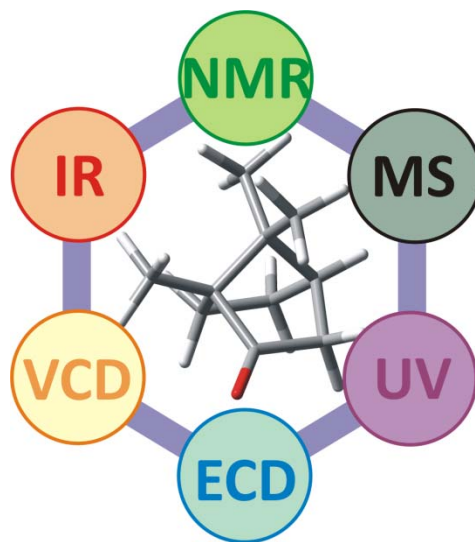


# Szerves spektroszkópia



ETR-kód: **kv1n1es5**

Típus: kötelezően választható előadás (BSC, 5. félév)

Heti óraszám: 2, Kreditérték: 2

Tantárgyfelelős: Vass Elemér

## **Az előadás célkitűzése**

- **A szerves vegyületek szerkezetvizsgálatában alkalmazott legfontosabb spektroszkópai módszerek elméleti alapjainak ismertetése**
- **A komplex spektrumértékeléshez szükséges ismeretek elsajátítása.**
- **Az előadás tematikáját az UV-látható, infravörös, NMR-, tömeg-, valamint cirkuláris dikroizmus (CD, VCD) spektroszkópia képezi.**

# Az előadás felépítése

Hét	Témakör	Oktató
1.-3.	Infravörös spektroszkópia	Vass Elemér
4.-5.	Ultraibolya-látható spektroszkópia	Vass Elemér
6.	CD-spektroszkópia	Hollósi Miklós
7.	VCD-spektroszkópia	Vass Elemér
8.-9.	Tömegspektrometria	Schlosser Gitta
10.-13.	NMR-spektroszkópia	Csámpai Antal

# Infravörös spektroszkópia

- Az elektromágneses sugárzás és a molekularezgések közti kölcsönhatás mechanizmusai. Infravörös elnyelés és Raman szórás. Az infravörös-Raman kölcsönös kizárási elv.
- A kétatomos molekula rezgésének klasszikus- és kvantummechanikai harmonikus oszcillátor modellje. Kiválasztási szabályok.
- A kétatomos molekula anharmonikus oszcillátor modellje. Az anharmonicitás következményei (felhangok és kombinációs rezgések).
- Többatomos molekulák normálrezgései.
- Karakterisztikus csoportrezgések legjellemzőbb típusai.
- A molekulák karakterisztikus csoportrezgéseit befolyásoló tényezők: halmazállapot, elektron- és sztérikus effektusok, izotóphatás, rezgések csatolása, Fermi-rezonancia, hidrogénkötések. Intra- és intermolekuláris H-kötés megkülönböztetése.
- A diszperziós és Fourier-transzformációs infravörös spektrométerek működési elve.
- Mintaelőkészítési és spektrumfelvételi technikák.
- Az infravörös spektrum felosztása a fontosabb funkciós csoportok karakterisztikus frekvenciái szerint.
- A fontosabb szerves vegyületcsaládok infravörös spektroszkópiái tulajdonságainak részletes tárgyalása (alkánok, alkének, alkinek és allének, aromás szénhidrogének, alkoholok és fenolok, éterek, aldehidek, ketonok,  $\alpha$ -,  $\beta$ - és  $\gamma$ -diketonok, keto-enol tautóméria IR-spektroszkópiái észlelése, észterek, karbonsavak, savanhidridek, aminok, amidok, nitrovegyületek, nitrilek).
- Peptidek és fehérjék térszerkezetének vizsgálata infravörös spektroszkópiával.

# Ultraibolya-látható spektroszkópia

- A molekulák fényabszorpciójának fizikai alapja. Kiválasztási szabályok. A Franck-Condon elv.
- A gerjesztett állapot megszűnésének mechanizmusai. Termikus szétszóródás. A fluoreszcencia és foszforeszcencia jelensége. Disszociáció és predisszociáció.
- Ultraibolya-látható spektroszkópiai alapfogalmak (kromofór és auxokróm csoport, batokróm, hipszokróm, hiperkróm és hipokróm effektus). Az abszorpciós sávok intenzitása. A Lambert-Bouguer-Beer törvény.
- Az UV-látható spektrométer működési elve.
- Az szerves molekulák elektronátmeneteinek típusai ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , töltésátviteli sávok  $\pi$ -komplexekben), az oldószer polaritásának hatása az egyes átmeneti típusok hullámhosszára.
- Izolált kromofórok ultraibolya abszorpciója.
- Konjugált kromofórok: diének és poliének,  $\alpha, \beta$ -telítetlen karbonilvegyületek. Empirikus szabályok konjugált telítetlen szénhidrogének és karbonilvegyületek  $\pi \rightarrow \pi^*$  átmeneteinek számítására (Fieser-Kuhn, Woodward-Fieser).
- Aromás vegyületek abszorpciós sávjai. Szubsztituensek hatása, sztérikus hatások, kölcsönhatás formálisan nem konjugált aromás gyűrűk között. Empirikus szabályok szubsztituált benzolszármazékok UV-abszorpciójának becslésére (Scott-szabály, Petruska-Stevenson-egyenlet, Förster-egyenletek).
- Fontosabb természetes vegyületek UV-látható abszorpciója (karotinoidok, szteroidok, peptidok és fehérjék, stb).

# CD-spektroszkópia

- A cirkulárisan polarizált fény természete és előállítása síkban polarizált fényből.
- A királis molekulák kölcsönhatása a cirkulárisan polarizált fényvel. A Cotton-effektus.
- CD-spektroszkópiái alapfogalmak és mértékegységek. Dipólerősség és rotátorerősség. ORD- és CD viszonya.
- A konfiguráció és konformáció meghatározása CD-spektroszkópiával. Elméleti alapok.
- Királis és királisan perturbált kromofórok.
- Szektor- és helicitási szabályok.
- Az exciton kiralitás fogalma. Az abszolút konfiguráció meghatározása az exciton-kiralitás segítségével.
- Biomolekulák térszerkezetének vizsgálata CD-spektroszkópiával

# VCD-spektroszkópia

- A rezgési optikai aktivitás (VOA) formái: rezgési cirkuláris dikroizmus (VCD) és Raman optikai aktivitás (ROA).
- A VCD-spektrométer működési elve.
- A VCD főbb alkalmazási területei (abszolút konfiguráció és konformáció meghatározása, enantiomer-felesleg meghatározása), a módszer előnyei és hátrányai.
- A VCD-spektrumok számítása, az elméleti IR- és VCD-spektrumok generálása a számított dipól- és rotátorerősség értékekből. A VCD spektrum számítása több konformer esetén. Az alkalmazott bázis és sűrűségfüggvény hatása a számított spektrum pontosságára.
- A VCD-spektroszkópia alkalmazása királis vegyületek abszolút konfigurációjának és konformációjának meghatározására – konkrét példák bemutatása.
- Peptidek és fehérjék VCD-spektroszkópiája.

# NMR

- A magspin és a magmágneses momentum fogalma, alapjelenség.
- Mágneses energiaszintek, betöltöttség, gerjesztés, relaxációs folyamatok.
- Kémiai környezet, árnyékolási tényező, referenciaanyagok, a kémiai eltolódás fogalma.
- A spin-spin csatolás jelensége, homo- és heteronukleáris csatolások.
- Elsőrendű egyszerű spektrumok, csatolási diagramok, „n+1” szabály, multiplettek, relatív vonalintenzitások.
- Az „n+1” szabály érvényességének korlátai, magasabb rendű spektrumok megjelenése, „háztető” szerkezet. A külső  $B_0$  tér jelentősége.
- A csatolási állandók nagyságát megszabó szerkezeti tényezők (közvetítő kötések száma, térbeli elrendeződése, Karplus összefüggés, glükóz anomerek példája).
- Kémiai eltolódást meghatározó elektron- és térszerkezeti tényezők és egyéb paraméterek hatása az  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -és  $^{15}\text{N}$ -rezonancia eltolódásokra.
- $^1\text{H}$ -NMR: elektronsűrűség, funkciós csoportok anizotróp árnyékoló hatása. Aromás köráram anizotróp hatása.



- $^{13}\text{C}$ -NMR eltolódásokat megszabó tényezők:
  - hibridállapot, elektronikus hatások, rendűség,  $\alpha$ ,  $\beta$  és  $\gamma$  szubsztituenshatás, téreffektus, ennek szerepe sztérikusan zsúfolt és kevésbé zsúfolt diasztereomerek megkülönböztetése (pl. cisz és transz dekalin), nehézatomeffektus ( $\text{Cl}_4$ )
- $^{15}\text{N}$ -NMR eltolódásokat megszabó tényezők:
  - Hibridállapot, az elektronpár delokalizációjának mértéke, tautoméria, disszociábilis protonok, cserefolyamatok, oldószer.
- Molekuladinamikai jelenségek (kötés körüli gátolt rotáció, konformációs mozgások, gyűrűinverzió) vizsgálata hőmérsékletfüggő NMR mérésekkel, aktiválási paraméterek meghatározása.
- Nukleáris Overhauser effektus (NOE), homo-és heteronukleáris kölcsönhatások, kiaknázásuk a térszerkezetek felderítésében.
- Pulzusszekvenciákkal kapott 1D- és 2D spektrumokból (D-NOE, DEPT, COSY, HSQC, HMBC) levonható szerkezeti következtetések bemutatása egyszerű példákon.
- Egyszerű szerves vegyületek szerkezetének meghatározása IR-, UV-, MS- és NMR felvételek alapján

# Tömegspektrometria

- A tömegspektrometria történeti áttekintése.
- A tömegspektrométer általános felépítése és működése.
- A tömegspektrum jellemzői, felbontás, tömegpontosság.
- A természetes izotópok hozzájárulása a tömegspektrumhoz.
- Ionizációs módszerek: EI, CI, FAB, folyadék szekunderion tömegspektrometria (LSIMS), MALDI, ESI, nanoESI, atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (APCI).
- Analizátorok típusai: mágneses, elektrosztatikus, kvadrupol, ioncsapda, repülési idő (TOF), Fourier-transzformációs ionciklotron-rezonancia (FT-ICR) analizátor.
- Tandem tömegspektrometria, peptidek MS/MS szekvenálása.
- Kapcsolt technikák: GC-MS, LC-MS.
- A spektrumértékelés alapjai, a nitrogénszabály, fragmentációs szabályok: szigma hasadás, alfa hasadás, induktív hasadás, átrendeződési reakciók. Jellegzetes marker ionok.
- Néhány egyszerű szerves vegyület EI spektrumának értelmezése.
- Alkalmazások a peptidek és fehérjék vizsgálatában.

# Ajánlott irodalom

- Az egyes előadásokhoz kiadott oktatási segédanyagok .
- Joseph B. Lambert, Herbert F. Shurvell, David A. Lightner, R. Graham Cooks: Organic Structural Spectroscopy, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, USA (2001).
- Ruff Ferenc: Szerves vegyületek szerkezetvizsgálata spektroszkópiai módszerekkel – Infravörös spektroszkópia, jegyzet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi kar, Tankönyvkiadó, Budapest (1991).
- Ruff Ferenc: Szerves vegyületek szerkezetvizsgálata spektroszkópiai módszerekkel – Ultraibolya spektroszkópia, jegyzet, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi kar, Tankönyvkiadó, Budapest (1991).
- Hollósi Miklós, Laczkó Ilona, Majer Zsuzsa: A sztereokémia és kiroptikai spektroszkópia alapjai, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest (2003).
- L.D. Field, S. Sternhell, J.R. Kalman: Organic Structures from Spectra, third edition, John Wiley & Sons, Chichester, UK (2002).

**Számonkérés formája:**

**írásbeli kollokvium**