

Kontrollfragen zu den Vorlesungen

Strukturaufklärung in der Molekularen Anorganischen Chemie

1. Einführung

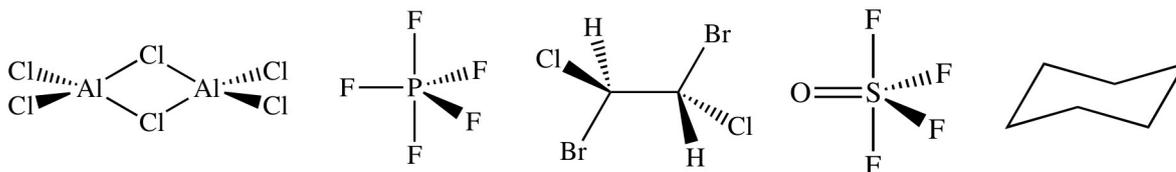
- 1.1. Was versteht man unter dem Begriff *Struktur*?
- 1.2. Wie können Strukturmethoden klassifiziert werden?
- 1.3. Welche Energiebereiche werden in Strukturmethoden genutzt?
- 1.4. Erklären Sie den Begriff *Charakteristische Zeit*.

2. Symmetrie

- 2.1. Welche Symmetrieeoperationen kennen Sie?
- 2.2. Was ist eine Punktgruppe? Welche Punktgruppen kennen Sie?
- 2.3. Geben Sie Beispiele von Molekülen mit Strukturen folgender Symmetrien: C_s , C_i , C_{nv} , C_{nh} , C_n , S_n , D_n , D_{nh} , D_{nd} ($n = 2 - 6$).
- 2.4. Nennen Sie die Punktgruppen der platonischen Körper. Welche Symmetrieelemente haben sie? Geben Sie Beispiele von jeweiligen Molekülstrukturen.
- 2.5. Zu welchen Punktgruppen gehören lineare Moleküle? Geben Sie Beispiele.
- 2.6. Kann man aus der Symmetrie von Molekülen ihre Polarität bestimmen?
- 2.7. Wie ist Chiralität mit Symmetrie verbunden?
- 2.8. Was sind Darstellungen der Punktgruppen?
- 2.9. Was ist eine Charaktertafel? Erläutern Sie die Bezeichnungen am Beispiel der Charaktertafel für die Punktgruppe C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy) (xz, yz)$

- 2.10. Zu welchen Punktgruppen gehören die Gleichgewichtsstrukturen von PCl_5 , Benzol (C_6H_6), SF_4 , SF_6 , CH_3Cl , $SiCl_4$, $CFCIBrI$? Welche davon haben Dipolmoment? Welche sind chiral?
- 2.11. Welche Symmetrieelemente haben die folgende Moleküle?



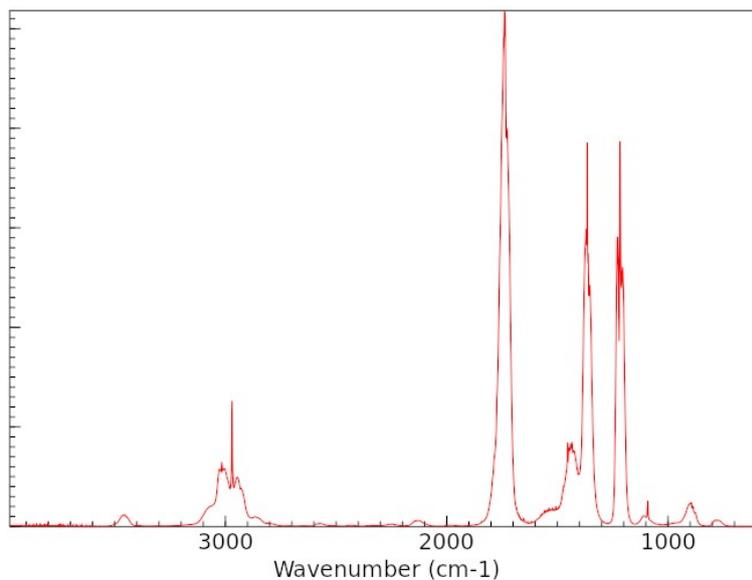
3. Infrarotspektroskopie

- 3.1. Erklären Sie das Prinzip der IR-Spektroskopie.
- 3.2. Klassifizieren Sie die Methode (Wechselwirkung mit Strahlung, Anwendung, Charakteristische Zeit, Aggregatzustand der Probe, Beeinflussung der Probe).

- 3.3. Welchen Wellenzahlbereich umfassen die Molekülschwingungen?
- 3.4. Wie kann man Schwingungs-Übergänge klassifizieren? Skizzieren Sie ein Schema mit Schwingungs-Energieniveaus.
- 3.5. Welche typische Schwingungsformen existieren?
- 3.6. Erläutern Sie die Rolle der Molekülsymmetrie in der Schwingungsspektroskopie.
- 3.7. Nennen Sie die Auswahlregeln in der IR-Spektroskopie.
- 3.8. Das Molekül PCl_5 ist D_{3h} -symmetrisch und hat $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1' + 2A_2' + 6E' + 2E''$. Welche Schwingungsmoden sind IR-Aktiv? Die Charaktertafel für die Punktgruppe D_{3h} ist

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1		
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

- 3.9. Skizzieren Sie den Aufbau eines IR-Spektrometers. Wie unterscheiden sich dispersive Geräte von FT-IR-Spektrometern?
- 3.10. Was sind charakteristische Banden? Nennen Sie typische Beispiele.
- 3.11. Welche charakteristischen Banden hat Acetonitril?
- 3.12. Welche charakteristischen Banden erkennen Sie in dem IR-Spektrum von Aceton?



- 3.13. Was ist ein Isotopeneffekt in der Schwingungsspektroskopie? Geben Sie ein Beispiel.

4. Raman-Spektroskopie

- 4.1. Was ist das Prinzip des Raman-Effektes?
- 4.2. Klassifizieren Sie die Methode nach dem Schema in der Frage 3.2.

- 4.3. Welche Linien sind in Raman-Spektren beobachtbar? Wie sind sie mit Schwingungsniveaus verknüpft?
- 4.4. Welche Auswahlregeln gelten in der Raman-Spektroskopie?
- 4.5. Bestimmen Sie die Raman-aktiv fundamentalen Übergänge für das PCl_5 -Molekül aus der Kontrollfrage 3.8.
- 4.6. Skizzieren Sie den Aufbau eines Raman-Spektrometers. Wozu und warum werden Laser verwendet?
- 4.7. Was sind Vor- und Nachteile der Raman-Spektroskopie?
- 4.8. Vergleichen Sie IR- und Raman-Spektroskopie. In welcher Weise ergänzen sie sich?
- 4.9. Erklären Sie den Begriff *Alternativverbot*. Geben Sie ein Beispiel.
- 4.10. Was ist die Badger'sche Regel?
- 4.11. Eine starke Bande in Raman-Spektrum von $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ wurde der symmetrischen NSi_3 -Streckschwingung zugeordnet. Die Substitution von ^{15}N mit ^{14}N ergibt keine Verschiebung dieser Bande. Was lässt sich daraus ableiten?

5. Mikrowellenspektroskopie

- 5.1. Welche Molekulare Prozesse werden mithilfe der Mikrowellenspektroskopie untersucht?
- 5.2. Klassifizieren Sie die Methode nach dem Schema in der Frage 3.2.
- 5.3. Welche Kreisel-Typen existieren? Nennen Sie Beispiele.
- 5.4. Wovon hängen Energien von Rotationszuständen ab? Geben Sie die Formel für den Fall linearer Molekülen an.
- 5.5. Welche sind die wichtigsten Auswahlregeln in der MW-Spektroskopie?
- 5.6. Skizzieren Sie für ein zweiatomiges Molekül das System von Energieniveaus sowie ein entsprechendes MW-Spektrum.
- 5.7. Wie unterscheiden sich reale MW-Spektren von idealen?
- 5.8. Welche Molekularparameter kann man aus MW-Spektren bestimmen?
- 5.9. Wie hängen die MW-Spektren von der Molekülgröße ab?

6. Rotations-Schwingungsspektroskopie

- 6.1. Was versteht man unter Rotations-Schwingungsspektroskopie? Welche Arten davon existieren? Wozu werden sie verwendet?
- 6.2. In welchem Aggregatzustand werden solche Spektren gemessen?
- 6.3. Zeichnen Sie am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls ein IR-Ro-Vibrationsspektrum und erklären Sie den Ursprung der Linien. Welche Auswahlregeln gelten hier?
- 6.4. Wo sind die reinen Rotationsübergänge in Raman-Spektren? Für welche Moleküle sind sie beobachtbar? Vergleichen Sie mit der MW-Spektroskopie.
- 6.5. Welche Auswahlregel sind in Raman-Ro-Vibrationsspektroskopie anwendbar?

- 6.6. Welche Typen von Linien-Zweigen misst man in IR- und Raman-Ro-Vibrationsspektren?
- 6.7. Wie kann man die geometrische Struktur von Molekülen (weiterhin: Molekularstruktur) mithilfe von Rotations- und Ro-Vibrationsspektroskopie untersuchen?
- 6.8. Die Rotationskonstante für $^1\text{H}^{79}\text{Br}$ im Gleichgewicht beträgt $8.4967674063832\text{ cm}^{-1}$. Berechnen Sie den interatomaren Abstand $r_e(\text{H-Br})$. Wie ändert sich die Rotationskonstante bei der Substitution $^1\text{H} \rightarrow ^2\text{H}$? Wie ändert sich die Rotationskonstante bei der Substitution $^{79}\text{Br} \rightarrow ^{81}\text{Br}$?
- 6.9. Welche Typen von Molekülstrukturen kennen Sie? Welche Prinzipien werden benutzt, um Molekülstrukturen aus Rotationskonstanten zu bestimmen?
- 6.10. Schätzen Sie die r_0 -Abstände für HBr mithilfe der Informationen in der Frage 6.8.

7. Elektronische Struktur

- 7.1. Was kann man mittels Photoelektronen-Spektroskopie untersuchen? Erklären Sie das Prinzip dieser Methode.
- 7.2. Welche Arten von der PE-Spektroskopie kennen Sie?
- 7.3. Was ist UV/Vis-Spektroskopie? Charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 7.4. Skizzieren Sie ein Jabłoński-Diagramm für ein beliebiges Molekül und zeigen Sie mögliche Übergänge. Mit welchen Methoden können sie untersucht werden?
- 7.5. Wie verhalten sich Absorption, Fluoreszenz und Phosphoreszenz (mit Begründung)?
- 7.6. Nennen Sie typische Übergänge in der UV/Vis-Spektroskopie. Welche sind am intensivsten?
- 7.7. Welche Rolle spielt Konjugation in der elektronischen Struktur? Welche Konsequenzen hat das in UV/Vis-Spektren?
- 7.8. Was ist der Jahn-Teller-Effekt? Geben Sie ein Beispiel.
- 7.9. Kann man die Molekularstruktur mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie untersuchen?

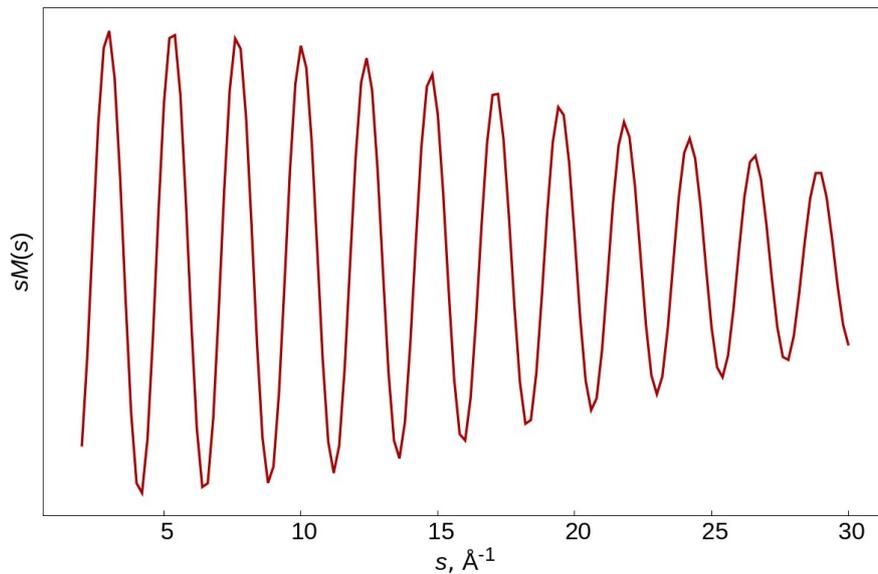
8. Diffraktion

- 8.1. Was versteht man unter dem Begriff *Diffraktion*?
- 8.2. Unter welcher Bedingung findet Diffraktion statt?
- 8.3. Vergleichen Sie qualitativ die Streuamplituden für Elektronen, Neutronen und Röntgen-Photonen.
- 8.4. Wie unterscheiden sich die Methoden XRD, GED und ND (Neutronendiffraktion)? Wofür sind sie geeignet?

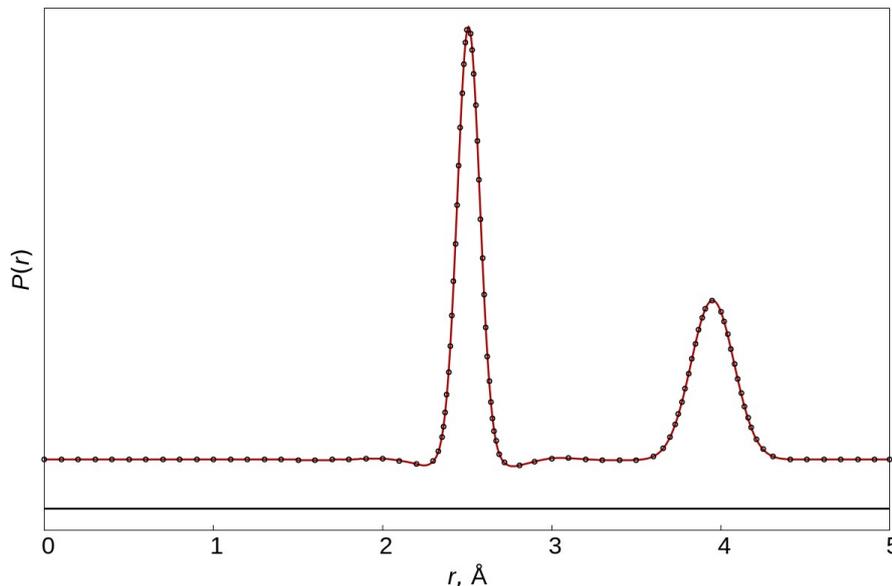
9. Gasphasen-Elektronenbeugung

- 9.1. Charakterisieren Sie die GED nach Frage 3.2.
- 9.2. Skizzieren Sie den Aufbau eines GE-Diffraktometers.

- 9.3. Welche Voraussetzungen müssen Proben für eine Untersuchung mittels GED erfüllen? Vergleichen Sie mit der MW-Spektroskopie.
- 9.4. Schätzen Sie den interatomaren Abstand im I_2 -Molekül aus der GED-Molekular-Intensität:



- 9.5. Was könnte man über die Struktur von Seleniiodid (SeI_2) sagen, wenn die Radialverteilungskurve so wie auf dem Bild unten wäre?



Ordnen Sie die Peaks auf der Radialverteilungskurve zu.

- 9.6. Welche Typen von Strukturen sind für GED spezifisch? Wie unterscheiden sie sich von Gleichgewichtsstrukturen?
- 9.7. Welche weiteren Proben-Eigenschaften (außer der Molekularstruktur) können mittels GED untersucht werden?
- 10. Röntgen- und Neutronendiffraktometrie**
- 10.1. Nennen Sie die Bedingung für konstruktive Interferenz. Was ist die Bragg'sche Gleichung?
- 10.2. Welche Symmetrielemente sind für Kristalle spezifisch?

- 10.3. Welche Kristallsysteme kennen Sie?
- 10.4. Welche Zentrierungen sind in Bravais-Gittern möglich?
- 10.5. Was sind Miller'sche Indizes? Wozu werden sie verwendet?
- 10.6. Aus welchen Hauptteilen besteht ein Röntgen-Diffraktometer? Skizzieren Sie ein Schema eines XRD-Experimentes.
- 10.7. Was ist der typische Ablauf einer Strukturbestimmung aus XRD-Daten?
- 10.8. Was wird in einem Pulverdiffraktion-Experiment gemessen? Welche Parameter kann man aus den entsprechenden Daten bestimmen?
- 10.9. Vergleichen Sie die XRD- und ND-Methoden. Was sind ihre Vor- und Nachteile?
- 10.10. Kann man Flüssigkeiten mithilfe von Diffraktions-Methoden untersuchen?

11. Strukturverfeinerung, Phasenabhängige Strukturen

- 11.1. Welche mathematische Methode wird am häufigsten in Strukturverfeinerungen benutzt?
- 11.2. Was muss man bei der Beurteilung der verfeinerten Parametern beachten? Erklären Sie die Begriffe *Präzision*, *Richtigkeit*, *Korrelation*.
- 11.3. Welche Effekte beeinflussen die Molekularstruktur in der festen Phase?
- 11.4. Was ist der gewöhnliche Unterschied zwischen den Längen dativer Bindungen in der Gasphase und im Kristall? Geben Sie ein Beispiel.
- 11.5. Was ist Polymorphie? Für welche Phasen ist der Begriff verwendbar?
- 11.6. Welche Rolle spielen dispersive Wechselwirkungen für Moleküle? Können dispersive Wechselwirkungen die Molekularstruktur im Festkörper oder in der Gasphase beeinflussen? Geben Sie ein hypothetisches Beispiel, in dem solche Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle spielen würden.

12. Kernresonanz-Spektroskopie

- 12.1. Erklären Sie das Prinzip der NMR-Spektroskopie.
- 12.2. Charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 12.3. Was ist der Impulswinkel? Wie ist er mit Relaxation verbunden?
- 12.4. Bei welchem Relaxationsprozess wird Energie frei?
- 12.5. Wie verteilen sich die Spins auf den beiden Präzessionskegeln für Protonen nach einem 270° -Anregungsimpuls?
- 12.6. Erklären Sie das Prinzip der Puls-Fourier-Transform-NMR-Spektroskopie. Skizzieren Sie den Aufbau eines FT-NMR-Spektrometers.
- 12.7. Was ist die chemische Verschiebung? Erläutern Sie ihre Notwendigkeit in der NMR-Spektroskopie.
- 12.8. Welche Rolle spielt magnetische Anisotropie in Molekülen? Geben Sie ein Beispiel.

- 12.9. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe beträgt in Toluol 2.23 ppm, *t*-Butanol 0.90 ppm und Methanol 3.50 ppm. Geben Sie eine Begründung.
- 12.10. Wie sieht das Kopplungsmuster (mit Intensitäten) vom ^{31}P zu ^{19}F in PFCl_2 , PF_2Cl und PF_3 aus?
- 12.11. Wie sieht das Spin-Spin-Kopplungsmuster von 1,3-Dioxan aus?
- 12.12. Welche Bedeutung hat die Temperatur, wenn NMR-Spektren aufgenommen werden?

13. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

- 13.1. Erklären Sie das Prinzip der EPR-Spektroskopie und charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 13.2. Vergleichen Sie EPR- mit NMR-Spektroskopie. In welchen energetischen Bereichen arbeiten diese Methoden?
- 13.3. Was ist der prinzipielle Aufbau eines CW-EPR-Spektrometers?
- 13.4. Was wird in CW-EPR gemessen? Welche Parameter werden aus EPR-Daten bestimmt?
- 13.5. Wann sieht man Elektronenspin-Kernspin-Kopplungen in der EPR-Spektroskopie? Welche Auswahlregeln bestimmen das Kopplungsmuster?
- 13.6. Skizzieren Sie das EPR-Spektrum des $^{12}\text{C}^1\text{H}_3$ -Radikals. Erklären Sie das Muster.
- 13.7. Zeichnen Sie die Hyperfein-Aufspaltung mit Intensitätsverteilung für $^{11}\text{B}^1\text{H}_3$ Anion-Radikal, wenn HF-Konstanten $a(^{11}\text{B}) > a(^1\text{H})$.
- 13.8. Wovon sind Hyperfeinkonstanten abhängig? Welche Moleküleigenschaften kann man mithilfe der EPR-Spektroskopie untersuchen?

14. Massenspektrometrie

- 14.1. Erklären Sie das Prinzip der Massenspektrometrie und charakterisieren Sie die Methode nach Frage 3.2.
- 14.2. Was ist der Ablauf eines massenspektrometrischen Experiments?
- 14.3. Welche Energie haben Elektronen bei der Elektronenstoßionisation?
- 14.4. Was würde passieren, wenn deren Energie deutlich geringer oder deutlich größer wäre?
- 14.5. Skizzieren Sie den Aufbau eines Sektorfeld-Massenspektrometers.
- 14.6. Beschreiben Sie kurz das Trennprinzip eines magnetischen Sektorfeld-Massenspektrometers.
- 14.7. Geben Sie die Moleküllionen von CH_2Cl_2 , $\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{F}_3$ und Ferrocen ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) an (Massenzahl und Elementarzusammensetzung).
- 14.8. Woran erkennt man im Massenspektrum das Moleküllion?
- 14.9. Welches Auflösungsvermögen braucht man, um Peaks von $[\text{FO}_2\text{C}_{13}\text{H}_{23}]^+$ (230.168208 Da) und $[\text{ClNC}_{13}\text{H}_{25}]^+$ (230.167551 Da) aufzulösen?
- 14.10. Was ist die Stickstoff-Regel? Geben Sie ein Paar Beispiele.

- 14.11. Was ist die „Even-electron“-Regel?
- 14.12. Welche Faktoren der Fragmentierung sind wichtig?
- 14.13. Welche Zerfallsreaktionen sind typisch in EI-MS?
- 14.14. Im EI-Massenspektrum von Acetophenon (s. unten) sieht man Peaks bei $m/z=43$, 51, 77 und 105. Welchen charakteristischen Fragmenten können sie zugeordnet werden?

