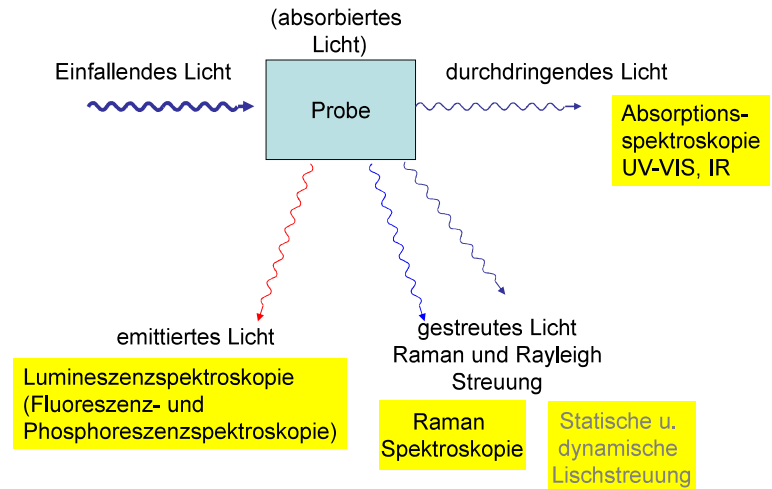


Methoden der Strukturanalyse: Optische Vibrationsspektroskopie

László Smeller

2019

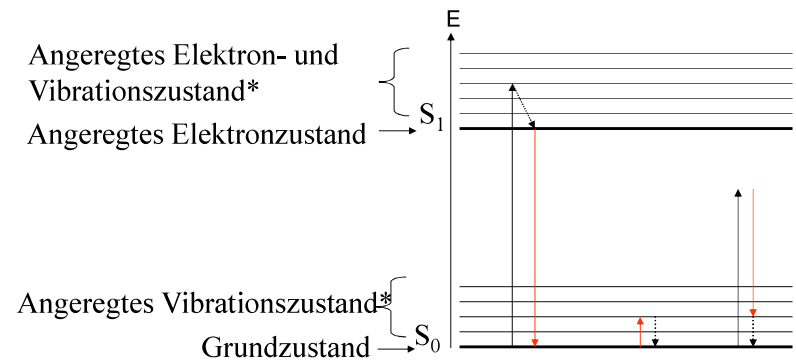


Absorption und Emissionsspektroskopie

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

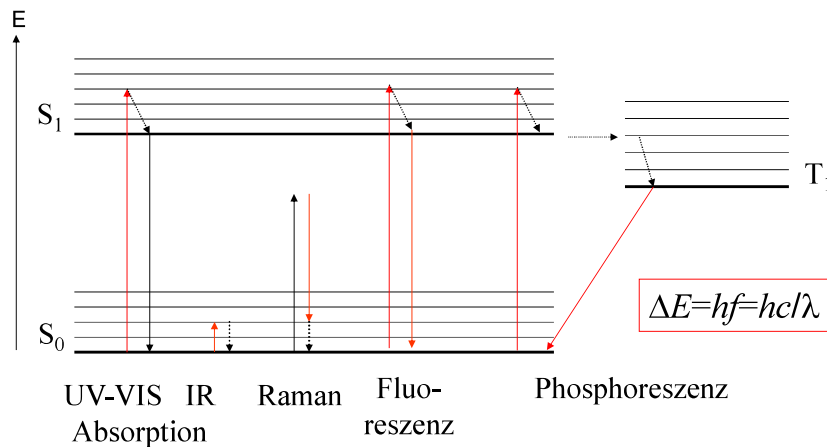
Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?

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

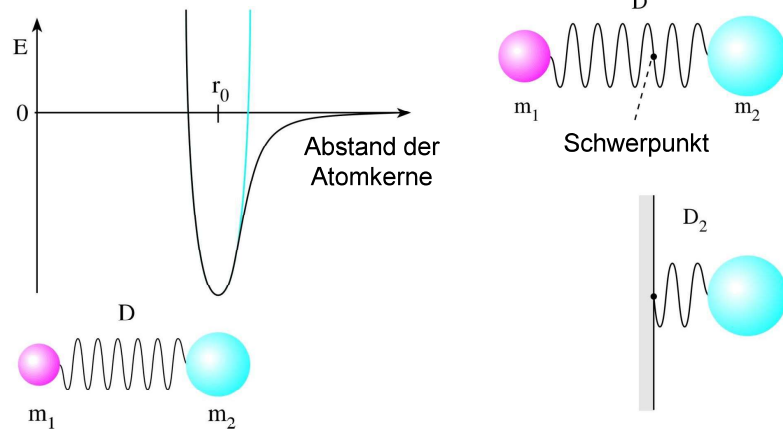
- Infrarotes Licht: $\lambda = 800 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$
Mittleres Infrarot: $2,5 - 50 \mu\text{m}$
- Absorptionsspektroskopie
- Das absorbiertes Licht induziert Molekülschwingungen
- Das Spektrum ist besonders empfindlich für die Molekülstruktur
- spezielle Detektierungstechnik: Fourier Transform-Spektrometer

Molekülschwingungen

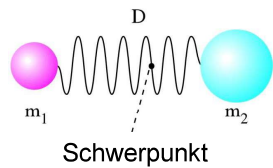
Die Bewegungen von Elektronen und von Atomkerne können getrennt behandelt werden. (Born-Oppenheimer Annäherung.)

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

Molekülschwingungen: Einfachstes Beispiel: Zweiatomiges Molekül



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



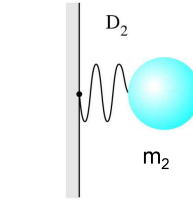
die Schwingungsfrequenz:

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

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

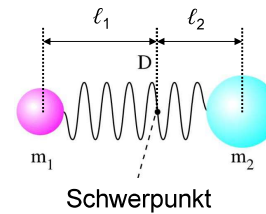
$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m_{\text{red}}}}$$

Aus der früheren Physikstudien:



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

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{\ell_1}{\ell_2} = \frac{\Delta \ell_1}{\Delta \ell_2}$$



$$\begin{aligned} \frac{D_2}{D} &= \frac{F/D}{F/D_2} \\ &= \frac{\Delta \ell}{\Delta \ell_2} = \frac{\ell}{\ell_2} = \frac{\ell_1 + \ell_2}{\ell_2} = \frac{m_1 + m_2}{m_1} \end{aligned}$$

$$F = D \Delta \ell$$

Die Wellenlänge des Lichtes mit dieser Frequenz:

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

Statt Wellenlänge verwendet man in IR Spektroskopie die Wellenzahl ν . Die Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{D}{m_{\text{red}}}}$$

$$\nu: [\text{m}^{-1}, \text{cm}^{-1}]$$

Beispiel: CO

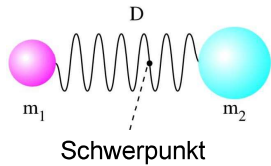
gemessene Wellenzahl: $\nu = 2143 \text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \lambda &= 4,67 \mu\text{m} \Rightarrow f = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \\ m_{\text{C}} &= 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, m_{\text{O}} = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{aligned} \Rightarrow D = 1875 \text{ N/m}$$

D kann man berechnen, wenn ν ist bekannt,
 ν kann man berechnen, wenn D ist bekannt

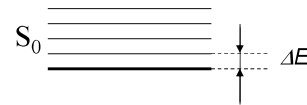
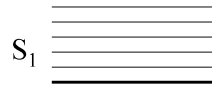
Zusammenhang zwischen den Schwingungen der klassischen Physik und den Energieniveaus der Quantenmechanik

- 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!!!

Schwingungen der vielatomigen Molekülen

Molekül mit N Atome:

- 3N Freiheitsgrad, wovon 3 die Translation und 3 die Rotation des Moleküls
- 3N-6 Schwingungsfreiheitsgrad (bei linearen Molekülen nur 3N-5)
- Normalschwingungen

Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse und Bindungsstärke

Masse:

Frequenz [Wellenzahl (cm⁻¹)]

B-H	C-H	N-H	O-H	F-H
2400	3000	3400	3600	4000
Al-H	Si-H	P-H	S-H	Cl-H
1750	2150	2350	2570	2890
	Ge-H	As-H	Se-H	Br-H
	2070	2150	2300	2650

Wasser (O-H): 3600 => D₂O: 2600 cm⁻¹

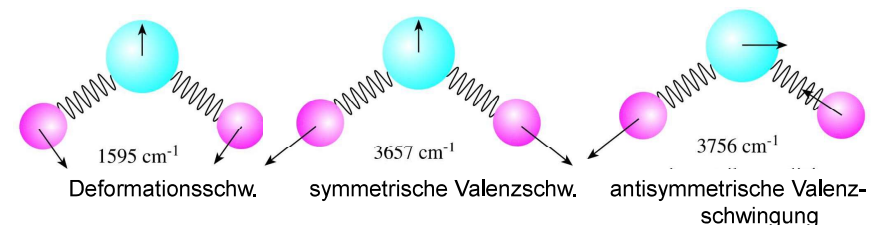
Bindungsstärke:

C-N: 1100 cm⁻¹,
C=N: 1660 cm⁻¹,
C≡N: 2220 cm⁻¹.

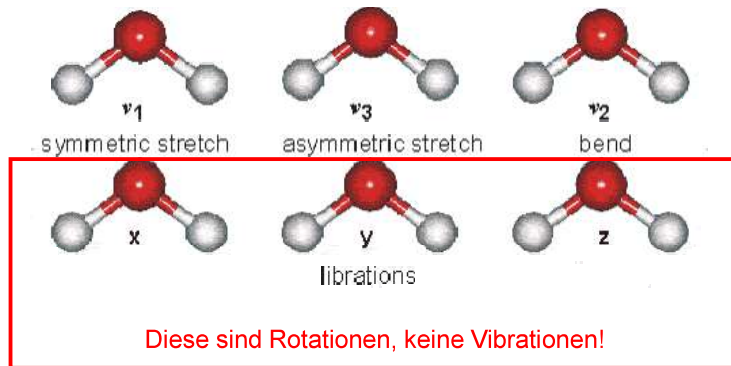
14

Normalschwingungen

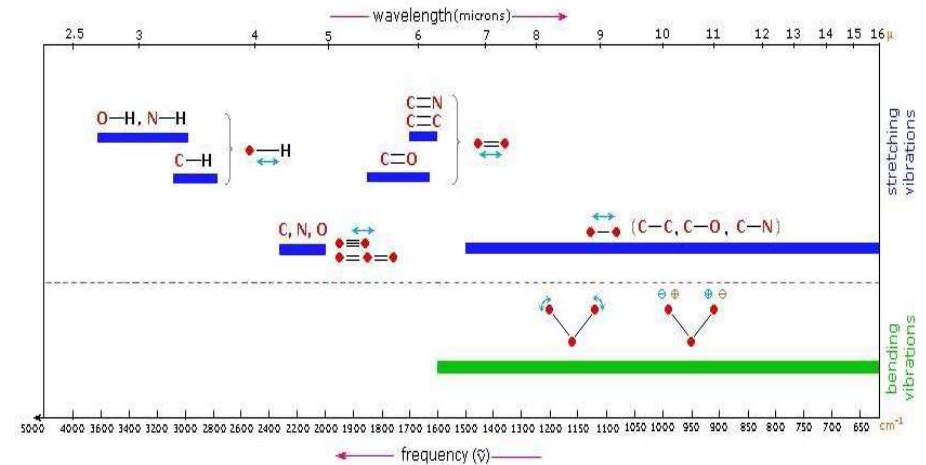
- Alle Atome schwingen mit derselben Frequenz aber mit unterschiedlichen Amplitude und Richtung.
- z.B. Wasser:



Die Normalschwingungen des Wassers

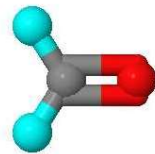
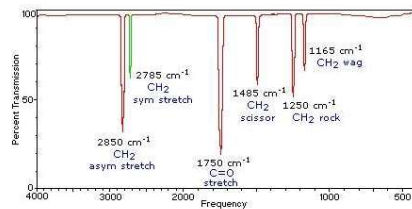


Einige typische Schwingungsfrequenzen



Beispiel: Formaldehyd

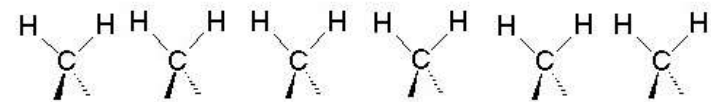
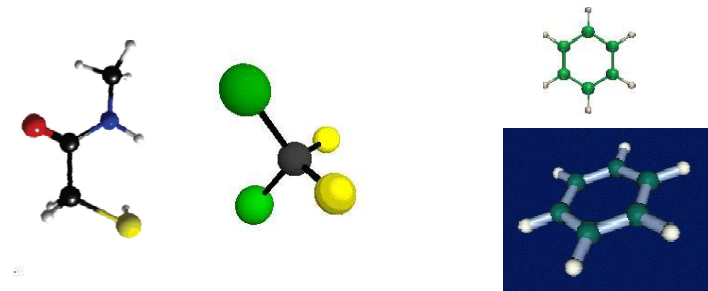
Gas Phase Infrared Spectrum of Formaldehyde, H₂C=O



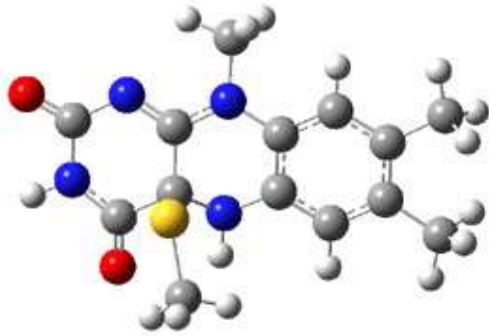
- ☐ View CH₂ Asymmetric Stretch
- ☐ View CH₂ Symmetric Stretch
- ☐ View C=O Stretch
- ☐ View CH₂ Scissoring
- ☐ View CH₂ Rocking
- ☐ View CH₂ Wagging

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

Einige Molekülschwingungen als Beispiel



Flavin



21



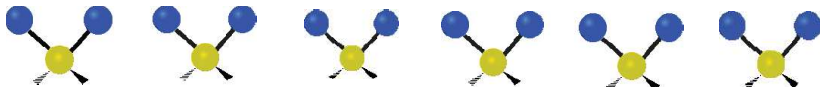
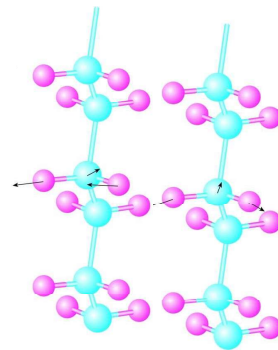
22

Schwingungen der Makromoleküle

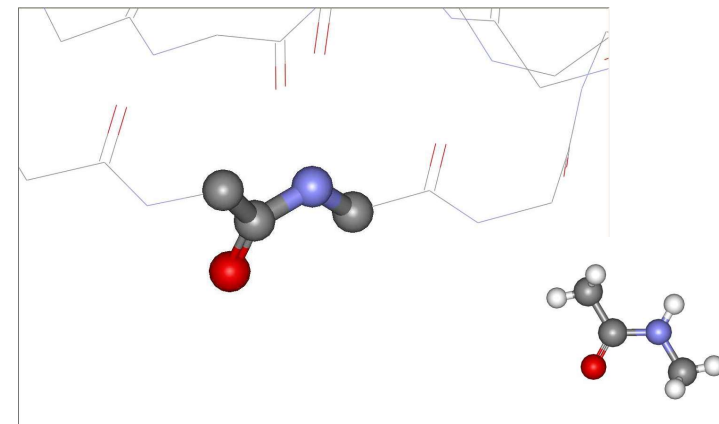
Globale Schwingungen
(sind zu kompliziert!)

Lokalisierte Schwingungen:

z.B.: Schwingungen der CH_2
Gruppen in Lipidmoleküle



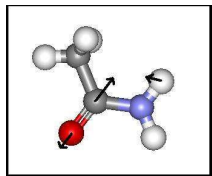
Infrarotspektroskopie der Proteinen



Schwingungen der Proteinen

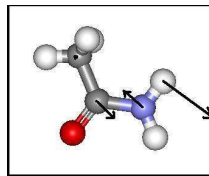
Amidschwingungen

Konformationempfindliche Schwingungen



Amid I

Sekundäre



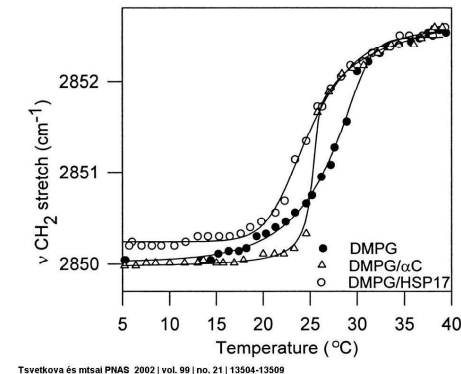
Amid II

Tertiäre struktur

25

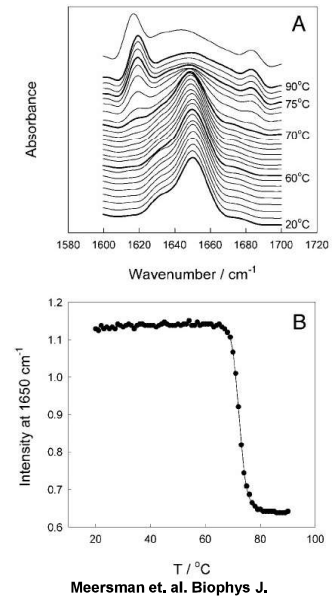
Beispiele für Anwendungen:

Phasenübergang in Lipid-Doppelschicht



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

Eiweisdenaturation

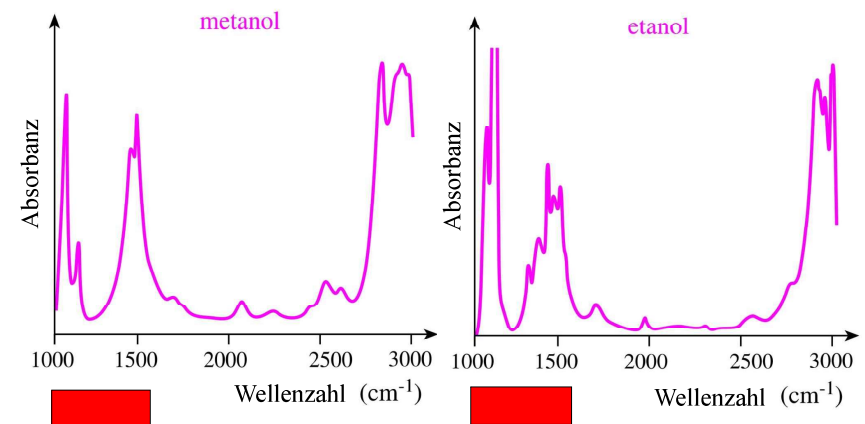


Meersman et. al. Biophys J.

Pharmazeutische Anwendungen

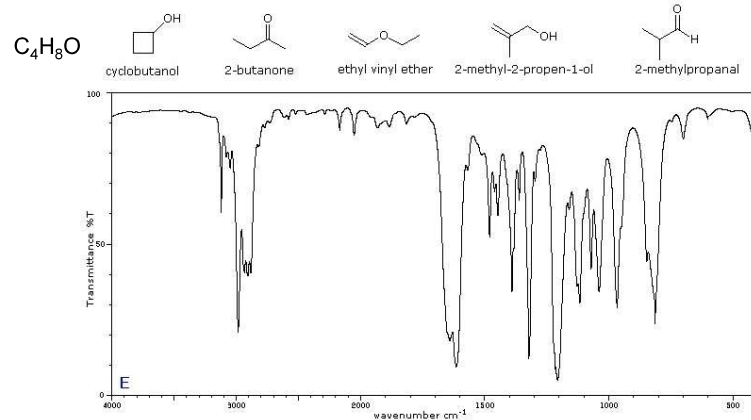
- Beim Synthese: Kontrolle der Synthese: Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte
- Beweisung des Molekülstrukturs
- Identifizierung der Metabolyten
- Kontrolle der Medizinen (Reinheitsuntersuchung)
- Bemerkung: Lambert-Beersches Gesetz ist gültig auch in IR Bereich, d.h. Konzentrationsbestimmung ist möglich, aber es ist nicht die Hauptanwendung.

Identifizierung der Moleküle



Fingerprint Region (Fingerprintgebiet)

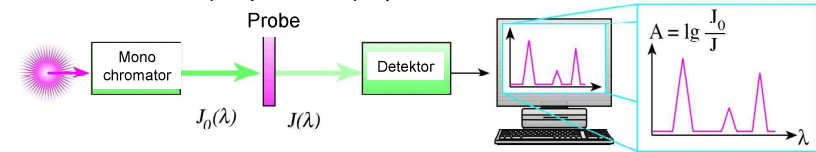
Pharmazeutische Anwendung: Identifizierung der Moleküle, Beweisung des Raumstrukturs



<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>

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

Konventionelles (Dispersions-) Spektrometer



Fourier- Transform-Spektrometer

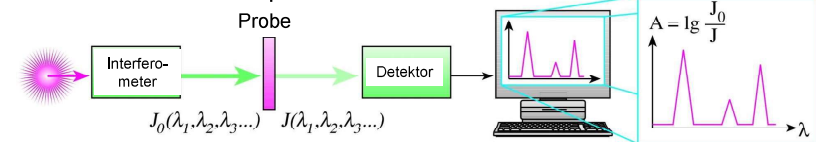


Abb. 6.17

Spezielle IR Methoden IR Mikroskopie

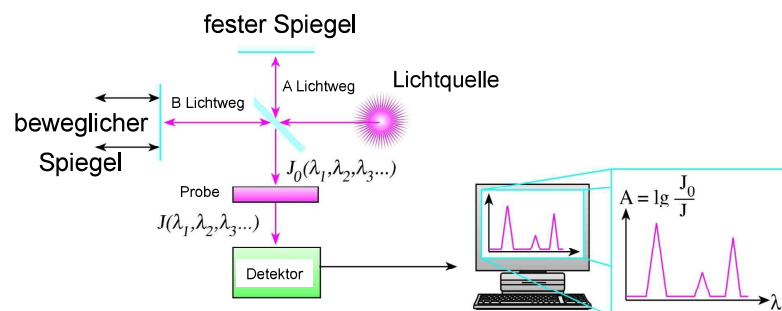
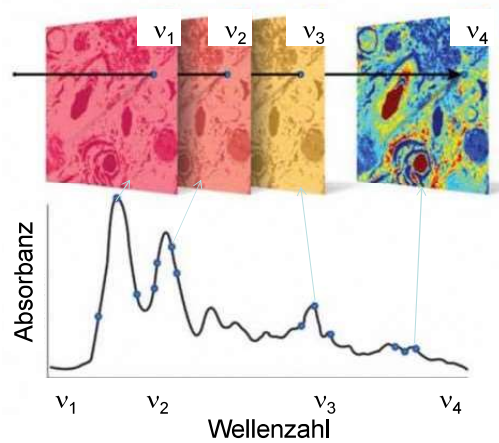


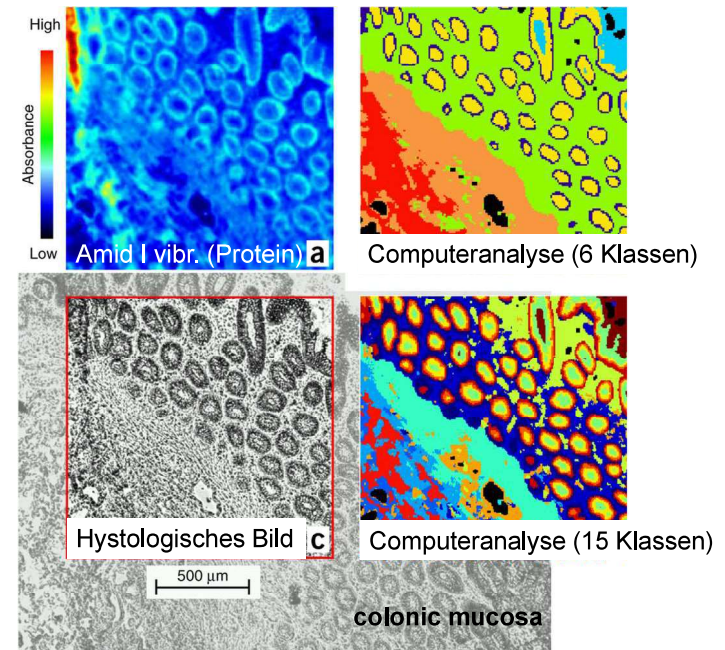
Abb .6.18



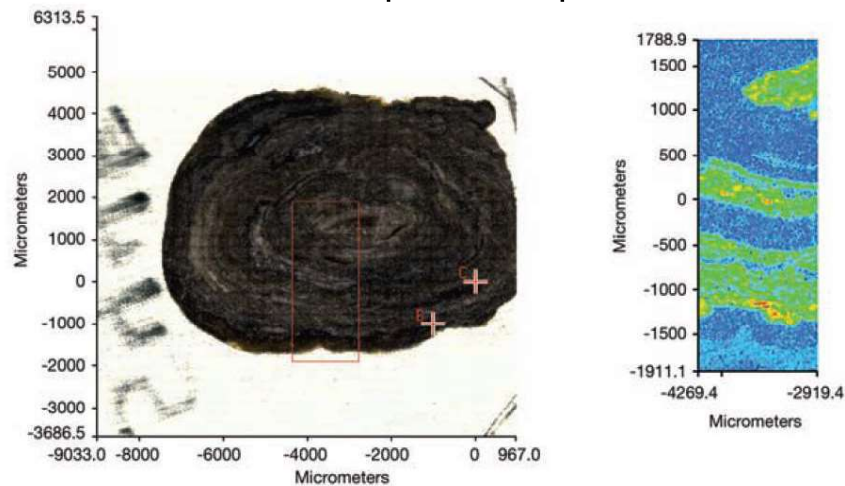
Infrarotmikroskopie



33



Klassifizierung der Nierensteine mit Hilfe der Infrarotspektroskopie



35

Spektrale Abbildung: Räumliche Verteilung der Komponenten

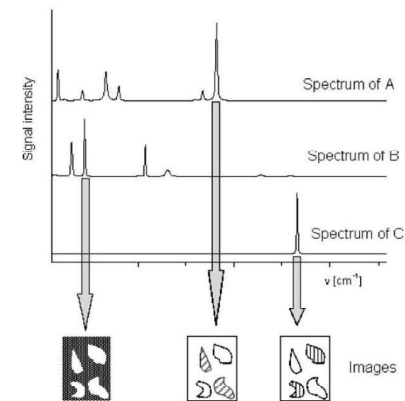
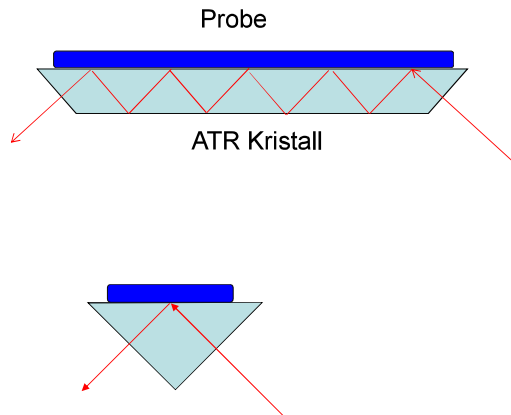
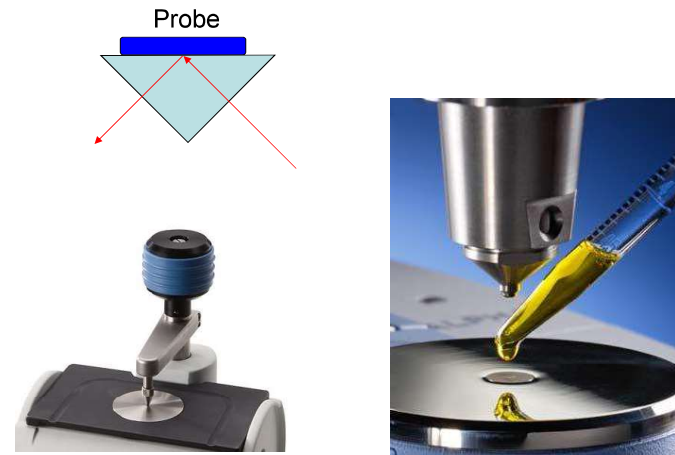


Fig. 6. The principle of vibrational spectroscopic imaging.

ATR Technik (Abgeschwächte Totalreflexion)



ATR Technik Vorbereitung der Probe ist einfach



Lichtstreuung

Rayleigh

$$\lambda_{\text{gestreut}} = \lambda_{\text{beleuchtung}}$$

Raman

$$\lambda_{\text{gestreut}} \neq \lambda_{\text{beleuchtung}}$$



Raman-Streuung:

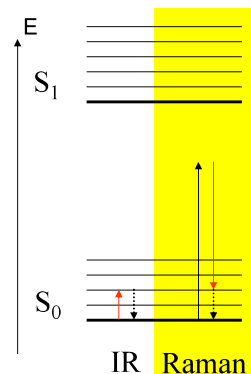
$$\lambda_{\text{gestreut}} \neq \lambda_{\text{beleuchtung}} \Rightarrow f_{\text{gestreut}} \neq f_{\text{beleuchtung}}$$

$$E_{\text{gestreut}} \neq E_{\text{beleuchtung}}$$

Was passierte mit der Energie?

Molekülschwingungen (s. IR)

Sehr schwach

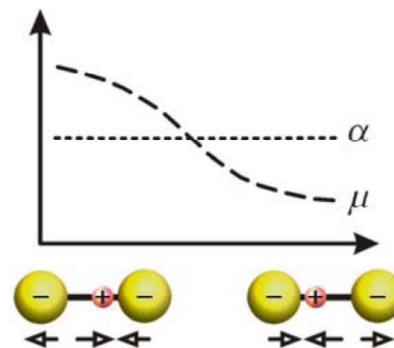


IR und Raman

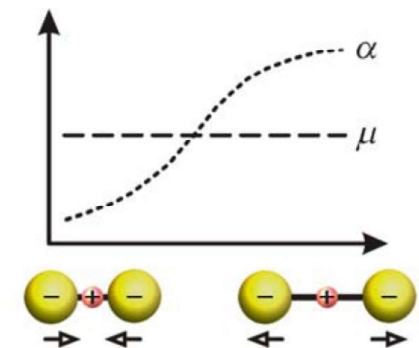
• Dipolmoment (μ)

• Polarisierbarkeit (α)

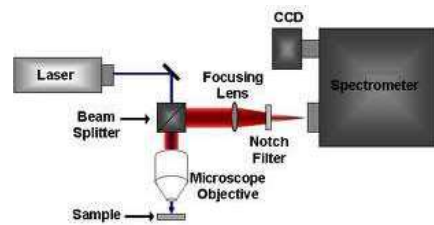
antisymmetrische Valenzschwingung



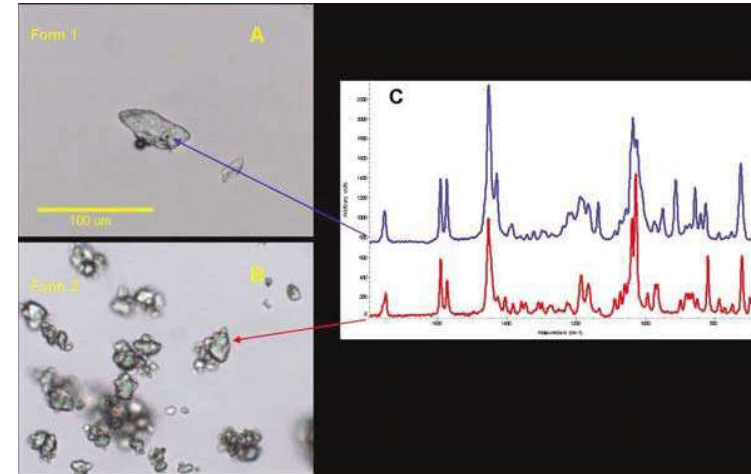
symmetrische Valenzschwingung



Raman-Spektroskop



Pharmazeutische Anwendung



Tragbares Raman Spektrometer für Stoffidentifizierung



Ende