders deutlich die Kopplung der Bewegung aller Atome.

Die Gleichtakt- und Gegentakt-Valenzschwingungen der C=C-Bindungen finden sich nach der Berechnung bei  $1685$  bzw.  $1678\text{ cm}^{-1}$ . Beobachtet wurden Banden bei  $1684$  (Raman) und bei  $1681$  (IR)  $\text{cm}^{-1}$ . In Abbildung 21 sind die Valenzkraftkonstanten der CC-Bindungen dieses Moleküls mit ihren Bindungslängen und den nach der Regel von Siebert aus den Kraftkonstanten<sup>[215]</sup> berechneten Bindungsordnungen zusammengestellt.

Die niedrige Bindungsordnung der mittleren Einfachbindung, 0.87, ist bei einer Bindungslänge von  $1.60\text{ \AA}$  nicht überraschend<sup>[216, 217]</sup>. Aber auch die Doppelbindungen haben nur eine Bindungsordnung von 1.64. Da die Werte der Doppelbindungen von Butadien in der gleichen Grö-

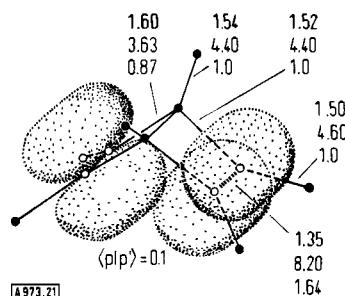


Abb. 21. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ], berechnete Kraftkonstanten [ $\text{mdyn/\AA}$ ] und berechnete Bindungsordnungen (von oben nach unten) für die CC-Bindungen von Hexamethyl-Dewar-Benzol.

ßenordnung liegen, wird auf Mesomerie geschlossen. Im Butadien ist die mittlere Bindung infolge Mesomerie verstärkt (Bindungsordnung 1.1), dagegen haben beim Dewar-Benzol alle Nachbarbindungen der Doppelbindungen kaum von 1 verschiedene Werte. Das Defizit der Bindungsordnung der Doppelbindungen kann durch Überlappung der p-Orbitale durch den Raum – Homokonjugation – erklärt werden<sup>[214a, 218]</sup>. Die Homokonjugation bei Hexamethyl-Dewar-Benzol zeigt sich außerdem in einer Aufspaltung der  $\pi$ -Elektronenbanden im Photoelektronenspektrum um  $0.41\text{ eV}$ <sup>[214a]</sup>.

Bei Hexamethylprisman (10) zeigten die Rechnungen, daß sich die um  $90\text{ kcal/mol}$  gegenüber Hexamethylbenzol erhöhte Energie des Moleküls nicht in den Kraftkonstanten äußert. Die Bindungsordnungen der CC-Bindungen beim Prisman wichen kaum von 1 ab<sup>[214]</sup>. Bei den zitierten Untersuchungen wurde die eindeutige Zuordnung von berechneten und beobachteten Schwingungen und der Abgleich der Kraftkonstanten wesentlich dadurch erleichtert, daß auch die Intensitäten des IR- und Raman-Spektrums nach mehreren Modellen berechnet wurden. Die Kopplung der Schwingungsberechnung mit der Berechnung der Dipolmomente des ausgelenkten Moleküls nach der CNDO-Methode erscheint aussichtsreich zur Ermittlung der IR-Intensität<sup>[214]</sup>. Die Kopplung der Schwingungsberechnung mit quantenchemischen Rechenmethoden erweist sich als nützlich bei vielen Problemen<sup>[219–231]</sup> und ermöglicht Verfeinerungen der Ergebnisse beider Rechenmethoden.

### 3.6. Raman-Spektroskopie von Molekülkristallen; zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Schwingungsspektren von Kristallen nur wenig von denen der Schmelzen, Lösungen oder Gase. Daher ist es bei vielen Anwendungen – zum Beispiel bei der Interpretation der Spektren mit Hilfe charakteristischer Banden – gleichgültig, von welchem Aggregatzustand die Molekülspektren aufgenom-

men wurden. Eine genauere Analyse der Bandenlage und Intensität, vornehmlich der Banden bei niedrigen Frequenzen, insbesondere in den Spektren von Einkristallen bei Anwendung polarisierter Strahlung, erschließt jedoch eine Fülle von Informationen über die Moleküle, ihre Wechselwirkungen und ihre Anordnung in Gitter. Im Molekülkristall befindet sich das Molekül auf Gitterplätzen, die durch das Gleichgewicht anziehender und abstoßender Kräfte festgelegt sind. Der Einbau eines freien Moleküls in ein Kristallgitter hat mehrere Folgen:

1. Die freie Drehbarkeit von Molekülteilen wird behindert; meist werden die Moleküle nur in einer Konformation in das Gitter eingebaut. Die Symmetrie der Gitterplätze ist oft geringer als die der isolierten Moleküle, dadurch können Schwingungen in – für das freie Molekül – „verbotenen“ Rassen aktiv werden, und entartete Schwingungsniveaus können aufspalten. Schließlich führen die statischen Kräfte des Gitters zu einer Veränderung des molekularen Kraftfeldes und damit zu Verschiebungen der Banden (Abb. 22a und 22b). Trotz dieser Einflüsse lassen sich die Spektren in erster Näherung nach dem „Orientierten-Gas-Modell“ interpretieren – aus den Intensitäten der Banden in den Spektren der Einkristalle können die Winkel zwis-

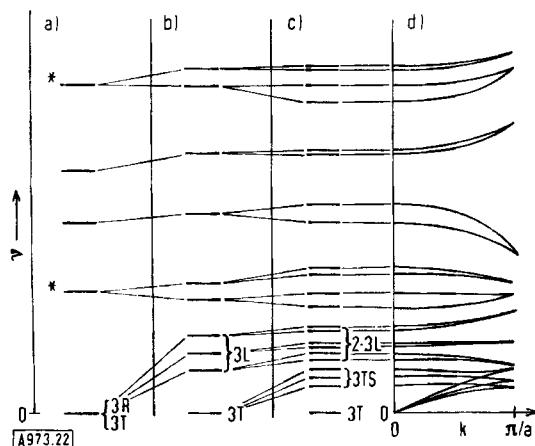


Abb. 22. Gang der Frequenzen beim Einbau eines vieratomigen Moleküls mit zwei entarteten Schwingungsniveaus (\*) in ein Kristallgitter. a) Spektrum des freien Moleküls, R Rotationen, T Translationen. b) Statischer Einfluß des Kristallgitters. Die entarteten Niveaus spalten auf, aus den freien Rotationen werden Librationen L. c) Dynamische Kopplung der Schwingungen der Moleküle einer Elementarzelle mit  $z=2$  Molekülen. Jedes Molekülschwingungsniveau spaltet in  $z$  Komponenten auf, dabei erscheinen nun  $3z-3$  Translationsschwingungen TS. d) Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen vom Wellenvektor  $k$  der gekoppelten Schwingungen aller Elementarzellen im Gitter. Die drei „akustischen Zweige“ entstehen aus den drei freien Translationen mit  $\tilde{v} = 0$  für  $k = 0$  der Elementarzellen; alle Schwingungen der Elementarzellen mit  $\tilde{v} \neq 0$  für  $k = 0$  bilden „optische Zweige“.

schen den Molekül- und den Kristallachsen berechnet und die Schwingungen den Rassen des Moleküls zugeordnet werden<sup>[231 – 234]</sup>.

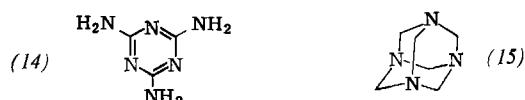
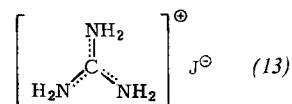
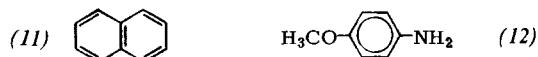
2. Zusätzlich zu den statischen Gitterkräften zeigt sich in den Spektren die dynamische Wechselwirkung der schwingenden Moleküle im Gitter. Die primitive Einheitszelle (die Elementarzelle kleinsten Volumens) ist die dynamische Einheit des Gitters; ihre Symmetrieeigenschaften bestimmen die Auswahlregeln. Die Schwingungsniveaus der Moleküle spalten in so viele Komponenten auf wie Moleküle in der Elementarzelle vorhanden sind. Bei diesen

Schwingungen bewegen sich alle Moleküle in der Zelle gleichartig, aber mit verschiedener relativer Phase. Die drei freien Rotationen und drei Translationen jedes Moleküls werden im Gitter „eingefroren“. Man beobachtet stattdessen bei  $z$  Molekülen in der Elementarzelle  $3z$  Librations (Torsionsschwingungen) und  $3z-3$  Translationsschwingungen (Abb. 22c). Man nennt diese Schwingungen auch äußere Molekülschwingungen oder Gitterschwingungen.

3. Auch die Schwingungen benachbarter Elementarzellen koppeln miteinander. Ein Gitter aus  $N$  Elementarzellen besitzt tatsächlich  $N$ -mal so viele Schwingungszustände wie eine Elementarzelle. Sie unterscheiden sich in der Phasendifferenz ( $\phi = 0 \dots \pi$ ) gleichartiger Schwingungsformen in benachbarten Elementarzellen. Zur Charakterisierung dieser Schwingungen benutzt man den Wellenvektor  $k = \phi/a$ , wobei  $a$  die Gitterkonstante ist. Die Frequenzen der inneren Schwingungen, der Librationen und der Translationsschwingungen der Elementarzelle bilden, als Funktion von  $k$  aufgetragen, „optische“ Zweige, die – bei  $k = 0$  – freien Translationen der Elementarzelle akustische Zweige (Abb. 22d). Dieser Name deutet an, daß diese Zweige diejenigen elastischen Schwingungen beschreiben, welche die Basis der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme bilden.

Die Summe aller Schwingungszustände spiegelt sich in den unelastischen Neutronenspektren und in den thermodynamischen Eigenschaften des Kristalls wider. Da die Wellenlängen der Strahlung, mit der man die Raman-Spektren anregt und bei der man die IR-Spektren beobachtet, 1000- bis 10000-mal so groß sind wie die Achsenlängen einer Elementarzelle, treten in den Spektren nur solche Schwingungszustände des Kristalls auf, bei denen benachbarte Elementarzellen praktisch im Gleichtakt schwingen, also mit  $k \approx 0$ . Für die Interpretation der Schwingungsspektren genügt es daher, die Schwingungen einer Elementarzelle zu analysieren.

Die Theorie der Schwingungsspektren in Kristallen fußt auf Arbeiten mehrerer Autoren<sup>[235 – 245]</sup>; kürzlich erschienen einige Monographien über dieses Gebiet<sup>[246 – 248a]</sup>.



In den Raman-Spektren von Kristallpulvern zeigen sich als stärkster Ausdruck der Kristallkräfte die Gitterschwingungen – die Librationen und die Translationsschwingungen, meist im Bereich  $10-200 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 23). Die Anzahl, die Frequenz und die Breite der beobachtbaren Banden ist von der Gestalt der Moleküle, von der Symmetrie der Gitterplätze und von den Wechselwirkungen der Moleküle im Gitter abhängig.

Abbildung 23 zeigt typische Spektren von Gitterschwingungen aus einer Arbeit über die Gitterschwingungen vieler Molekülkristalle<sup>[249]</sup>. Bei Molekülen mit Symmetriezentrum sind nur die Librationen im Raman-Spektrum aktiv.

der sechs Komponenten ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ,  $i,j = x,y,z$ ) des Polarisierbarkeitstensors des Kristalls<sup>[251, 252]</sup>. Imidazol kristallisiert monoklin ( $C_{2h}^5$ ) mit vier Molekülen in der Elementarzelle, wobei jeweils zwei Teil einer Kette sind, in der die Moleküle

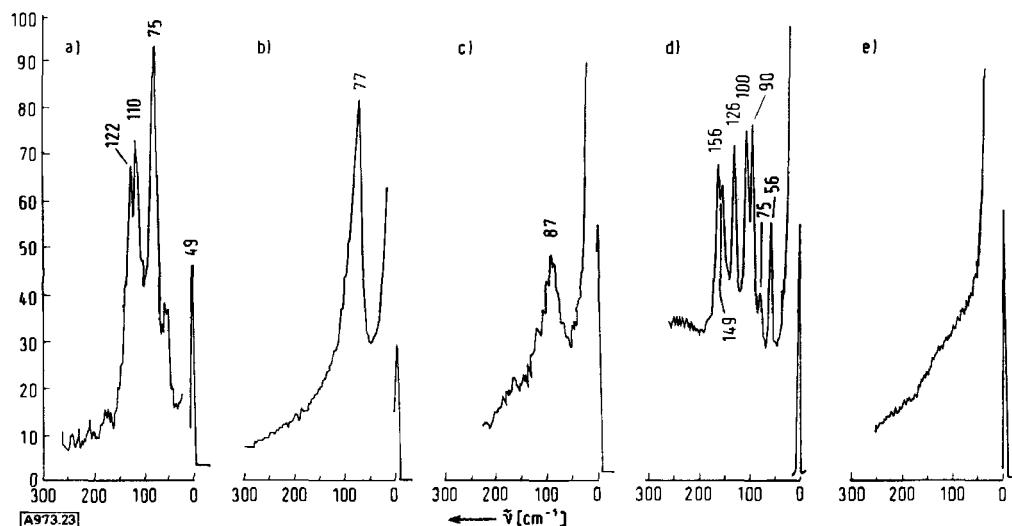


Abb. 23. Bereich der Librationen und Translationsschwingungen in den Raman-Spektren einiger Kristallpulver. a) Naphthalin (11), b) p-Aminoanisol (12), c) Guanidiniumjodid (13), d) Melamin (14), e) Hexamethylentetramin (Urotropin) (15). Aufnahme mit der Erregerlinie 4358 Å einer Hg-Niederdrucklampe [249].

Naphthalin (11) hat zwei Moleküle in der Elementarzelle; infolgedessen findet man sechs Librationen, Gleichtakt- und Gegentaktschwingungen der beiden Moleküle um die Trägheitsachsen (Abb. 23a). Die Intensität der Librationsbanden im Raman-Spektrum ist um so größer, je stärker sich die Polarisierbarkeit des Moleküls in Richtung der drei Trägheitsachsen unterscheidet<sup>[235, 236, 241]</sup>. Infolgedessen zeigen sich im Raman-Spektrum von Hexamethylentetramin (15), einem Molekül kubischer Symmetrie, keine Librationen (Abb. 23e). Bei Guanidiniumjodid (13) (Abb. 23c) und Melamin (14) (Abb. 23d) ist die Polarisierbarkeit in Richtung der dreizähligen Achse wesentlich kleiner als in der Molekülebene. Ähnlich ist bei p-Aminoanisol (12) (Abb. 23b) die Polarisierbarkeit in Richtung der Substituenten wesentlich größer als in den beiden anderen senkrecht dazu. Bei diesen drei Verbindungen sollten nur zwei Librationen des Moleküls die Polarisierbarkeit des Kristalls modulieren und daher zu Banden im Raman-Spektrum Anlaß geben. Deren Frequenzen sollten übereinstimmen, wenn bei beiden die Trägheitsmomente und die rücktreibenden Kräfte übereinstimmen. Wie man Abbildung 23d entnimmt, zeigt Melamin aber mindestens sieben Banden. Die rücktreibenden Kräfte der Librationen um Achsen in der Molekülebene sind hier verschieden, außerdem sind hier Translationsschwingungen aktiv<sup>[249, 250]</sup>. Voraussagen über Anzahl und Eigenschaften der Schwingungen der Elementarzelle kann man mit der Faktorgruppenanalyse gewinnen<sup>[246–248a]</sup>. Durch Schwingungsberechnung lassen sich die Werte der zwischenmolekularen Kraftkonstanten bestimmen. Man geht dabei möglichst von den Spektren der Einkristalle aus.

Wie Abbildung 24 am Beispiel des Imidazol-Einkristalls zeigt, erhält man unterschiedliche Raman-Spektren für jede

in z-Richtung durch Wasserstoffbrücken aufgereiht sind. Infolge der zwischenmolekularen N ... H—N-Wasserstoffbrücken ist die NH-Valenzschwingungsfrequenz von ca. 3200 auf 2800  $\text{cm}^{-1}$  erniedrigt; durch Fermi-Resonanz mit Obertönen und Kombinationen der Gerüstschwingungen bei 1200–1500  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[252, 253]</sup> erscheint aber statt einer Bande ein „Gebirge“<sup>[254]</sup>. Wie zu erwarten, ist diese Bande am stärksten im Spektrum der Tensorkomponente  $\alpha_{zz}$  des Kristalls. Da die Molekülebenen nur wenig aus der yz-Ebene des Kristalls herausgedreht sind, zeigen sich die ebenen Gerüstschwingungen und die CH-Valenzschwingungen am stärksten in den Komponenten  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{yy}$  und  $\alpha_{yz}$ . Bei der Schwingungsberechnung des kristallinen Imidazols<sup>[252]</sup> und anderer Molekülkristalle<sup>[255–258]</sup> stellte es sich heraus, daß die zwischenmolekularen Kraftkonstanten Einfluß auch auf die Frequenzen innerer Schwingungen ausüben. Bei der Berechnung äußerer Kraftkonstanten erhält man zu kleine Werte, wenn man voraussetzt, daß die Moleküle starr sind.

Man kann äußere Kraftkonstanten für die Federkräfte zwischen nichtgebundenen Atomen vorausberechnen, indem man die 2. Ableitung ( $\partial^2 V / \partial r^2$ ) von Potentialfunktionen bildet, die mit anderen Methoden ermittelt wurden. Man benutzt dabei Atom-Atom-Potentialfunktionen vom Typ nach *Lennard-Jones* oder *Buckingham*<sup>[259]</sup>, wie z. B. die von *Warshel* und *Lifson*<sup>[260]</sup> oder *Kitaigorodskij*<sup>[261]</sup> angegebenen. *Shimanouchi* zeigte, daß die Kraftkonstanten vor allem durch den Abstoßungsterm in den Potentialfunktionen bestimmt sind<sup>[255, 262]</sup>.

In Abbildung 25 sind die Kraftkonstanten für zwischenmolekulare H ... H-, C ... H-, O ... H- und S ... H-Bindungen aufgetragen, die aus Schwingungsberechnungen von Kristallen des Benzols und Naphthalins<sup>[255]</sup>, des Thioharn-

stoffs<sup>[257, 263]</sup> und der Benzoesäure<sup>[264, 265]</sup> ermittelt wurden. Man entnimmt Abbildung 25 außerdem, daß die Valenzkraftkonstanten von inneren Schwingungen im Bereich 2 ... 20 mdyn/Å liegen. Die meisten zwischenmolekularen Kraftkonstanten liegen im Bereich 0.001 ... 0.1 mdyn/Å.

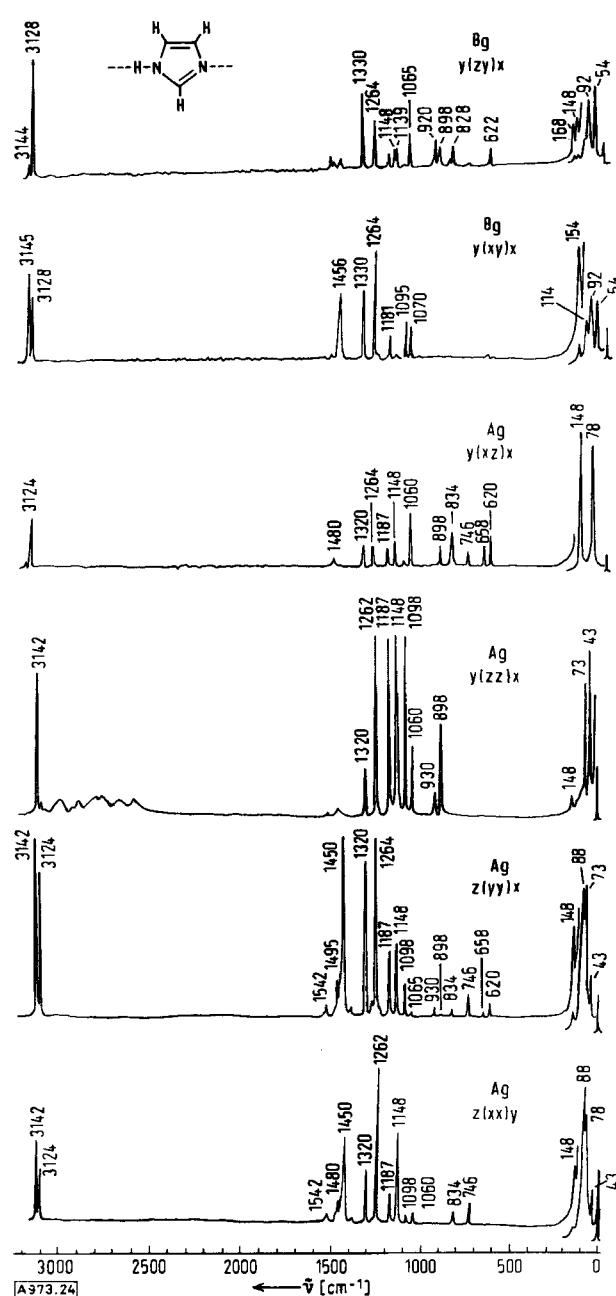
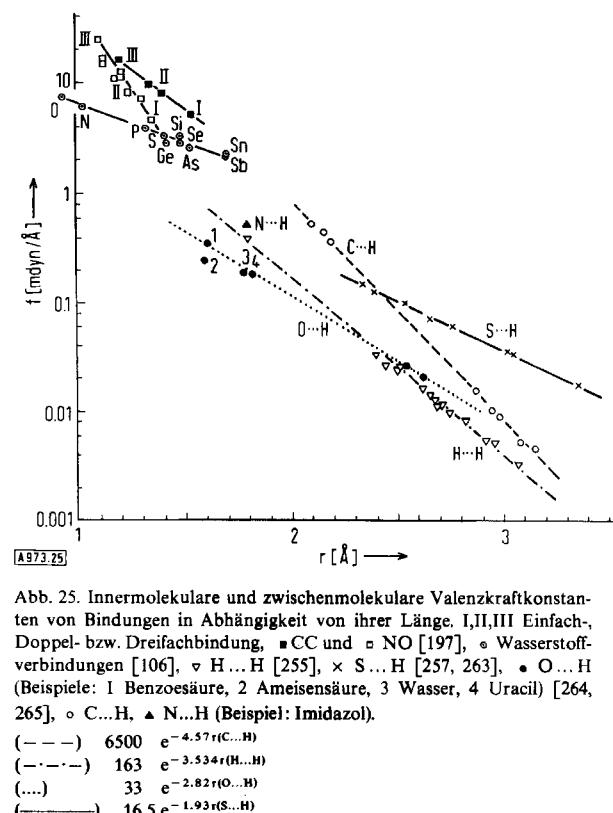


Abb. 24. Raman-Spektrum eines Imidazol-Einkristalls.  $y(zy)x$  bedeutet: Einstrahlung parallel der Kristallachse  $y$ , elektrischer Vektor der Erregerstrahlung parallel  $z$ , elektrischer Vektor der Raman-Strahlung parallel  $y$ , Beobachtungsrichtung  $x$ . Im Bereich  $20\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  befinden sich die Librationen und Translationsschwingungen. Die Schwingung der  $\text{N}\text{--H}$ -Bindung zeigt sich im Spektrum  $\text{Ag.y(zzx)}$  im Bereich um  $2700\text{ cm}^{-1}$  zusammen mit mehreren Fermi-Resonanz-Banden (vgl. auch Tabelle 5).

Valenzkraftkonstanten im Bereich  $0.1 \dots 1 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  sind entweder auf Kräfte zwischen nichtgebundenen Atomen in einem Molekül zurückzuführen, oder sie zeigen Wasserstoff-Brücken-Bindungen an. Wir konnten nachweisen, daß im kristallinen Thioharnstoff  $\text{S} \dots \text{H}—\text{N}$ -Wasserstoffbrücken vorhanden sind<sup>[256, 257, 263]</sup>. Für eine Reihe kleinerer

Moleküle im kristallinen Zustand wurden inzwischen die Frequenzen für alle Gitterschwingungen, also auch die mit  $k=0$  (Abb. 22), berechnet<sup>[265a]</sup>. Kürzlich wurde eine Schwingungsberechnung für glasartige Molekülnetzwerke entwickelt<sup>[265c]</sup> und auf As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> und As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> angewandt<sup>[265b]</sup>.



Die Intensitäten der Schwingungen in Kristallen, besonders die der Gitterschwingungen, ermöglichen Rückschlüsse auf die Wechselwirkung benachbarter Moleküle im Gitter. Bei den Translationsschwingungen wird das molekulare Polarisierbarkeitsellipsoid parallel verschoben; infolgedessen dürfte sich, wie man früher annahm, bei diesen Schwingungen die Polarisierbarkeit des Kristalls nicht ändern. In Wirklichkeit führen Translationsschwingungen oft zu sehr starken Banden, zum Beispiel den Banden bei 43 und  $73\text{ cm}^{-1}$  beim Imidazol (Abb. 24, Tabelle 5). Nach einem

Tabelle 5. Berechnung der Gitterschwingungen des Imidazols. Zuordnung der Librations L und Translationsschwingungen T in der Rasse Ag zu den beobachteten Banden; berechnete Frequenzen und Verteilungen der Schwingungsenergie auf die Kraftkonstanten (s. auch Abb. 24).

Schwingung	Frequenz $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$ ] beob.	Frequenz $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$ ] ber.	Verteilung der potentiellen Energie der Schwingungen
L <sub>z</sub>	148	134	63 % H ... H
T <sub>x</sub>	88	108	50 % N ... H—N
L <sub>x</sub>	78	76	44 % H ... H + 22 % C ... H
T <sub>y</sub>	73	69	38 % H ... H + 26 % C ... H + 16 % N ... H—C
T <sub>z</sub>	43	25	45 % N ... H—C + 42 % C ... H

von *Kastler* und *Rousset* entwickelten Modell<sup>[235, 236]</sup> lässt sich die Intensität von Librationen im Raman-Spektrum aus den molekularen Polarisierbarkeiten ableiten. Auch hier zeigten Messungen der absoluten Intensitäten<sup>[266]</sup>

daß die beobachteten Intensitäten viel größer als die berechneten sind. Beim Thioharnstoff wurde für die Libration bei  $119\text{ cm}^{-1}$  (Rasse Ag) berechnet 0.40, beobachtet 2.26 ( $\cdot 10^{-28}\text{ cm}^2/\text{Molekül}$ )<sup>[266]</sup>. Diese Abweichungen lassen sich nicht durch die Kopplung mit anderen Schwingungen oder durch Dipol- oder Quadrupol-Wechselwirkung erklären<sup>[267, 268]</sup>, da diese Effekte zu klein wären, sie zeigen vielmehr die gegenseitige Störung der Elektronensysteme benachbarter Moleküle im Kristall. Durch zwischenmolekulare bindende und antibindende Wechselwirkung entstehen aus den Molekülorbitalen Kristallorbitale. Infolge der Modulation des zwischenmolekularen Abstandes bei den Gitterschwingungen werden auch die zwischenmolekularen Überlappungsintegrale moduliert und damit auch die Energieniveaus der Kristallorbitale, die Polarisierbarkeiten und die Dipolmomente. Diese Wechselwirkung läßt sich daher auch an der Intensität der Banden im FIR-(Ferninfrarot-)Spektrum ablesen und durch quantenchemische Rechnungen abschätzen<sup>[269]</sup>.

Auch über den Mechanismus von Modifikationsumwandlungen lassen sich Aussagen aus dem Raman-Spektrum gewinnen, z. B. über den  $\Lambda$ -Punkt des Hexamethylbenzols<sup>[214, 270]</sup> oder über die Umwandlung in den ferroelektrischen Zustand beim Thioharnstoff<sup>[256, 257, 263]</sup>. In vielen Arbeiten wurden aus Raman-Spektren Aussagen über die Eigenschaften und Strukturen kristalliner Komplexe abgeleitet. Beispiele sind Komplexe mit Xenondifluorid<sup>[271]</sup>, Komplexe und Einschlußverbindungen von Harnstoff und Thioharnstoff<sup>[48, 234, 272]</sup> sowie Charge-Transfer-Komplexe<sup>[273–276]</sup>.

Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten sowie über Frequenz- und Intensitätsänderungen bei Phasenübergängen ermöglichen Aussagen über zwischenmolekulare Wechselwirkungen, ferner Rückschlüsse auf die Strukturen von Flüssigkeiten<sup>[277–280]</sup>, z. B. beim kristallinen, glasartigen und flüssigen Glycerin<sup>[281, 282]</sup> und anderen Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[283]</sup>. Aus der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite und Linienform der Librationen lassen sich Reorientierungszeiten und Charakteristika der Anharmonizität der Gitterpotentiale berechnen<sup>[283a]</sup>.

### 3.7. Raman-Spektroskopie von synthetischen Polymeren

Makromolekulare Verbindungen enthalten oft kristalline und amorphe Strukturelemente. Die Raman-Spektroskopie ermöglicht – wie in Abschnitt 3.6 besprochen wurde – Aussagen über Eigenschaften kristalliner Strukturen. Daneben zeigen die Spektren charakteristische Eigenschaften der Moleküle und der Molekülbausteine. Daraus ergeben sich mehrere Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der makromolekularen Verbindungen: Aus der Frequenz der totalsymmetrischen Deformationsschwingung von Kettenmolekülen (Harmonikaschwingung,  $\delta_s(\text{CC})$  in Tabelle 1) im Bereich  $10\text{ ... }200\text{ cm}^{-1}$  lassen sich Rückschlüsse auf die Ketten- oder Faltungslänge von Molekülen<sup>[1, 284]</sup> ziehen. Entscheidungen zwischen möglichen Strukturen der kristallinen Bereiche<sup>[285, 286]</sup> sowie Aussagen über Kristallinität<sup>[287–290]</sup>, Taktizität<sup>[291–293]</sup>, Wechselwirkungen an den Grenzflächen in glasfaserverstärkten

Polymeren<sup>[294]</sup>, die Struktur von Polarisationsfolien<sup>[295]</sup> und vernetzten Polyester<sup>[296]</sup>, die Kinetik von Polymerisation<sup>[297]</sup> und Vulkanisation<sup>[298]</sup> und schließlich die Konformationen gelöster Polymethacrylsäuren<sup>[299]</sup> wurden gewonnen – diese Beispiele umreißen das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der makromolekularen Stoffe.

Auch hier führen Modellrechnungen zu den sichersten Aussagen, so daß sich oft der große Aufwand lohnt<sup>[300–302]</sup>. Leider werden die Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet makromolekularer Verbindungen eingengt durch fluoreszenzfähige Verunreinigungen. Sie lassen sich oft nicht entfernen und können daher gelegentlich die Aufnahme der Raman-Spektren polymerer Substanzen unmöglich machen. Das gilt auch für die im nächsten Abschnitt besprochenen Anwendungen auf dem Gebiet der Biochemie.

### 3.8. Raman-Spektroskopie bei biochemischen Problemen

Die Raman-Spektroskopie ist vor allem deshalb eine für biochemische Probleme geeignete Methode, weil sie grundsätzlich Untersuchungen von Molekülen im natürlichen Milieu – wäßrige Lösungen niedriger Konzentration – erlaubt. Dies ist wegen der starken Absorptionsbanden des Wassers mit der IR-Spektroskopie nicht möglich. Darüber hinaus genügen Probemengen von 1 mg und weniger<sup>[303]</sup>.

Obwohl die Untersuchungen wegen der geringen Intensität der Raman-Banden und der Störung durch Fluoreszenzbanden oft sehr schwierig sind, gelangen in jüngster Zeit interessante Anwendungen bei Biomolekülen. Häufig nutzte man dabei die Tatsache aus, daß die Raman-Spektren intensiver werden, wenn die Erregerlinie in die Nähe von Absorptionsbanden der Verbindungen verschoben wird (Resonanz-Raman-Effekt<sup>[24]</sup>). Diesem Effekt ist es zuzuschreiben, daß es Rimal, Gill et al. gelang, Raman-Spektren von Möhren und Tomaten aufzunehmen. Die Spektren stimmten nahezu mit denen von Möhren- und Tomatensaft überein und mit den Spektren von  $\beta$ -Carotin- bzw. Lycopin-Lösungen in *n*-Hexan<sup>[304]</sup>. Die Raman-Spektren einer Reihe stereoisomerer Vitamin-A-Abkömmlinge konnten gewonnen werden; dabei erwiesen sich Banden im Bereich  $1100\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  als charakteristisch für die einzelnen Isomeren<sup>[305]</sup>.

Dieselbe Arbeitsgruppe konnte zeigen, daß man durch Verschiebung der Erregerlinie Anregungsprofile für die Raman-Spektren von Carotinoiden erhalten kann, die sonst schwer zugängliche Elektronenniveaus (Tripletztzustände) erkennen lassen<sup>[306, 307]</sup>.

Intakte Rinder-Netzhäute gaben ein Raman-Spektrum, das Ähnlichkeit mit dem von Retinylidenhexylamin in saurer Lösung hatte<sup>[308]</sup>. Die Spektren von 11-*cis*-Retinal, von anderen Stereoisomeren sowie den Schiffschen Basen der Sehpigmente konnten aufgenommen und Modellversuche zur Frage der Natur des Schwangers begonnen werden<sup>[309, 310]</sup>. Auch von Metalloporphyrinen<sup>[311]</sup> und vom Hämoglobin<sup>[312]</sup> ließen sich Resonanz-Raman-Spektren aufnehmen und daraus Aussagen über die Struktur des Chromophors ableiten. Eine Reihe von Arbeiten befaßt

sich mit der Natur der Bindung des Eisens in Eisenproteinen, z. B. den Enzymen der Atmungskette<sup>[313–315]</sup>.

Die Raman-Spektren von Kohlenhydraten zeigen besser als die IR-Spektren Charakteristika der Gerüste; einige Untersuchungen befassen sich u. a. mit Monosacchariden, mit den Disacchariden Maltose und Cellobiose<sup>[316]</sup> sowie mit der Konformation der Seitenketten von Cellulose in Zellwänden<sup>[317]</sup>. Aus Änderungen der Banden im Bereich  $1100\text{ cm}^{-1}$  lassen sich Störungen der Micellen wäßriger Dipalmitoyllecithin-Schichten durch Cholesterin ablesen<sup>[318, 319]</sup>. Man nimmt an, daß die Raman-Spektroskopie sich für die Analyse von Membranen *in situ* eignet<sup>[320]</sup>. Auf die Anwendung der Raman-Spektroskopie zur Analyse von Terpenen und Steroiden wurde bereits hingewiesen<sup>[124, 125, 135–138, 141, 142]</sup>.

In den Raman-Spektren von Proteinen lassen sich, wie *Lord* et al. am Beispiel von Ribonuclease,  $\alpha$ -Chymotrypsin und Lysozym zeigten<sup>[321–323]</sup>, die einzelnen Aminosäuren an den Schwingungen ihrer Seitenketten erkennen. Diese Schwingungen sind unabhängig von der Konformation der Peptidbindungen. Die  $\nu(\text{SS})$  und  $\nu(\text{CS})$  bei 500 und  $700\text{ cm}^{-1}$  zeigen je nach Protein unterschiedliche Lagen und Intensitäten, wodurch Rückschlüsse auf Anzahl und Konformation der SS-Brücken möglich sind. Schließlich läßt sich aus der Lage der Raman-Banden der Amid-Gruppierung die Sekundärstruktur der Kette ablesen. In der Reihe  $\alpha$ -Helix, Knäuel,  $\beta$ -Faltblatt fällt zum Beispiel die Frequenz der Amid-III-Bande (Gleichtaktschwingung der CO- und CN-Bindung) von 1266 über 1248 auf  $1232\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren von Glucagon<sup>[324]</sup>; im Bereich der Amid-I-Bande (vornehmlich CO-Valenzschwingung) bei 1630 bis 1700 steigt dagegen die Frequenz von 1660 über 1665 auf  $1674\text{ cm}^{-1}$  an. Die Spektren von menschlichem Serum-Albumin wurden analysiert<sup>[325]</sup> und Aussagen über die Struktur von natürlichem und denaturiertem Insulin und verschiedenartig denaturiertem Lysozym gewonnen<sup>[326–329]</sup>.

Einige Ketenschwingungen bei niedrigen Frequenzen zeigen die Konformation der Peptidkette an<sup>[330]</sup>. Weitere Untersuchungen beschreiben Wechselwirkungen zwischen Protein und Liganden<sup>[331]</sup> sowie die Auswirkungen der Verkalkung von Geweben<sup>[332]</sup>.

*Harada* und *Lord* untersuchten die Raman-Spektren einiger kristalliner Nucleinsäure-Basen und des Komplexes 1-Methylthymin mit 9-Methyladenin. Durch Schwingungsberechnung konnten sie die H-Brücken-Schwingungen im Bereich  $70\text{ ... }125\text{ cm}^{-1}$  als schwache Raman-Banden lokalisieren; stärker zeigen sich Librationen und Translationsschwingungen unterhalb  $100\text{ cm}^{-1}$ <sup>[333]</sup>. In den Raman-Spektren von Formylmethionin-Transfer-RNA aus *E. coli* konnten *Tsuboi* et al.<sup>[334]</sup> die Banden der einzelnen Basen zur quantitativen Analyse benutzen.

*Peticolas* et al. untersuchten die Auswirkungen der Kettenkonformation auf die Spektren von DNA und RNA<sup>[335, 336]</sup>: Die totalsymmetrischen Ringvalenzschwingungen der Basen geben Banden geringerer Intensität, wenn die Ringe gestapelt werden. Banden um  $800\text{ cm}^{-1}$ , die den symmetrischen (O—P—O)-Valenzschwingungen des Polyphosphorsäureester-Rückgrats zugeordnet werden, sind besonders scharf und intensiv bei der Doppelhe-

lix-Struktur der Nucleinsäuren. Schließlich finden sich auch im Bereich der C=O- und der C=C-Schwingungen Banden, die empfindlich auf die Basenanordnung reagieren. Mit diesen Banden konnten Strukturen und Denaturierungsvorgänge natürlicher Nucleinsäuren – lösliche und Transfer-RNA aus Hefe sowie Kalbsthymus-DNA – aufgeklärt werden<sup>[335–338]</sup>.

### 3.9. Ausblick

In dieser Arbeit konnte nur ein kleiner Teil der neuen Anwendungsmöglichkeiten der Raman-Spektroskopie in der Chemie berücksichtigt werden. Darüber hinaus haben wir bei der Auswahl unser Arbeitsgebiet bevorzugt und die anorganische Chemie vielleicht vergleichsweise zu wenig gewürdigt. Probleme der Festkörperphysik<sup>[27]</sup> wurden kaum berührt, das große Gebiet der „nichtlinearen“ Effekte (zum Beispiel der Hyper-Raman-Effekt<sup>[339]</sup>) wurde nicht erwähnt.

Die unelastische Streuung elektromagnetischer Strahlung an inneren Elektronen- oder an Kernzuständen, die beide auch „Raman-Effekte“ genannt werden (Röntgen-Raman-Effekt<sup>[340, 341]</sup>, Kern-Raman-Effekt<sup>[342]</sup>), versprechen heute noch keine für die Chemie interessanten Anwendungen. Möglicherweise wird es analytische Anwendungen des Resonanz-Raman-Effektes geben, der zunächst für theoretische Betrachtungen bedeutend ist<sup>[24, 343]</sup>.

Techniken, die den Raman-Effekt für Untersuchungen „äußerst schneller“ Vorgänge (im Bereich  $10^{-7}\text{ ... }10^{-12}\text{ s}$ ) heranziehen, werden bei der Lösung chemischer Probleme helfen<sup>[344, 345]</sup>. Auch die Kombination der Aussagen aus Raman- und Photoelektronen-Spektroskopie hat erst begonnen<sup>[214a, 346]</sup>.

Die Anwendung circular polarisierter Erregerstrahlung zur Messung eines Effektes, der dem Circulardichroismus ähnlich ist – der Raman-Circular-Intensitäts-Differenz – wurde theoretisch untersucht<sup>[347, 348]</sup> und hat möglicherweise in Zukunft Bedeutung zur Strukturaufklärung chiraler Moleküle<sup>[349]</sup>. Aussagen, die denen der UV- oder der IR-Rotationsdispersion<sup>[350]</sup> komplementär sind, werden erhofft. Auch hierbei gibt es eine Faraday-Effekt-Variante<sup>[351]</sup>.

Ob eine Raman-Radar-Technik zur Erfassung von Luftverunreinigungen die in sie gesetzten Hoffnungen erfüllt<sup>[84–89]</sup>, wird sich herausstellen müssen; immerhin erbringen die Versuche dazu wichtige Daten über Wirkungsquerschnitte<sup>[352]</sup> und Molekülkonstanten sowie neue Verfahren zur Messung von Temperaturen und Konzentrationen in Gasen<sup>[353, 354]</sup>. Die Bestimmung von Verunreinigungen des Wassers durch Raman-Spektroskopie erscheint nicht unrealistisch<sup>[355]</sup>. Mit einigen apparativen Entwicklungen kann man in Zukunft rechnen: Verbesserung der Probenanordnungen und der Lichtstärke der Geräte, preiswerten Routinegeräten, abstimmbaren Lasern als Lichtquellen.

Die heute möglichen scheinbar universellen Anwendungen der Raman-Spektroskopie im Temperaturbereich von 1 bis  $2000^\circ\text{K}$ , für Substanzmengen im Nanogrammbereich, für sehr verdünnte Lösungen, für luftempfindliche, explosive und farbige Substanzen verbergen leicht die Grenzen der Methode. Man darf nicht verschweigen, daß Raman-

Spektren in manchen Fällen erst nach aufwendiger Probenvorbereitung erhalten werden. Bei vielen Proben, die als „analysenrein“ bezeichnet werden, tritt starke Fluoreszenz auf, die von Zersetzungprodukten oder Spuren an Schliff-Fett verursacht wird und die das Raman-Spektrum vollständig verdecken kann. Verfahren zur Reinigung der Proben speziell für die Raman-Spektroskopie wurden entwickelt<sup>[18]</sup>. Bei Polymeren ist die Reinigung jedoch aufwendig, oft sogar unmöglich. Verbindungen, die im gesamten sichtbaren Bereich stark absorbieren, geben meist überhaupt kein Raman-Spektrum. Durch photochemische Reaktionen bei der Anregung der Raman-Spektren lassen sich jedoch oft die störenden fluoreszierenden Verunreinigungen in nichtfluoreszierende umwandeln. In seltenen Fällen beobachtet man auch das Gegenteil. Stoffe, die mechanische Verunreinigungen wie Staub und Fasern enthalten, können sich zersetzen infolge der Wärme, die bei Absorption des Laser-Strahls an den Verunreinigungen entsteht. Leichtsiedende Stoffe sieden gelegentlich im Bereich des Fokus der Laser-Strahlung, biologische Proben können denaturieren. Die erfolgreiche Anwendung der Raman-Spektroskopie ist erst dann möglich, wenn man sich auch der Grenzen dieser Methode bewußt ist und sich klar ist darüber, daß oft die Probenbereitung schwieriger ist als die Aufnahme des Spektrums. Eine sorgfältige Probenbereitung ist deshalb ebenso wichtig wie zuverlässige Spektrometer und Lichtquellen.

Heute kann man die Raman-Spektroskopie auf die meisten Probleme anwenden, für die sie prinzipiell geeignet ist. Es gibt eine Reihe von Problemen, bei denen Raman- und IR-Spektren gleichwertige Aussagen liefern. Da die Raman-Spektroskopie anfälliger gegen Störungen (z. B. durch absorbierende oder fluoreszierende Verunreinigungen) ist als die IR-Spektroskopie und da IR-Spektrometer weiter verbreitet sind, wird bei der Lösung solcher Probleme die IR-Spektroskopie auch in Zukunft Vorrang haben. Man rechnet damit, daß nur für 5 bis 10% der Probleme eines normalen IR-Laboratoriums der Industrie die Raman-Spektroskopie günstiger wäre. Bei allen Problemen, die die Kenntnis vollständiger Schwingungsspektren erfordern, muß man Raman- und IR-Spektrum kombinieren, zum Beispiel bei der Bestimmung der Symmetrie von Molekülen oder bei der Berechnung von Spektren oder Kraftkonstanten oder thermodynamischer Funktionen. Für eine Reihe analytischer Fragestellungen eignet sich die Raman-Spektroskopie besser als die IR-Spektroskopie.

Man kann daher erwarten, daß man Raman-Spektrometer in Zukunft in den größeren Industrie-Laboratorien, in vielen Forschungsinstituten und in den meisten Hochschulinstituten finden wird. Die Raman-Spektroskopie wird sich auch dort als wichtiges Instrument im Orchester der modernen physikalischen Methoden der Chemie bewähren.

*Ich danke für wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit Fräulein Dr. E. Steigner, Frau Dr. L. Colombo, Frau R. Schüth sowie den Herren Dr. P. Bleckmann, Dr. D. Bougeard, Dr. K. Gottlieb, Dr. W. Meier und Dr. G. Wollbold. Prof. Dr. H. Kaiser, Prof. Dr. D. A. Long, Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus, Dr. H. Monien und Prof. Dr. J. Behringer gaben wertvolle Hinweise zur Verbesserung dieses Manuskripts. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Landesamt für Forschung, Nordrhein-Westfalen, und der Fonds der Chemischen Indu-*

*strien ermöglichten unsere Untersuchungen durch Zuwendungen von Personal- und Sachmitteln, für die ich auch hier danken möchte.*

Eingegangen am 15. November 1972,  
ergänzt am 27. August 1973 [A 973]

- [1] K. W. F. Kohlrausch: Raman-Spektren, Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943, Bd. 9/VI; Nachdruck: Heyden, London 1973.
- [2] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand-Reinhold, New York 1950, Bd. 1.
- [3] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand-Reinhold, New York 1945, Bd. 2.
- [4] J. Brandmüller u. H. Moser: Einführung in die Raman-Spektroskopie. Steinkopff, Darmstadt 1962.
- [5] E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius u. P. C. Cross: Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. McGraw-Hill, New York 1955.
- [6] N. B. Colthup, L. H. Daly u. S. E. Wiberley: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York 1964.
- [7] W. Otting: Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung. Springer, Berlin 1952.
- [8] R. N. Jones u. C. Sandorfy in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Interscience, New York 1956, Bd. 9.
- [9] S. J. Mizushima in: Handbuch der Physik. Springer, Berlin 1958, Bd. 16.
- [10] M. M. Suschinskij: Raman-Spektren von Molekülen und Kristallen (Russisch). Moskau 1969.
- [11] P. Gans: Vibrating Molecules. Chapman and Hall, London 1971.
- [12] D. Steele: Theory of Vibrational Spectroscopy. Saunders, Philadelphia 1971; M. W. Wolkenstein, L. A. Gribow, M. A. Eliaschewitsch u. B. I. Stepanow: Kolebanija Molekul (Molekülschwingungen). Verlag der Wissenschaften, Moskau 1972.
- [13] H. A. Szymanski: Raman Spectroscopy, Theory and Practice. Plenum Press, New York 1967, Bd. 1, und 1970, Bd. 2.
- [14] T. R. Gilson u. P. J. Hendra: Laser Raman Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.
- [15] A. Anderson: The Raman Effect. Dekker, New York 1971, Bd. 1.
- [16] J. Loader: Basic Laser Raman Spectroscopy. Heyden, London 1970.
- [17] a) M. C. Tobin: Laser Raman Spectroscopy. Wiley-Interscience, New York 1971; b) J. P. Mathieu: Advances in Raman Spectroscopy. Vol. I (Proc. 3rd Internat. Conf. on Raman Spectroscopy), Heyden & Son, London 1973.
- [18] B. Schrader, W. Meier, E. Steigner u. F. Zöhrer, Z. Anal. Chem. 254, 257 (1971).
- [19] D. A. Long in L. A. K. Stavely: The Characterization of Chemical Purity of Organic Compounds. Butterworths, London 1971; D. A. Long, Chem. Brit. 7, 108 (1971); D. A. Long, A. J. Downs u. L. A. K. Stavely: Essays in Structural Chemistry. Plenum Press, New York 1971.
- [20] R. E. Hester, Anal. Chem. 44, 490 R (1972).
- [21] R. S. Tobias, J. Chem. Educ. 44, 2 (1967).
- [22] E. Ziegler u. E. G. Hoffmann, Österr. Chem.-Ztg. 68, 319 (1967).
- [23] B. Schrader, Chem.-Ing.-Tech. 39, 1008 (1967).
- [24] J. Behringer, Habilitationsschrift, Universität München 1967.
- [25] J. Brandmüller, Naturwissenschaften 54, 293 (1967).
- [26] J. Brandmüller, Phys. Unserer Zeit 2, 139 (1970).
- [27] H. W. Schröter, Naturwissenschaften 54, 607 (1967); J. Brandmüller u. H. W. Schröter, Fortschr. Chem. Forsch. 36, 85 (1973).
- [27a] DMS-Literaturdienst IR, Raman, Mikrowellen mit General-Index. Bd. I – VI. Verlag Chemie, Weinheim, und Butterworths, London 1963 bis 1973.
- [27b] SDI = Selective Dissemination of Information. Informationsdienst der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Chemie-Information und -Dokumentation, 1 Berlin 12, Steinplatz 2.
- [28] H. Bontin u. S. Yip: Molecular Spectroscopy with Neutrons. MIT Press, Cambridge, Mass. 1968.
- [29] H. H. Jaffé u. M. Orchin: Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York 1962.
- [30] Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen. Vandenhoeck, Göttingen 1951.
- [31] A. Smekal, Naturwissenschaften 11, 873 (1923).
- [32] H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Z. Phys. 31, 681 (1925).
- [33] E. Schrödinger, Ann. Phys. (Leipzig) 81, 109 (1926).
- [34] P. A. M. Dirac, Proc. Royal. Soc. 114, 710 (1927).
- [35] C. V. Raman, Nature 121, 501, 619, 721 (1928).

- [35a] Y. Rocard, C. R. Acad. Sci. 186, 1107 (1928); J. Cabannes, ibid. 186, 1201 (1928).
- [35b] G. Landsberg u. L. Mandelstam, Naturwissenschaften 16, 557, 772 (1928).
- [36] W. W. Coblenz: Investigations of Infrared Spectra. Carnegie Institution, Washington 1905.
- [37] T. H. Maiman, Nature 187, 493 (1960).
- [38] A. D. White u. J. D. Rigden, Proc. IRE 50, 1967 (1962).
- [39] J. Brandmüller u. R. Claus, Spectrochim. Acta 25 A, 103 (1969).
- [40] G. Placzek in E. Marx: Handbuch der Radiologie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934, Bd. 1V/2; G. Placzek, Z. Phys. 70, 84 (1931).
- [41] B. Schrader u. W. Meier, Z. Naturforsch. 21a, 480 (1966).
- [42] G. B. Benedek u. K. Fritsch, Phys. Rev. 149, 647 (1966).
- [43] G. Eckhard u. W. G. Wagner, J. Mol. Spectrosc. 19, 407 (1966).
- [44] H. Moser u. D. Stieler, Z. Angew. Phys. 12, 280 (1960).
- [45] B. Schrader u. G. Bergmann, Z. Anal. Chem. 225, 230 (1967).
- [46] P. Kubelka u. F. Munk, Z. Tech. Phys. 12, 593 (1931); P. Kubelka, J. Opt. Soc. Amer. 38, 448 (1948).
- [47] G. Kortüm: Reflexionsspektroskopie. Springer, Berlin 1969.
- [48] B. Schrader, F. Nerdel u. G. Kresze, Z. Anal. Chem. 170, 43 (1959).
- [49] B. Schrader, F. Nerdel u. G. Kresze, Z. Phys. Chem. NF 12, 132 (1957).
- [50] F. Gandini, H. Moser u. F. Perzl, Z. Angew. Phys. 23, 461 (1967).
- [51] W. Kiefer u. H. J. Bernstein, Appl. Spectrosc. 25, 609 (1971).
- [52] W. Meier, B. Schrader u. M. Pisářčík, Z. Instr. 80, 119 (1972).
- [53] G. E. Devlin, J. L. Davis, L. Chase u. S. Geschwind, Appl. Phys. Lett. 19, 138 (1971).
- [54] P. E. Schoen u. D. A. Jackson, J. Phys. 5, 519 (1972).
- [55] H. J. Sloane, Appl. Spectrosc. 25, 430 (1971).
- [56] B. J. Bulkin, K. Dill u. J. J. Dannenberg, Anal. Chem. 43, 974 (1971).
- [56a] R. P. Oertel u. D. V. Myhre, Anal. Chem. 44, 1589 (1972).
- [57] S. K. Freeman, P. R. Reed u. D. O. Landon, Mikrochim. Acta 1972, 288.
- [58] M. Bridoux u. M. Delhaye, Nouv. Rev. Opt. Appl. 1, 23 (1970).
- [59] A. S. Quist, Appl. Spectrosc. 25, 80 (1971).
- [60] A. S. Quist, Appl. Spectrosc. 25, 82 (1971).
- [61] J. B. Bates, M. H. Brooker, A. S. Quist u. G. E. Boyd, J. Phys. Chem. 76, 1565 (1972).
- [62] M. Lapp, L. M. Goldman u. C. M. Penney, Science 175, 1112 (1972).
- [63] C. J. Vear, P. J. Hendra u. J. J. McFarlane, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 381.
- [64] T. J. Greystak u. J. Yan, Phys. Rev. Lett. 22, 987 (1969).
- [65] R. E. Slusher u. C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. 27, 1699 (1971).
- [66] G. A. Ozin, Spex Speaker 15, (4), 1 (1971).
- [67] H. E. Hallam, Annu. Rep. Progr. Chem. 67, 117 (1970).
- [68] J. W. Nibler u. D. A. Coe, J. Chem. Phys. 55, 5133 (1971).
- [69] D. Boal u. G. A. Ozin, Spectrosc. Lett. 4, 43 (1971).
- [70] H. H. Claassen u. J. L. Huston, J. Chem. Phys. 55, 1505 (1971).
- [71] H. Huber, G. A. Ozin u. A. Vander Voet, J. Mol. Spectrosc. 40, 421 (1971).
- [72] G. A. Ozin u. A. Vander Voet, J. Chem. Phys. 56, 4768 (1972).
- [73] X. Deglise u. P. A. Giguere, Can. J. Chem. 49, 2242 (1971).
- [74] J. le Brumant, C. R. Acad. Sci. B 274, 637 (1972).
- [75] H. Huber, G. A. Ozin u. A. Vander Voet, Nature Phys. Sci. 232, 166 (1971).
- [76] J. E. D. Davies, J. Mol. Struct. 10, 1 (1971).
- [77] A. R. Davis u. W. A. Adams, Spectrochim. Acta 27 A, 2401 (1971).
- [78] G. E. Walrafen, J. Chem. Phys. 55, 5137 (1971).
- [79] H. Winde u. U. Demme, Z. Phys. Chem. 244, 283 (1970).
- [80] H. J. Spangenberg u. H. Winde, Z. Chem. 10, 447 (1970).
- [81] R. O. Kagel, J. Phys. Chem. 74, 4518 (1970).
- [82] P. J. Hendra, J. R. Horder u. E. J. Loader, J. Chem. Soc. A 1971, 1766.
- [83] E. J. Loader, J. Catal. 22, 41 (1971).
- [84] T. Kobayashi u. H. Inaba, Appl. Phys. Lett. 17, 139 (1970).
- [85] D. F. Ball, Int. J. Environ. Stud. 1, 267 (1971).
- [86] T. Hirschfeld u. St. Klainer, Opt. Spectra 4, 63 (1970).
- [87] D. G. Fouche u. R. K. Chang, Appl. Phys. Lett. 20, 256 (1972).
- [88] S. H. Melfi, J. D. Lawrence, Jr. u. M. P. McCormick, Appl. Phys. Lett. 15, 295 (1969).
- [89] R. G. Strauch, V. E. Derr u. R. E. Cupp, Appl. Opt. 10, 2665 (1971).
- [90] J. P. Russell, Appl. Phys. Lett. 6, 223 (1965).
- [91] I. R. Beattie u. T. R. Gibson, J. Chem. Soc. A 1970, 980.
- [92] F. Tuinstra u. J. L. Koenig, J. Chem. Phys. 53, 1126 (1970).
- [93] L. E. Makovsky, P. Waldstein u. W. H. Edwards, Nature Phys. Sci. 231, 154 (1971).
- [94] R. A. Friedel u. G. L. Carlson, Chem. Ind. (London) 1971, 1128.
- [95] E. D. Schmid, G. Berthold, H. Berthold u. B. Brosa, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 149 (1971).
- [96] J. R. Scherer u. S. Kint, Appl. Opt. 9, 1615 (1970).
- [97] J. A. Topp u. W. J. Schmid, Rev. Sci. Instrum. 42, 1683 (1971).
- [98] A. W. Saunders, C. W. Sink u. A. B. Harvey, Appl. Spectrosc. 26, 444 (1972).
- [99] M. Mansait, J. L. Beaudoin u. L. Bernard, Nouv. Rev. Opt. Appl. 2, 373 (1971).
- [100] C. M. Savage u. P. D. Maker, Appl. Opt. 10, 865 (1971).
- [101] D. A. Hatzenbuhler, R. R. Smardzewski u. L. Andrews, Appl. Spectrosc. 26, 479 (1972).
- [102] G. Bergmann, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Clausthal 1962.
- [103] B. Schrader u. E. Steigner, Z. Anal. Chem. 254, 177 (1971).
- [104] L. J. Bellamy: The Infrared Spectra of Complex Molecules. Methuen, London 1958.
- [105] L. J. Bellamy: Advances in Infrared Group Frequencies. Methuen, London 1968.
- [106] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Springer, Berlin 1966.
- [107] K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 2. Aufl. Wiley-Interscience, New York 1970.
- [108] L. H. Jones: Inorganic Vibrational Spectroscopy. Dekker, New York 1971, Bd. 1.
- [109] H. A. Szymanski: Correlation of Infrared and Raman Spectra of Organic Compounds. Hertillon Press, Cambridge Springs, Penn., 1969.
- [110] H. J. Sloane, Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap. 30, 27 (1970).
- [111] R. C. Lord u. N. T. Yu, J. Mol. Biol. 50, 509 (1970); 51, 203 (1970).
- [112] H.-D. Scharf u. H. Seidler, Chem. Ber. 104, 2995 (1971).
- [113] G. L. Closs, Advan. Alicyclic Chem. 1, 53 (1966).
- [114] A. Krebs u. B. Schrader, Z. Naturforsch. 21b, 194 (1966); Liebigs Ann. Chem. 709, 46 (1967); A. Krebs, B. Schrader u. F. Höfler, Tetrahedron Lett. 1968, 5935.
- [115] F. Höfler, B. Schrader u. A. Krebs, Z. Naturforsch. 24a, 1617 (1969).
- [116] G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, Tetrahedron 23, 565 (1967).
- [117] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).
- [118] R. Kübler, W. Lütke u. S. Weckherlin, Z. Elektrochem. 64, 650 (1960).
- [119] B. Kellerer, H. H. Hacker u. J. Brandmüller, Indian J. Pure Appl. Phys. 9, 903 (1971).
- [120] Ich danke Herrn Prof. Dr. Ch. Rüchard, Freiburg, für die Überlassung der Substanzen.
- [121] J. R. Durig, C. B. Pate u. W. C. Harris, J. Chem. Phys. 56, 5652 (1972).
- [122] R. West, A. Sado u. S. W. Tobey, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2488 (1966).
- [123] H. Weitkamp u. R. Barth: Infrarot-Strukturanalyse, ein dualistisches Interpretationsschema. Thieme, Stuttgart 1972.
- [124] B. Schrader u. E. Steigner, Liebigs Ann. Chem. 735, 6 (1970).
- [125] E. Steigner u. B. Schrader, Liebigs Ann. Chem. 735, 15 (1970).
- [126] P. Klaboe, E. Kloster-Jensen, D. H. Christensen u. I. Johnsen, Spectrochim. Acta 26 A, 1567 (1970).
- [127] H. A. Staab u. F. Graf, Chem. Ber. 103, 1107 (1970).
- [128] B. Schrader u. M. Stockburger, Z. Anal. Chem. 216, 117 (1966).
- [129] H. A. Staab u. E. Wehinger, Angew. Chem. 80, 240 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 225 (1968).
- [130] H. A. Staab, E. Wehinger u. W. Thorwart, Chem. Ber. 105, 2290 (1972).
- [131] M. Pestemer, persönliche Mitteilung.

- [132] D. G. Rea, *Anal. Chem.* 32, 1638 (1960).
- [133] S. K. Freeman u. D. W. Mayo, *Appl. Spectrosc.* 26, 543 (1972).
- [134] A. Anzman u. B. Schrader, noch unveröffentlicht.
- [135] S. K. Freeman u. D. W. Mayo, *Appl. Spectrosc.* 23, 610 (1969).
- [136] S. K. Freeman, *Appl. Spectrosc.* 24, 42 (1970).
- [137] D. W. Mayo u. S. K. Freeman, *Appl. Spectrosc.* 24, 591 (1970).
- [138] S. K. Freeman u. D. W. Mayo, *Appl. Spectrosc.* 24, 595 (1970).
- [139] R. N. Jones, P. J. Krueger, K. Noack, J. J. Elliott, R. A. Ripley, G. A. A. Nonnenmacher u. J. B. DiGiorgio, *Proc. Colloq. Spectrosc. Int. 10th Washington D. C.* 1962 (publ. 1963).
- [140] R. N. Jones, *J. Org. Chem.* 30, 1822 (1965).
- [141] E. Steigner, Dissertation, Universität Münster 1969.
- [142] B. Schrader u. E. Steigner, *Z. Anal. Chem.* 254, 177 (1971); B. Schrader u. E. Steigner in E. Heftmann: *Modern Methods of Steroid Analysis*. Academic Press, New York 1973, kap. 9, S. 231.
- [143] D. H. Whiffen, *J. Chem. Soc.* 1956, 1350.
- [144] A. R. Katritzky, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 13, 353 (1959); A. R. Katritzky et al., *J. Chem. Soc.* 1958, 4155; 1959, 2058, 3670; 1960, 2421.
- [145] R. R. Randle u. D. H. Whiffen, *Mol. Spectrosc. Rep. Conf.* 1954 (publ. 1955), S. 111.
- [146] J. R. Scherer, *Spectrochim. Acta* 19, 601 (1963); 20, 345 (1964); 21, 321 (1965); 24 A, 747 (1968).
- [147] G. Nonnenmacher, Dissertation, Universität Freiburg 1961; E. W. Schmid, J. Brandmüller u. G. Nonnenmacher, *Z. Elektrochem.* 24, 724, 940 (1960).
- [148] J. Brandmüller, E. W. Schmid, H. W. Schrötter u. G. Nonnenmacher, *Spectrochim. Acta* 17, 523 (1961).
- [149] G. Varsányi: *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. Academic Press, New York 1969.
- [150] a) E. D. Schmid u. B. Brosa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 1334 (1971); b) E. D. Schmid u. B. Brosa, *J. Chem. Phys.* 56, 6267 (1972).
- [151] G. Kresze, U. Uhlich, E. Ropte u. B. Schrader, *Z. Anal. Chem.* 197, 283 (1963).
- [152] G. Kresze, E. Ropte u. B. Schrader, *Spectrochim. Acta* 21, 1633 (1965).
- [153] B. Schrader u. W. Meier, *Z. Anal. Chem.* 260, 248 (1972).
- [154] J. N. Willis, jr., R. B. Cook u. R. Jankow, *Anal. Chem.* 44, 1228 (1972).
- [155] C. Altona, H. J. Hageman u. E. Hovinga, *Spectrochim. Acta* 24 A, 633 (1968).
- [156] C. Altona, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2325.
- [157] C. Altona u. H. J. Hageman, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 88, 33 (1969).
- [158] H. R. Buys, C. Altona u. E. Hovinga, *Tetrahedron* 24, 3019 (1968).
- [159] P. J. D. Park u. E. Wyn-Jones, *J. Chem. Soc. A* 1969, 422.
- [160] G. L. Carlson, W. G. Fateley u. J. Hiraishi, *J. Mol. Struct.* 6, 101 (1970).
- [161] I. O. C. Ekejuba u. H. E. Hallam, *J. Mol. Struct.* 6, 341 (1970).
- [162] G. Lucaleau u. A. Novak, *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* 67, 1614 (1970).
- [163] A. B. Dempster, K. Price u. N. Sheppard, *Spectrochim. Acta A* 27, 1563 (1971).
- [164] T. Torgrimsen u. P. Klaeboe, *Acta Chem. Scand.* 25, 1915 (1971).
- [165] F. Vovelle, A. Le Roy u. S. Odiot, *J. Mol. Struct.* 11, 53 (1972).
- [166] G. A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2929 (1969).
- [167] G. A. Olah, J. R. DeMember, A. Commeyras u. J. L. Bribes, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 459 (1971).
- [168] J. Goubeau u. H. J. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 268, 1 (1952).
- [169] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271, 65 (1953).
- [170] G. A. Olah, A. M. White, J. R. DeMember, A. Commeyras u. Ch. Y. Lui, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4627 (1970).
- [171] G. A. Olah, J. R. DeMember, Ch. Y. Lui u. A. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3958 (1969).
- [172] G. A. Olah, J. R. DeMember, Ch. Y. Lui u. R. D. Porter, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1442 (1971).
- [173] J. C. Evans in G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: *Carbonium Ions*. Interscience, New York 1968, Bd. 1.
- [174] H. Schmidt, Essen, persönliche Mitteilung.
- [175] P. C. Jurs, *Anal. Chem.* 43, 22 (1971).
- [176] T. L. Isenhour u. P. C. Jurs, *Anal. Chem.* 43, 10, 20A (1971); L. E. Wangen, N. M. Frew, T. L. Isenhour u. P. C. Jurs, *Appl. Spectrosc.* 25, 203 (1971).
- [177] K. Varmiza u. P. Krenmayr, *Z. Anal. Chem.* 266, 274 (1973).
- [178] H. S. Hertz, R. A. Hites u. K. Biemann, *Anal. Chem.* 43, 68 (1971).
- [179] R. W. Sebesta u. G. G. Johnson jr., *Anal. Chem.* 44, 260 (1972).
- [180] J. E. Crowe, M. F. Lynch u. W. G. Town, *J. Chem. Soc. C* 1970, 990.
- [181] D. C. Erley, *Anal. Chem.* 40, 894 (1968), *Appl. Spectrosc.* 25, 200 (1971).
- [182] L. H. Gevantinan, *Anal. Chem.* 44, 30A (1972).
- [183] Catalog of Raman-, Infrared-, Ultraviolet-, and Mass Spectral Data. American Petroleum Institute Research Project 44 and Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A & M University, College Station, Texas 77843 (USA); S. P. Sadler: Raman Special Collection. Sadler Research Laboratories, Philadelphia.
- [184] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen*. 6. Aufl., Springer, Berlin 1951, Bd. I/2 und I/3.
- [185] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen*. 6. Aufl., Springer, Berlin 1955, Bd. I/4.
- [185a] K. Licht u. P. Reich: *Literaturdaten für die IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie von Silizium-, Germanium-, Zinn- und Blei-organischen Verbindungen*. Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- [186] B. Schrader u. W. Meier: *Atlas der Raman- und Infrarotspektren organischer Verbindungen*. Verlag Chemie, im Druck.
- [187] J. H. Schachtschneider u. R. G. Snyder, *Spectrochim. Acta* 19, 117 (1963); R. G. Snyder u. J. H. Schachtschneider, *ibid.* 19, 85 (1963); 21, 169 (1965); J. R. Scherer, *ibid.* 20, 345 (1964).
- [188] T. Shimanouchi in H. Eyring, D. Henderson u. W. Jost: *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*. Academic Press, New York 1970, Kapitel 6.
- [189] K. Nakamoto, *Angew. Chem.* 84, 755 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 666 (1972).
- [190] H. J. Becher, *Fortschr. Chem. Forsch.* 10, 156 (1968).
- [191] H. J. Becher u. R. Mattes, *Spectrochim. Acta* 23 A, 2449 (1967); H. J. Becher u. K. Ballein, *Z. Phys. Chem. NF* 54, 302 (1968).
- [192] A. Fadini, *Z. Angew. Math. Mech.* 44, 506 (1964); A. Müller u. A. Fadini, *Z. Phys. Chem. NF* 54, 129 (1967); N. Mohan u. A. Müller, *J. Mol. Struct.* 12, 275 (1972).
- [193] C. A. Coulson, J. Duchesne u. C. Manneback in: *Contributions à l'Étude de la Structure Moléculaire*. Desoer, Lüttich 1948.
- [194] J. A. Pople u. D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York 1970.
- [195] M. S. Dewar, *Fortschr. Chem. Forsch.* 23, 1 (1971).
- [196] B. Schrader, P. Bleckmann u. D. Bougeard, noch unveröffentlicht.
- [197] J. Goubeau, *Angew. Chem.* 69, 77 (1957); 73, 305 (1961); 78, 565 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 567 (1966).
- [198] T. G. Spiro, *Progr. Inorg. Chem.* 11, 1 (1970).
- [199] E. Maslowsky, jr., *Chem. Rev.* 71, 507 (1971).
- [200] H. Kriegsmann, C. Peuker, R. Heess u. H. Geissler, *Z. Naturforsch.* 24 a, 778 (1969).
- [201] H. Bürger, K. Burczyk, F. Höfner u. W. Sawodny, *Spectrochim. Acta* 25 A, 1891 (1969).
- [202] F. Höfner, *Z. Naturforsch.* 27a, 760 (1972).
- [203] H. Eysel, H. Siebert, G. Groh u. H. Berthold, *Spectrochim. Acta* 26 A, 1595 (1970).
- [204] G. Masetti u. G. Zerbi, *Spectrochim. Acta* 26 A, 1891 (1970).
- [205] A. F. Shihada u. K. Dehncke, *J. Organometal. Chem.* 24, 45 (1970).
- [206] C. O. Quicksall, *Inorg. Chem.* 9, 1045 (1970).
- [207] J. R. Durig u. J. B. Turner, *J. Phys. Chem.* 76, 1558 (1972).
- [208] D. C. Andrews u. G. Davidson, *J. C. S. Dalton* 1972, 1381.
- [209] H. Musso u. H. Junge, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4003; H. Junge u. H. Musso, *ibid.* 1966, 4009; B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr u. H. Musso, *Angew. Chem.* 83, 239 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 225 (1973).
- [210] H. Susi u. J. R. Scherer, *Spectrochim. Acta* 25 A, 1243 (1969).
- [211] H. J. Becher u. A. Adrian, *J. Mol. Struct.* 6, 479 (1970); 7, 323 (1971).
- [212] G. Zerbi u. M. Gussoni, *J. Chem. Phys.* 41, 456 (1964); *Spectrochim. Acta* 22, 2111 (1966).
- [213] N. Neto, C. DiLauro u. S. Califano, *Spectrochim. Acta A* 26, 1489 (1970).
- [214] D. Bougeard, Dissertation, Universität Dortmund 1972; D. Bougeard, P. Bleckmann u. B. Schrader in [17b], dort S. 611; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- [214a] D. Bougeard, B. Schrader, P. Bleckmann u. Th. Plessner, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [215] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273, 170 (1953).
- [216] M. J. Cardillo u. S. H. Bauer, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2399 (1970).

- [217] *M. Randic u. Z. Majerski*, *J. Chem. Soc. B* 1968, 1289.
- [218] *R. Hoffmann*, *Accounts Chem. Res.* 4, 1 (1971); *R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 706 (1970); *E. Heilbronner*, *Isr. J. Chem.* 10, 143 (1972).
- [219] *W. G. Richards, T. E. H. Walter u. R. K. Hinkley*: *A Bibliography of 'ab initio' Molecular Wave Functions*. Clarendon Press, Oxford 1971.
- [220] *G. A. Segal u. M. L. Klein*, *J. Chem. Phys.* 47, 4296 (1967).
- [221] *N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3854 (1970).
- [222] *A. A. Anderson u. R. G. Parr*, *J. Chem. Phys.* 53, 3375 (1970).
- [223] *T. W. Lerin*, *J. Chem. Phys.* 55, 5393 (1971).
- [224] *C. J. H. Schutte*, *Struct. Bonding* 9, 213 (1971).
- [225] *N. B. Colthup u. M. K. Orloff*, *Spectrochim. Acta* 27 A, 1299 (1971).
- [226] *D. M. Bishop u. A. Macias*, *J. Chem. Phys.* 55, 647 (1971).
- [227] *C. Tric*, *J. Chem. Phys.* 55, 827 (1971).
- [228] *K. Machida, H. Nakatsuji, H. Kato u. T. Yonezawa*, *J. Chem. Phys.* 53, 1305 (1970).
- [229] *J. Konarski*, *J. Mol. Struct.* 7, 19 (1971).
- [230] *W. L. Bloember u. B. L. Bruner*, *J. Mol. Spectrosc.* 43, 452 (1972).
- [231] *R. E. Bruns u. W. B. Person*, *J. Chem. Phys.* 57, 324 (1972).
- [232] *G. C. Pimentel, A. L. McClellan, W. B. Person u. O. Schnepp*, *J. Chem. Phys.* 23, 234 (1955).
- [233] *W. Bruhn u. R. Mecke*, *Z. Elektrochem.* 65, 543 (1961).
- [234] *W. Kutzelnigg, R. Mecke, B. Schrader, F. Nerdel u. G. Kresze*, *Z. Elektrochem.* 65, 109 (1961).
- [235] *C. V. Raman u. T. M. K. Nedungadi*, *Nature* 143, 679 (1939).
- [236] *A. Kastler u. A. Rousset*, *C. R. Acad. Sci.* 212, 191, 645 (1941).
- [237] *R. S. Halford*, *J. Chem. Phys.* 14, 8 (1946).
- [238] *D. F. Hornig*, *J. Chem. Phys.* 16, 1063 (1948).
- [239] *S. Bhagavantam u. T. Venkatarayudu*: *Theory of Groups and its Application to Physical Problems*. 2. Aufl. Bangalore Press 1951.
- [240] *S. Bhagavantam*: *Crystal Symmetry and Physical Properties*. Academic Press, London 1966.
- [241] *B. Schrader*, *Habilitationsschrift*, Universität Münster 1968.
- [242] *D. M. Adams u. D. C. Newton*, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2822.
- [243] *W. G. Fateley*, *Appl. Spectrosc.* 25, 155 (1971).
- [244] *J. E. Bertie u. R. Kopelman*, *J. Chem. Phys.* 55, 3613 (1971).
- [245] *E. Silbermann, J. R. Lawson u. H. W. Morgan* in [17b], dort S. 92.
- [246] *H. Poulet u. J. P. Mathieu*: *Spectres de Vibration et Symetrie des Cristaux*. Gordon & Breach, New York 1970.
- [247] *P. M. A. Sherwood*: *Vibrational Spectroscopy of Solids*. Cambridge University Press, Cambridge 1972.
- [248] *G. Turrell*: *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Academic Press, London 1972.
- [248a] *J. Behringer*: *Factor Group Analysis Revisited and Unified*. Springer, Berlin, im Druck.
- [249] *G. Wollbold*, *Dissertation*, Universität Münster 1968; *G. Wollbold u. B. Schrader*, unveröffentlicht.
- [250] *R. Schneider u. B. Schrader*, unveröffentlicht.
- [251] *L. Colombo*, *J. Chem. Phys.* 49, 4682 (1968).
- [252] *L. Colombo, P. Bleckmann, R. Schneider, B. Schrader u. T. Plessner*, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [253] *H. Wolff u. E. Wolff*, *Spectrochim. Acta* 27 A, 2109 (1971).
- [254] *H. Zimmermann*, *Z. Elektrochem.* 65, 821 (1961).
- [255] *I. Harada u. T. Shimanouchi*, *J. Chem. Phys.* 44, 2016 (1966); 46, 2708 (1967).
- [256] *B. Schrader, W. Meier, K. Gottlieb, H. Agatha, H. Barentzen u. P. Bleckmann*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 1263 (1971).
- [257] *P. Bleckmann, B. Schrader, W. Meier u. H. Takahashi*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75, 1279 (1971).
- [258] *G. Pawley u. S. Cyrin*, *J. Chem. Phys.* 52, 4073 (1970).
- [259] *H. A. Stuart*: *Molekülstruktur*. 3. Aufl., Springer, Berlin 1967.
- [260] *S. Lifson u. A. Warshel*, *J. Chem. Phys.* 49, 5116 (1968); *A. Warshel u. S. Lifson*, *ibid.* 53, 582 (1970).
- [261] *N. A. Ahmed, A. I. Kitaigorodskij u. K. V. Mirskaya*, *Acta Crystallogr. B* 27, 867 (1971).
- [262] *T. Shimanouchi u. I. Harada*, *J. Chem. Phys.* 41, 2651 (1964).
- [263] *H. Takahashi, B. Schrader, W. Meier u. K. Gottlieb*, *J. Chem. Phys.* 47, 3842 (1967).
- [264] *L. Colombo u. K. Furic*, *Spectrochim. Acta* 27 A, 1773 (1971).
- [265] *S. Meshitsuka, H. Takahashi, K. Higasi u. B. Schrader*, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45, 1664 (1972).
- [265a] *O. Schnepp*, *Advan. At. Mol. Phys.* 5, 155 (1969); *M. Suzuki u. O. Schnepp*, *J. Chem. Phys.* 55, 5349 (1971).
- [265b] *V. M. Bermudez*, *J. Chem. Phys.* 57, 2793 (1972).
- [265c] *H. J. Becher*, *Angew. Chem.* 84, 8 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 26 (1972).
- [266] *B. Schrader u. M. D'Orazio*, unveröffentlicht.
- [267] *O. Schnepp*, *J. Chem. Phys.* 46, 3983 (1967); *A. Ron u. O. Schnepp*, *ibid.* 46, 3991 (1967).
- [268] *H. Barentzen, B. Schrader u. L. Merten*, *Phys. Status Solidi* 45, 505 (1971).
- [269] *B. Schrader*, unveröffentlicht.
- [270] *G. G. Dumas u. J. Michel*, *C. R. Acad. Sci. B* 272, 836 (1971).
- [271] *B. B. Chaivanov*, *Zh. Fiz. Khim.* 46, 23 (1972).
- [272] *B. Schrader*, *Dissertation*, Technische Universität Berlin 1960.
- [273] *J. P. Viennot u. G. G. Dumas*, *C. R. Acad. Sci. B* 271, 328 (1970).
- [274] *L. Schäfer, J. F. Southern u. S. J. Cyvin*, *Spectrochim. Acta* 27 A, 1083 (1971).
- [275] *B. Gilbert u. G. Duyckaerts*, *Spectrochim. Acta* 28 A, 825 (1972).
- [276] *G. A. Bowmaker u. S. F. Hannan*, *Aust. J. Chem.* 25, 1151 (1972).
- [277] *J. Varchmin*, *Z. Phys. Chem. NF* 70, 13 (1970).
- [278] *M. J. Colles u. J. E. Griffiths*, *J. Chem. Phys.* 56, 3384 (1972).
- [279] *G. Döge*, *Habilitationsschrift*, Universität Braunschweig 1971; *G. Döge u. A. Schäffer*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 682 (1973).
- [280] *F. J. Bartoli u. T. A. Litovitz*, *J. Chem. Phys.* 56, 413 (1972).
- [281] *J. L. Beaudoin, A. Manisse-Morgant, A. Benchenane u. M. Harrand*, *C. R. Acad. Sci. B* 273, 15 (1971).
- [282] *C. H. Wang u. R. B. Wright*, *J. Chem. Phys.* 55, 3300 (1971).
- [283] *C. Sandorfy*, *Can. J. Spectrosc.* 17, 24 (1972).
- [283a] *I. Laulicht, E. Pellach u. M. Britth*, *J. Chem. Phys.* 57, 2857 (1972).
- [284] *R. F. Schaufele*, *J. Opt. Soc. Amer.* 57, 105 (1967); *R. F. Schaufele u. T. Shimanouchi*, *J. Chem. Phys.* 47, 3605 (1967).
- [285] *G. Zerbi*, *J. Mol. Spectrosc.* 27, 17 (1968).
- [286] *A. Peterlin, H. G. Olf, W. L. Peticolas, G. W. Hibler u. J. L. Lippert*, *J. Polym. Sci. A* 9 B, 583 (1971).
- [287] *F. J. Boerio u. J. L. Koenig*, *J. Chem. Phys.* 52, 3425 (1970).
- [288] *G. Schreier u. G. Peitscher*, *Z. Anal. Chem.* 258, 199 (1972).
- [289] *J. L. Koenig u. F. J. Boerio*, *J. Chem. Phys.* 50, 2823 (1969).
- [290] *C. J. Peacock, P. J. Hendra, H. A. Willis u. M. E. A. Cudby*, *J. Chem. Soc. A* 1970, 2943.
- [291] *J. L. Koenig*, *J. Polymer Sci. A* 2, 7, 1075 (1969).
- [292] *J. L. Koenig u. P. D. Vasko*, *Macromolecules* 3, 597 (1970).
- [293] *Y. S. Huang u. J. L. Koenig*, *Appl. Spectrosc.* 25, 620 (1971).
- [294] *J. L. Koenig u. P. T. K. Shih*, *J. Colloid Interface Sci.* 36, 247 (1971).
- [295] *D. Gill, R. G. Kilponen u. L. Rimai*, *Chem. Phys. Lett.* 8, 634 (1971).
- [296] *J. L. Koenig u. P. T. K. Shih*, *J. Polym. Sci. A2* 10, 721 (1972).
- [297] *A. L. Bortnickuk, A. D. Stepukhovich u. M. Y. Murylev*, *Zh. Prikl. Spektrosk.* 16, 739 (1972).
- [298] *M. M. Coleman, J. R. Shelton u. J. L. Koenig*, *Rubber Chem. Technol.* 45, 173 (1972).
- [299] *J. L. Koenig, A. C. Semen u. J. B. Lando*, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7250 (1969).
- [300] *M. Tasumi u. T. Shimanouchi*, *J. Chem. Phys.* 43, 1245 (1965); *J. Polymer Sci. A1*, 4, 1011, 1023 (1966); *M. Tasumi u. S. Krimm*, *J. Chem. Phys.* 46, 755 (1967).
- [301] *M. Tasumi u. G. Zerbi*, *J. Chem. Phys.* 48, 3813 (1968); *L. Piseri, B. M. Powell u. G. Dolling*, *ibid.* 58, 158 (1973).
- [302] *R. G. Snyder*, *J. Mol. Spectrosc.* 36, 222 (1970).
- [303] *R. C. Lord*, *Pure Appl. Chem. Suppl.* 7, 179 (1971).
- [304] *D. Gill, R. G. Kilponen u. L. Rimai*, *Nature* 227, 743 (1970).
- [305] *L. Rimai, D. Gill u. J. L. Parsons*, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1359 (1971).
- [306] *L. Rimai, R. G. Kilponen u. D. Gill*, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3824 (1970).
- [307] *L. Rimai, M. E. Heyde, H. C. Heller u. D. Gill*, *Chem. Phys. Lett.* 10, 207 (1971).
- [308] *L. Rimai, R. G. Rudolph u. D. Gill*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 41, 492 (1970).
- [309] *D. Gill, M. E. Heyde u. L. Rimai*, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6288 (1971).
- [310] *M. E. Heyde, D. Gill, R. G. Kilponen u. L. Rimai*, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6776 (1971).

- [311] H. Bürger, K. Burczyk, J. W. Buchler, J. H. Fuhrhop, F. Höfle u. B. Schrader, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 171 (1970).
- [312] T. C. Strelak u. T. G. Spiro, Biochim. Biophys. Acta 263, 830 (1972).
- [313] T. V. Long u. T. M. Loehr, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6384 (1970).
- [314] T. V. Long, T. M. Loehr, J. R. Allkins u. W. Lovenberg, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1809 (1971).
- [315] Y. I. Shethna, Curr. Sci. 40, 626 (1971).
- [316] P. D. Vasko, J. Blackwell u. J. L. Koenig, Carbohyd. Res. 19, 297 (1971).
- [317] J. Blackwell, P. D. Vasko u. J. L. Koenig, J. Appl. Phys. 41, 4375 (1970).
- [318] J. L. Lippert u. W. L. Peticolas, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 1572 (1971).
- [319] B. J. Bulkin u. N. Krishnamachari, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1109 (1972).
- [320] D. F. H. Wallach, Chem. Phys. Lipids 8, 347 (1972).
- [321] R. C. Lord, Jr. u. N.-T. Yu, J. Mol. Biol. 51, 203 (1970).
- [322] R. C. Lord, Jr. u. N.-T. Yu, J. Mol. Biol. 50, 509 (1970).
- [323] A. M. Bellocq, R. C. Lord u. R. Mendelsohn, Biochim. Biophys. Acta 257, 280 (1972).
- [324] N.-T. Yu u. C. S. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5127 (1972).
- [325] J. P. Biscar, P. K. Dhall u. J. L. Pennison, Phys. Lett. 39, 111 (1972).
- [326] N.-T. Yu, C. S. Liu, J. Culver u. D. C. O'Shea, Biochim. Biophys. Acta 263, 1 (1972).
- [327] N.-T. Yu u. C. S. Liu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3250 (1972).
- [328] H. Brunner u. H. Süssner, Biochim. Biophys. Acta 271, 16 (1972).
- [329] R. C. Lord u. R. Mendelsohn, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2133 (1972).
- [330] K. G. Brown, S. C. Erfurth, E. W. Small u. W. L. Peticolas, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 1467 (1972).
- [331] P. R. Carey, H. Schneider u. H. J. Bernstein, Biochem. Biophys. Res. Commun. 47, 588 (1972).
- [332] A. G. Walton, M. J. Deveney u. J. L. Koenig, Calcif. Tissue Res. 6, 162 (1970).
- [333] I. Harada u. R. C. Lord, Jr., Spectrochim. Acta 26 A, 2305 (1970).
- [334] M. Tsuibo, S. Takahashi, S. Muraishi, T. Kajiura u. S. Fishimura, Science 174, 1142 (1971).
- [335] E. W. Small u. W. L. Peticolas, Biopolymers 10, 69 (1971).
- [336] E. W. Small u. W. L. Peticolas, Biopolymers 10, 1377 (1971).
- [337] E. W. Small, K. G. Brown u. W. L. Peticolas, Biopolymers 11, 1209 (1972).
- [338] S. C. Erfurth, E. J. Kiser u. W. L. Peticolas, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 938 (1972).
- [339] D. A. Long u. L. Stanton, Proc. Royal Soc. A 318, 441 (1970).
- [340] S. Doniach, P. M. Platzman u. J. T. Yue, Phys. Rev. 4B, 3345 (1971).
- [341] M. Kuriyama, Acta Crystallogr. 27 A, 634 (1971).
- [342] M. Hass, R. Moreh u. D. Salzmann, Phys. Lett. 36 B, 68 (1971).
- [343] M. Berjot, M. Jacon u. L. Bernard, Can. J. Spectrosc. 17, 60 (1972).
- [344] R. R. Alfano u. S. L. Shapiro, Chem. Phys. Lett. 8, 631 (1971).
- [345] D. H. Turner, G. W. Flynn, N. Sutin u. J. V. Beitz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1554 (1972).
- [346] P. J. Derrick, L. Ashbrink, O. Edqvist u. E. Lindholm, Spectrochim. Acta 27 A, 2525 (1971).
- [347] L. D. Barron u. A. D. Buckingham, Mol. Phys. 20, 1111 (1971).
- [348] L. D. Barron, J. Chem. Soc. A 1971, 2899.
- [349] B. Bosnich, M. Moskovits u. G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4750 (1972).
- [350] B. Schrader u. E. H. Korte, Angew. Chem. 84, 218 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 226 (1972).
- [351] L. D. Barron u. A. D. Buckingham, Mol. Phys. 23, 145 (1972).
- [352] N. M. Reiss, J. Appl. Phys. 43, 39 (1972).
- [353] K. Altmann, G. Streyl, J. G. Hochenbleicher u. J. Brandmüller, Z. Naturforsch. 27 A, 56 (1972).
- [354] R. S. Hickman u. L. H. Liang, Rev. Sci. Instrum. 43, 796 (1972).
- [355] E. B. Bradley u. C. A. Frenzel, Water Res. 4, 125 (1970).

## ZUSCHRIFTEN

### Variante des Sulfidkontraktionsverfahrens beim Aufbau corrinoider Systeme<sup>[\*\*]</sup>

Von Erwin Götschi, Walter Hunkeler,  
Hans-Jakob Wild, Peter Schneider, Walter Fuhrer,  
John Gleason und Albert Eschenmoser<sup>[\*]</sup>

Das im Zuge der Synthese von Vitamin B<sub>12</sub> ausgearbeitete „Sulfidkontraktionsverfahren“ hat sich als leistungsfähige allgemeine Methode zur Konstruktion corrinoider Chromophorsysteme erwiesen<sup>[1-4][\*\*\*]</sup>. Bei der Kondensation

[\*] E. Götschi, dipl. Naturwissenschaftler ETH-Z;  
Dr. W. Hunkeler, H.-J. Wild, dipl. Ing.-Chem. ETH-Z;  
P. Schneider, dipl. Ing.-Chem. ETH-Z;  
W. Fuhrer, dipl. Naturwissenschaftler ETH-Z;  
Dr. J. Gleason und Prof. Dr. A. Eschenmoser  
Organisch-Chemisches Laboratorium der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-8006 Zürich, Universitätsstrasse 6 (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[\*\*\*] Ein völlig verschiedener Weg zum stufenweisen Aufbau corrinoider Chromophorsysteme ist kürzlich von G. Traverso et al. [5] sowie von C. V. Stevens et al. [6] beschrieben worden. Über den Weg von A. W. Johnson zu Corrin-Komplexen vgl. [7].

von Thiolactam-Derivaten mit cyclischen Enamidsystemen sind jedoch auch Fälle angetroffen worden, bei denen die ursprüngliche Variante der oxidativen Kupplung mit Benzoylperoxid<sup>[8]</sup> entweder wenig befriedigt oder gar völlig versagt. Schwierigkeiten dieser Art konnten durch den Einsatz von jodierten Enamiden überwunden werden; diese Variante wird hier an Beispielen erläutert<sup>[9]</sup>.

Während die oxidative Kupplung des 4,4-Dimethyl-5-methylen-2-pyrrolidons (*2a*)<sup>[10]</sup> mit 5-Cyan-4,4,5-trimethyl-2-thiopyrrolidon (*1a*)<sup>[12]</sup> durch Dibenzoylperoxid (Methode A, Schema 1) in ausgezeichneter Ausbeute den Thioäther (*3a*) liefert, versagt diese Methode völlig beim Versuch der Kupplung von (*2a*) mit dem unsubstituierten 2-Thiopyrrolidon (*1b*). Ursache dieses Versagens ist zweifellos die [experimentell in Abwesenheit von (*2a*) nachgewiesene] extreme Labilität des unsubstituierten, aus 2-Thiopyrrolidon (*1b*) sich ableitenden Bis(imidoyl)-disulfids<sup>[2]</sup>, das als Mediator der Kupplungsreaktion zu agieren hätte; (*12*), das substituierte Analogon aus (*1a*), ist viel beständiger<sup>[2]</sup>.

Das alternative Verfahren B (vgl. Schema 1) ist in beiden Beispielen erfolgreich. In ihm wird das aus dem Enamid