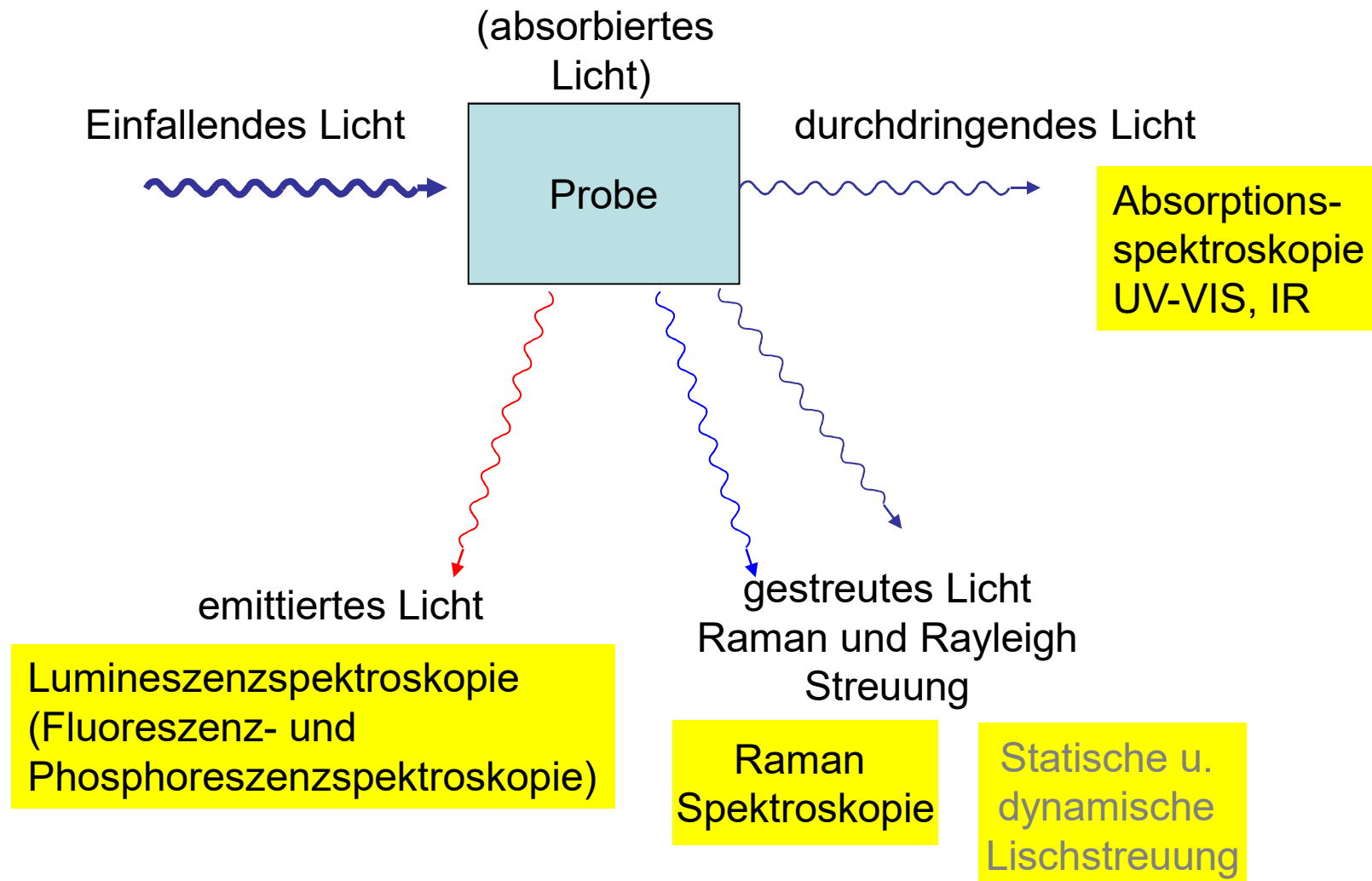


# **Methoden der Strukturanalyse: Optische Vibrationsspektroskopie**

László Smeller

10.05.2022

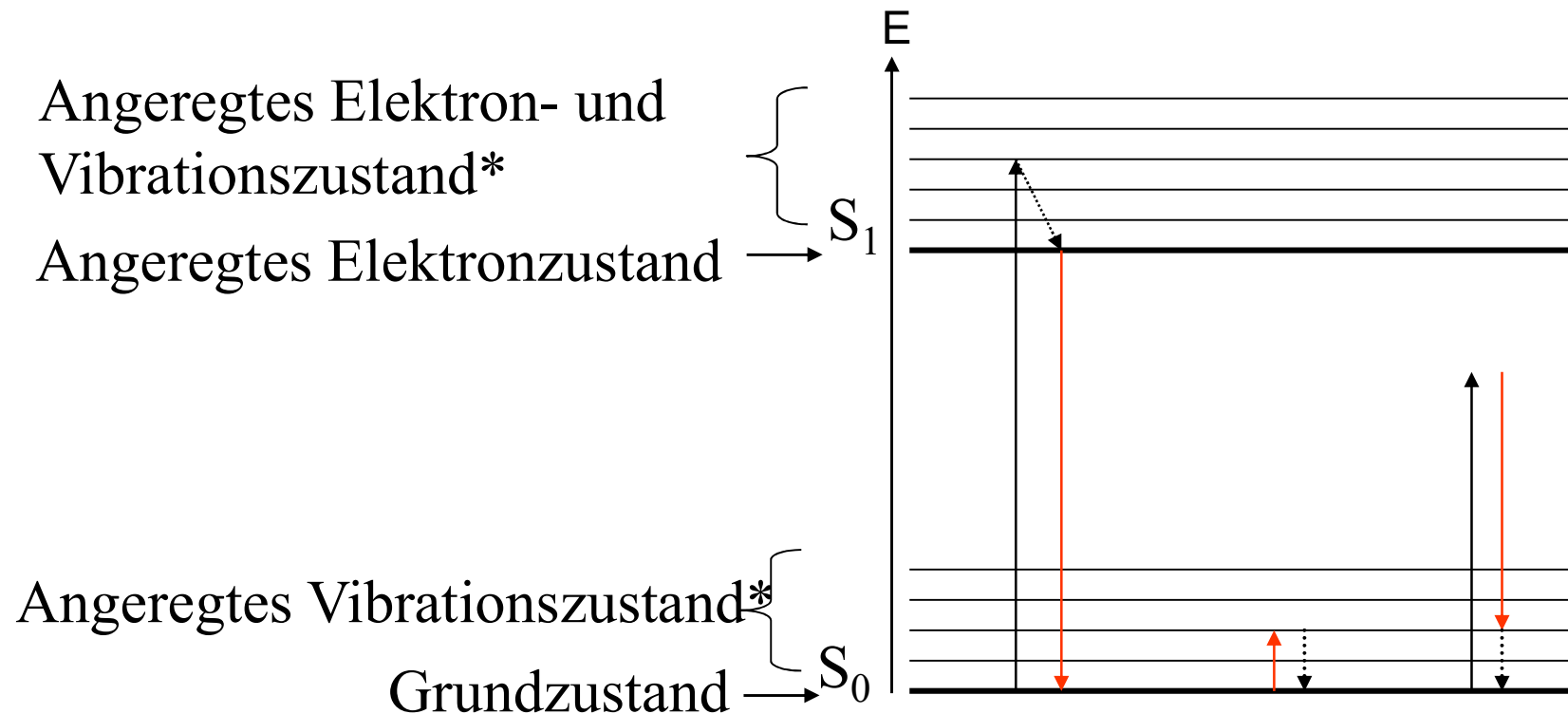


# Absorption und Emissionsspektroskopie

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

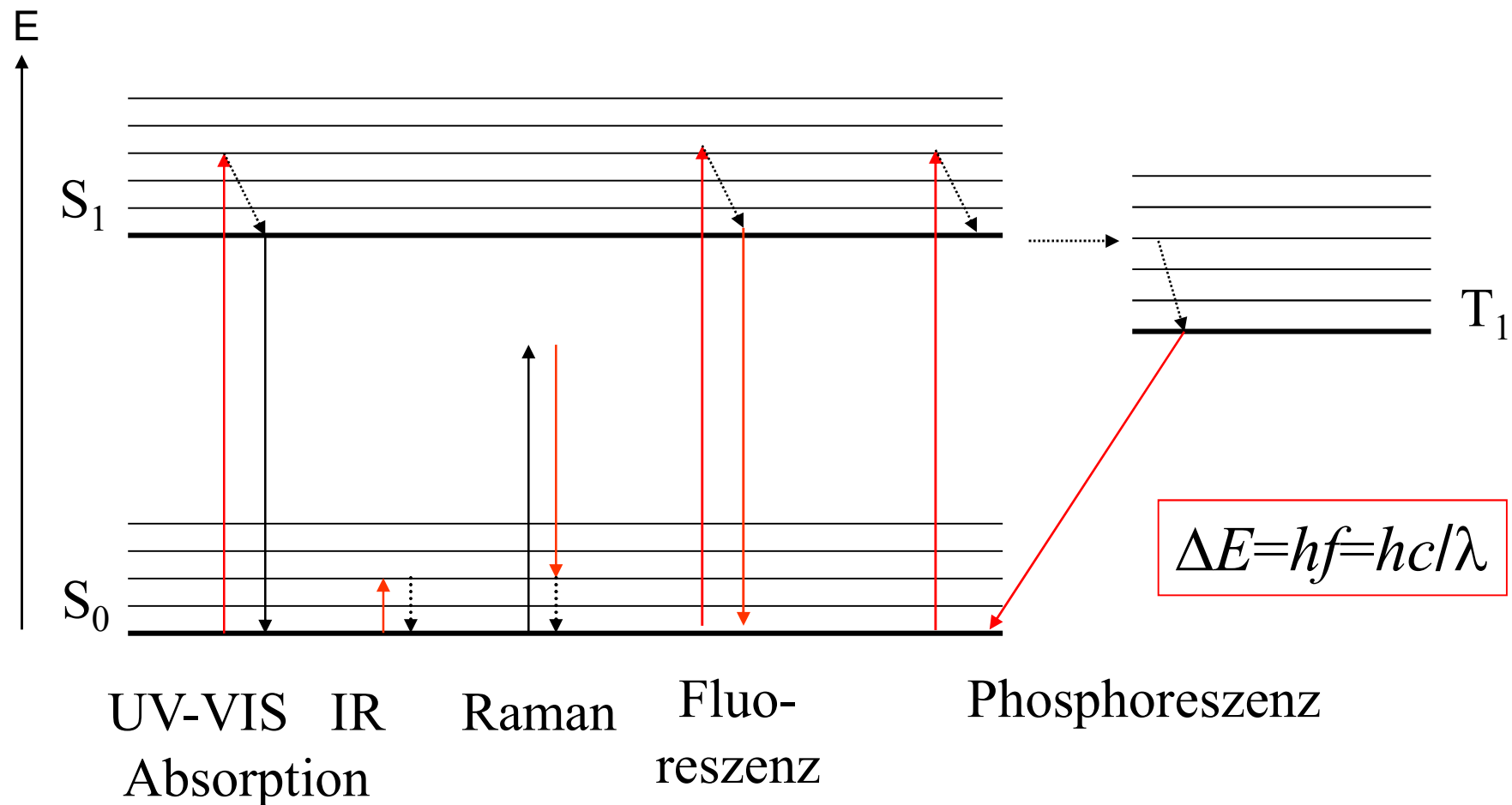
# Was passiert in einem Atom oder Molekül, bei der Absorption eines Lichtquants?

## 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:  $2,5\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$
- Absorptionsspektroskopie
- Das absorbierte Licht induziert Molekülschwingungen
- Das Spektrum ist besonders empfindlich für die Molekülstruktur
- spezielle Detektierungstechnik: Fourier Transform-Spektrometer

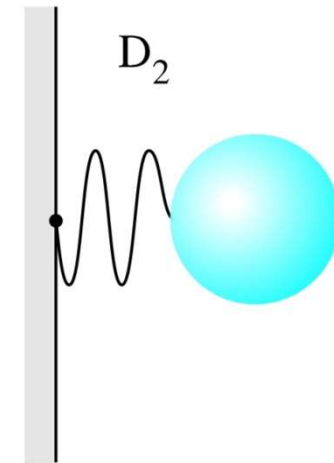
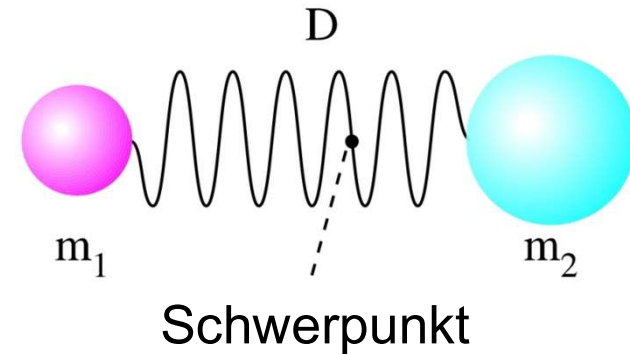
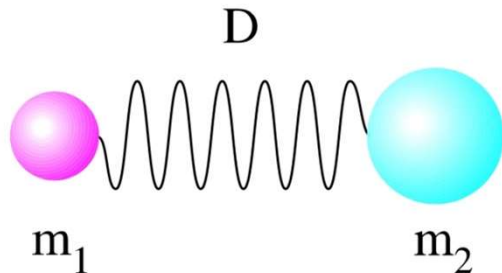
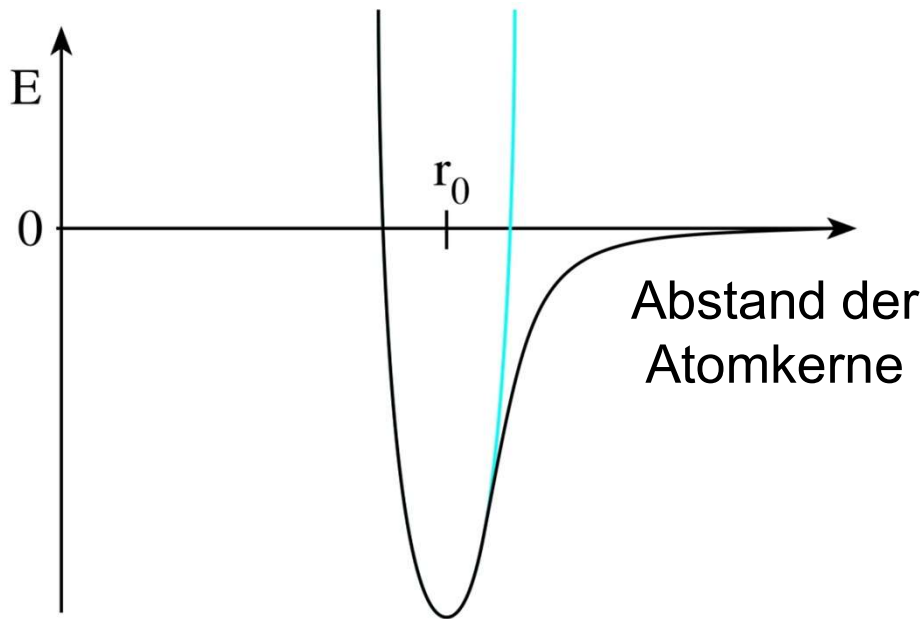
# Molekülschwingungen

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

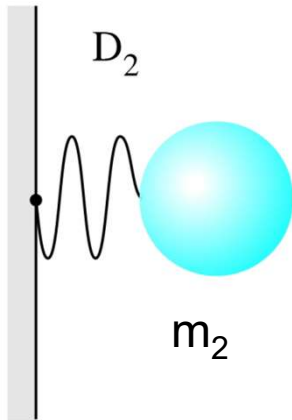
In der klassischen Physik wird die Wechselwirkung zwischen der Atomkerne mit einer Feder beschrieben.



# Molekülschwingungen: Einfachstes Beispiel: Zweiatomiges Molekül

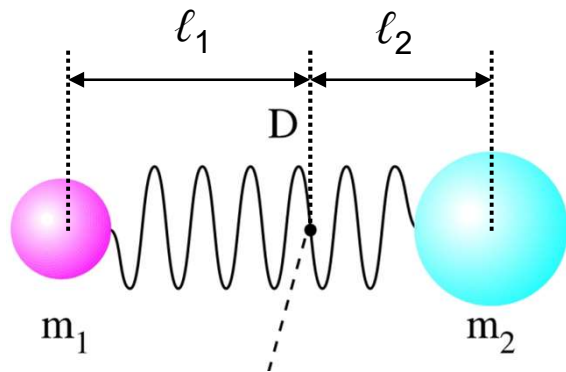


Aus der früheren Physikstudien:



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

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



Schwerpunkt

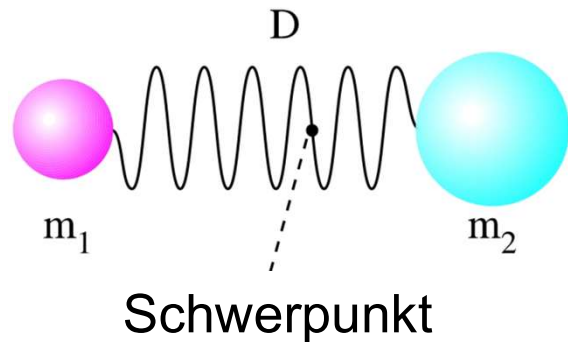
$$F = D\Delta\ell$$

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

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

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

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

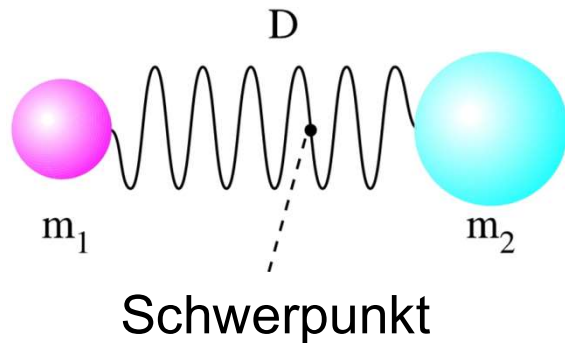
$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \lambda = 4,67 \mu\text{m} \Rightarrow f = 6,43 \cdot 10^{13} \text{ Hz} \\ m_{\text{C}} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}, \quad m_{\text{O}} = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \end{array} \right\} \Rightarrow D = 1875 \text{ N/m}$$

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

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

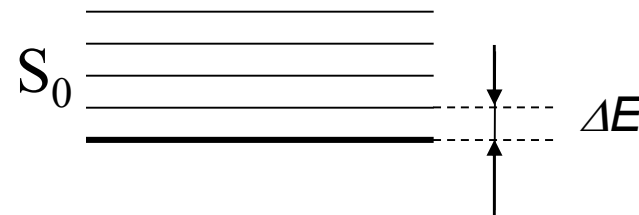
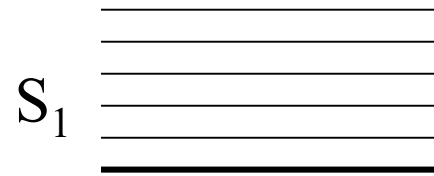
# Zusammenhang zwischen den Schwingungen der klassischen Physik und den Energieniveaus der Quantenmechanik

- 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!!!

# Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Masse und Bindungsstärke

Masse:

Frequenz [Wellenzahl ( $\text{cm}^{-1}$ )]

<b>B-H</b> <b>2400</b>	<b>C-H</b> <b>3000</b>	<b>N-H</b> <b>3400</b>	<b>O-H</b> <b>3600</b>	<b>F-H</b> <b>4000</b>
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

<b>Al-H</b> <b>1750</b>	<b>Si-H</b> <b>2150</b>	<b>P-H</b> <b>2350</b>	<b>S-H</b> <b>2570</b>	<b>Cl-H</b> <b>2890</b>
----------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	----------------------------

	<b>Ge-H</b> <b>2070</b>	<b>As-H</b> <b>2150</b>	<b>Se-H</b> <b>2300</b>	<b>Br-H</b> <b>2650</b>
--	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

Wasser (O-H): 3600  $\Rightarrow$  D<sub>2</sub>O: 2600  $\text{cm}^{-1}$

Bindungsstärke:

C-N: 1100  $\text{cm}^{-1}$ ,

C=N: 1660  $\text{cm}^{-1}$ ,

C $\equiv$ N: 2220  $\text{cm}^{-1}$ .

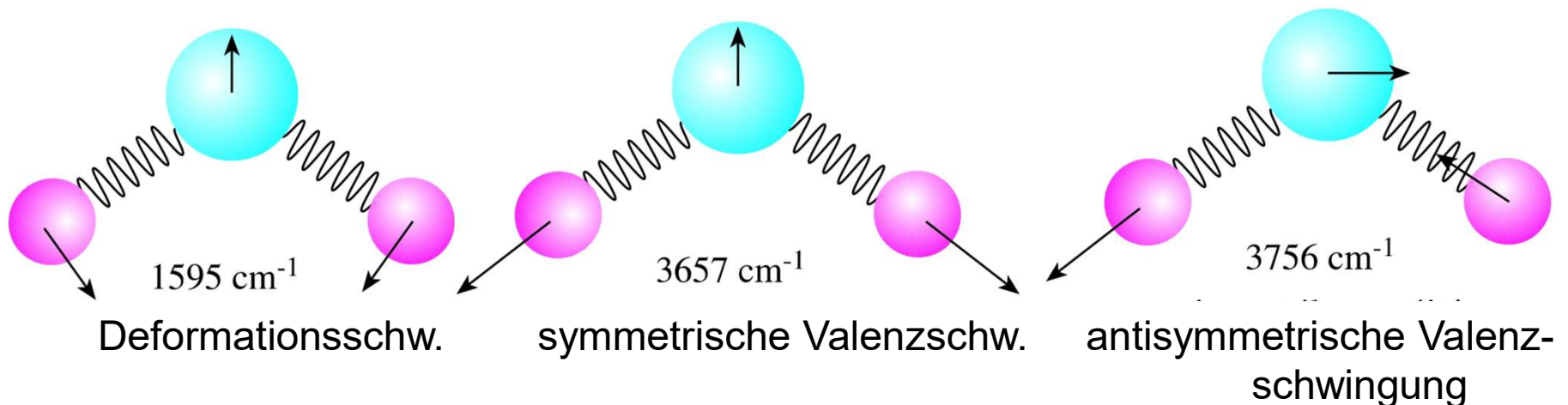
# Schwingungen der vielatomigen Molekülen

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

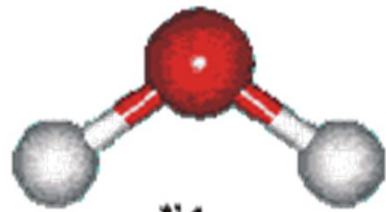
# Normalschwingungen

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



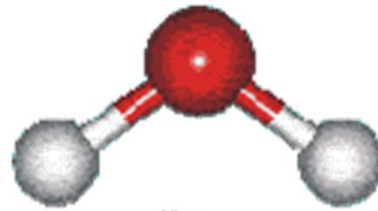


# Die Normalschwingungen des Wassers



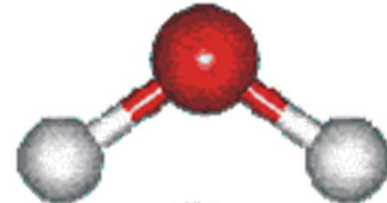
$\nu_1$

symmetric stretch



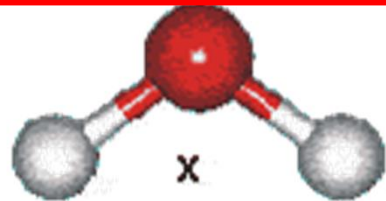
$\nu_3$

asymmetric stretch

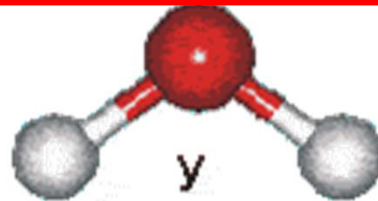


$\nu_2$

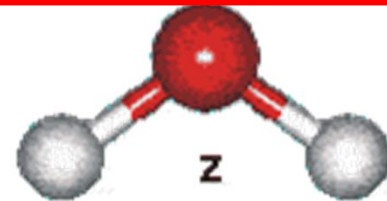
bend



x



y

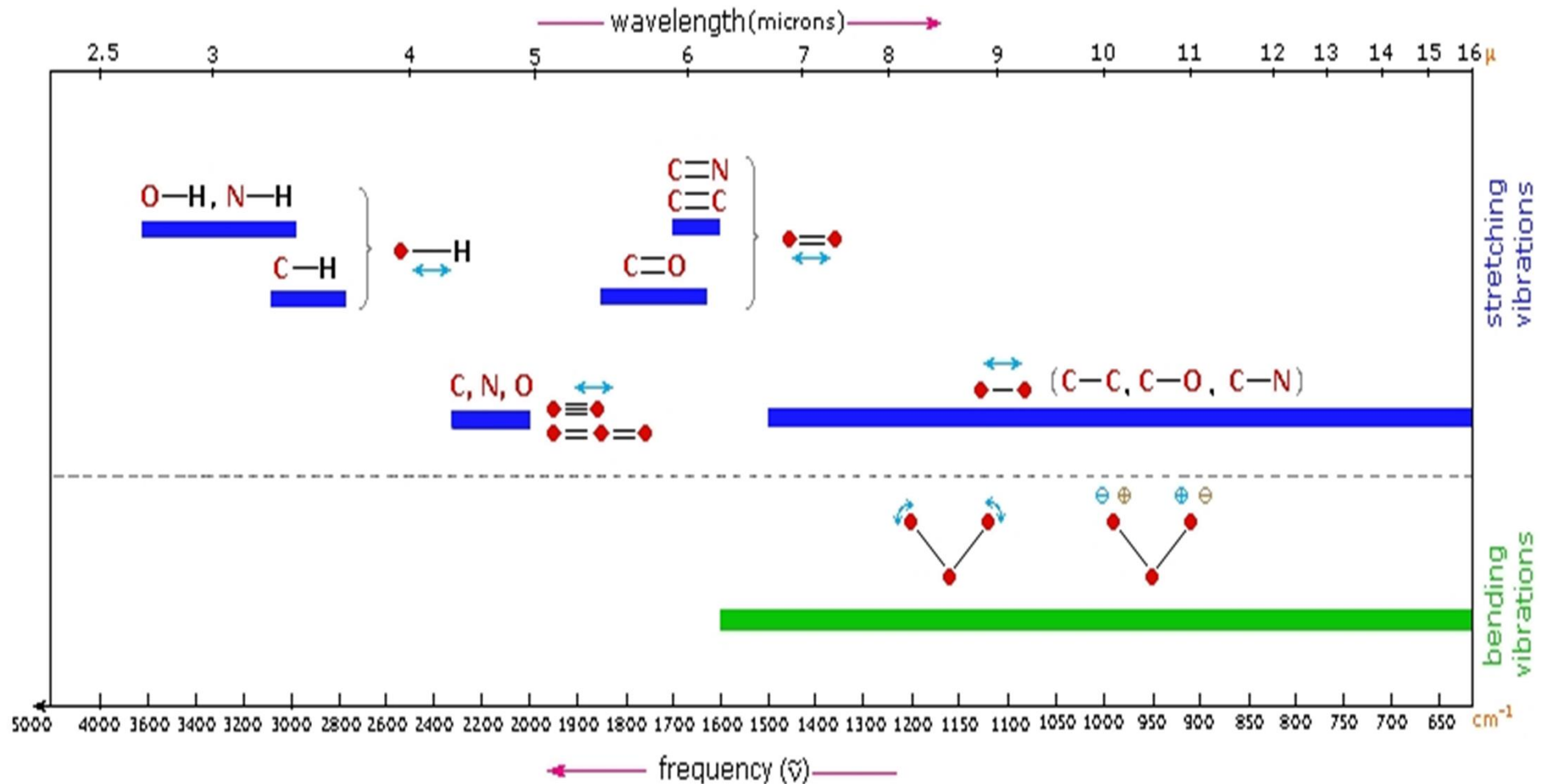


z

librations

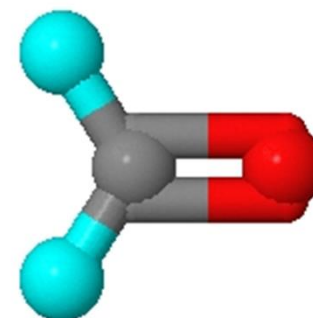
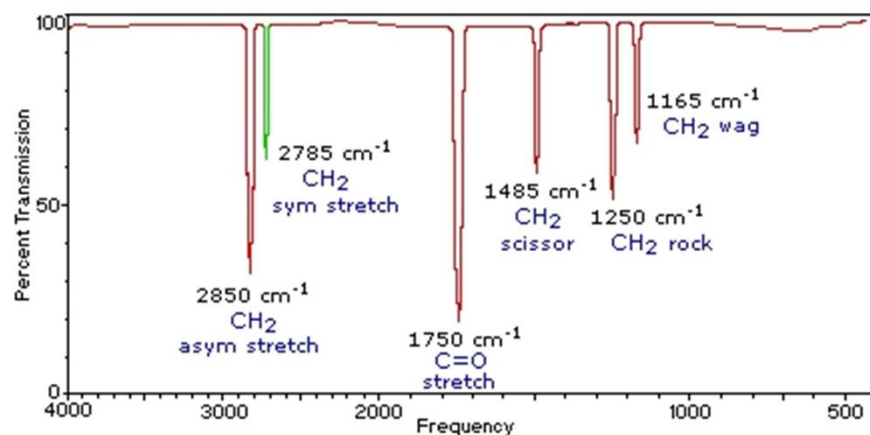
Diese sind Rotationen, keine Vibrationen!

# 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

## Einige Animationen der molekularen Vibrationen:

- Wasser:

<https://www.youtube.com/watch?v=1uE2lvVkKW0>

- CO<sub>2</sub>:

<https://www.youtube.com/watch?v=W5gimZIFY6I>

- Ammoniak:

<https://www.youtube.com/watch?v=aSiJ2bt1jwQ>

- Ethanol:

<https://www.youtube.com/watch?v=O5dulWd-OnQ>

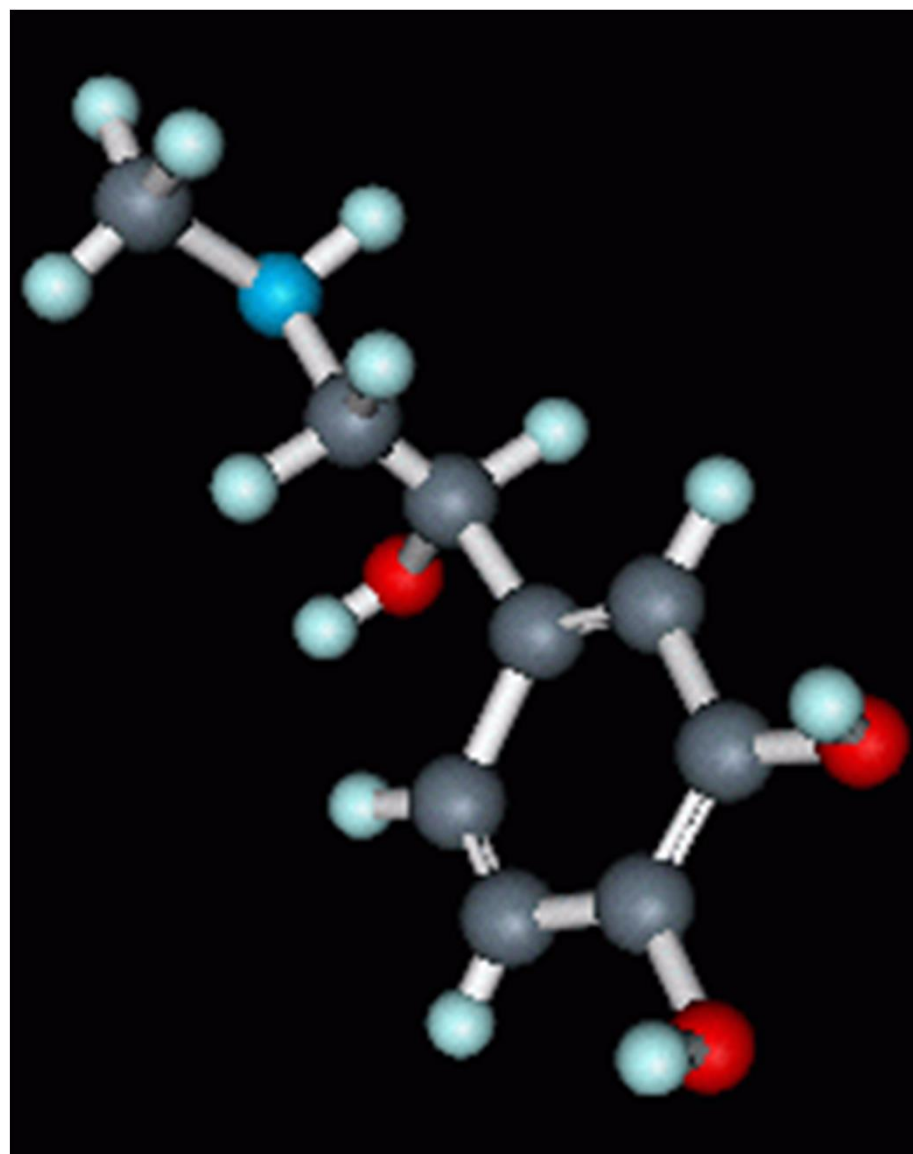
- Benzol:

<https://www.youtube.com/watch?v=NA9etutSt7A>

- ...

# Flavin



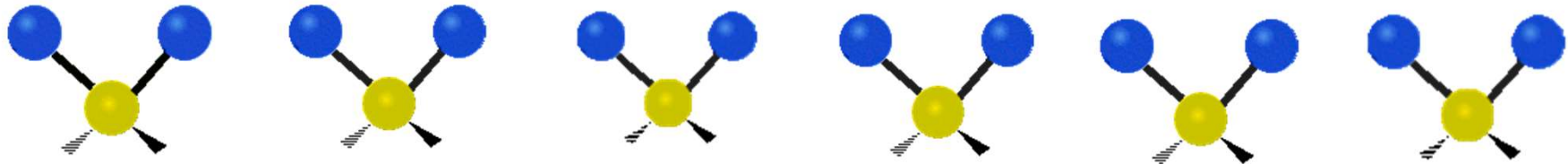
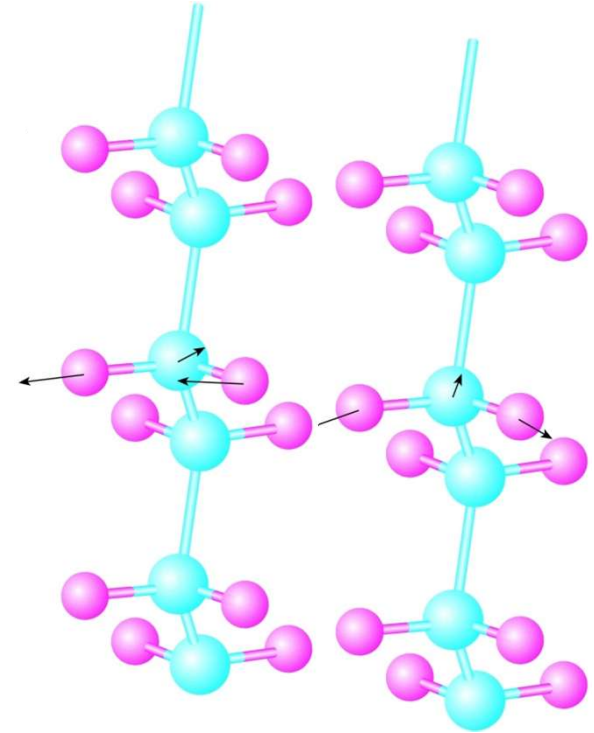


# Schwingungen der Makromoleküle

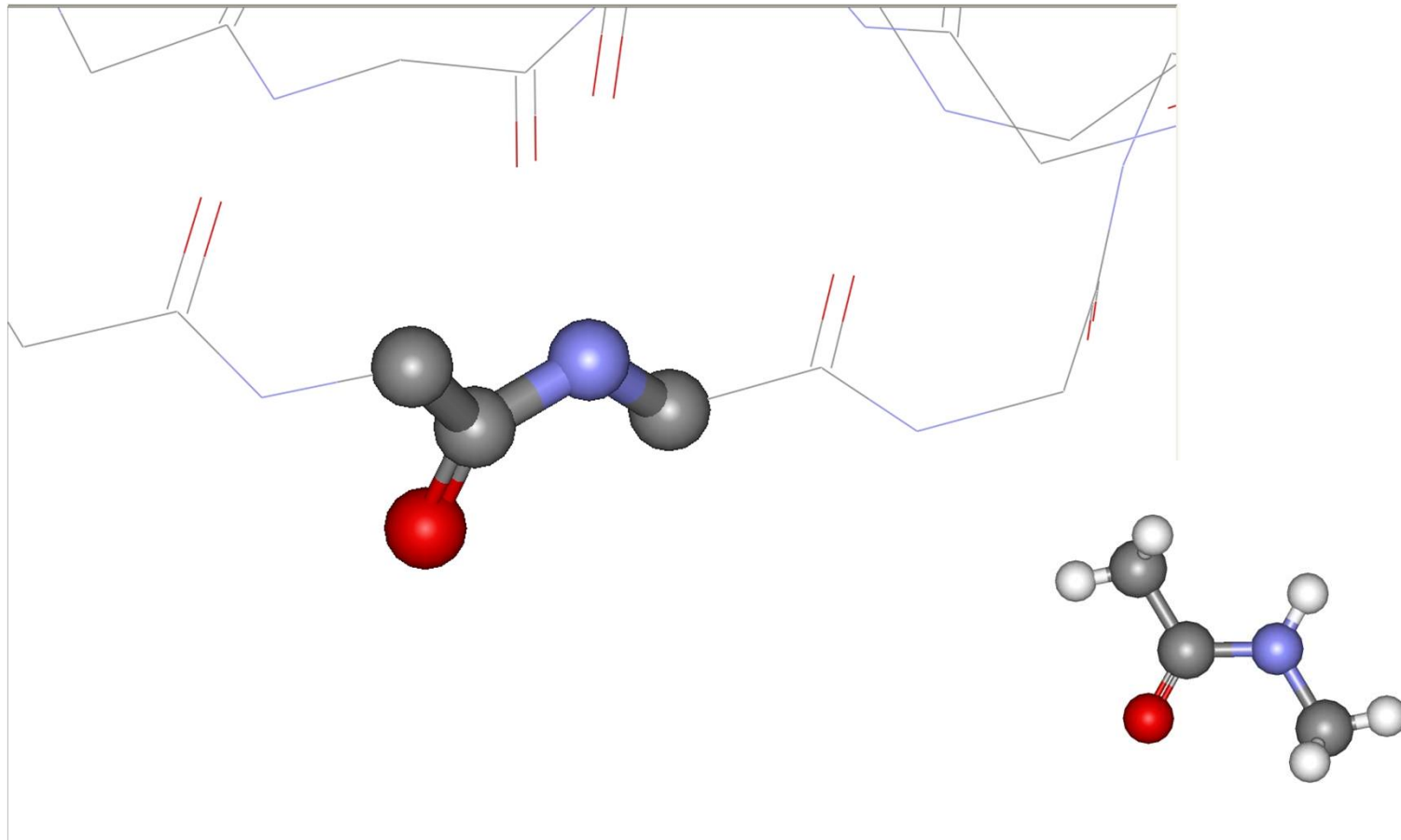
Globale Schwingungen  
(sind zu kompliziert!)

Lokalisierte Schwingungen:

z.B.: Schwingungen der  $\text{CH}_2$   
Gruppen in Lipidmoleküle



# Infrarotspektroskopie der Proteinen

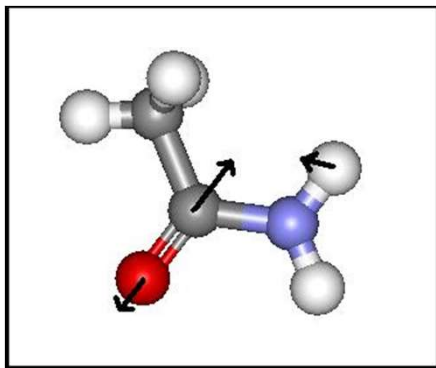




# Schwingungen der Proteinen

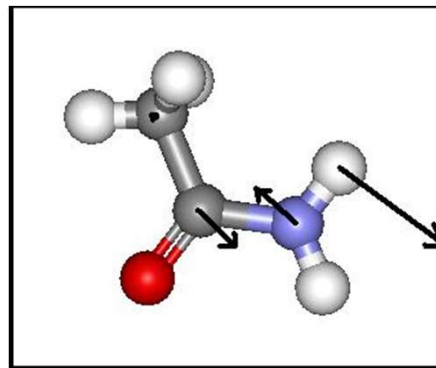
Amidschwingungen

Konformationsempfindliche Schwingungen



Amid I

Sekundäre

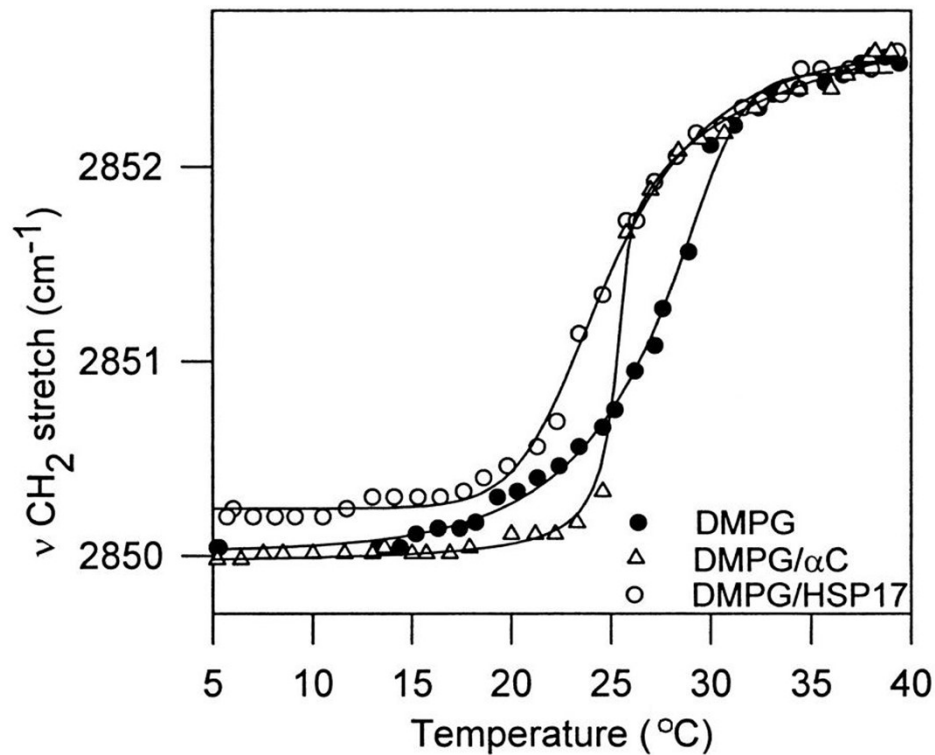


Amid II

Tertiäre struktur

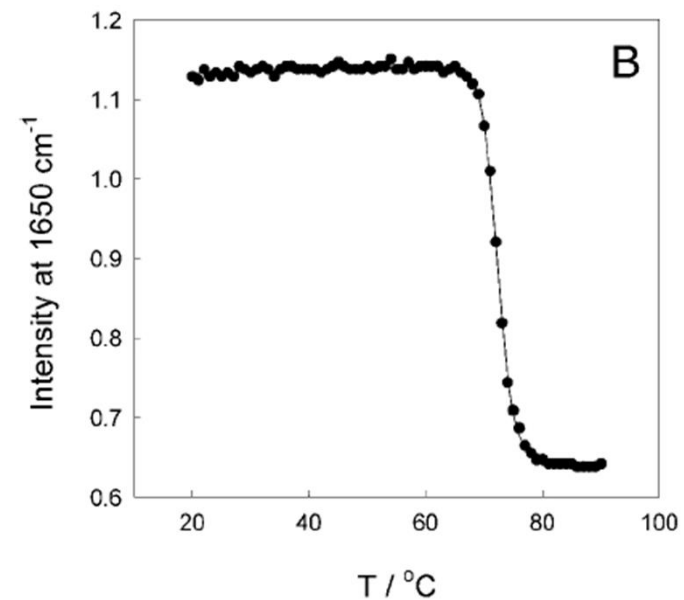
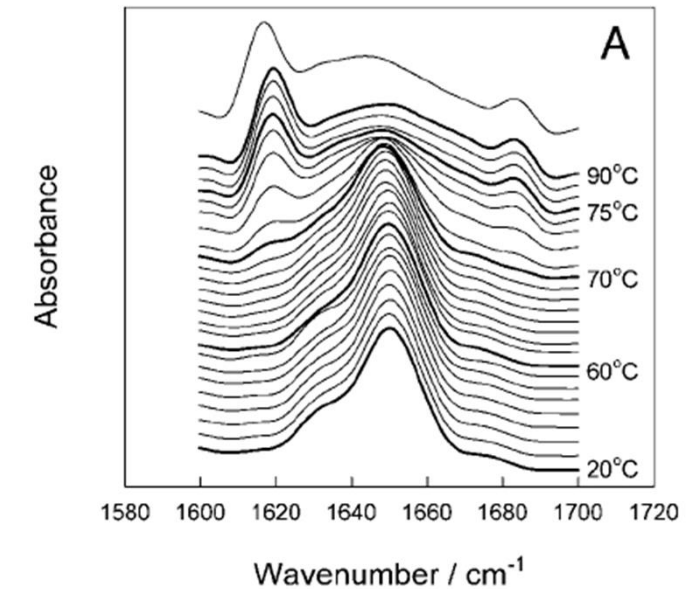
# Beispiele für Anwendungen:

## Phasenübergang in Lipid-Doppelschicht



Tsvetkova és mtsai PNAS 2002 | vol. 99 | no. 21 | 13504-13509

## Eiweissdenaturation

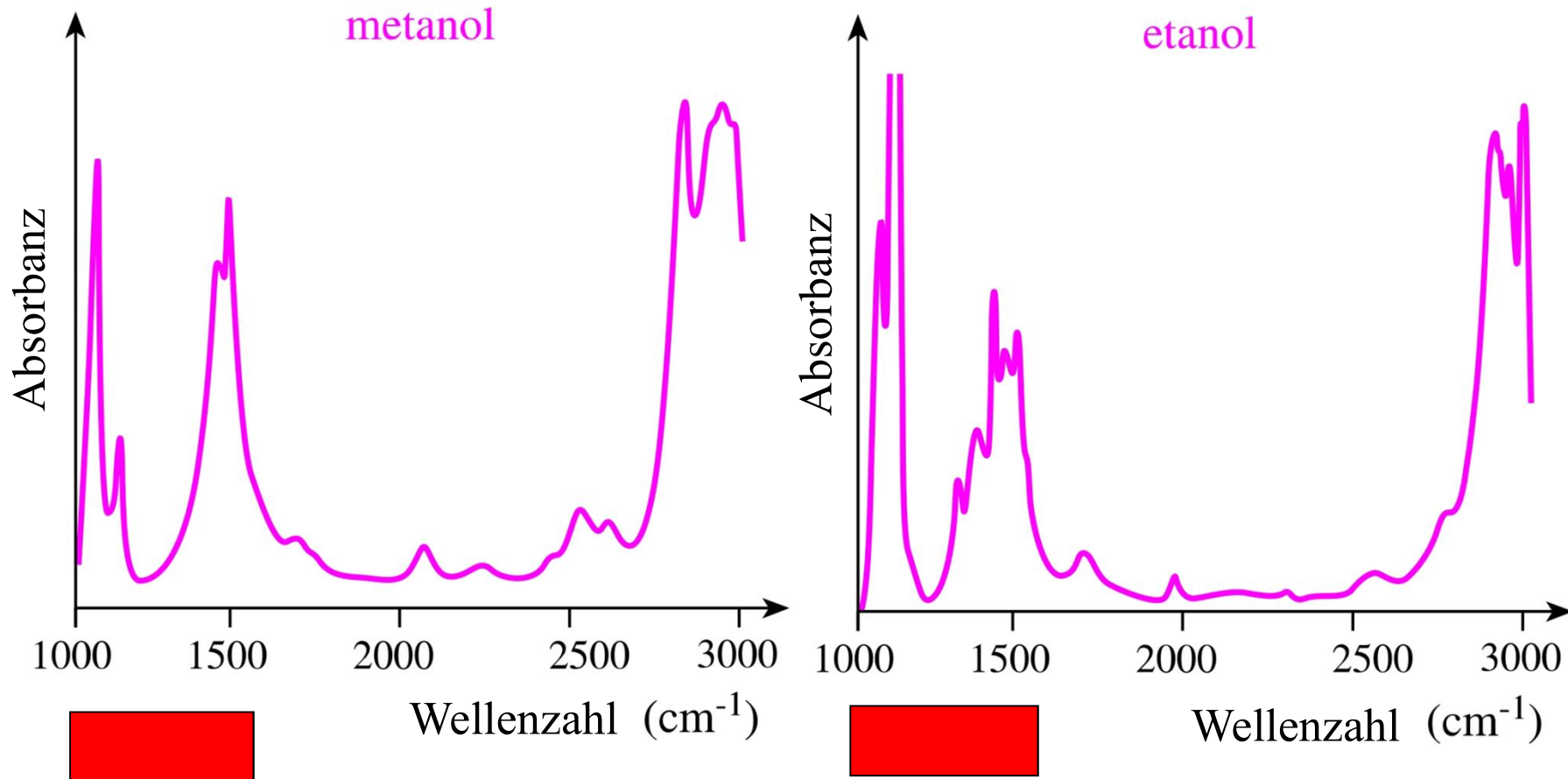


Meersman et. al. Biophys J.

# Pharmazeutische Anwendungen

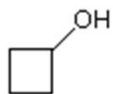
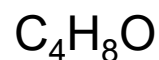
- Beim Synthese: Kontrolle der Synthese:  
Identifizierung der Zwischen- und Endprodukte
- Beweisung des Molekülstrukturs
- Identifizierung der Metabolyten
- Kontrolle der Medizinen  
(Reinheitsuntersuchung)
- Bemerkung: Lambert-Beersches Gesetz ist  
gültig auch in IR Bereich, d.h.  
Konzentrationsbestimmung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

# Identifizierung der Moleküle

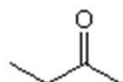


Fingerprint Region (Fingerprintgebiet)

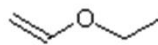
# Pharmazeutische Anwendung: Identifizierung der Moleküle, Beweisung des Raumstrukturs



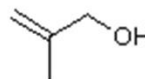
cyclobutanol



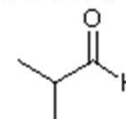
2-butanone



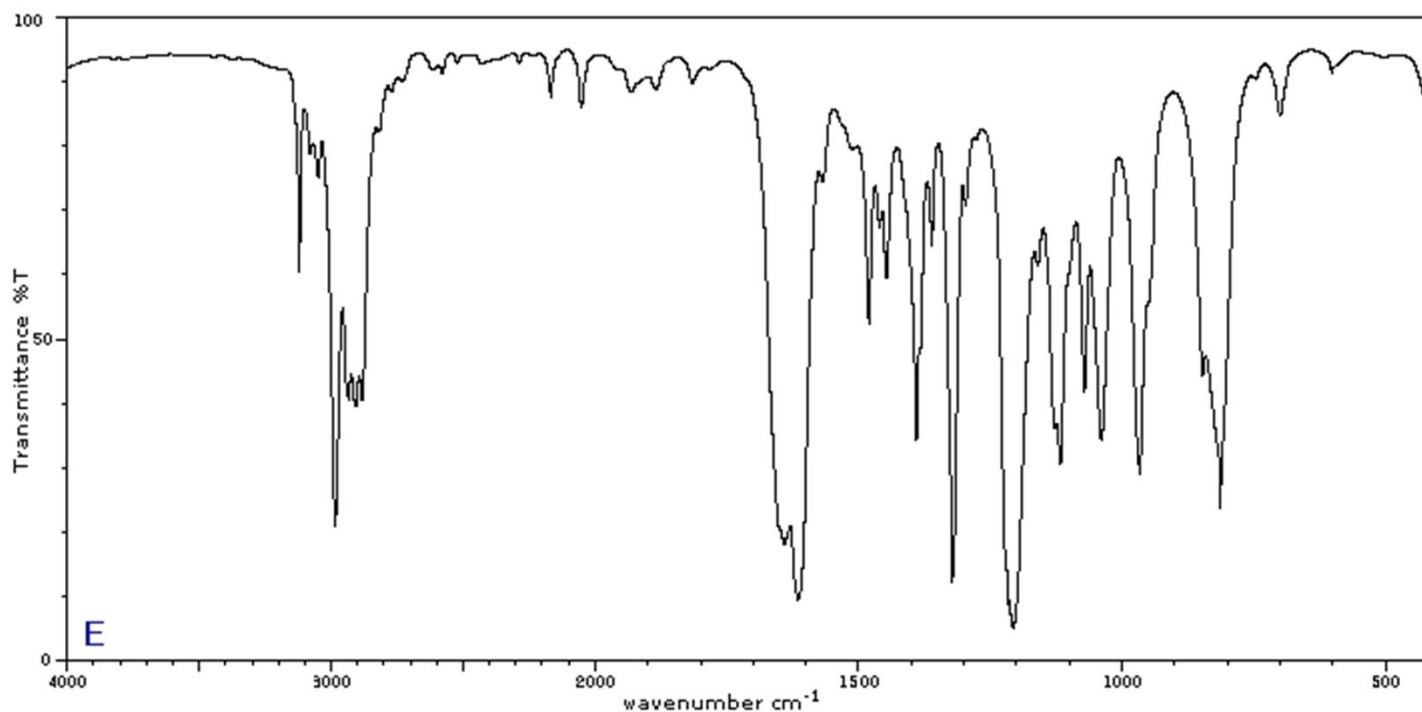
ethyl vinyl ether



2-methyl-2-propen-1-ol

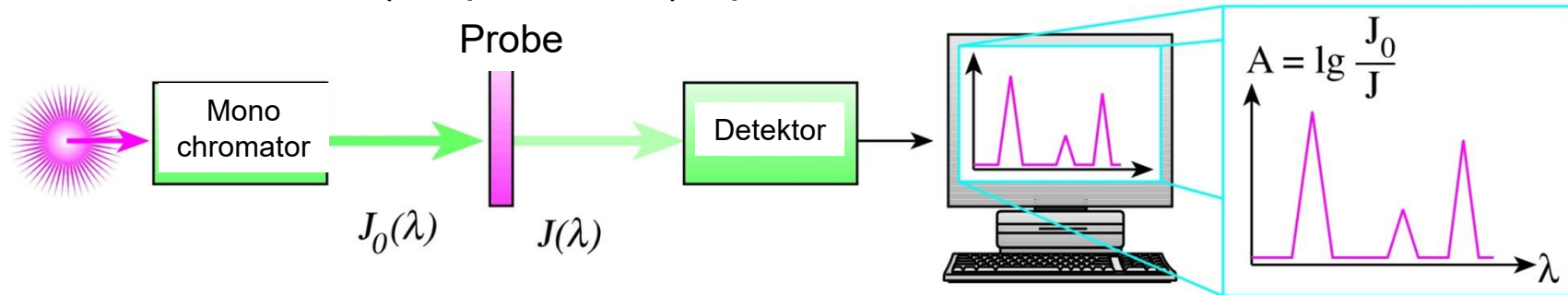


2-methylpropanal



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

Konventionelles (Dispersions-) Spektrometer



Fourier- Transform-Spektrometer

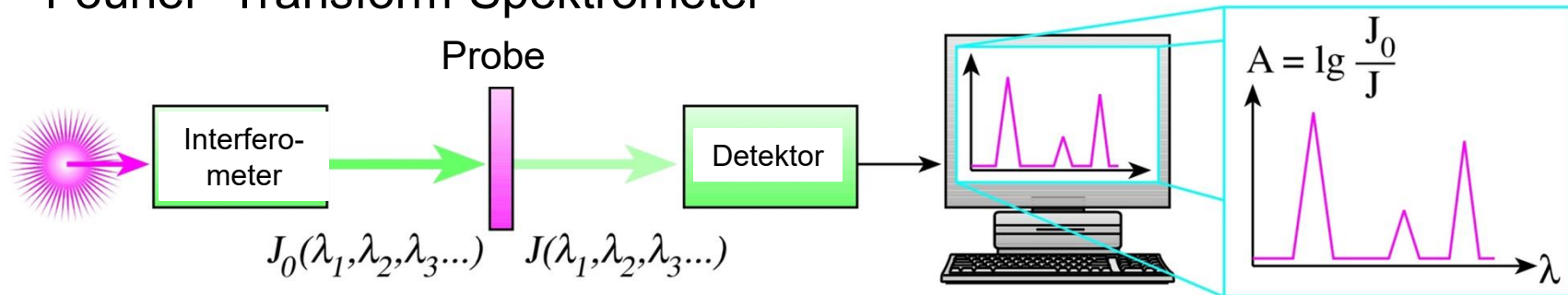


Abb. 6.17

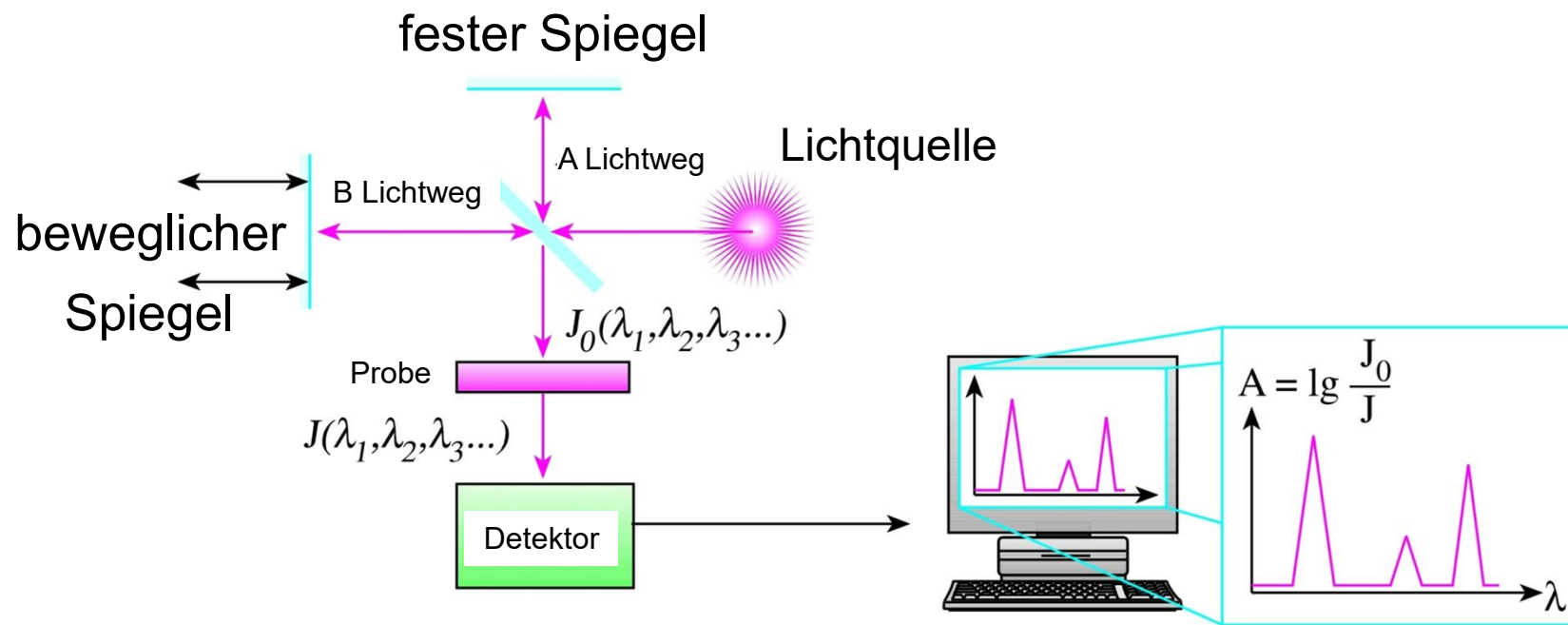


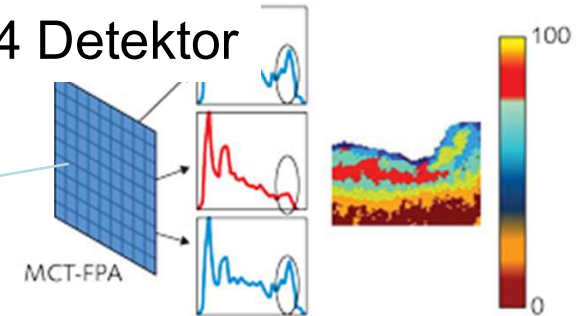
Abb .6.18

# Spezielle IR Methoden

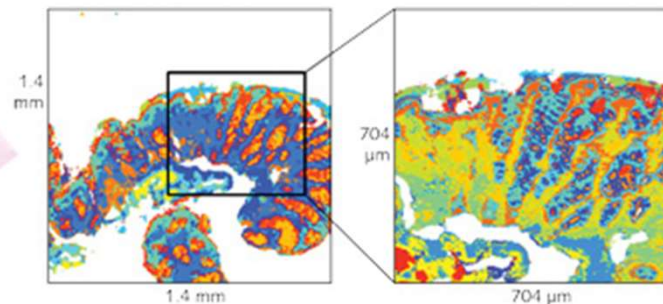
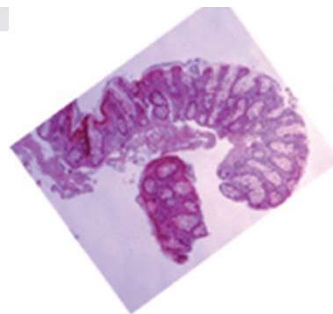
## IR Mikroskopie



64x64 Detektor

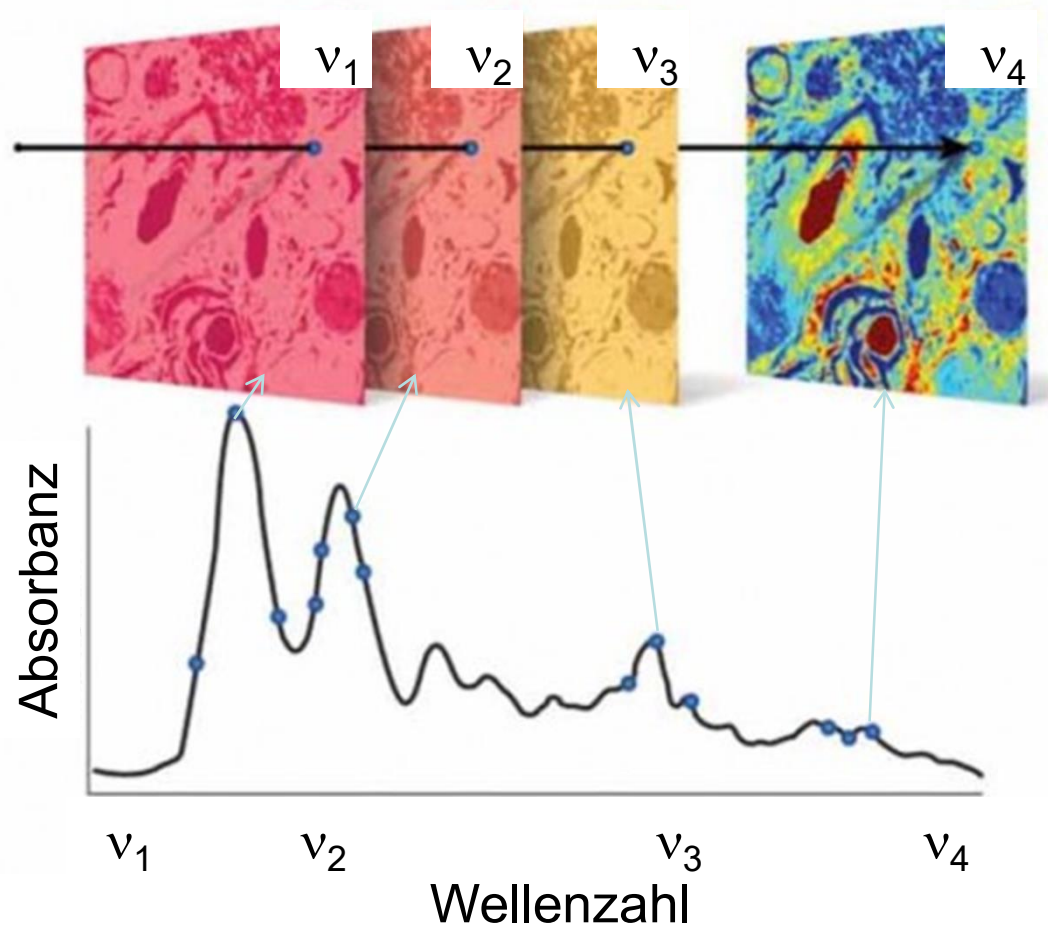


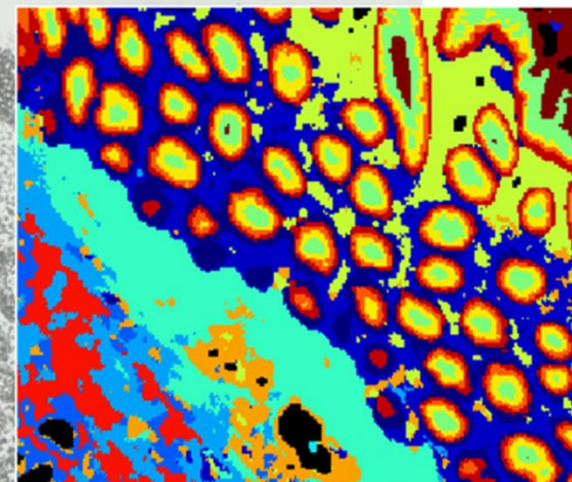
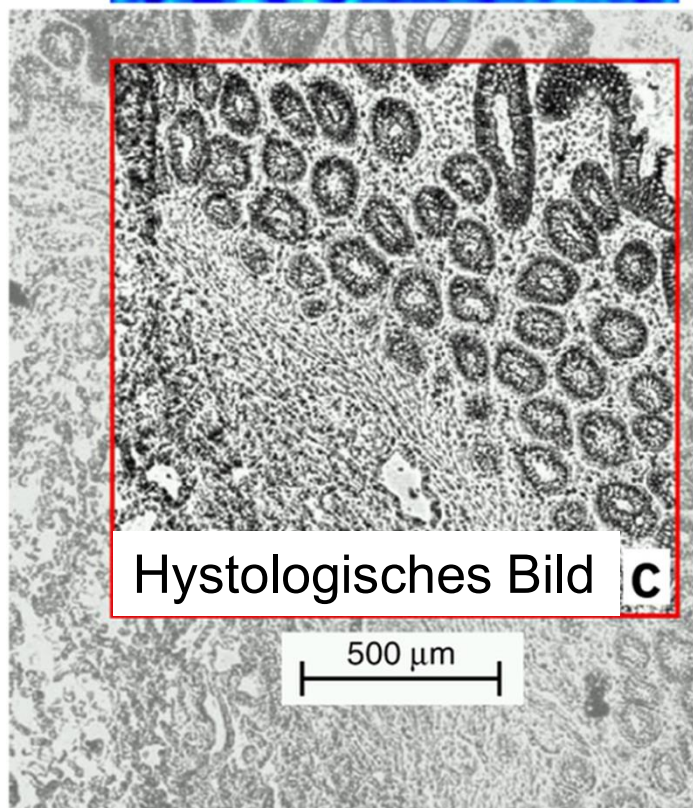
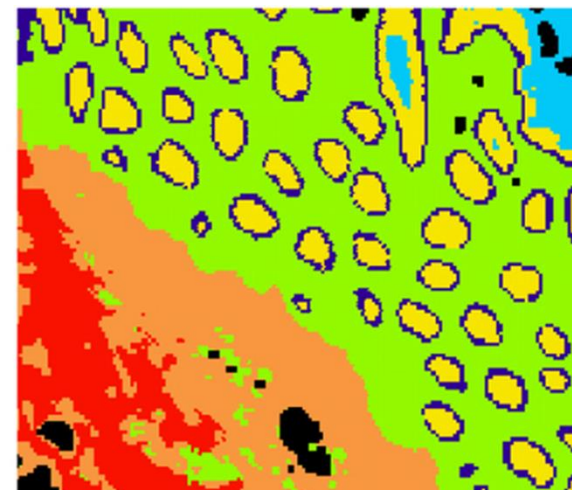
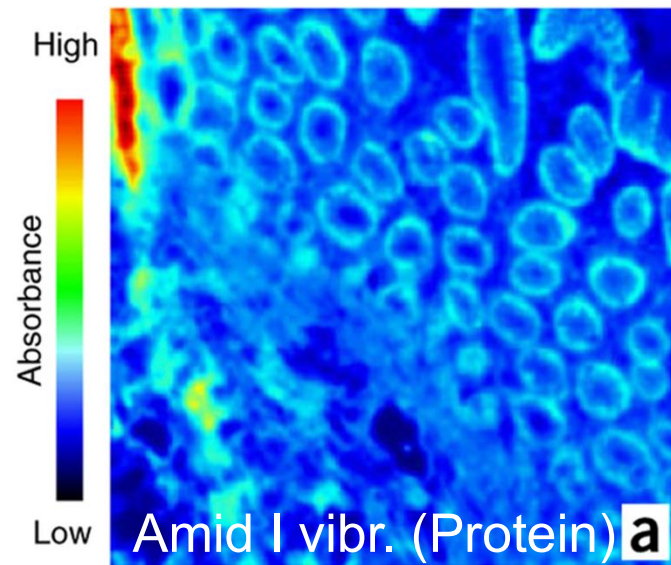
Das ganze Spektrum wird in alle Bildpunkte registriert.





# Infrarotmikroskopie

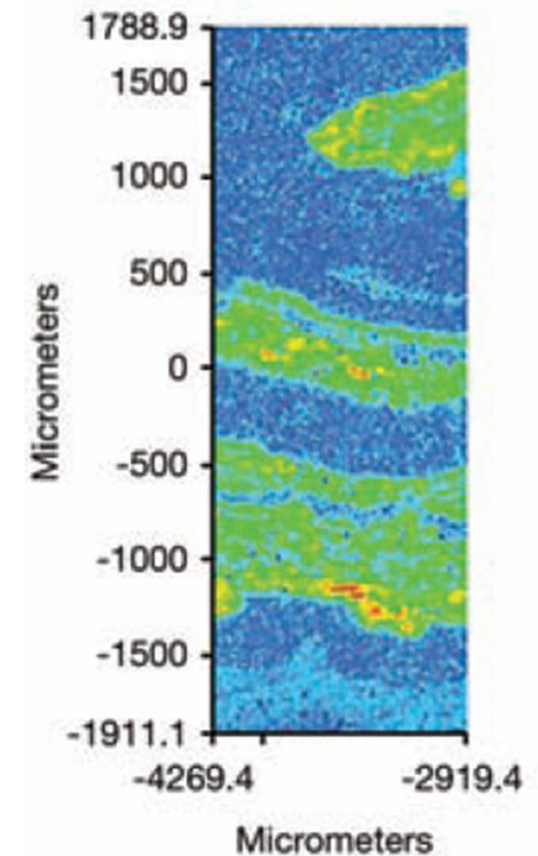
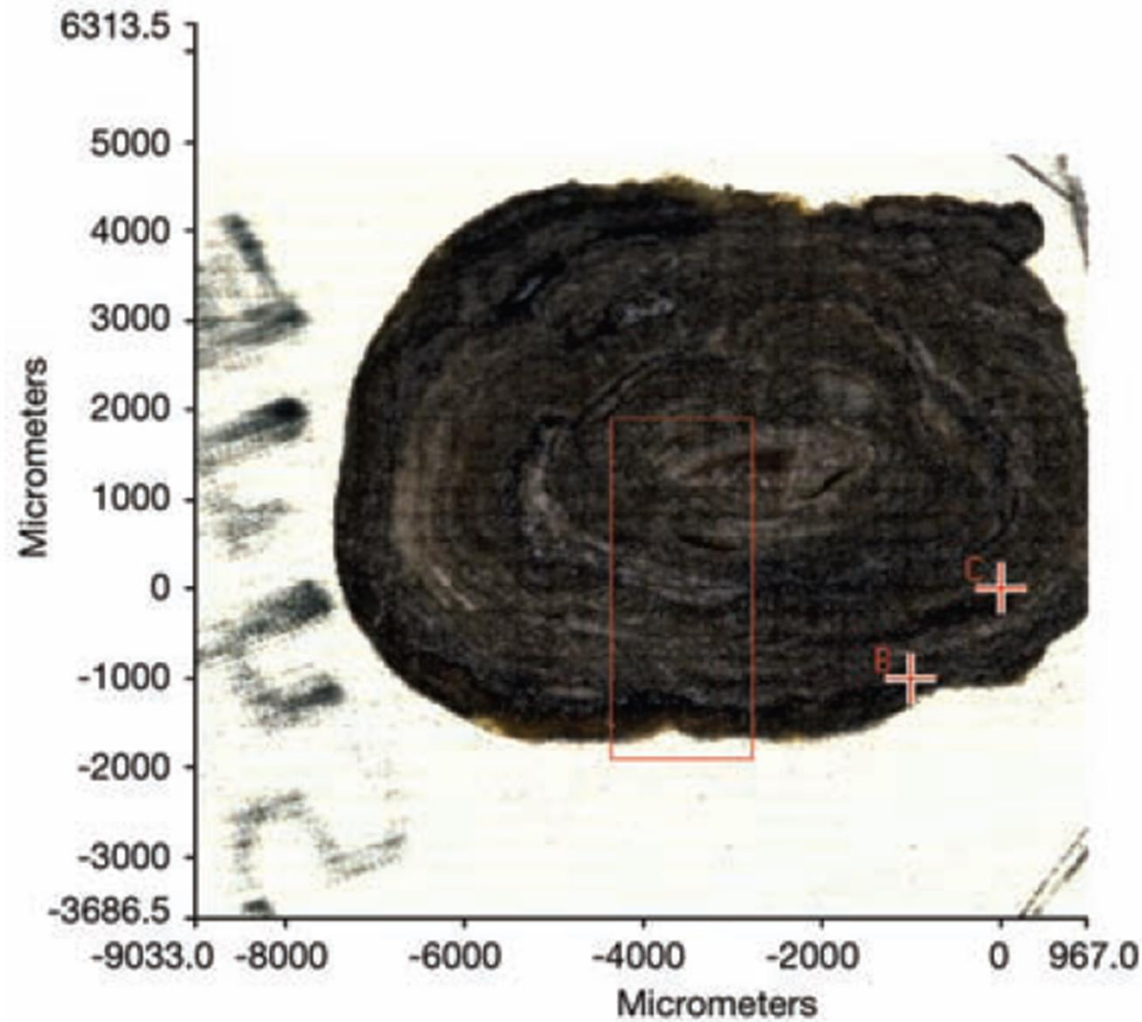




colonic mucosa



# Klassifizierung der Nierensteine mit Hilfe der Infrarotspektroskopie



# Spektrale Abbildung: Räumliche Verteilung der Komponenten

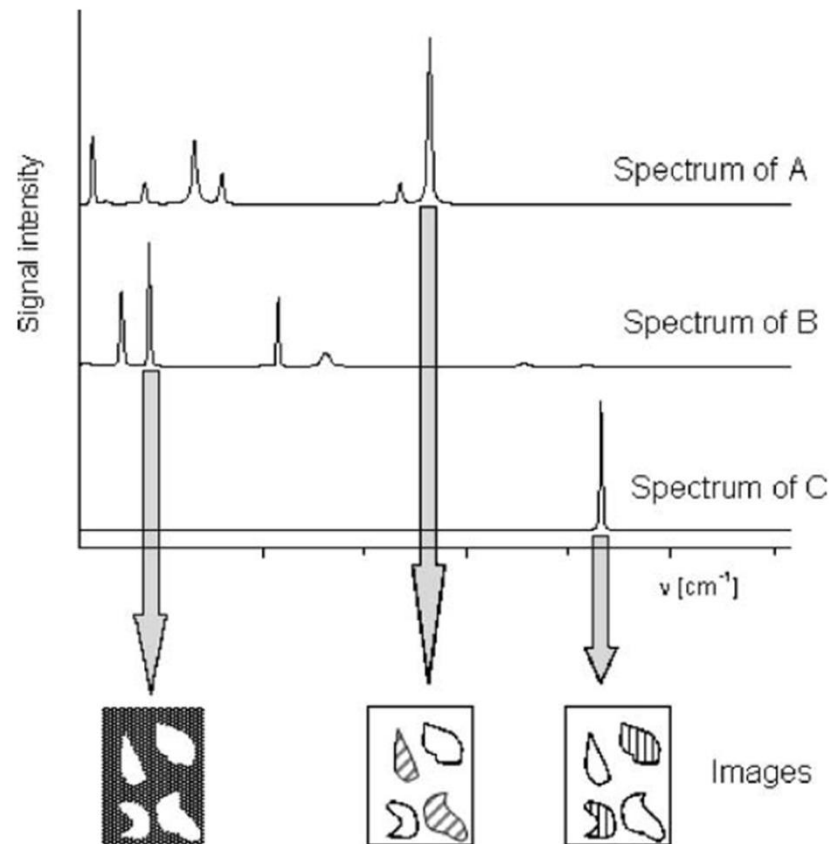
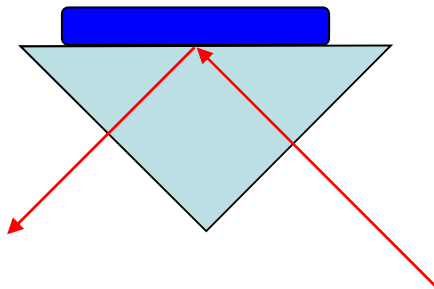
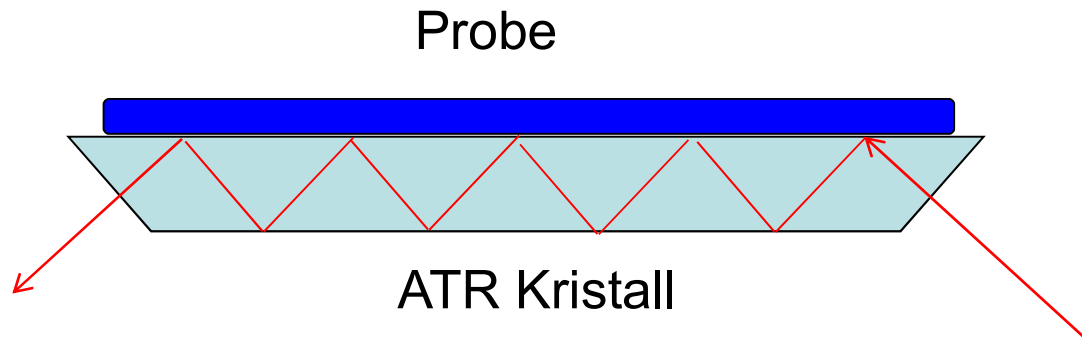


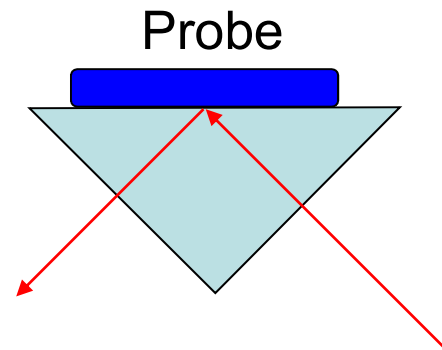
Fig. 6. The principle of vibrational spectroscopic imaging.

# 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:

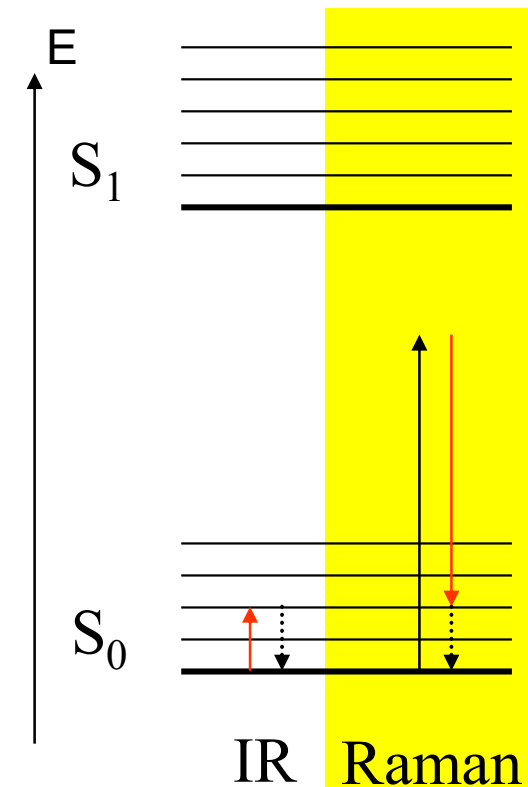
$$\lambda_{\text{gestreut}} \neq \lambda_{\text{beleuchtung}} \\ \Rightarrow f_{\text{gestreut}} \neq f_{\text{beleuchtung}}$$

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

Was passierte mit der Energie?

Molekülschwingungen (s. IR)

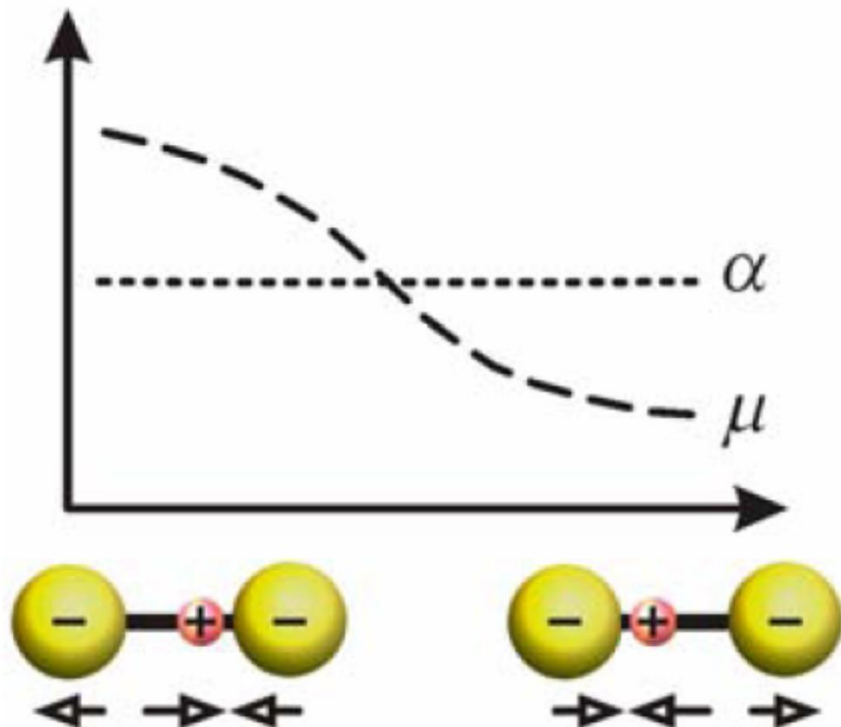
Sehr schwach



# IR und Raman

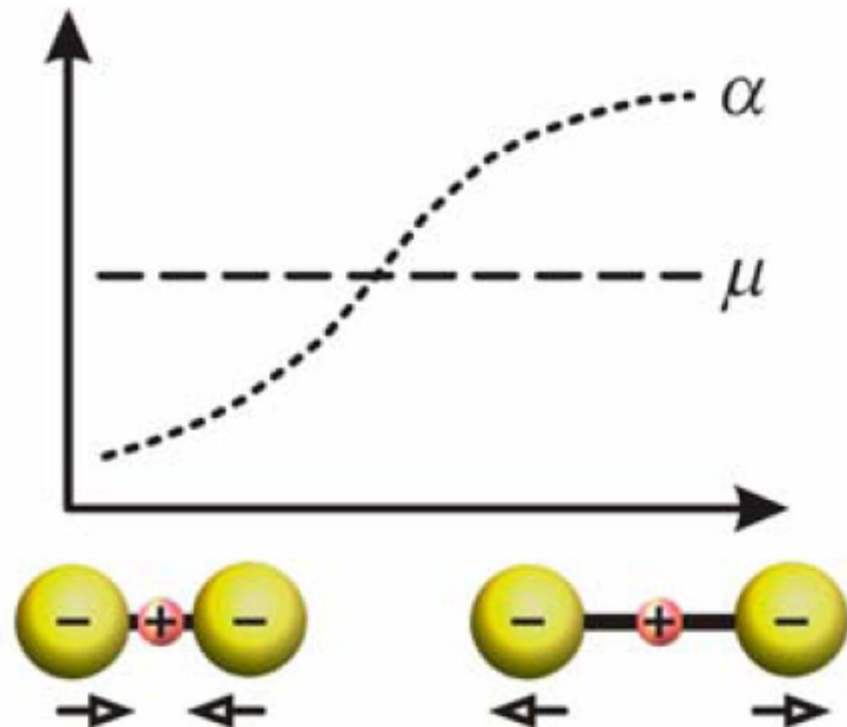
- Dipolmoment ( $\mu$ )

antisymmetrische Valenzschwingung



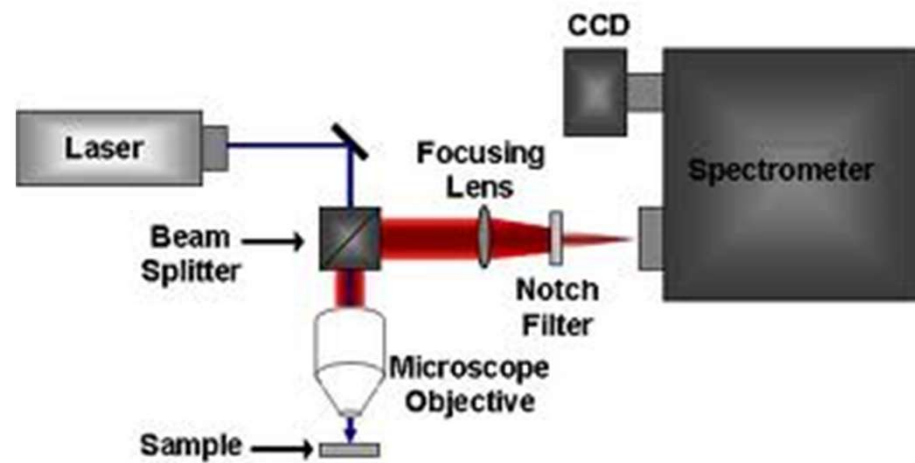
- Polarisierbarkeit ( $\alpha$ )

symmetrische Valenzschwingung

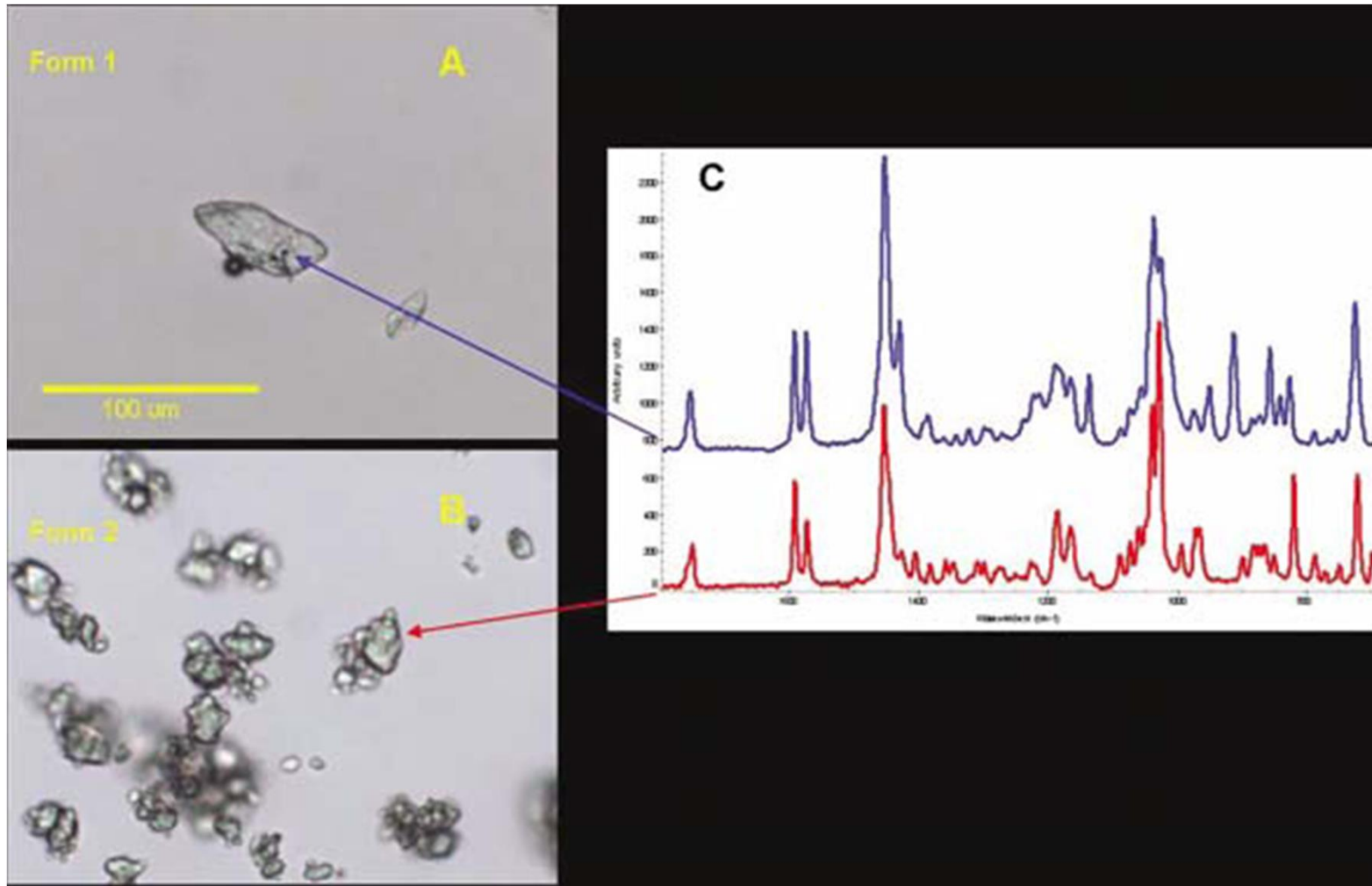




# Raman-Spektroskop



# Pharmazeutische Anwendung



# Tragbares Raman Spektrometer für Stoffidentifizierung



Ende