



Doctoral Thesis

Matrix - Infrarot- und Ramanspektroskopie von Glykolsäure

Author(s):

Schär, Rudolf Walter

Publication Date:

1977

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000116569> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 6060

MATRIX - INFRAROT- UND RAMANSPEKTROSKOPIE
VON GLYKOLSAEURE

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von

RUDOLF WALTER SCHAR

Dipl. Chemiker ETH

geboren am 27. September 1946

von Walterswil BE

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent

Prof. Dr. K. Dressler, Korreferent

1977

Z U S A M M E N F A S S U N G

Verschiedene Methoden der Schwingungsspektroskopie wurden angewandt, um die Spektren von matrixisolierter Glykolsäure (CH_2OHCOOH) und einiger ihrer Isotope zu erhalten. Es wurde versucht, Raman - Matrixspektroskopie als Ergänzung zur Infrarot - Matrixspektroskopie auch für grössere organische Moleküle einzuführen. Es werden die Apparaturen beschrieben und die Probleme diskutiert, die auftauchten. Es war schwierig, Matrizen herzustellen, die das Laserlicht nur wenig streuten. Es erwies sich, dass die beste Temperatur zum Herstellen von glasigen Argonmatrizen 18 K ist und dass die Temperatur sehr gut konstant gehalten werden muss, weil die Matrizen schon bei geringfügigen Temperaturänderungen zersplittern. Das Blockmaterial scheint ein anderer, nicht unbedeutender Parameter zu sein; Silber wurde gegenüber Gold und Kupfer bevorzugt. Die Aufdampfgeschwindigkeit scheint eher eine untergeordnete Rolle zu spielen. Wegen der sehr geringen Intensität der Ramanbanden von matrixisolierten organischen Substanzen war es nötig, die Konzentration bis auf M/A 100 zu erhöhen und sehr lange Messzeiten anzuwenden (bis 50 s pro 1/10 spektrale Spaltbreite). Auch so konnten nicht alle Banden des Spektrums gefunden werden; andererseits waren Ramanbanden stark, die im IR kaum oder gar nicht zu sehen waren. Raman - Matrixspektroskopie kann deshalb wohl als nützlich bezeichnet werden, sie ist aber sehr aufwendig. Es werden Vorschläge zur Verbesserung der Methode gemacht.

Die Infrarotspektren der folgenden Isotope wurden zwischen 200 und 4000 cm^{-1} gemessen:

d_0 : CH_2OHCOOH ; $(\text{OD})_2$: CH_2ODCOOD ; CD_2 : CD_2OHCOOH ;

d_4 : CD_2ODCOOD ; d_1 : CHDOHCOOH ; d_{3S} : CD_2OHCOOD ;

d_{3A} : CD_2ODCOOH , die beiden letzten in einem Gemisch zusammen mit CD_2 und d_4 .

Vom Isotop d_0 wurden das Matrix - Raman- und ein FIR - Spektrum von 0 - 200 cm^{-1} aufgezeichnet. Es wurde eine Normalkoordinatenanalyse durchgeführt, die ein annehmbares, wenn

auch nicht endgültiges Valenzkraftfeld ergab, mit dem die gemessenen Frequenzen und die empirischen Zuordnungen gut reproduziert werden konnten. Es besteht aus 33 Kraftkonstanten, von denen 31 variiert wurden. Die 112 Frequenzen werden mit einer rms - Abweichung von 7.45 cm^{-1} (Streckschwingungen mit den H- und D - Atomen eingeschlossen) wiedergegeben.

Mit Literaturdaten der Hauptträgheitsmomente und den gemessenen Frequenzen wurden für Glykolsäure - d_0 die thermodynamischen Funktionen von 200 bis 1000 K in der Approximation des starren Rotators - harmonischen Oszillators berechnet.

A B S T R A C T

Methods of vibrational spectroscopy were used to obtain the spectra of matrix - isolated glycolic acid (CH_2OHCOOH) and some of its isotopes (CH_2ODCOOD , CD_2OHCOOH , CD_2ODCOOD , CHDOHCOOH , $\text{CD}_2\text{OHCOOD} + \text{CD}_2\text{ODCOOH}$). An apparatus for measuring Raman spectra of matrix - isolated molecules is described and the problems in getting low - scattering matrices are discussed. It was found that the best temperature is 18 K and that it must be held precisely constant, otherwise the matrix cracks. To compensate for the low intensity of the Raman signals the M/A ratio had to be lowered to 100 and very long measuring periods had to be used (up to 50 s/0.1 spectral slitwidth). Not all bands could be found in the Raman spectrum, but it revealed bands that were hardly seen in the ir. Only glycolic acid - d_0 was measured in the Raman and far infrared (0 - 200 cm^{-1}), but all isotopes in the ir (200 - 4000 cm^{-1}). A normal coordinate analysis lead to a valence force field that closely reproduces the measured frequencies and the empirical assignments. Thermodynamical functions from 200 to 1000 K were calculated for the d_0 isotope.