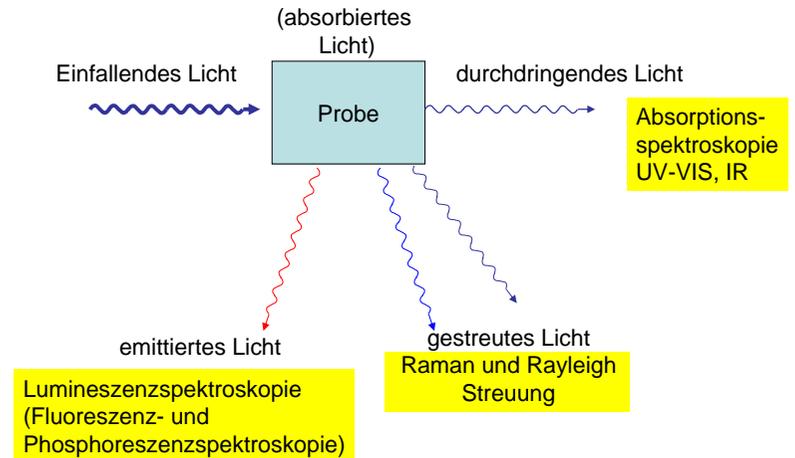


# Methoden der Strukturanalyse: Optische Spektroskopie (IR, VIS, UV)

László Smeller

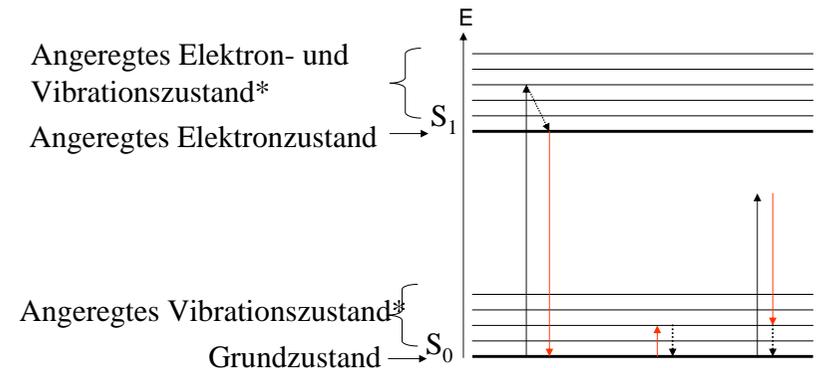


## Absorption und Emissionsspektroskopie

- Analyse des durchdringenden bzw. emittierten Lichtes als Funktion der Information:
  - Identifizierung der Atome und Moleküle,
  - Detektierung der Konformationsänderungen der Moleküle
  - Konzentrationsbestimmung

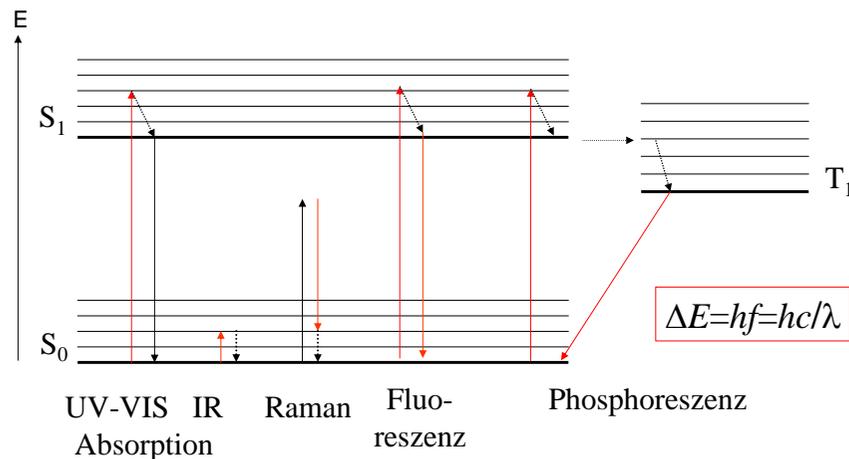
## Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?

### Energieübergänge: Jablonski diagram



\*nur bei Molekülen!

Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?



## Absorptionsspektroskopie (UV-VIS)

Zur Erinnerung:

- Absorptionsgesetz:  $J = J_0 \cdot e^{-\mu x}$  wo:  $\mu(\text{Stoff}, c, \lambda)$

- Lambert-Beer Gesetz:

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon(\lambda) c x$$

- Spektrum:  $A(\lambda)$
- Messung mit einem Spektrophotometer (Aufbau: siehe Praktikum)  
Referenzlösung ( $J_0$ )
- Information: - Identifizierung,  
- Konzentrationsbestimmung.

## Infrarotspektroskopie

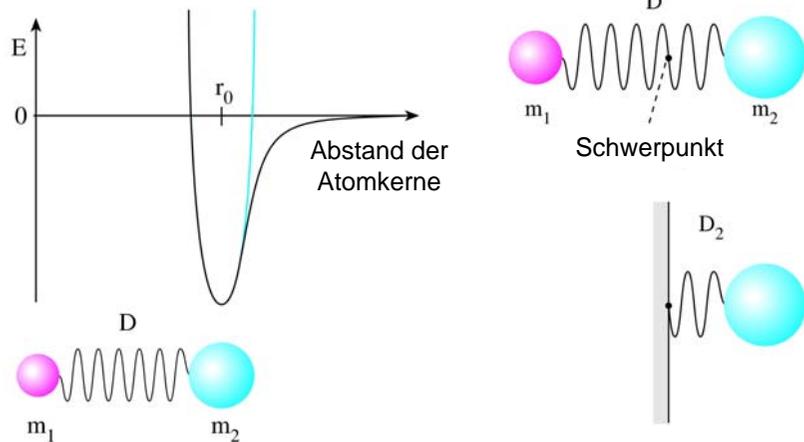
- Infrarotes Licht:  $\lambda = 800 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$   
Mittleres Infrarot:  $2,5 - 50 \mu\text{m}$
- Absorptionsspektroskopie
- Das absorbiertes Licht induziert Molekülschwingungen
- Das Spektrum ist besonders empfindlich für die Molekülstruktur
- spezielle Detektierungstechnik: Fourier Transform-Spektrometer

## Molekülschwingungen

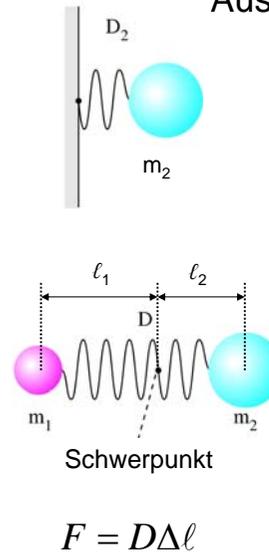
Die Bewegungen von Elektronen und von Atomkerne können getrennt behandelt werden. (Born-Oppenheimer Annäherung.)

In der klassischen Physik wird die Wechselwirkung zwischen der Atomkerne mit einer Feder beschrieben.

# Molekülschwingungen: Einfachstes Beispiel: Zweiatomiges Molekül



Aus der früheren Physikstudien:



$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D_2}{m_2}}$$

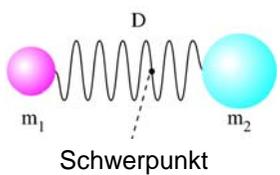
$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{l_1}{l_2} = \frac{\Delta l_1}{\Delta l_2}$$

$$\frac{D_2}{D} = \frac{F/D}{F/D_2} =$$

$$= \frac{\Delta l}{\Delta l_2} = \frac{l}{l_2} = \frac{l_1 + l_2}{l_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1}$$

$$\Rightarrow \frac{m_1 + m_2}{m_1} = \frac{D_2}{D}, \text{ eingesetzt in } f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D_2}{m_2}}$$

die Schwingungsfrequenz:



$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

$$m_{\text{red}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ ist als reduzierte Masse genannt}$$

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m_{\text{red}}}}$$

Die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{c}{f} = 2\pi c \sqrt{\frac{m_{\text{red}}}{D}}$$

Statt Wellenlänge verwendet man in IR Spektroskopie die Wellenzahl  $\nu$ . Die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{D}{m_{\text{red}}}} \quad \nu: [\text{m}^{-1}, \text{cm}^{-1}]$$

Beispiel: CO

gemessene Wellenzahl:  $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

$$\Rightarrow \lambda = 4,67 \mu\text{m} \Rightarrow f = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$m_C = 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, m_O = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

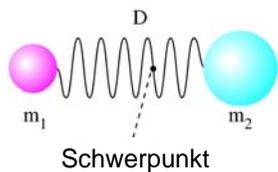
$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \lambda = 4,67 \mu\text{m} \Rightarrow f = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \\ m_C = 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, m_O = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{array} \right\} \Rightarrow D = 1875 \text{ N/m}$$

D kann man berechnen, wenn  $\nu$  ist bekannt,

$\nu$  kann man berechnen, wenn D ist bekannt

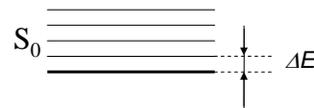
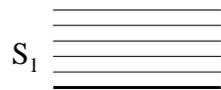
## Zusammenhang zwischen den Schwingungen der klassischen Physik und den Energieniveaus der Quantenmechanik

- Klassische Physik      Quantenmechanik



$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m_{red}}}$$

Resonanz mit dem Licht von Frequenz  $f$

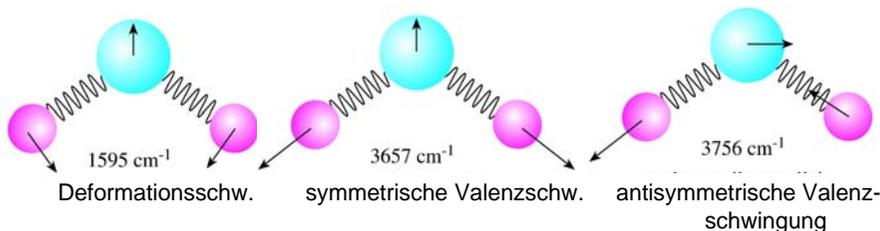


$$\Delta E = hf$$

sind gleich!!!

## Normalschwingungen

- Alle Atome schwingen mit derselben Frequenz aber mit unterschiedlichen Amplitude und Richtung.
- zB. Wasser:

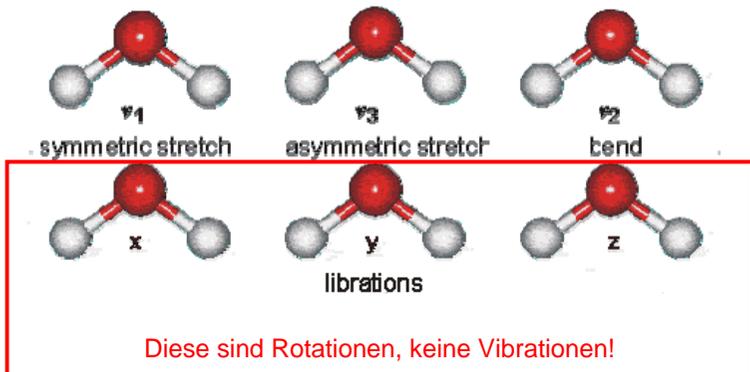


## Schwingungen der vielatomigen Molekülen

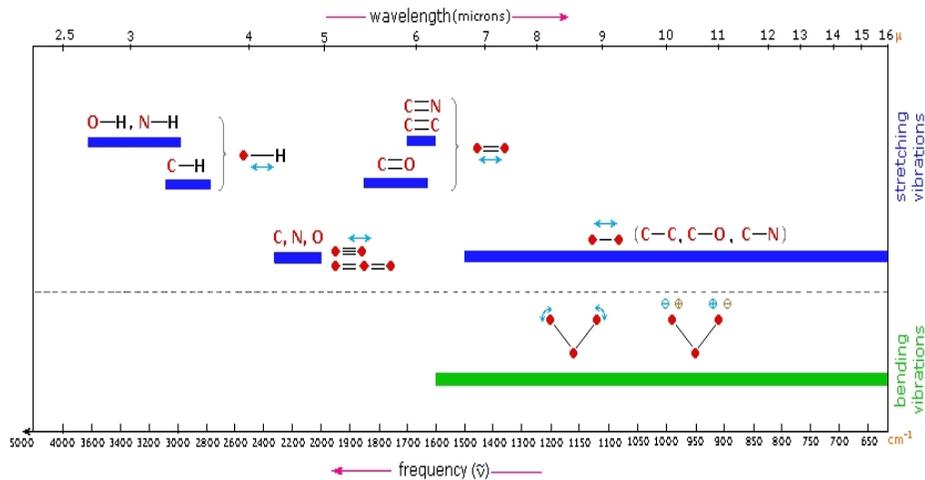
Molekül mit N Atome:

- 3N Freiheitsgrad, woraus 3 die translation 3 die Rotation des Moleküles
- 3N-6 Schwingungsfreiheitsgrad (bei linearen Molekülen nur 3N-5)
- Normalschwingungen

## Die Normalschwingungen des Wassers

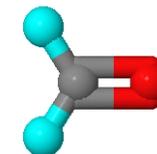
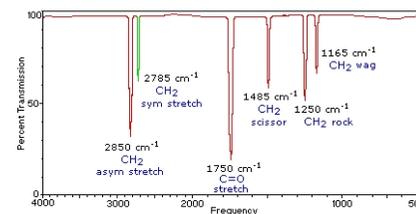


# Einige typische Schwingungsfrequenzen



# Beispiel: Formaldehyd

Gas Phase Infrared Spectrum of Formaldehyde,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$

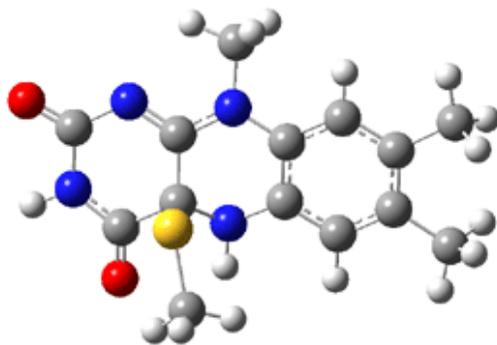


- View CH<sub>2</sub> Asymmetric Stretch
- View CH<sub>2</sub> Symmetric Stretch
- View C=O Stretch
- View CH<sub>2</sub> Scissoring
- View CH<sub>2</sub> Rocking
- View CH<sub>2</sub> Wagging

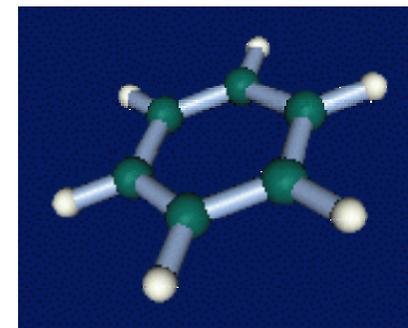
- Ball&Stick Model
- Spacefill Model
- Stick Model
- Motion Off

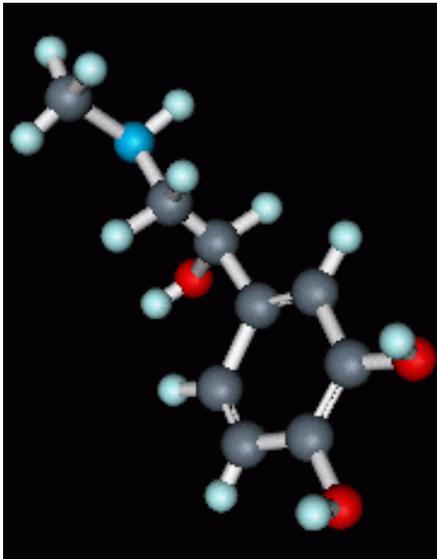
[www.Spectroscopynow.com](http://www.Spectroscopynow.com)

# Flavin



# Benzol



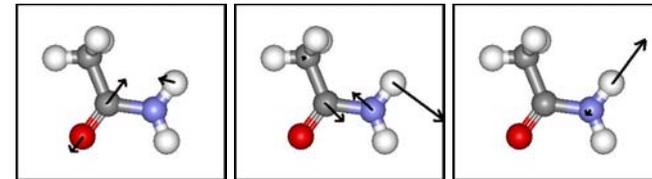
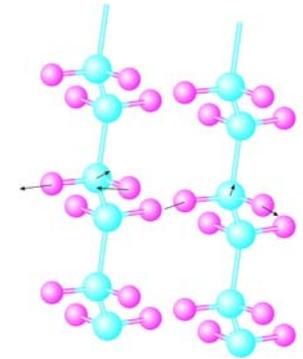


# Schwingungen der Makromoleküle

Globale Schwingungen  
(sind zu kompliziert!)

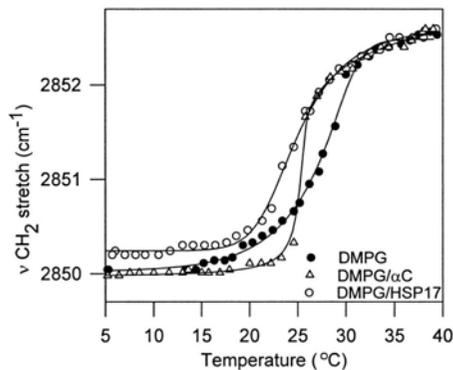
Lokalisierte Schwingungen:

- Schw. der CH<sub>2</sub> Gruppen in Lipidmoleküle
- Amid Schwingungen in Proteine



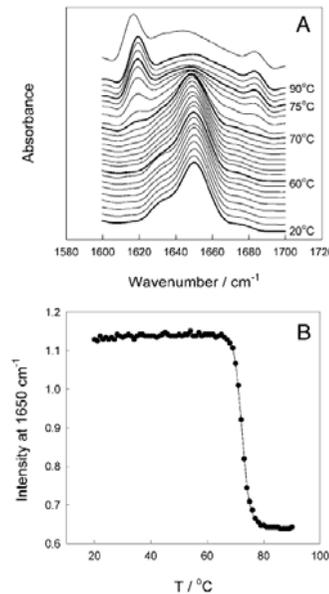
Beispiele für Anwendungen:

Phasenübergang in Lipid Doppelschicht



Tsvetkova et al. PNAS 2002 | vol. 99 | no. 21 | 13504-13509

Eiweißdenaturierung



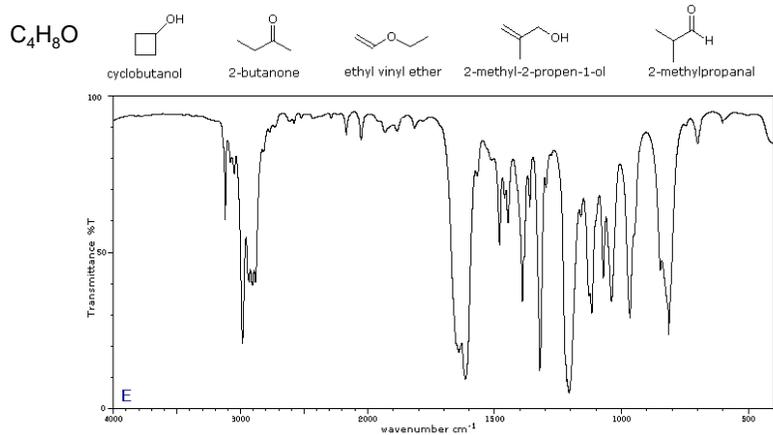
Meersman et. al. Biophys J.

# Pharmazeutische Anwendungen

- Beim Synthese: Kontrolle der Synthese: Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte
- Beweisung des Molekülstrukturs
- Identifizierung der Metabolyten
- Kontrolle der Medizinen (Reinheitsuntersuchung)

- Bemerkung: Lambert-Beersches Gesetz ist gültig auch in IR Bereich, d.h. Konzentrationsbestimmung ist möglich, aber es ist nicht die Hauptanwendung.

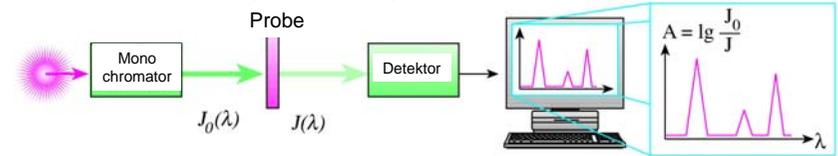
# Pharmazeutische Anwendung: Identifizierung der Moleküle, Beweisung des Raumstruktures



forrás: www.Spectroscopynow.com

# Messung der Spektrum: Fourier- Transform-Spektrometer (FTIR)

Konventionelles (Dispersions-) Spektrometer



Fourier- Transform-Spektrometer

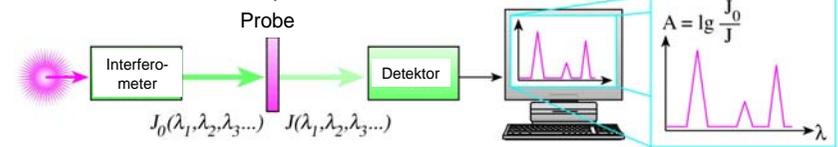


Abb. 6.17

# Spezielle IR Methoden IR Mikroskopie

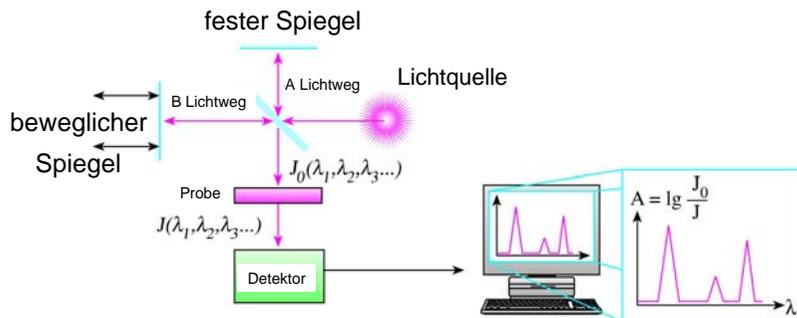


Abb. 6.18

# Spektrale Abbildung: Räumliche Verteilung der Komponenten

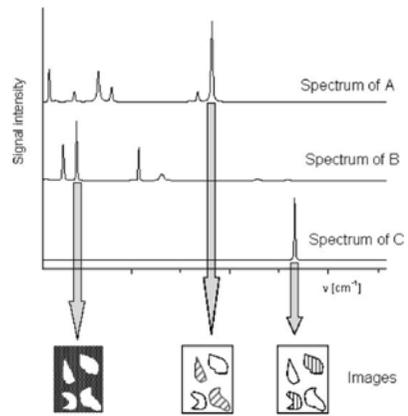


Fig. 6. The principle of vibrational spectroscopic imaging.

S. Wartewiga, R. H.H. Neubert, *Advanced Drug Delivery Reviews* 57 (2005) 1144–1170

# ATR technik (Abgeschwächte Totalreflexion)

