

IR-spektroszkópia

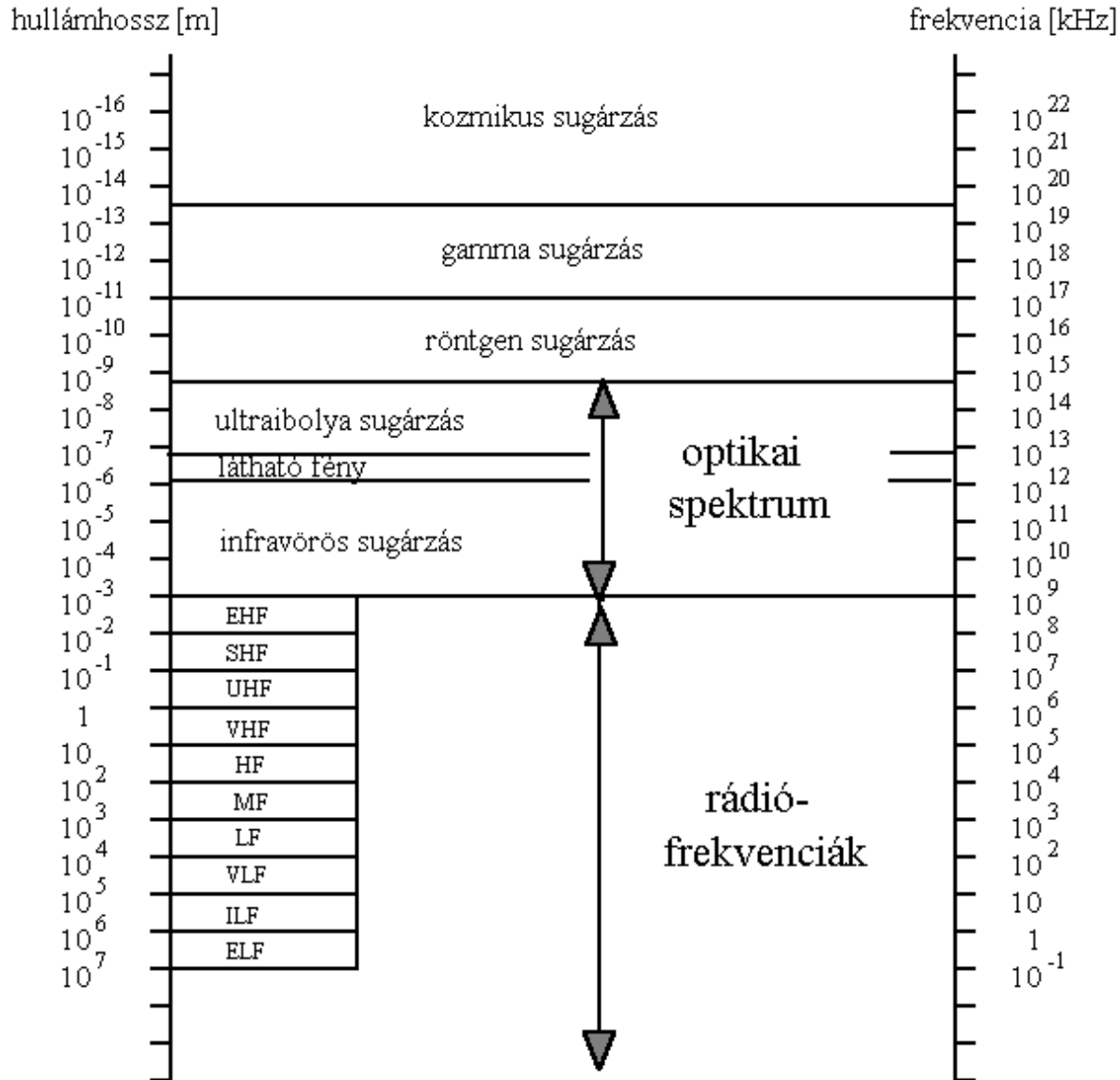


Eötvös Loránd Tudományegyetem,
Budapest

Mi a spektroszkópia?

Spektroszkópia: az elektromágneses hullám és az anyag kölcsönhatásának tudománya.

Az elektromágneses spektrum

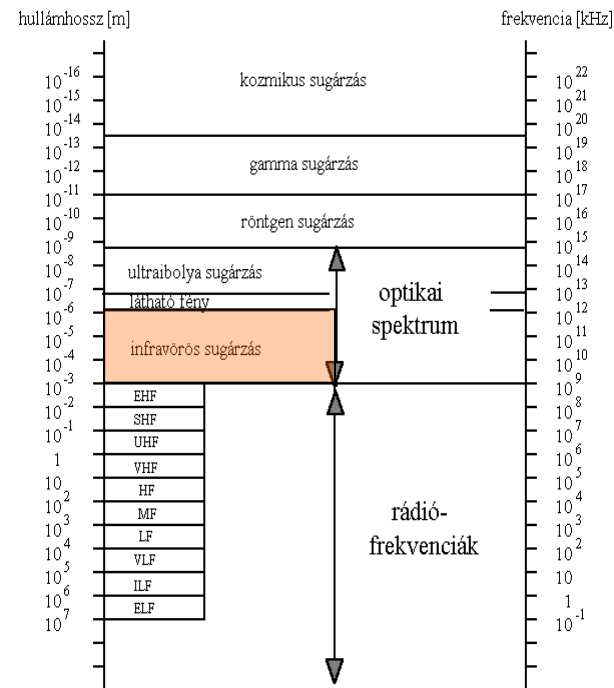


Az infravörös sugárzás

$10^{-3} - 7,8 \cdot 10^{-7}$ m közötti hullámhosszú elektromágneses sugárzás

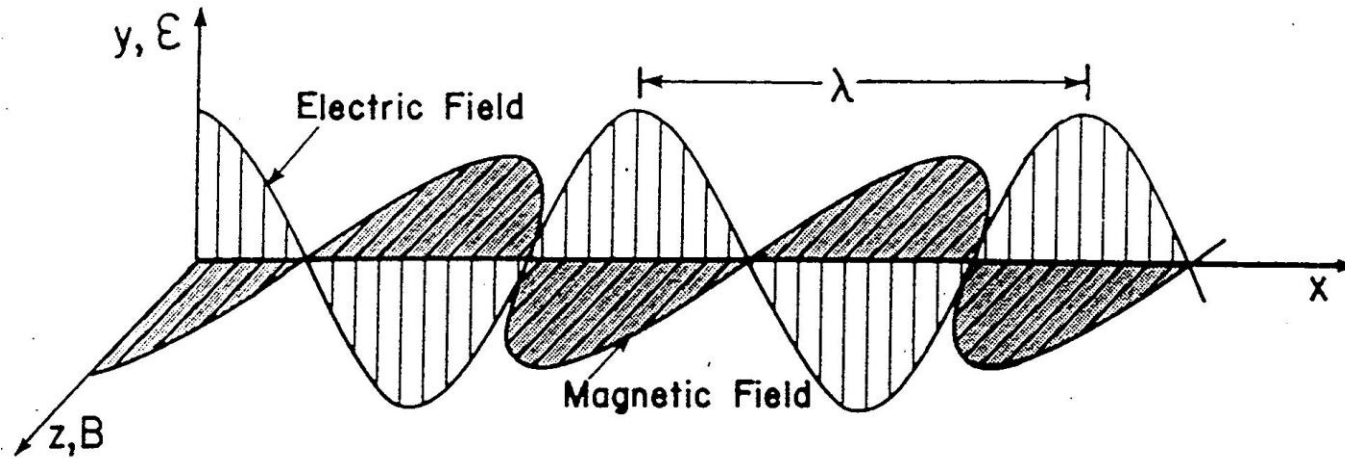
molekula rezgés, forgás

W. Herschel csillagász fedezte fel 1800-ban.



Infravörös fénykép az emberi test hőeloszlásáról

Síkban polarizált elektromágneses hullám

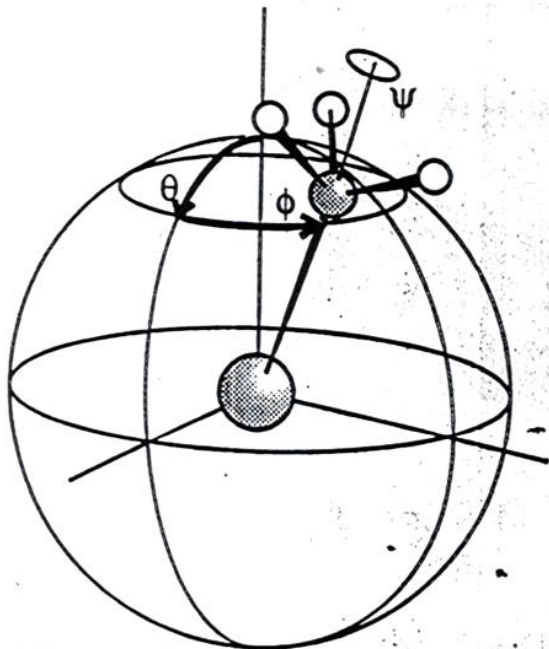


Hullámhossz: λ (cm)

Hullámszám: $\bar{\nu} = \frac{E}{hc}$ (cm⁻¹)

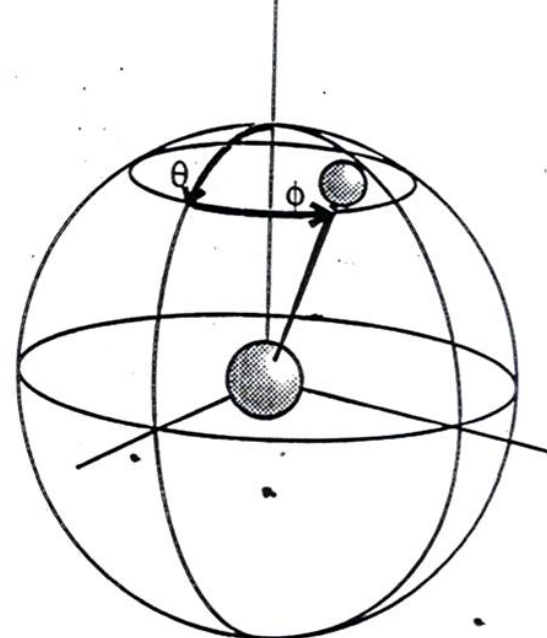
Vibrációs koordináták

Nemlineáris molekula



3 koord. definiálja a molekula orientációját (Θ, Φ, Ψ)

Lineáris molekula

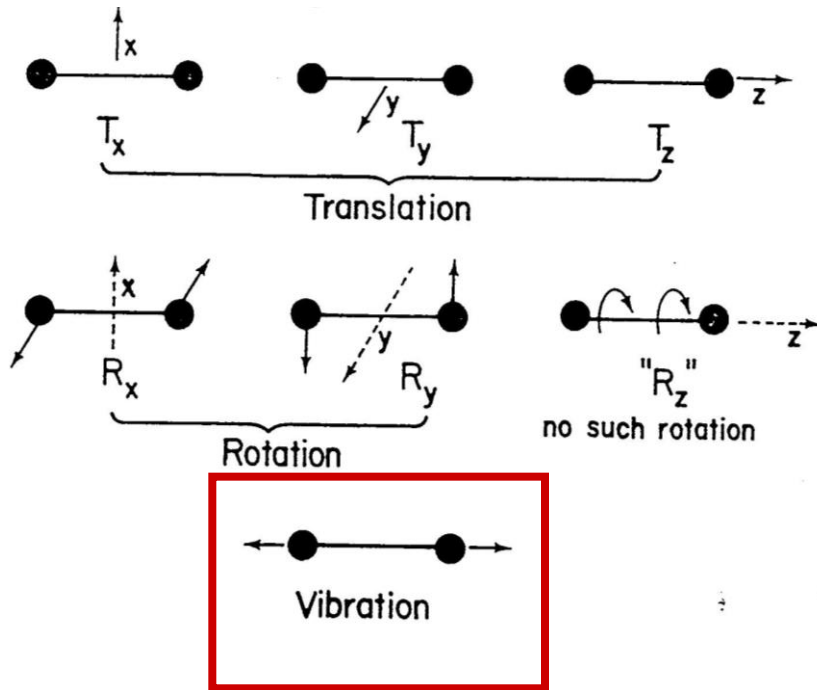


2 koord. definiálja a molekula orientációját (Θ, Φ)

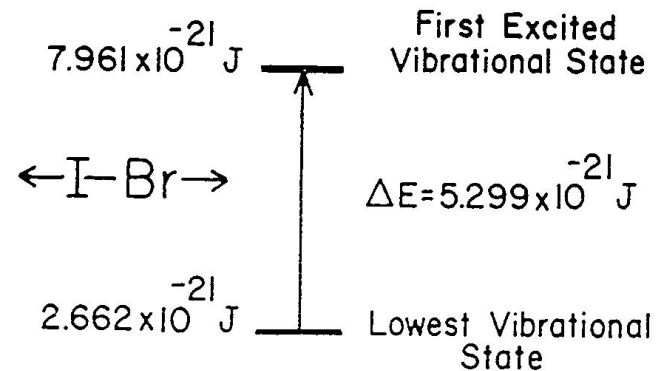
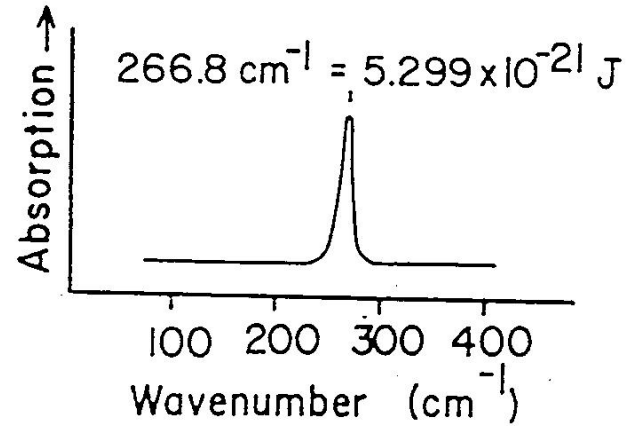
N atom	$3N$	Descartes koord.	$3N$
	3	transzlációs koord.	3
	3	rotációs koord.	2
	$3N - 6$	vibrációs koord.	$3N - 5$

Kétatomos lineáris molekula

6 szabadsági fok:



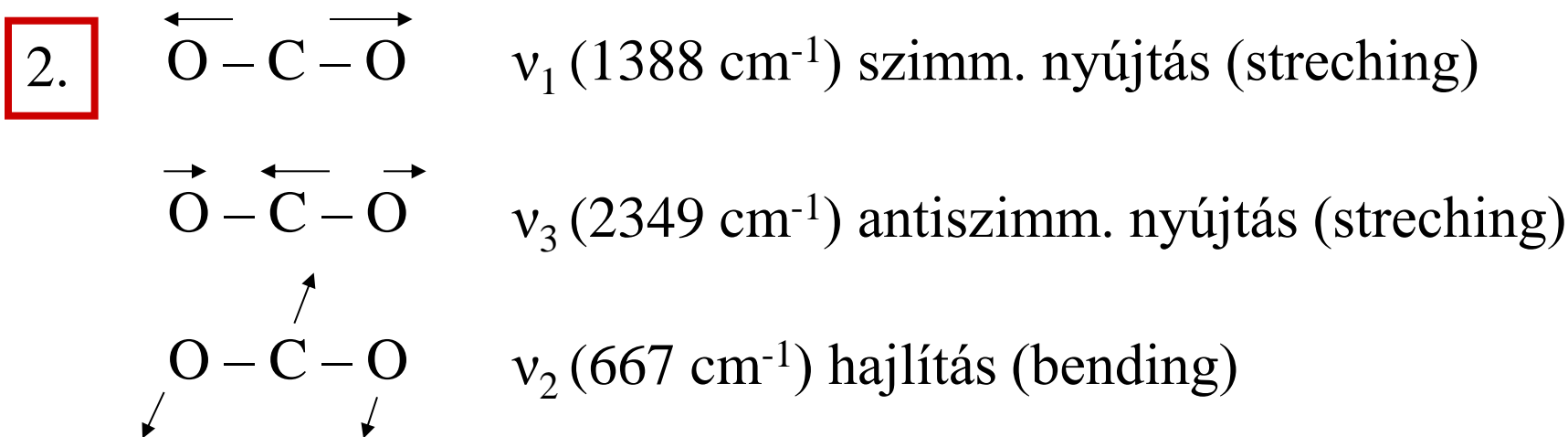
IBr molekula spektruma



A vibrációs koordináta leírása

Cél: nem redundáns $3N - 6$ ($3N - 5$) koord. megadása

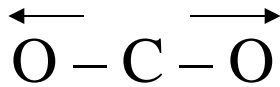
Pl. CO_2 (3×3) - 5 = $\Sigma 4$ vibrációs koord.



egymástól függetlenek

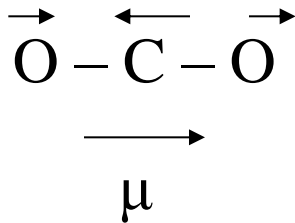
A vibrációs spektrum

IR kiválasztási **szabály**: a normálmódú rezgés során
változzék a dipólus momentum



ν_1 szimmetrikus nyújtás
dip.mom. **konstans**

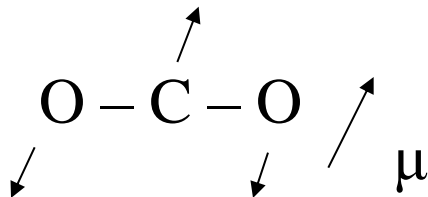
IR-inaktív



ν_3 antiszimmetrikus nyújtás
dip.mom. **változik**

IR-aktív

Ha a dip.mom. változás párhuzamos a molekula tengelyével
párhuzamos átmenet (sáv) a spektrumban



merőleges sáv

IR-aktív

A vibrációs spektrum

Összetett rendszer esetén:

karaktertábla! – a pontcsoport irreducibilis reprezentációja

Ha a normál mód szimmetrikus speciesze azonos akár x, y, z szimmetrispecieszével

IR-aktív

Harmonikus oszcillátor közelítés

Tegyük fel, hogy: minden normál mód rezgés, olyan mint egy harmonikus oszcillátor

Hooke-törvény:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

ν saját frekvencia

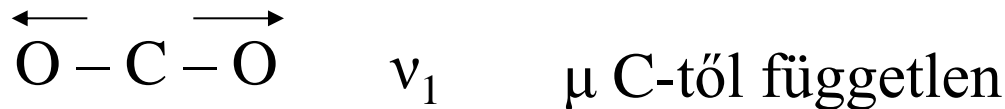
μ effektív tömeg

k erőállandó

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h \nu$$

ν : rezgési kvantumszám,
lehetséges értékei: 0, 1, 2, ...

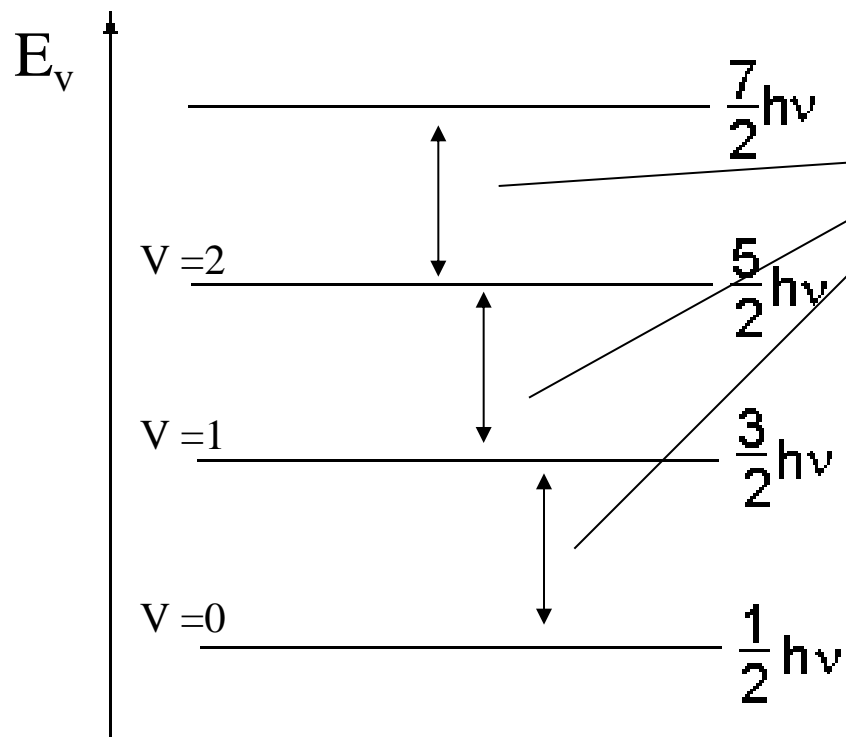
Az effektív tömeg: ami egy normál mód rezgés során „hintázik”



Energiaszintek

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

v : rezgési kvantumszám,
lehetséges értékei: 0, 1, 2, ...



- A rezgési energiaszintek ekvidisztánsak

- Ha $v = 0$, akkor is van rezgési energia: ez a „zérusponti rezgési energia”.

N tömegpont szabad rezgései

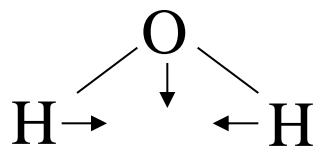
- ún. normálrezgések
- kis amplitúdójú harmonikus rezgés az egyensúlyi magpozíció körül
- normálrezgés:
 - azonos frekvencia
 - azonos fázis
- a harmonikus rezgést végző tömegpont kinetikus (T) és potenciális (V) energiája folytonosan alakul egymásba

Normál mód rezgések

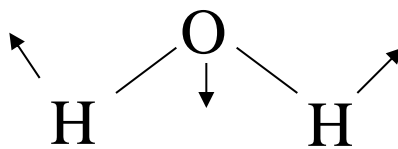
A komplex molekulák normálrezgéseit azok szimmetriája alapján csoportosíthatjuk

Karaktertábla

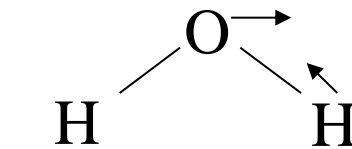
Pl. H_2O $2A_1 + B_2$



ν_1 3652 cm^{-1}



ν_2 1595 cm^{-1}



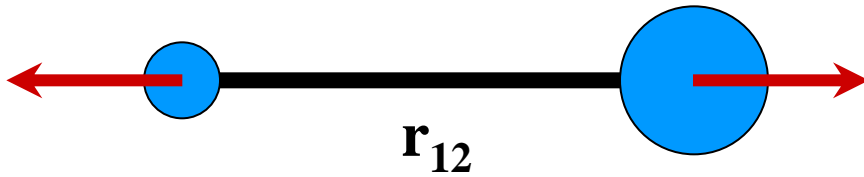
ν_3 3756 cm^{-1}

A víz normálrezgései

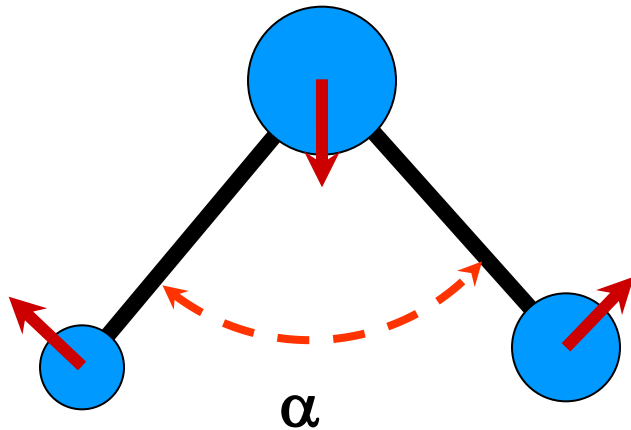
C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}	h=4	
A_1	1	1	1	1	z, x^2 , y^2 , z^2	
A_2	1	1	-1	-1	xy	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz	R_x

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{vib.}} &= \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{rot.}} - \Gamma_{\text{tr.}} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2 - A_2 - B_1 - B_2 - A_1 - B_1 - B_2 = \\ &= 2A_1 + B_2 \end{aligned}$$

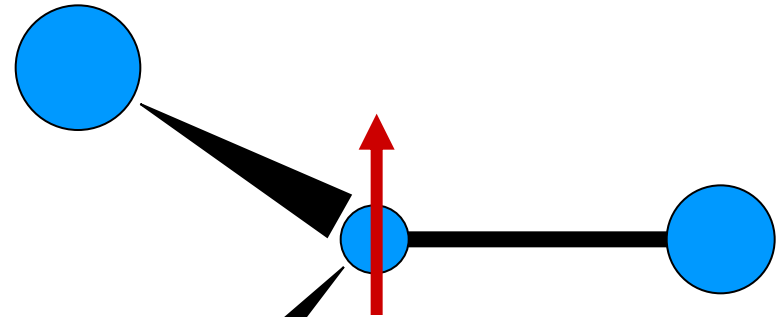
Belső koordináták



Vegyértéknyújtási koordináta



Szögdeformációs koordináta

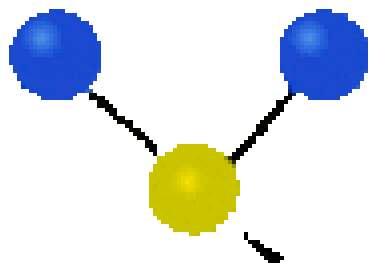


Síkdeformációs koordináta

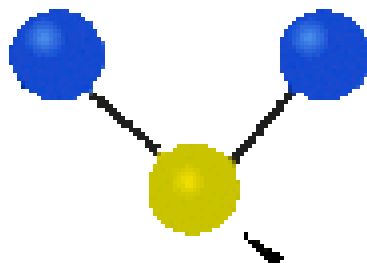
Diéderes deformációs
koordináta

CH₂- csoport rezgései

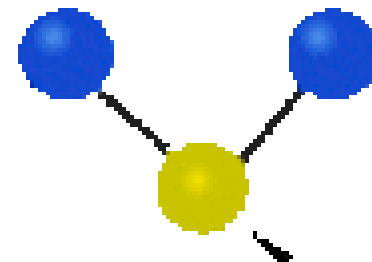
**Symmetrical
stretching**



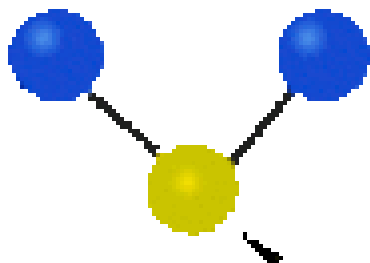
**Antisymmetrical
stretching**



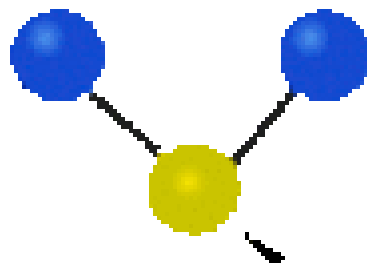
Scissoring



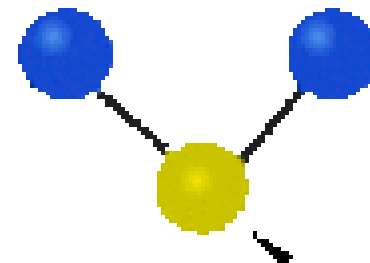
Rocking



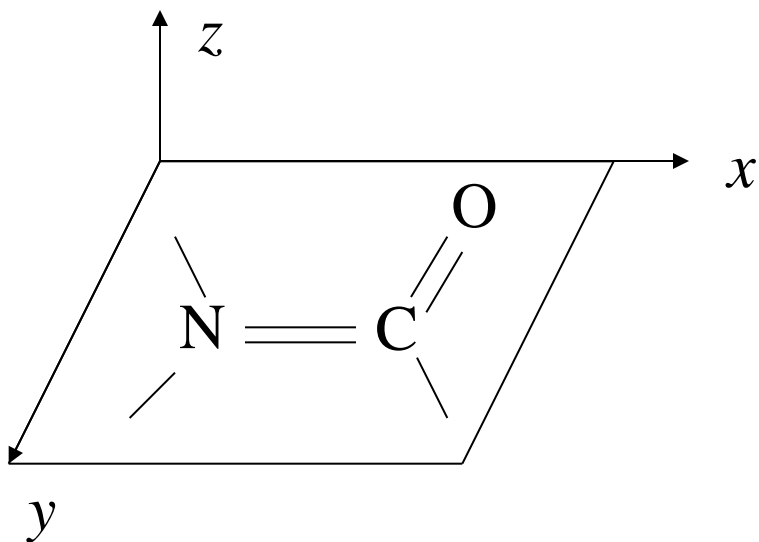
Wagging



Twisting



Az amid-csoport



Karaktertábla $\sigma_h, E \rightarrow C_s$

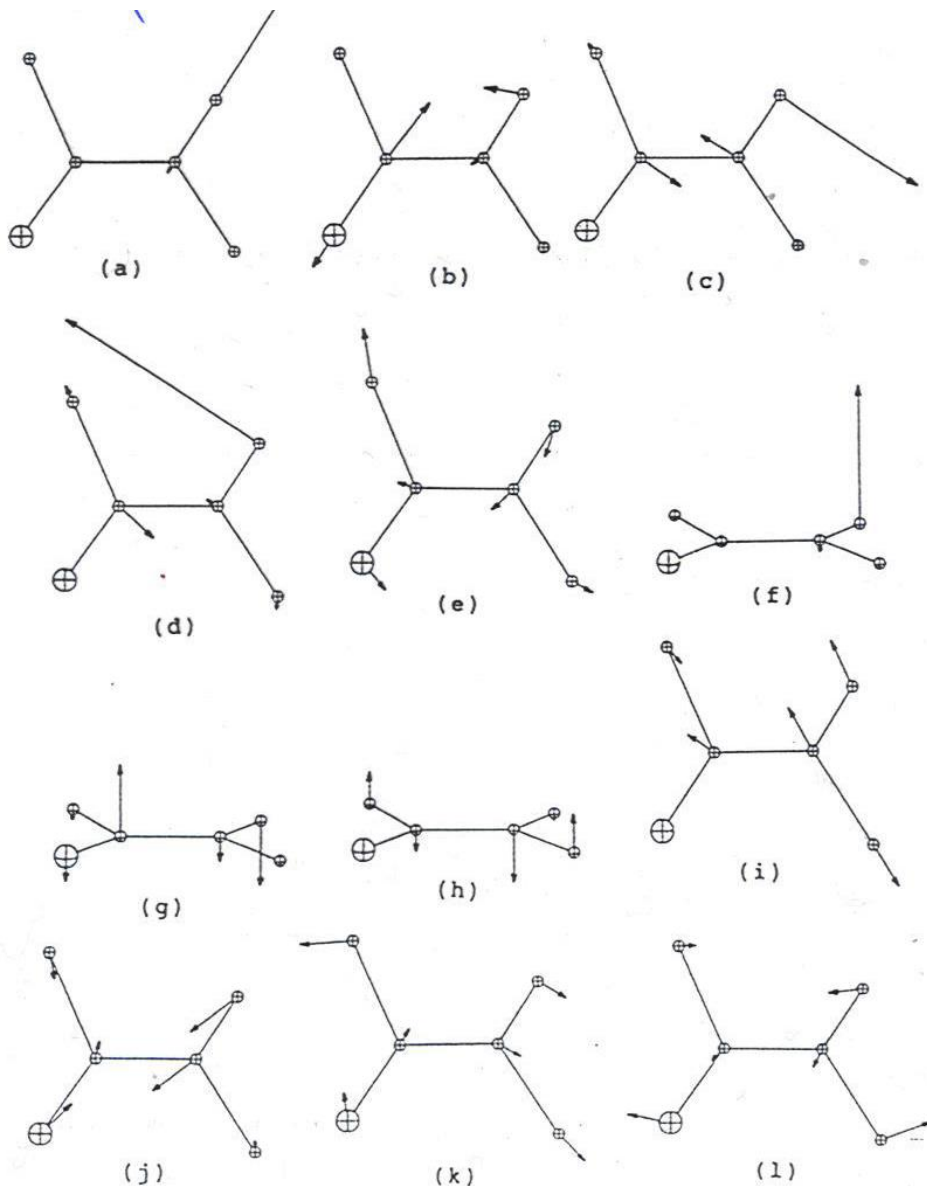
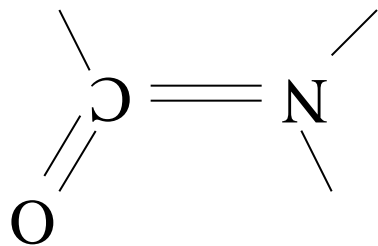
	E	σ_h	IR	$Raman$
A'	1	1	x,y	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z	yz, xz

Mind a két irreducibilis reprezentáció (A' és A'') IR aktív.

A' analóg az x és y , A'' analóg a z irányú elmozítással.

Mind a $3 \times 6 - 6 = 12$ normál koordináta vagy az A' vagy az A'' irred. rep. tartalmazza, így mind IR aktív.

Az amid normál mód rezgések legfőbb komponensei



Normal vibrations of *N*-methylacetamide: (a) NH₂ s; (b) amide I; (c) amide II; (d) amide III; (e) amide IV; (f) amide V; (g) amide VI; (h) amide VII; (i) amide VIII; (j) amide IX; (k) amide X; (l) amide XI

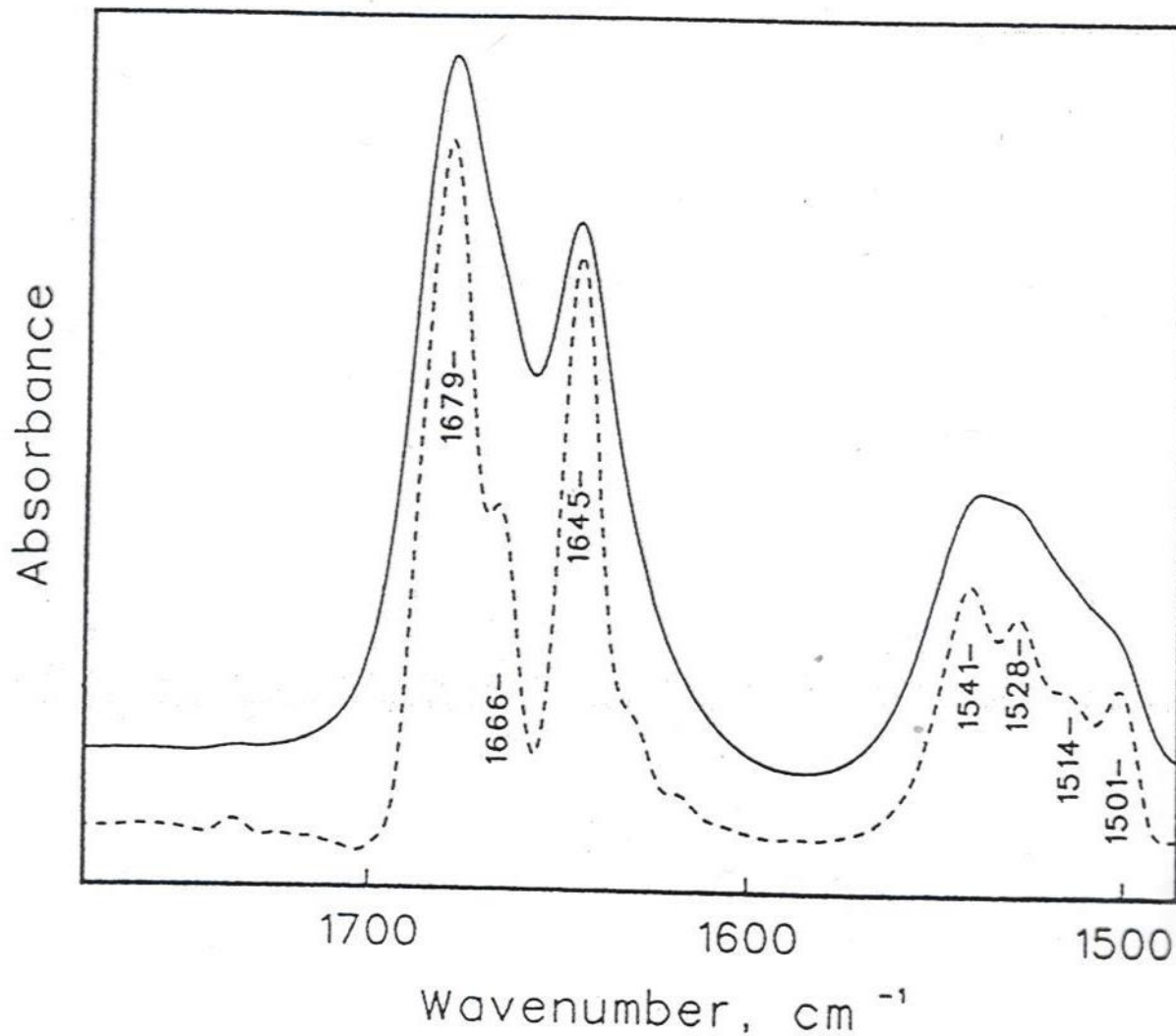
Local symmetry coordinates of the peptide group ^a

$S_1 = r(\text{CC})$	CC stretch (CC s)
$S_2 = r[(\text{C}_2)\text{N}]$	CN stretch (CN s)
$S_3 = r[\text{N}(\text{C}_4)]$	NC stretch (NC s)
$S_4 = r(\text{CO})$	CO stretch (CO s)
$S_5 = r(\text{NH})$	NH stretch (NH s)
$S_6 = [2\theta(\text{CCN}) - \theta(\text{CCO})$ $- \theta(\text{NCO})]/\sqrt{6}$	CCN deformation (CCN d)
$S_7 = [\theta(\text{CCO}) - \theta(\text{NCO})]/\sqrt{2}$	CO in-plane-bend (CO ib)
$S_8 = [2\theta(\text{CNC}) - \theta[(\text{C}_2)\text{NH}]$ $- \theta[(\text{C}_4)\text{NH}]]/\sqrt{6}$	CNC deformation (CNC d)
$S_9 = [\theta[(\text{C}_2)\text{NH}] - \theta[(\text{C}_4)\text{NH}]]/\sqrt{2}$	NH in-plane-bend (ib)
$S_{10} = \omega(\text{CO}) \sin(\text{CCN})$	CO out-plane bend ^b (CO ob)
$S_{11} = \omega(\text{NH}) \sin(\text{CNC})$	NH out-of-plane-bend ^c (NH ob)
$S_{12} = [\tau(\text{CCNC}) + \tau(\text{CCNH})$ $+ \tau(\text{OCNC}) + \tau(\text{OCNH})]/2$	CN torsion (CN t)

^a Atom numbering from Fig. 1.

^b Positive: C moves in +Z.

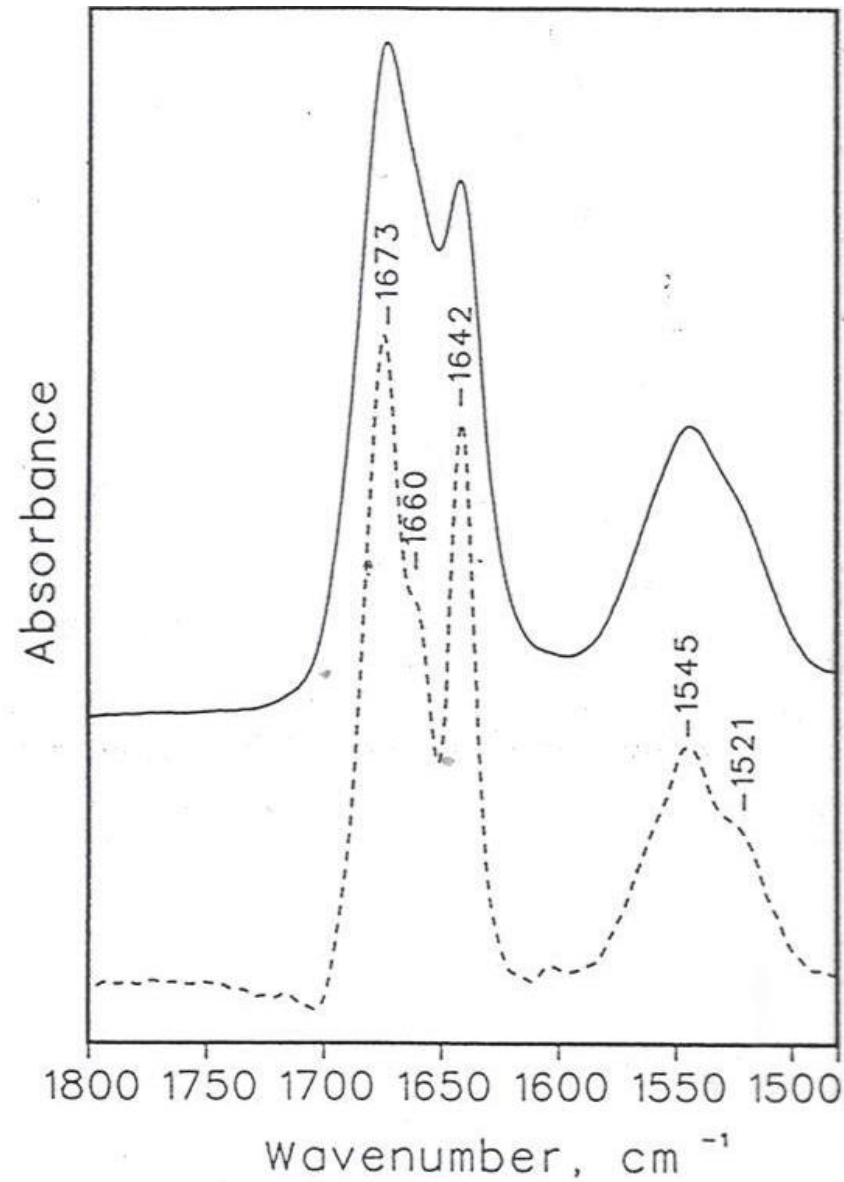
^c Positive: N moves in -Z.



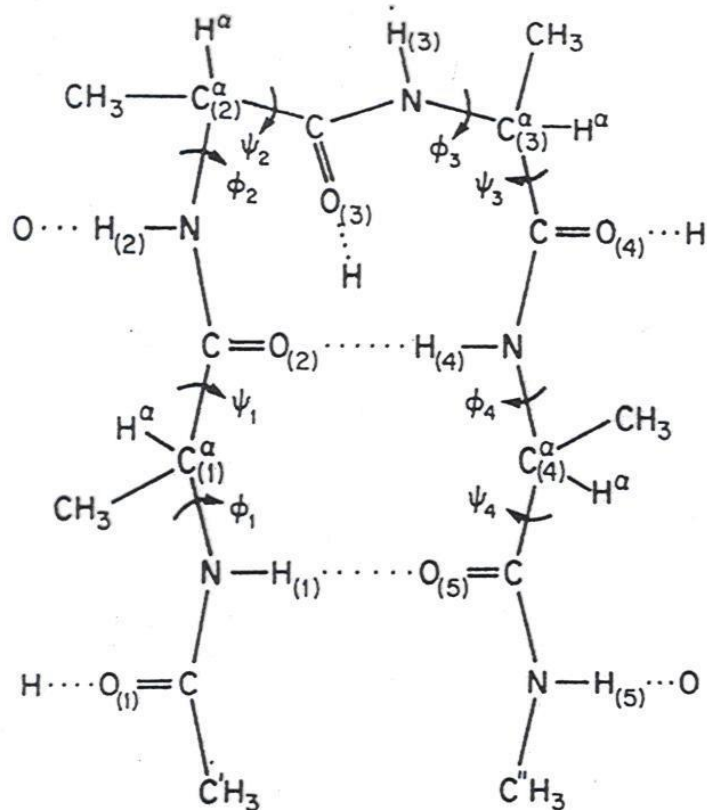
FT-IR spektrum: ciklo [Gly-Pro-Ser(O^tBu)-Gly- δ Ava] acetonitril oldatban.

C=O nyújtás és NH hajlás régiója.

Fekete vonal: eredeti spektrum, szaggatott vonal: spektrum Fourier-dekonvolúció után



FT-IR spektrum: ciklo [Gly-Pro-Ser(O^tBu)-Gly- δ Ava] dimetil-szulfoxid oldatban.
amid I. és amid II. régió



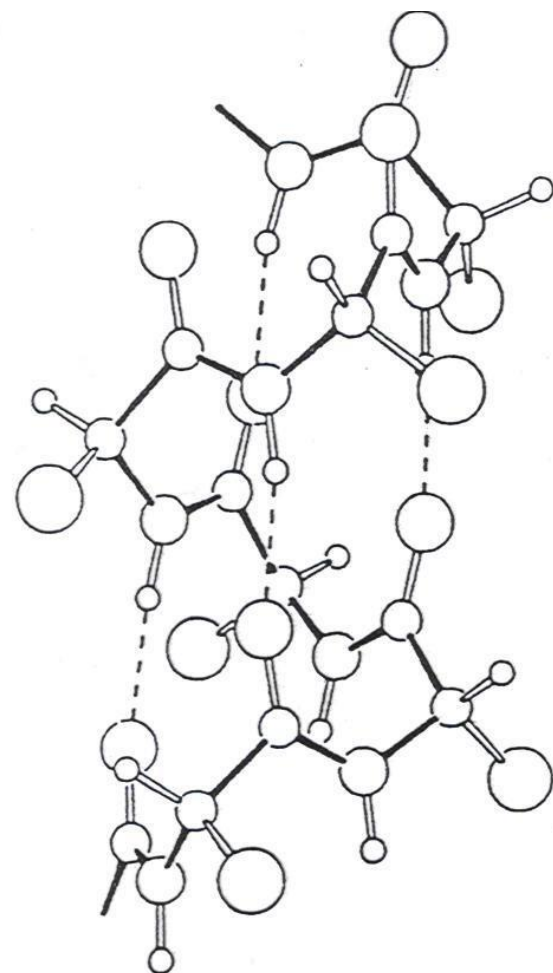
Calculated amide mode frequencies of $\text{CH}_3\text{-O-Gly-(Ala)}_2\text{-Gly-O-CH}_3$ and observed amide bands of type I β -turn $\text{Z-Gly-Pro-Leu-Gly-OH}^a$

Mode	Calculated (cm^{-1})		Observed ^b (cm^{-1})	
	ν	Group ^c	Raman	Infrared
Amide I	1743	5	1741MS	1741S
	1688	1	1689S	1686S
	1681	3+2	1674W	1673W
	1659	4	1656S	1655VS
	1647	2+3	1644MW	1639VS
Amide II	1579	2+1	-	-
	1562	3	-	1568MS
	1544	4	-	1548MS
	1534	1+2	-	1525M
Amide III	1391	2	-	-

Fig. 7. ORTEP drawing of α -PLA.

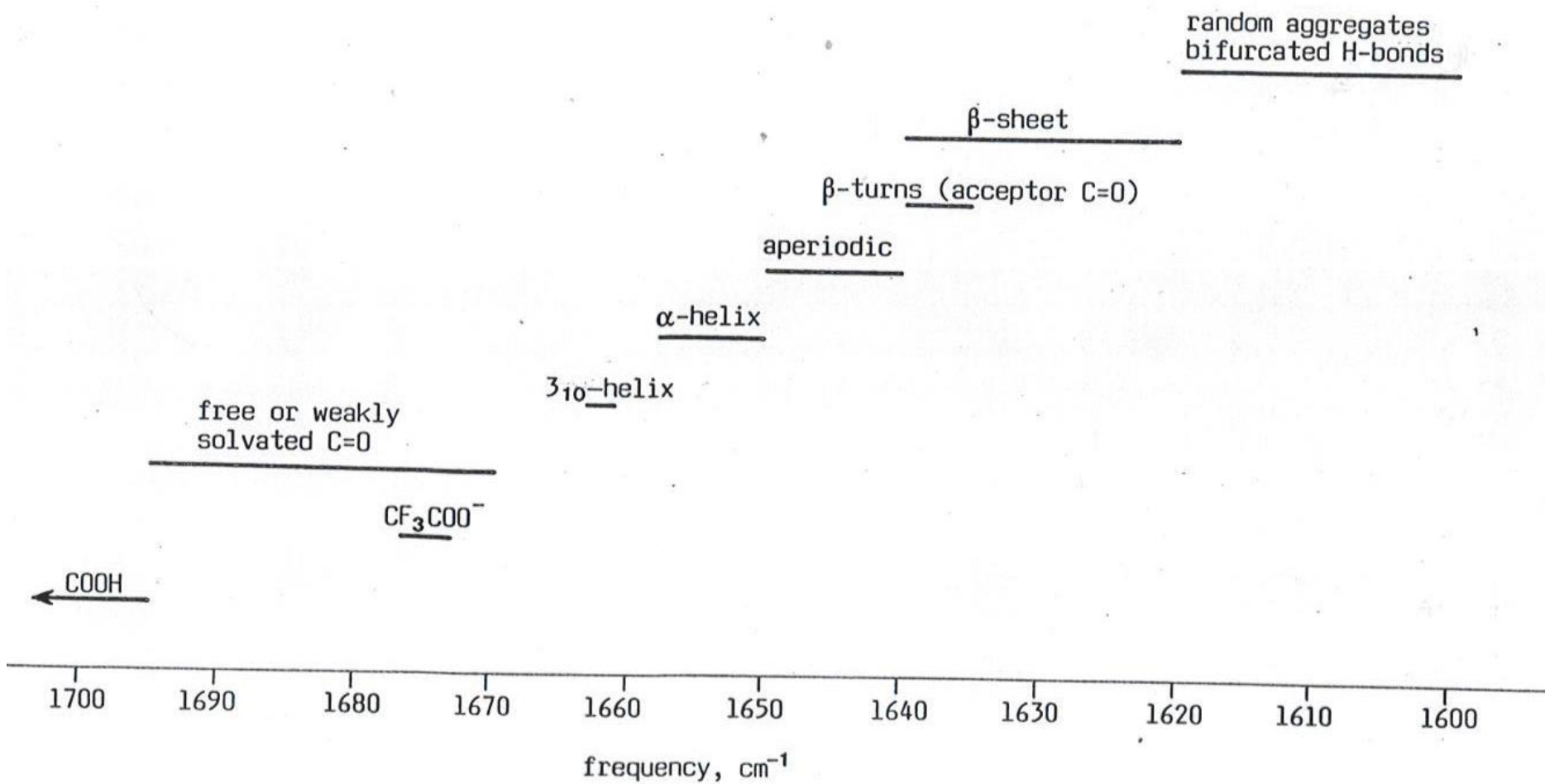
Observed and calculated frequencies of α -poly-L-alanine

Amide mode	Observed bands		Calculated frequencies ^a		
	Raman	IR	A	E ₁	E ₂
I		1658VS ()	1657		
	1655S			1655	
II					1645
					1549
	1543VW	1545VS (\perp) 1519M,sh	1519	1538	
III					1349
	1338M,sh			1345	
			1317		
	1278W				1287
IV	1271W	1270M (\perp)		1278	
	1261W	1265M,sh	1262		
					675
	662W	658S (\perp)		660	
		618S (\perp)		608	637
		589			



^a Adapted from Krimm and Bandekar [6].

Másodlagos szerkezeti elemek



Másodlagos szerkezeti elemek

γ -kanyar β -redő α -hélix β -kanyar

