

Szerves vegyületek szerkezetfelderítése

Szöllősy Áron – Simon András

BME VBK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék
CH. épület fszt. 33.
Tel.: 463-3411 vagy 2293

E-mail: szellemfy@gmail.com
andras.simon@mail.bme.hu

http://oktatas.ch.bme.hu/oktatas/konyvek/anal/Szerves_szerkezetfelderites

Szerves szerkezetfelderítés – menetrend (2019 ősz)

Előadás helye és ideje: CH alagsor 10. (régen alagsor 20.).

Dátum	Tananyag	Megjegyzés
09. 09.	Bevezetés	
09. 16.	UV-VIS spektroszkópia	
09. 23.	-	Dékáni szünet.
09. 30.	IR spektroszkópia	
10. 07.	IR + Tömegspektroszkópia (MS)	
10. 14.	MS	
10. 21.	MS + NMR	
10. 28.	Mágneses magrezonancia (NMR)	
11. 04.	NMR	
11. 11.	példa	14.15-től 1. zh (90 perc). 16.15-17.00: Előadás.
11. 18.	példa	
11. 25.	példa	14.15-től 1. pótzh (90 perc). 16.15-17.00: Előadás.
12. 02.	példa	
12. 09.		14.15-től 2. zh. (példa, 90 perc).

Zh írás helyszínei:

1-2. zh: ???? terem, 1. pótzh: CH alagsor 10. (A-?) és xxx. terem (?-Z),

2. pótzh: 2019. december 16. 14¹⁵-16⁰⁰ xxx. terem és xxx. terem (?-Z)

pótpótzh.: 2019. december 23. 14¹⁵-16⁰⁰, xxx. terem

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI KAR

Tóth Gábor – Balázs Barbara

SZERVES VEGYÜLETEK SZERKEZETFELDERÍTÉSE



Műegyetemi Kiadó

Minta

Homogén

Inhomogén

Elválasztás

Komplex analízis

GC

LC (HPLC)

TLC

GE, CE

GC-MS

GC-IR

LC-MS

LC-NMR

LC-MS-NMR

1) **Azonosítás:** a minta szerkezete ismert.

Azonosítás alapja: egyező fizikai tulajdonság, vagy függvény.
Van-e standard?

2) **Szerkezetfelderítés:** A minta szerkezete a vizsgáló számára nem ismert.

Módszerválasztás alapja: a minta mennyisége és értéke, illetve a rendelkezésre álló módszerek.

1) **Azonosítás lehetőségei:**

- empirikus (szín, szag, íz, fizikai megjelenés),
- szemempirikus (oldhatóság),
- fizikai állandók alapján (olvadáspont, forráspont, sűrűség, törésmutató, optikai forgatóképesség).

Az azonosítás módszerei:

- IR spektrum,
- keverék olvadáspont (DSC),
- egyéb spektrumok (körülményfüggő).

Szerkezetfelderítés

Struktúra

- I. Röntgendiffrakció
- II. Kombinált spektrumértékelés
UV, IR, NMR, MS
CD, ORD,
ESR, Raman-IR, MW, PES
- III. Klasszikus módszerek

Szerkezetbizonyító lebontás,
Szerkezetbizonyító szintézis,
Funkciós csoport analízis.

Textúra

- (kristály, felület, membrán)
- mikroszkóp,
elektronmikroszkóp,
pásztázó elektronmikroszkóp,
SIMS,
NMR (szilárd fázis).

Szerves vegyületek szerkezetfelderítésének lépései

Szerkezeti képlet (formula) meghatározás:

- a) Molekulatömeg meghatározás,
- b) Molekuláris összetétel meghatározás (mikroanalízis).

- a) - nagyfelbontású tömegspektrométer (pontos tömegszám),
 - fizikokémiai módszerek (Raoult-törvények), úgymint:
olvadáspontcsökkenés, forráspontemelkedés, gőzsűrűség,
ozmózisnyomás.

Szerves vegyületek szerkezetfelderítése

A **szerves anyagok**, **szerves vegyületek** elnevezés: sokáig azt hitték csak élő szervezet képes előállítani ezeket a szénvegyületeket.



Friedrich Wöhler 1828-ban ammónium-cianátból kiindulva előállította a karbamidot.

Mivel a szén nagymértékben hajlamos lánc- és gyűrűképzésre, ezért a szénvegyületek száma sokszorososa a többi elem vegyületeinek. Az ismert **szerves vegyületek** száma tízmilliós nagyságrendű.

Szerves vegyületek **szerkezetfelderítése**

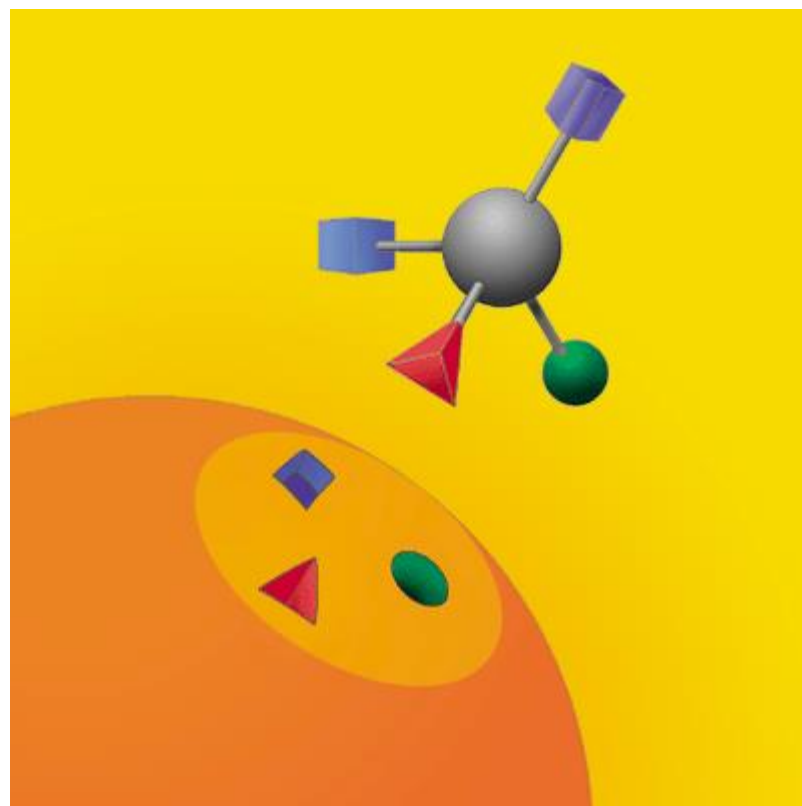
Szerves vegyületek szerkezete:

Ennek birtokában lehetséges szintézisük, kémiai sajátságaiknak és reakcióiknak megértése.

Nélkülözhetetlen a biokémia, molekuláris biológia és farmakológia stb. szempontjából is.



**szerkezet / hatás
összefüggés megértése**



Szerves vegyületek **szerkezetfelderítése**

1. Keverék jelleg vizsgálata

Elpárolgztatás: folyadékelegyek esetén. Megfelelő nagyságú forráspontkülönbségek esetén az elegy komponenseinek száma meghatározható. Az oldószer elpárolgztatása után az oldott anyagból visszamaradó szilárd anyag tovább vizsgálható.

Oldhatósági próba: keveréket különböző oldószerekben feloldva nem minden alkotórész oldódik egyformán, a nem oldódott szilárd alkotórészek mennyiségéből a komponensek számára következtethetünk.

Olvadáspont:

Éles olvadáspont → egy komponens

Elhúzódó olvadáspont → keverék.

Vizsgálandó minta és egy referencia anyag azonosságának igazolása keverék op. méréssel: azonosság esetén változatlan op., míg különbözőség esetén op. csökkenés.

2. Keverék jelleg vizsgálata

Termikus módszerek: A hőmérséklet változás hatására bekövetkezett változásokat vizsgálja az anyag fizikai és kémiai tulajdonságaiban. Megfigyelhetők az anyag módosulátváltozásai, a kristályvíz távozása, szublimáció, bomlás.

Kromatográfia: vékonyréteg-kromatográfia, GC, HPLC stb. vizsgálatok ajánlottak az anyag egységességének biztos igazolására.

Szerves vegyületek **szerkezetfelderítése**

2. Elővizsgálatok

Szín: színtelen folyadék vagy fehér por. Színes: nagyszámú konjugált kettőskötés jelenlétére utal.

Szag: jellemző lehet.

- mandulaszagú (nitrobenzol, benzaldehid, benzonitril)
- vanília illatú (vanillin, ánizsaldehid), fokhagyma szagú (etilszulfid)
- avas (valeriánsav, kapronsav, metil-heptil-ke-ton)
- éterhez hasonló szagú (aceton, etanol, etilacetát)

Íz: szerves vegyületek nagy számban lehetnek mérgezőek, toxikusak. Érzékszervi vizsgálat nem ajánlott.

1. Elővizsgálatok

Oldódás, elegyedés: oldott anyag és az oldószer molekulák között kialakuló másodlagos kötések (annak megléte vagy hiánya) szolgáltatathat információt.

- *protikus oldószerek* (víz, alkohol, aminok, karbonsavak, stb.) hidrogén-kötésre alkalmas funkciós csoporttal rendelkező vegyületeket, valamint anionokat és a kationokat erősen szolvatálják.
- *apoláris, aprotikus oldószerek* (széntetraklorid, benzol, dioxán, kloroform, piridin, tetrahidrofurán, stb.) az apoláros jellegű vegyületek jó oldószere.
- *dipoláris, aprotikus oldószerek* (aceton, acetaldehid, dimetilformamid, stb.) poláros vegyületeket jól oldják.

Oldódás savban vagy lúgban: savas karakterű vegyületek lúgban, bázikusak pedig savban sóképződés közben oldódnak.

1. Elővizsgálatok

Hevítési próba:

vizsgálandó anyag a kémcső alján → kémcső melegítése →

bomlástermékek távozása: kisebb szerves (formaldehid, acetaldehid, metanol, ecetsav) vagy szervetlen (hidrogén-szulfid, hidrogén-cianid) vegyületek keletkeznek.

A bomlástermékek a kémcső szájára helyezett, megfelelően választott reagenssel megnedvesített **szűrőpapíron nyomot hagynak.**



Égetési próba:

Felmelegedés során szublimáló vagy elgőzölgő anyagokat meggyújtva, a **láng színéből** szintén következtethetünk egyes szerkezeti sajátságokra.

Nagy szénttartalmú, kevés oxigént tartalmazó aromás vegyületek erősen világító, **kormozó** lánggal égnak.

Kis szénttartalmú alifás vegyületek **halvány vagy színtelen** lánggal égnak.

Polihalogenidek nehezen vagy egyáltalán **nem gyulladnak meg**.

Kristályvíz tartalmú vegyületek esetén először az anyag felpuffad, megolvad, majd **forrás** figyelhető meg a felszínén.

A nitro-vegyületek **robbanásszerű hevességgel** égnak.

A cukrok égéskor jellegzetes **karamell** szagúak, míg a fehérje tartalmú vegyületeknek **égett szőr** szaguk van.



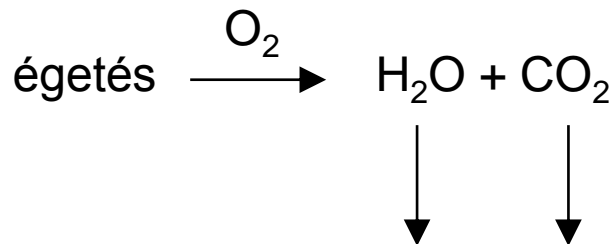
Szerves vegyületek szerkezetfelderítésének lépései

3. Elemanalízis

Elemanalízis: a vegyületet alkotó atomok százalékos összetételének meghatározása.

Ma már **automata berendezéseket** használnak. Az elemanalízis eredménye a nagyfelbontású **tömegspektroszkópi**a molekulatömeg meghatározással kiváltható.

Szén- és hidrogéntartalom együttes meghatározása:

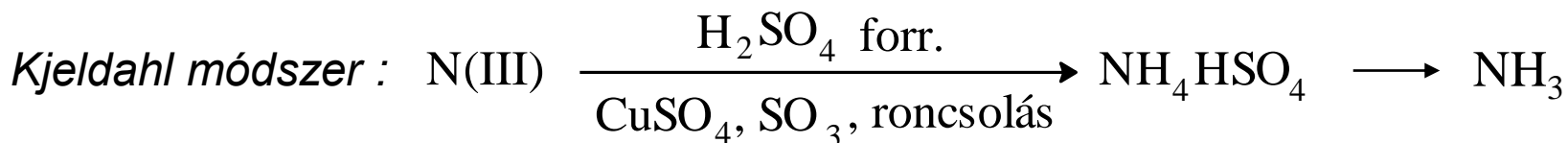
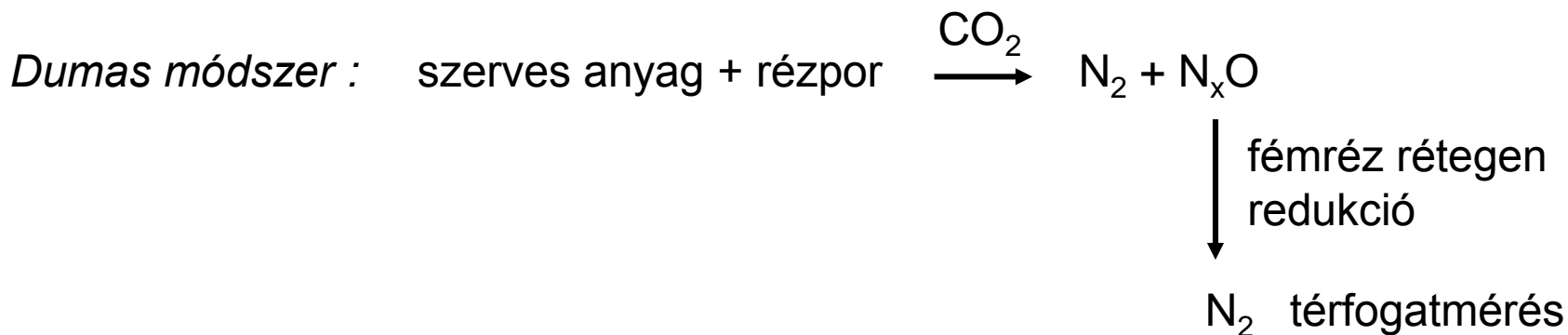


Mg-perklorát Nátronazbeszt (NaOH) + nedvességkötő

Elnyeletőcsövek tömegnövekedéséből a szén- és hidrogéntartalom számítható.

3. Elemanalízis

Nitrogéntartalom meghatározása:

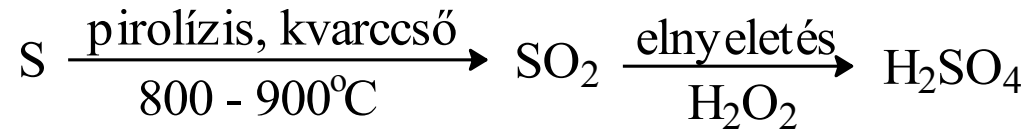


Halogének meghatározása:

Schöniger módszer: oxigénáramban hő hatására hidrogén-halogenidek keletkeznek. Meghatározása acidimetriás, jodometriás vagy argentometriás titrálással.

3. Elemanalízis

Kén meghatározása:



Oxigén meghatározása:

Az oxigén mennyiségét **általában közvetlenül nem mérik**, hanem a meghatározott többi elem százalékos mennyiségének ismeretében számítják.

$$100\% - \sum \text{egyéb}\% = \text{O}_x\%$$

Ha a szerves vegyületet semleges gázban (pl. N_2 , argon stb.) égetjük el, akkor a vegyületben található oxigén a szerves vegyület szén és hidrogén tartalmával reagál, így CO , CO_2 és H_2O képződik. A keletkezett gázok mennyiségéből a vegyület oxigéntartalma meghatározható.

Szerves vegyületek szerkezetfelderítésének lépései

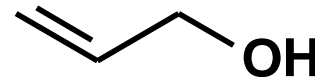
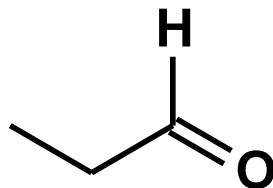
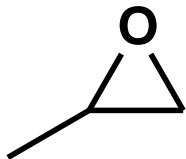
Konstitúció

Az atomok kapcsolódási sorrendje
C, H, O, N, S, P..... százalékos ismeretében

1. Szerkezeti vagy Konstitúciós izoméria:

azonos elemi összetétel mellett az atomok kapcsolódási sorrendje különbözik

Összegképlet : C_3H_6O



Szerves vegyületek szerkezetfelderítésének lépései

4. Funkciós csoportok meghatározása

Az elővizsgálatok alapján és az elemanalízis ismeretében bizonyos funkciós csoportok már kizárhatók vagy valószínűsíthetők.

Alifás szénhidrogének kémiai szempontból indifferensek, csak halogénezési reakciókba vihetők. Tömény $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ nem oldja. A kisebb szénatomszámú vegyületek forráspontjuk vagy törésmutatójuk alapján, míg a nagyobb szénatomszámúak olvadáspontjuk ill. viszkozitásuk alapján is azonosíthatók.

Aromás szénhidrogének Óleumban oldódnak, esetleg az oldószerrel reakcióba lépve szulfurálódnak.

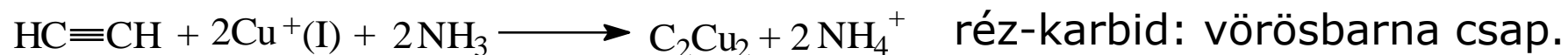
Színreakció: alumínium-kloriddal Friedel-Crafts típusú reakciókba vihetők.



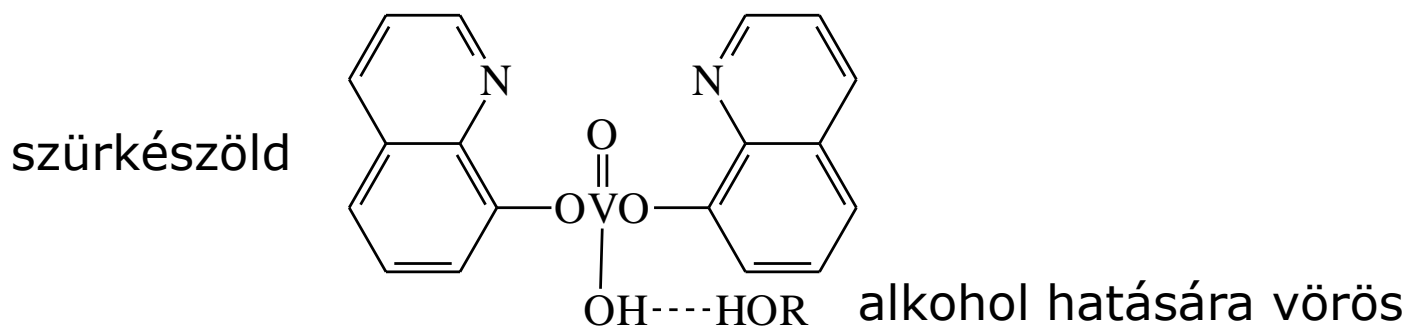
benzol: sárgásnarancs
naftalin: kékeszöld
antracén: sárgászöld

4. Funkciós csoportok meghatározása

Telítetlen vegyületek: a kettős vagy hármas kötést tartalmazó vegyületek könnyen oxidálhatók, addícióra képesek és gyakran színesek.



Hidroxi-csoportok színreakciói: vanadinsav fenolésztere szerves oldószerben szürkészöld színnel oldódik. Alkoholok hatására szolvátképződés miatt az oldat vörös színű lesz.



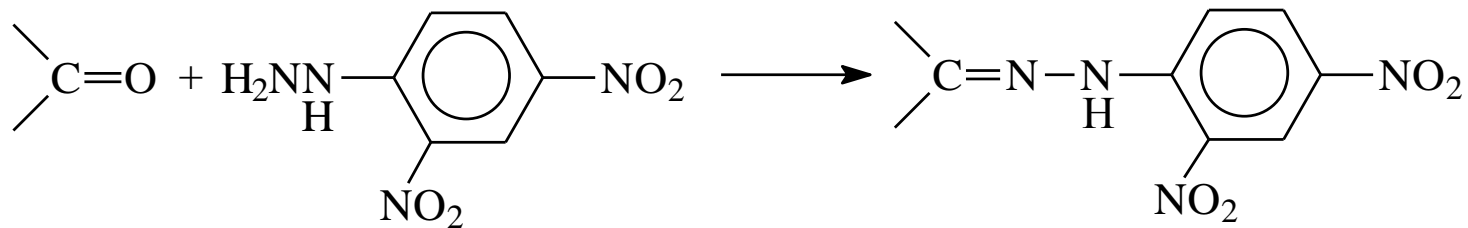
4. Funkciós csoportok meghatározása

Fenol, enol kimutatása:



színes komplex

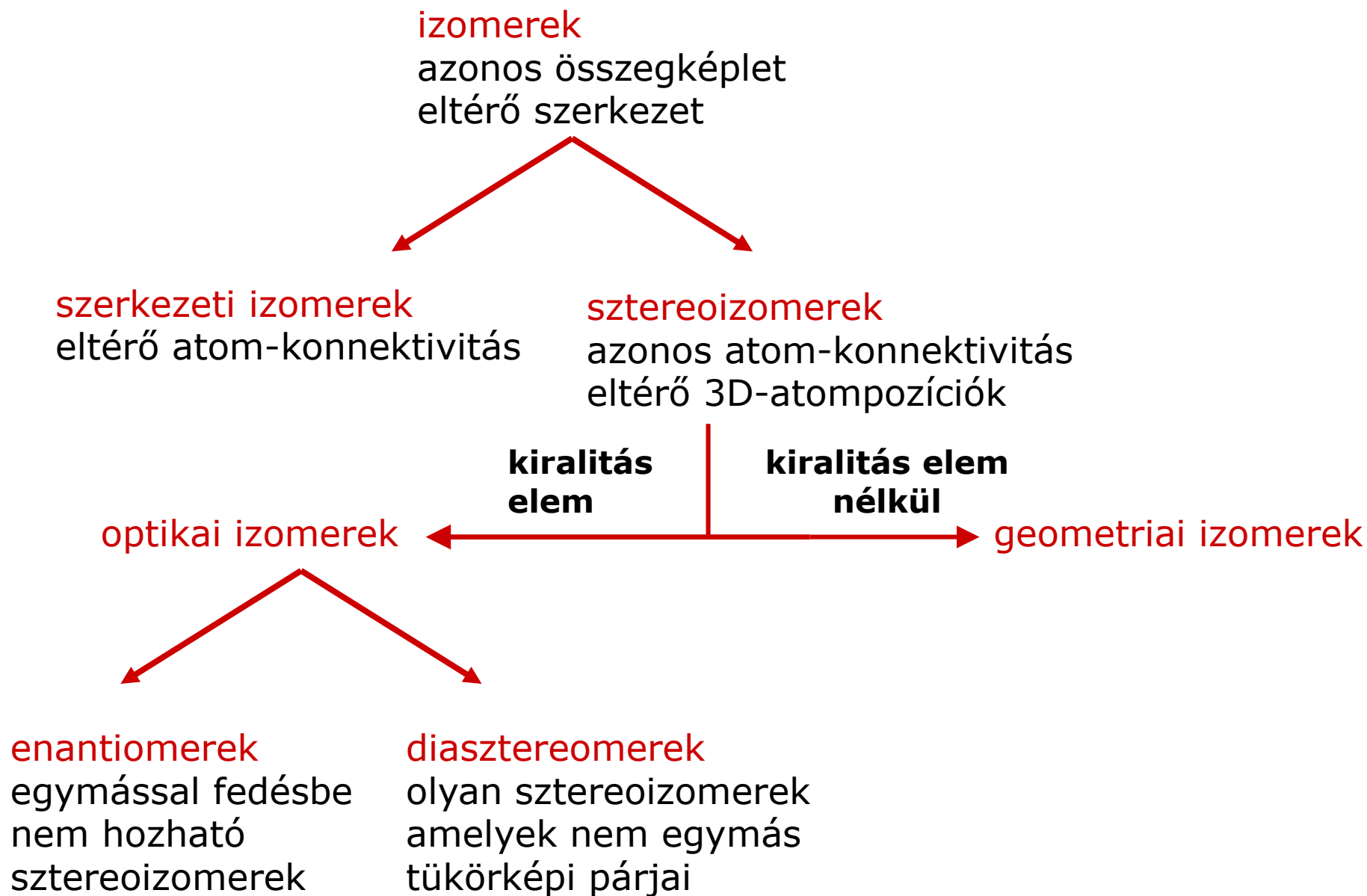
Aldehidek, ketonok kimutatása:



2,4-dinitro-fenil-hidrazin

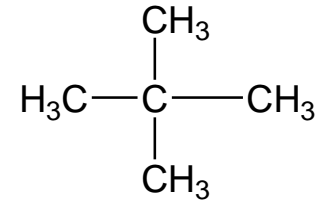
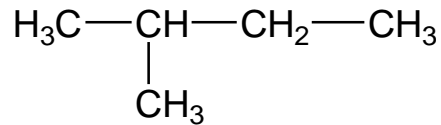
hidrazon
vörös

Izomerek felosztása

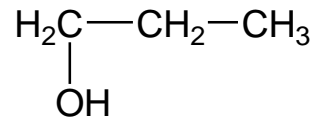
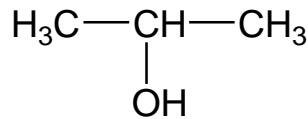


Szerkezeti izomerek

1.a. Lánc izoméria

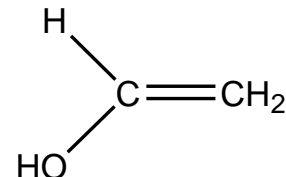
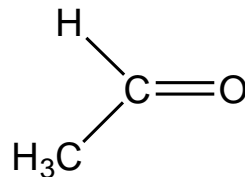
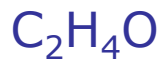
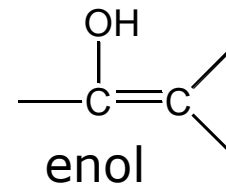
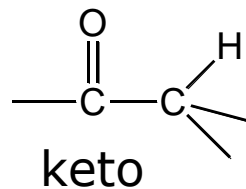


1.b. Helyzeti vagy szubsztitúciós izoméria



1.c. Tautoméria

pl. keto-enol



acetaldehid

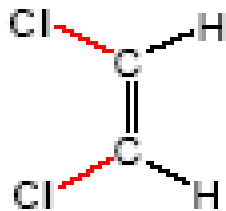
vinil-alkohol

2. Sztereoisoméria

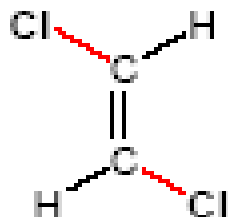
A sztereoisoméria előfordulásának egyik oka, hogy bizonyos kötések körül az elfordulás (rotáció) gátolt.

2a. Geometriai izomerek

Z/E (cisz/transz)

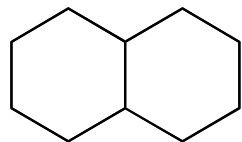


Z (cisz)-1,2-diklóretén

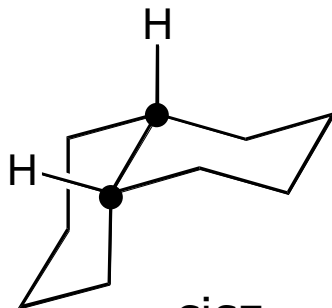


E (transz)-1,2-diklóretén

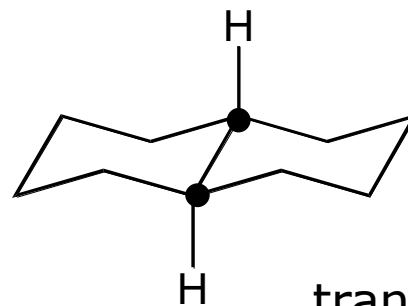
Konfiguráció: egy atomhoz közvetlenül kapcsolódó atomok vagy atomcsoportok relatív helyzete. Azonos konstitúciójú, de különböző konfigurációjú molekulák egymásba nem vihetők át, az ilyen molekulák *szétválaszthatók*.



dekalin



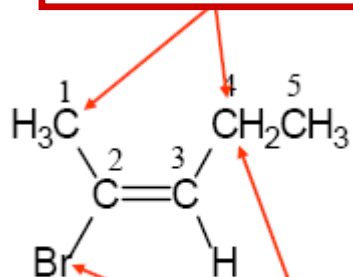
cisz



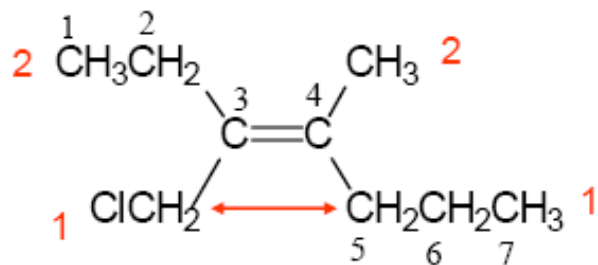
transz

E/Z izomerek:

azonos oldalon

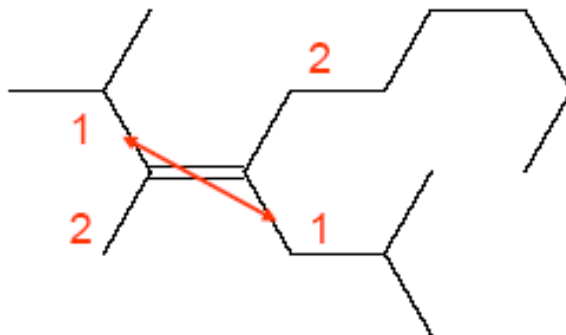


ellentétes oldalon



(Z)-3-klorometil-4-metil-3-heptén

(E)-2-bromo-2-pentén

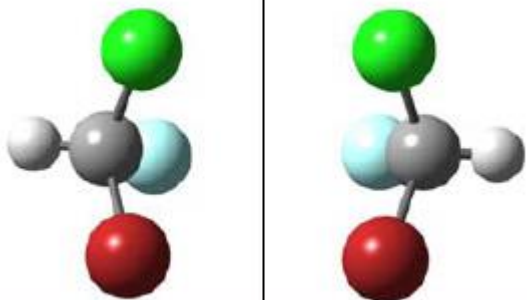


(E)-4-izobutil-2,3-dimetil-3-decén

Optikai izoméria

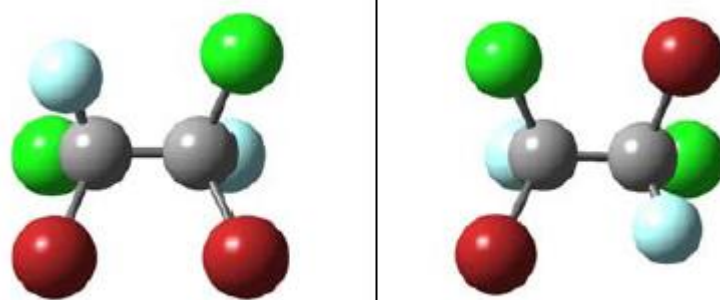
A kiralitáscentrumhoz viszonyítva a szubsztituensek kapcsolódási sorrendje eltérő. Az enantiomerek közötti fedő állapot csak a kötések felhasításával, pl. két szubsztituens felcserélésével valósítható meg → **királis molekulák**.

enantiomerek: egymással fedésbe nem hozható tükörképi párok



Azonos az olvadás és forráspontjuk, a törésmutatójuk, az oldhatóságuk az IR- és NMR-spektrumuk. Különbség királis anyaggal való kölcsönhatáskor.

diasztereomerek: olyan sztereoizomerek amelyek egymásnak nem tükörképi párjai



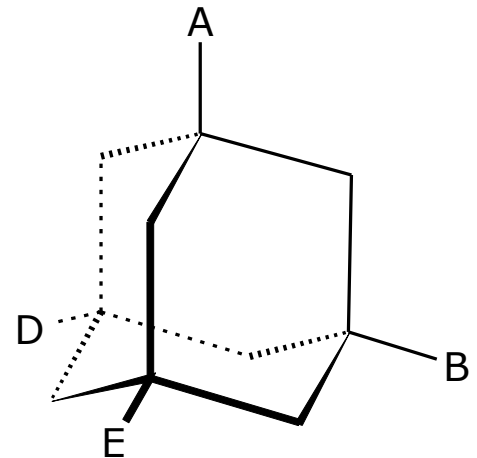
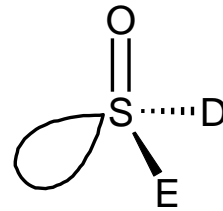
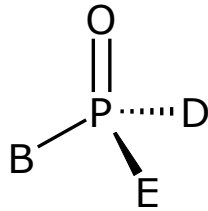
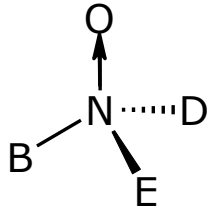
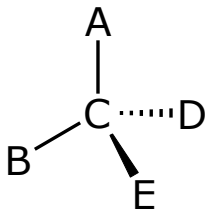
A két molekula **különböző** tulajdonságokkal rendelkezik.

Az optikai izoméria fellépésének oka a molekulában lévő **kiralitás**.

A kiralitás típusai:

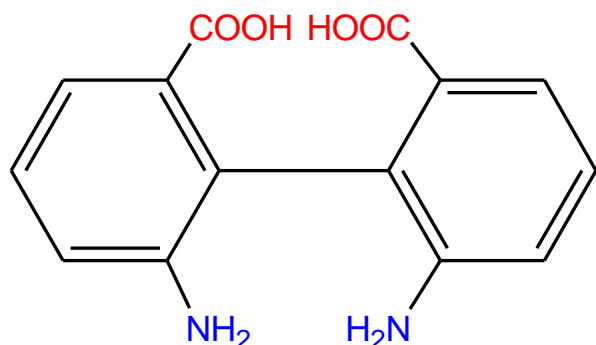
- centrális kiralitás,
- axiális kiralitás,
- planáris kiralitás,
- helikális kiralitás.

Centrális kiralitás:

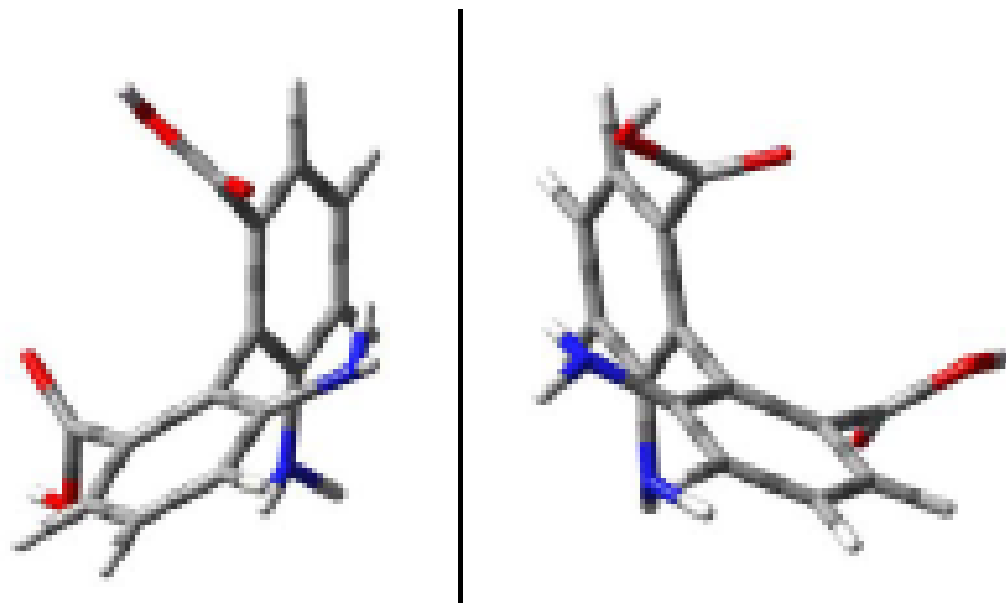


Axiális kiralitás

Atropizomerek: sztérikus okok miatt két rotamer nem tud egymásba alakulni

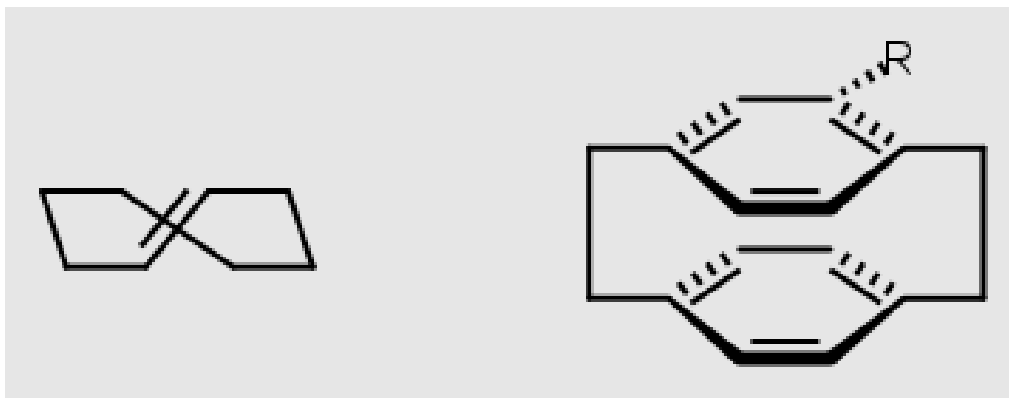


6,6'-diamino-bifenil-2,2'-dikarbonsav

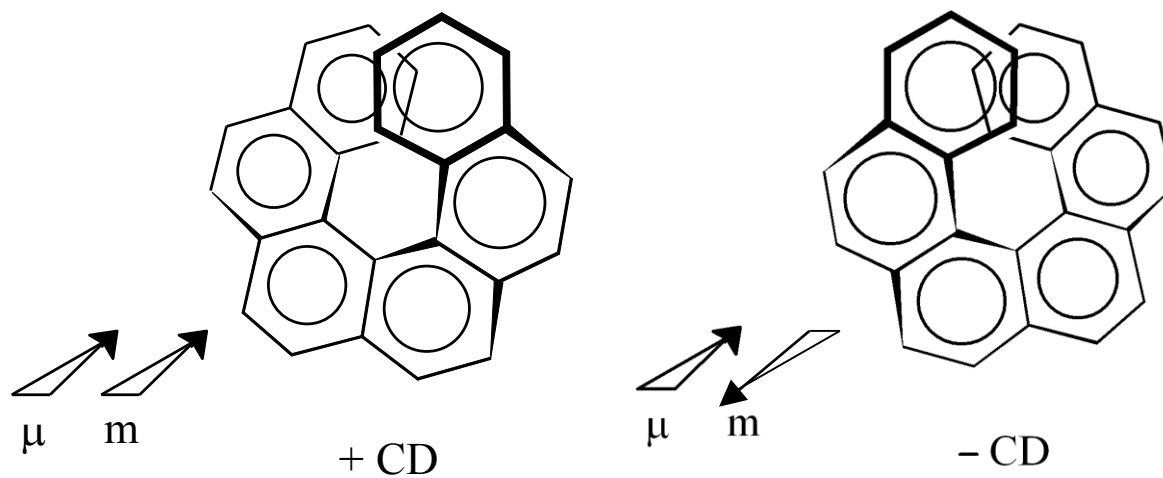


enantiomerek

Planáris kiralitás



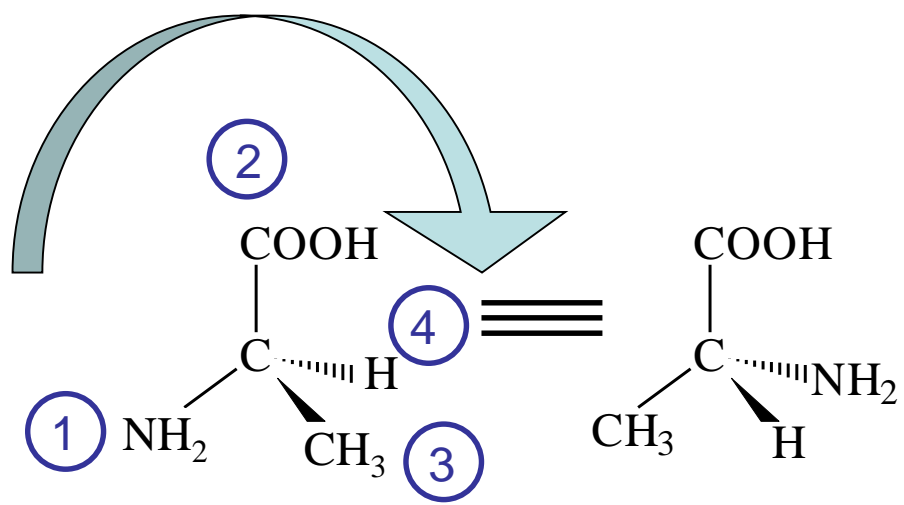
Helikális kiralitás



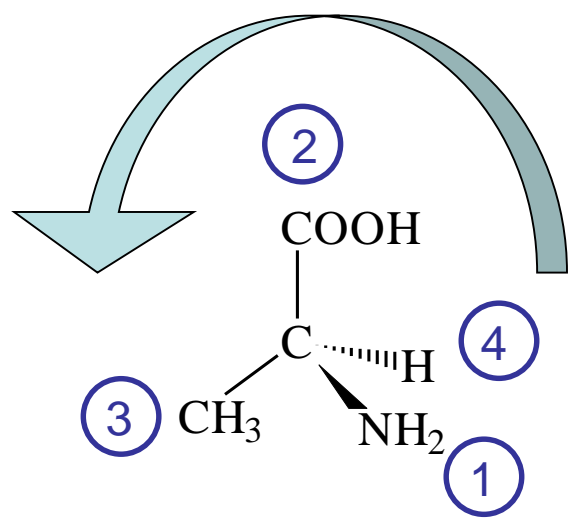
Abszolút konfiguráció meghatározása

Cahn-Ingold-Prelog szabály

1. A kiralitás centrumhoz kapcsolódó atomokat rendszámuk szerint rangsoroljuk (a legnagyobb rendszámú kapja az 1-es sorszámot), az azonos rendszámú atomok közül a nagyobb atomsúlyú izotóp kapja a kisebb sorszámot. $^1\text{H} < ^2\text{H} < \text{T} < \text{Li} < \text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.
2. Amennyiben azonos rendszámú atomok kapcsolódnak a kiralitás centrumhoz, akkor a hozzájuk kapcsolódó atomok rendszáma a meghatározó.
3. A ligandumok koordinációs számát mindig négyre egészítjük ki. Ezt a kettős és a hármas kötésekben résztvevő atomok megkétszerezésével, ill. háromszorozásával érhetjük el. pl. a $-\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CHO} < -\text{COOH}$
4. Ha a centrális atomot a legkisebb rangú ligandummal összekapcsoló kötés irányában nézzük úgy, hogy ez utóbbi legyen tőlünk a legtávolabb, akkor a kapcsolódó atomok sorszáma R-konfiguráció esetén az óramutató járásának megfelelően növekszik, S-konfigurációnál a növekedési sorrend az óramutató járásával ellentétes.

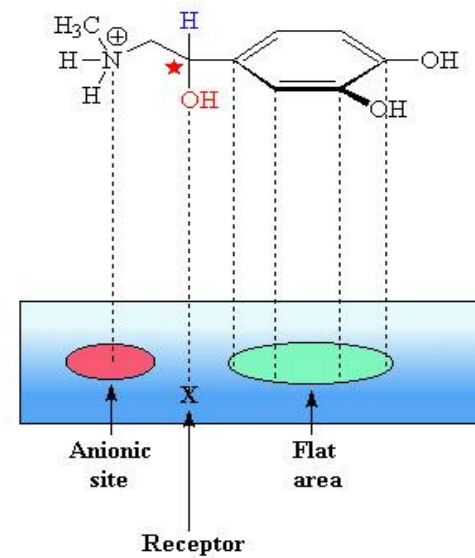
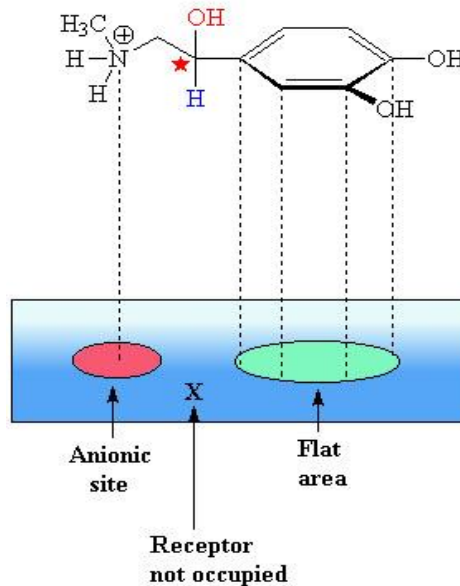
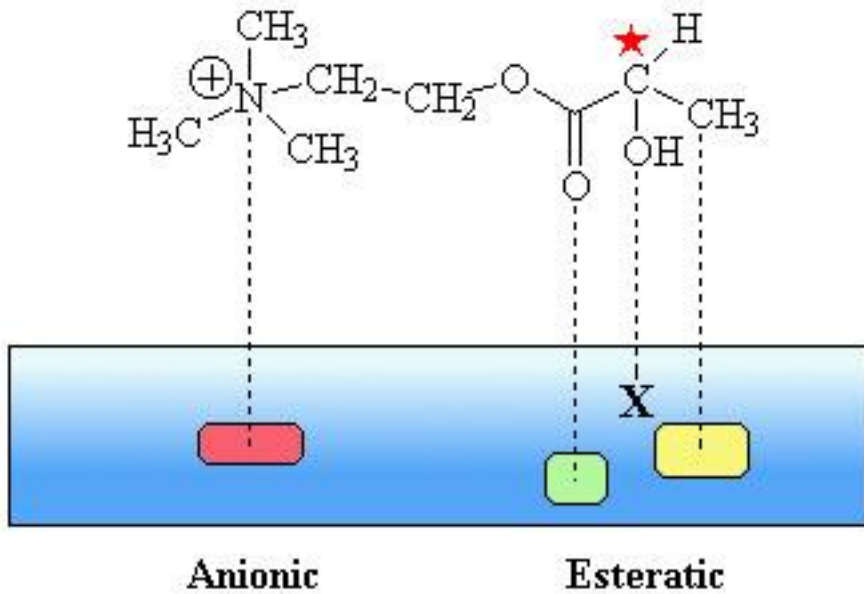
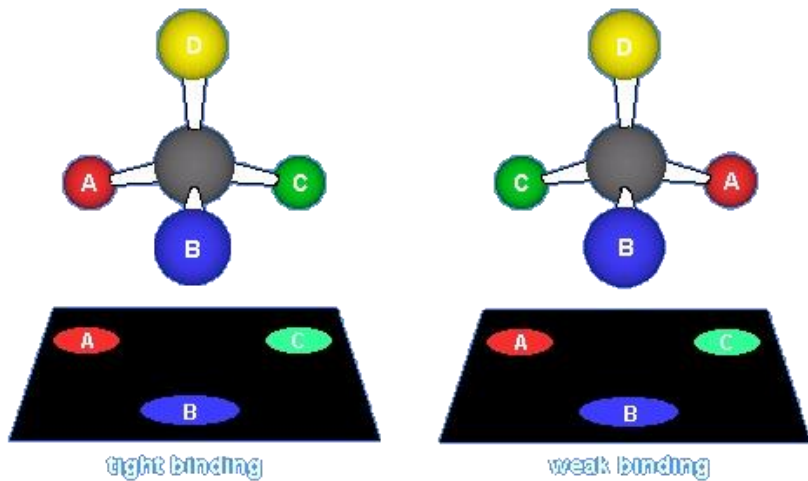


R (D) - alanin



S (L) - alanin

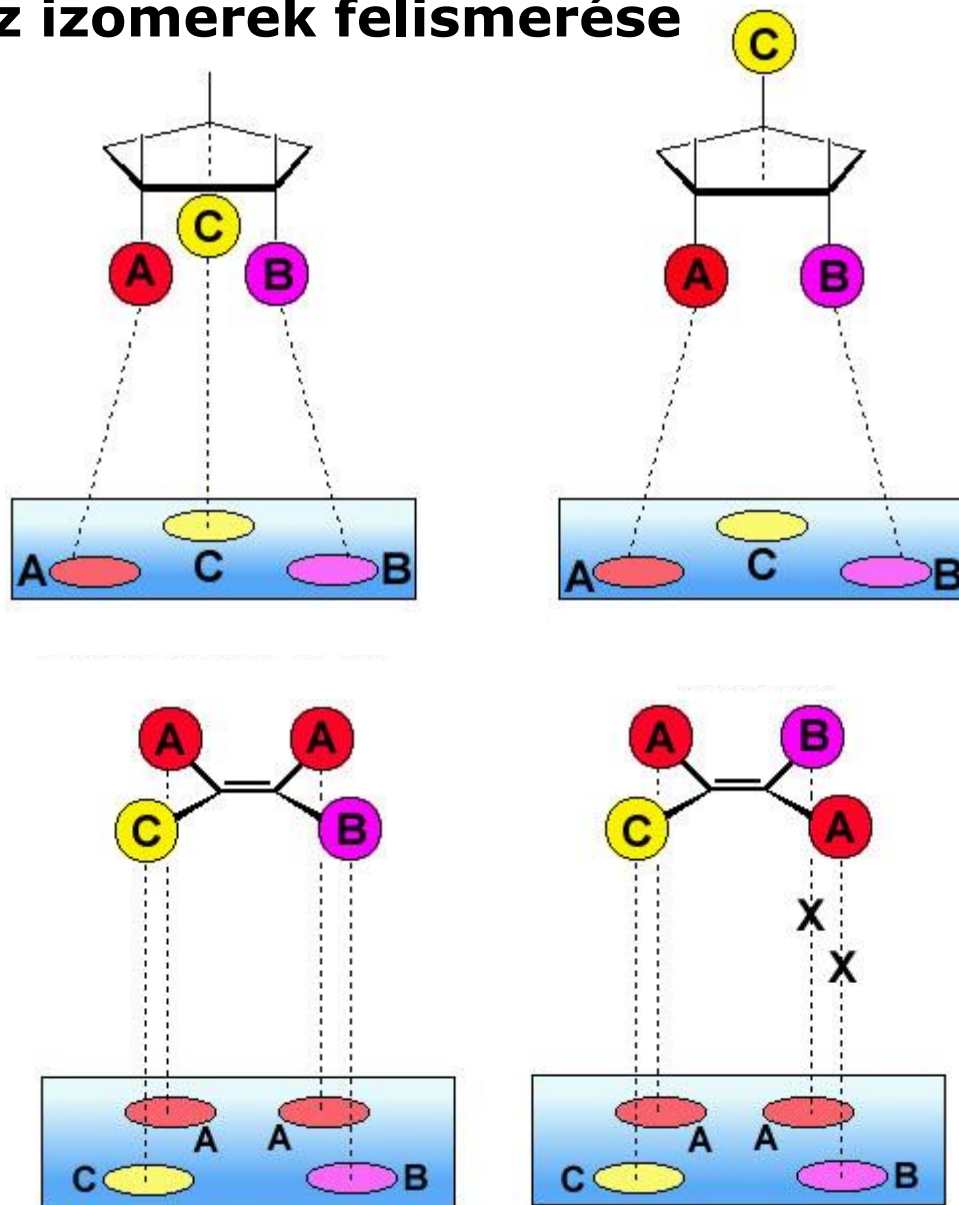
Királis molekulák felismerése



(+) Epinephrine - less active

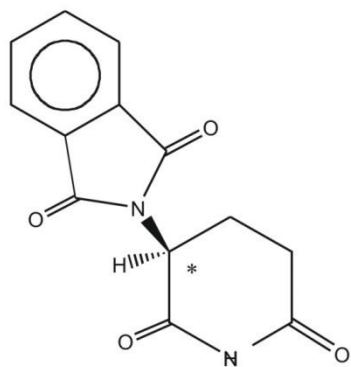
(-) Epinephrine - more active

Cisz/transz izomerek felismerése

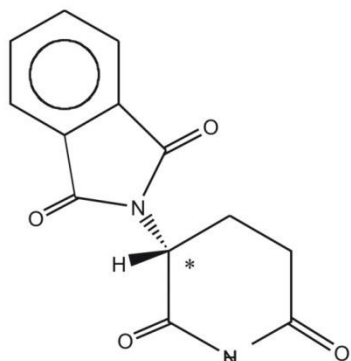


Sztereokémia fontossága: királis molekulák és a biológiai hatás

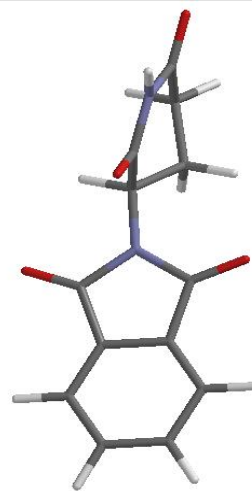
Thalidomid (Contergan)



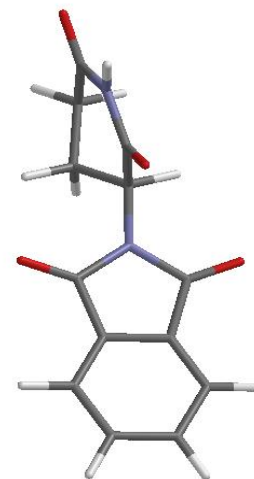
(S)-Thalidomine



(R)-Thalidomine



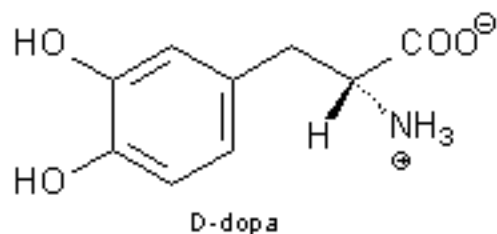
teratogén



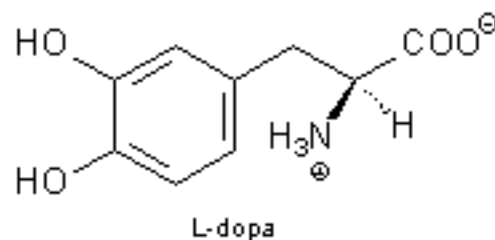
nyugtatószer

Sztereokémia fontossága: királis molekulák és a biológiai hatás

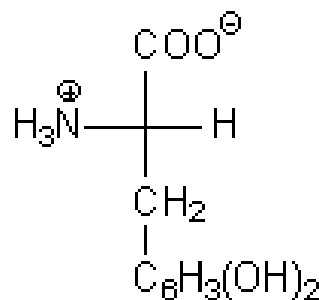
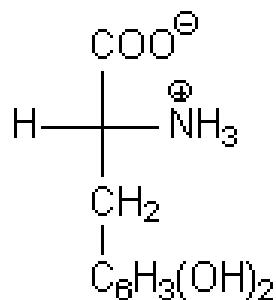
Két izomernek nagyon különböző hatása lehet:



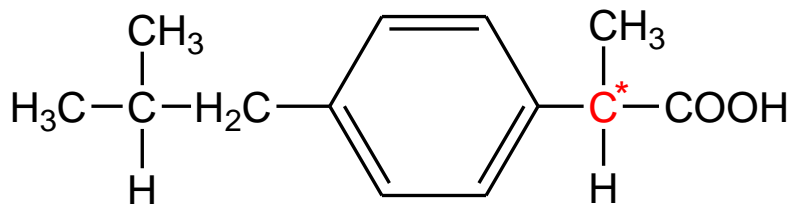
nincs biológiai hatása



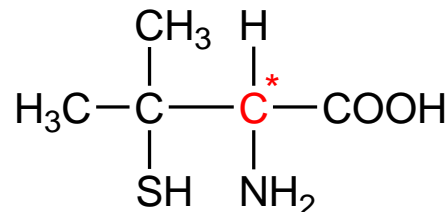
Parkinson kór elleni szer



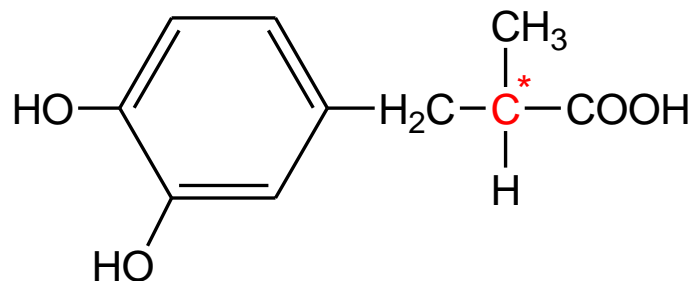
Sztereokémia fontossága: királis molekulák és a biológiai hatás



ibuprofén (lázcsillapító)
(S) hatásos, (R) hatástalan



penicillamin (krónikus arthritis)
(S) hatásos, (R) toxikus

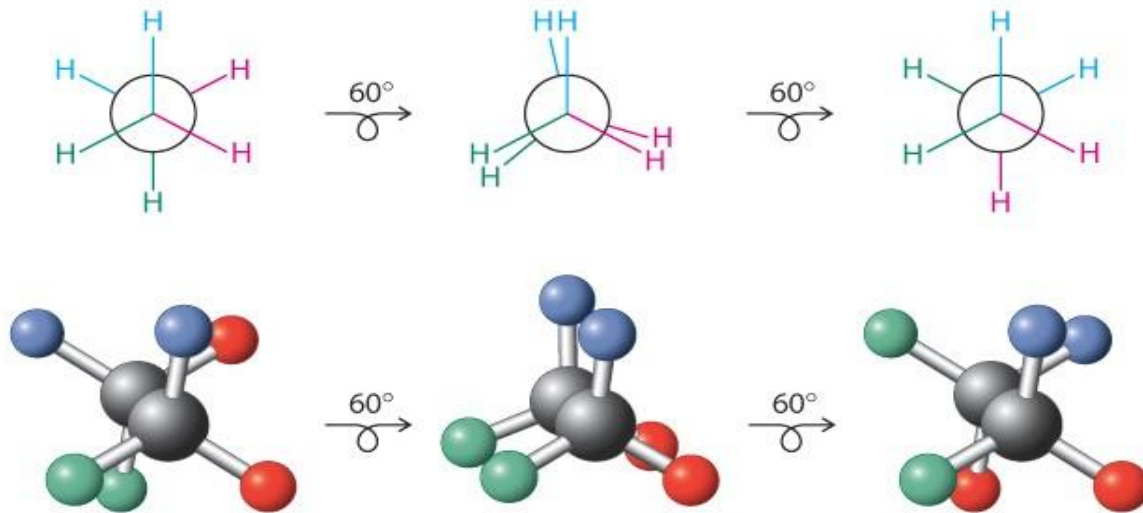


metildopa (vérnyomás csökkentő)
(S) hatásos, (R) hatástalan

Molekulák háromdimenziós térszerkezetének a meghatározása

Statikus kép

rotáció a C-C kötés körül

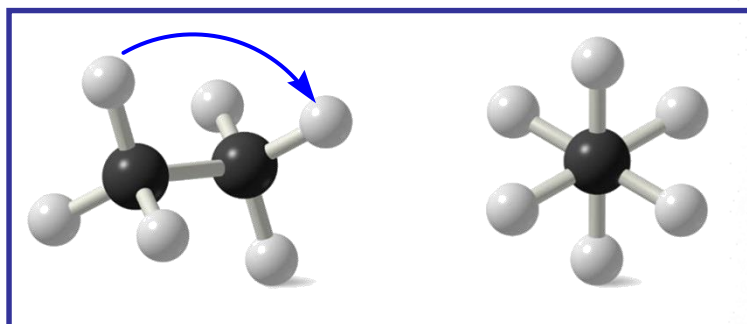
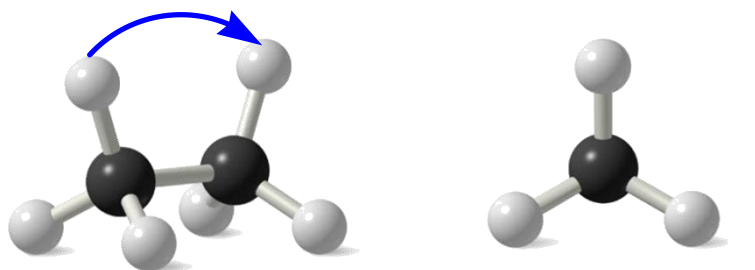


Dinamikus molekulák
térszerkezet időfüggése

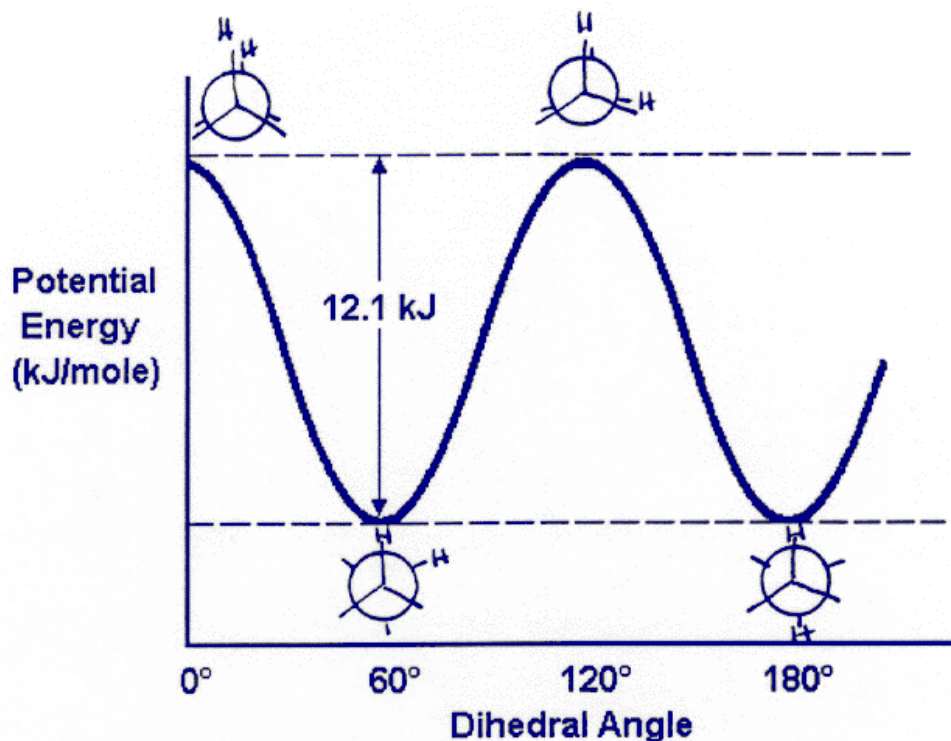
Konformációs és tautomer egyensúlyok fellépése

Konformáció

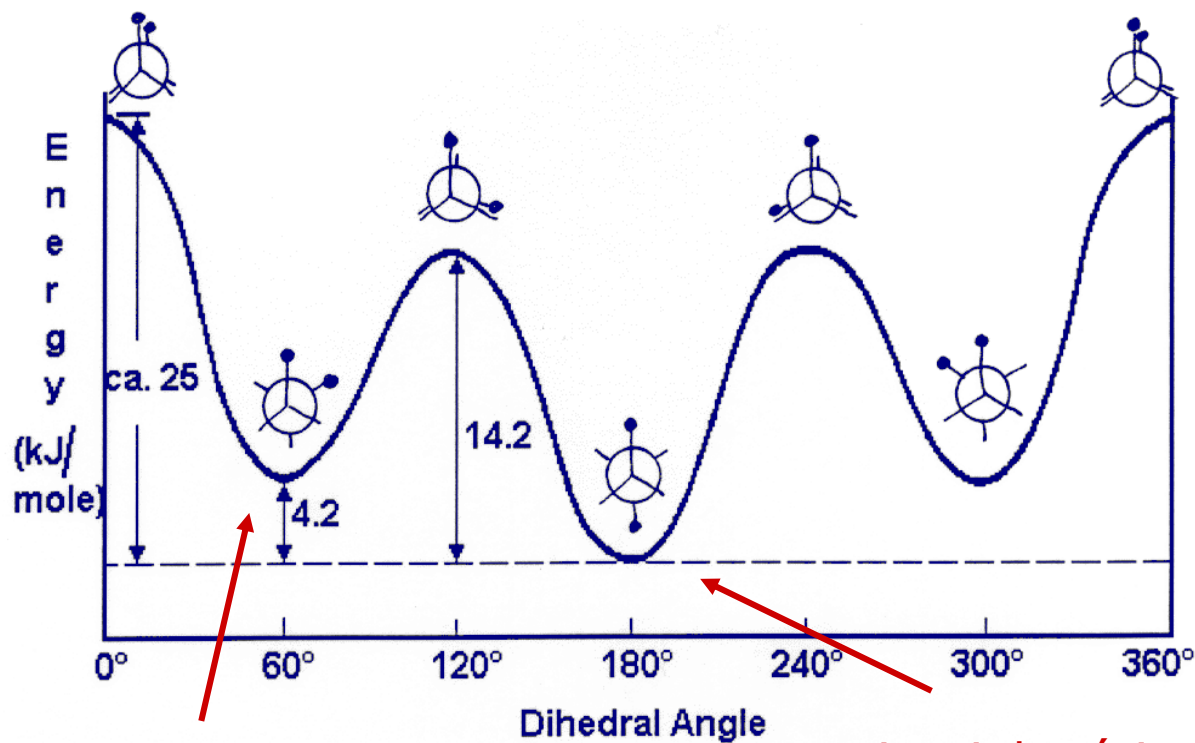
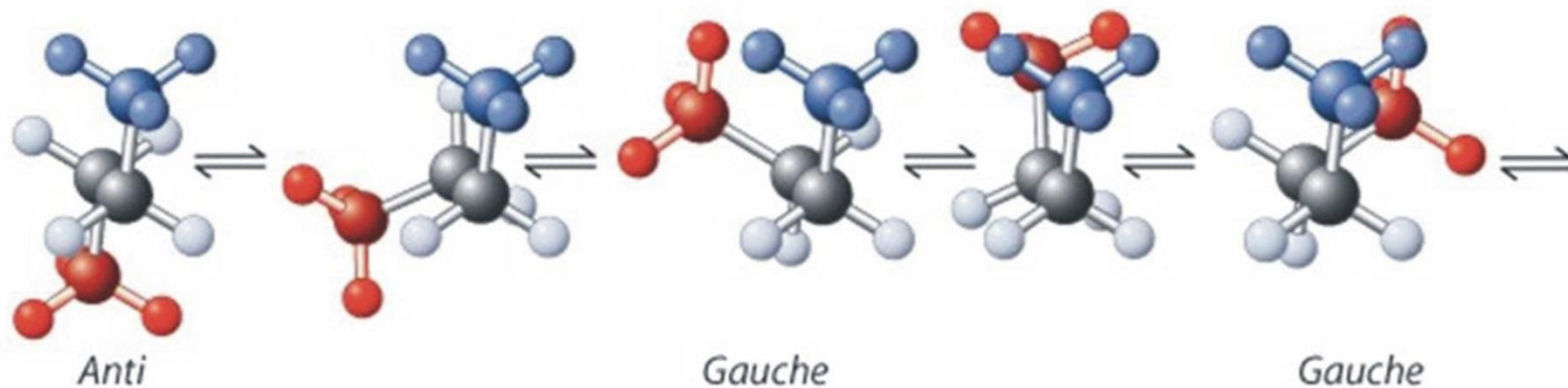
Közvetlenül nem kapcsolódó atomok vagy atomcsoportok relatív helyzete a molekulában. A konformerek az egyes kötések mentén történő elfordulás során alakulnak ki (energiaminimumok), egyszeres kötések körüli forgással egymásba átalakulhatnak.



Stabilabb konformáció



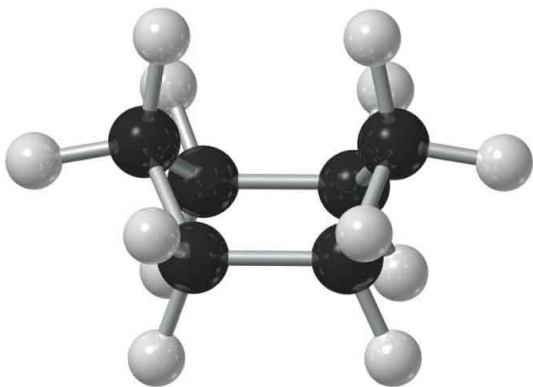
Bután konformáció változása



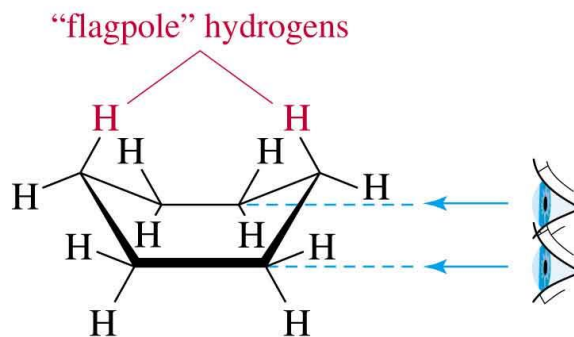
lokális minimum

antiperiplanáris: legstabilabb

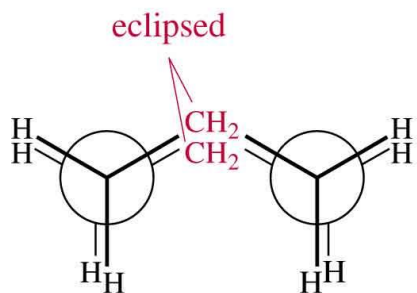
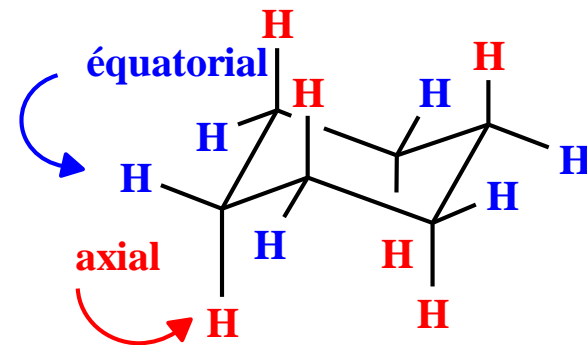
Ciklohexán konformáció változása



boat conformation

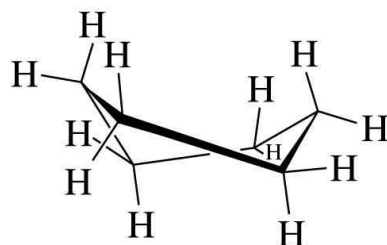


symmetrical boat

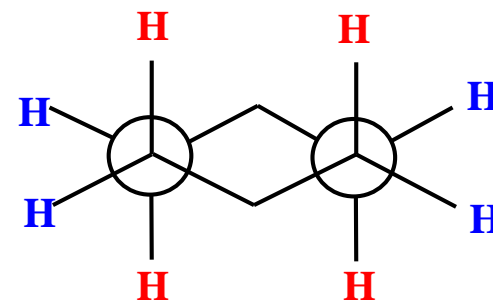


Newman projection

kád



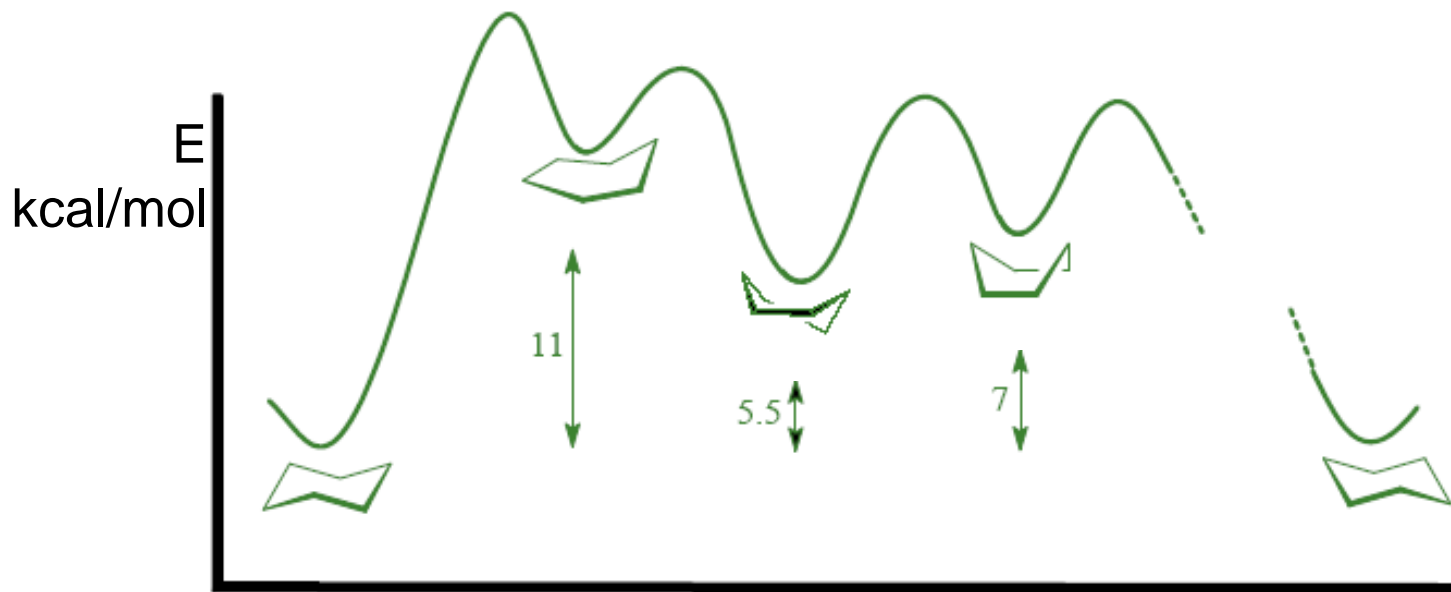
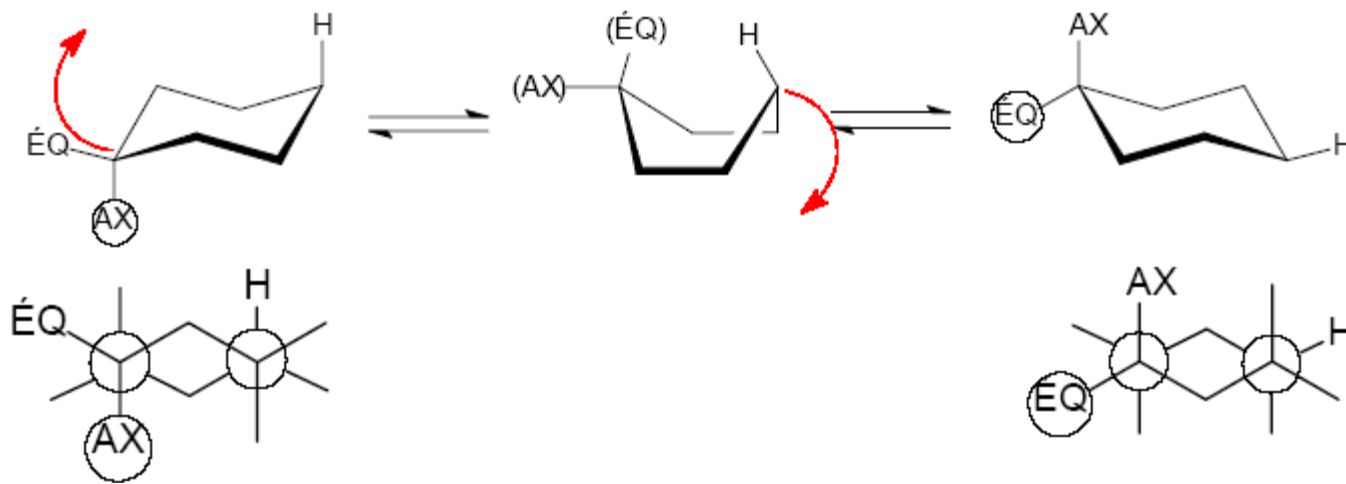
"twist" boat



szék

stabilabb konformáció

Ciklohexán konformáció változása



A szerkezetfelderítés legfontosabb módszerei

kiroptikai spektroszkópia
(CD, ORD)

abszorpció (UV, VIS)

emissziós (UV, VIS)

lumineszcenciás
módszerek

infravörös és Raman
spektroszkópia

mikrohullámú spektroszkópia
elektronspin-rezonancia
spektroszkópia (ESR)

mágneses magrezonancia
spektroszkópia (NMR)

Röntgendiffrakció

Tömegspektroszkópia



Molekulaspektroszkópai
módszerek



anyag és az elektromágneses
sugárzás kölcsönhatása

Elektromágneses sugárzás jellemezhető:

- **frekvenciával** (ν): egy másodpercre eső hullámok száma
- **hullámhosszal** (λ): szinuszos hullám két egymás utáni, azonos fázisú pontja közötti távolság
- **hullámszámmal** ($\tilde{\nu}$): egy méterre eső hullámok száma

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ [Hz]} \quad c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s fény terjedési sebessége vákuumban}$$

$$E = h\nu \text{ [J]} \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad \text{Planck állandó}$$

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{\lambda}$$

Molekulaspektroszkópai módszerek csoportosítása.

Az elektromágneses spektrum tartományai

Hullámhossz-tartomány (λ)	Spektroszkópai módszer	Energia [kJ/mol]	Folyamat
ultraibolya (UV) 150 - 400 nm	kiroptikai spektroszkópia (CD, ORD)	600 - 300	vegyértékelektron-
látható (VIS) 400 - 800 nm	abszorpciós (UV, VIS) emissziós (UV, VIS)	300 - 150	átmenetek
közeli infravörös (NIR) 800 - 1000 nm	lumineszcenciás módszerek	150 - 120	rezgési és forgási átmenetek
infravörös (IR) 1 - 30 mm	infravörös és Raman spektroszkópia	120 - 4	rezgési és forgási átmenetek
távoli infravörös (FIR) 30 - 300 mm	távoli infravörös spektroszkópia	4 - 0.4	forgási átmenetek
mikrohullámok 0,3 m - 1 m	mikrohullámú spektroszkópia elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR)	0.4 - $1.2 \cdot 10^{-4}$	forgási átmenetek elektronspin átmenetek
rádióhullámok 1 - 300 m	mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-7}$	magspin átmenetek

Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakció esetében röntgensugarak hajlanak el az atomok elektronburkán. A két vagy több atomról szórt sugárzás interferál egymással, és a fényképező lemezen szabályosan elhelyezkedő foltokból álló **interferenciakép** jelenik meg. Ebből egykristályos, szilárd anyagból álló mintánál meghatározható az **atomok pontos helye az elemi cellában**. A foltok méretéből következtetni lehet az atomok minőségére is.

Tömegspektroszkópia

A tömegspektrum úgy jön létre, hogy a molekulákból nagy energiájú **molekulaiont** állítunk elő (leggyakrabban az anyag elektronokkal való bombázásának hatására), amely úgy stabilizálódik, hogy a **molekula bizonyos kötéseit mentén elhasad**, fragmentálódik. A **molekulaion és a fragmensek pontos tömegének mérése** révén következtethetünk a vizsgált vegyület szerkezetére.

Kémiai szerkezetfelderítés több módszer kombinált felhasználásával

UV, VIS spektrum: a telítetlen, konjugált szerkezeti elemeket tartalmazó molekulák

IR: bizonyos funkciós csoportok jelenléte vagy hiánya

Kiroptikai módszerek: vegyületek kiralitásának felderítése

NMR spektroszkópia: legáltalánosabb és napjainkban a leghatékonyabb módszer (önmagában korlátok, hibalehetőségek adódhatnak → egyéb független módszerek alkalmazása) NMR számára láthatatlan funkciós csoportok pl. OSO_3H , SO , SO_2 stb., (IR vagy tömegspektrum szükséges).

Tömegspektrum: fragmentációs folyamatok, vegyületek összegképletének meghatározása

Kettős kötés ekvivalens meghatározása

Az összegképlet ismeretében a molekulában előforduló kettőskötések, vagy az ezzel ebből a szempontból ekvivalens gyűrűszám (**DBE, Double Bond Equivalents**) egyszerű módon meghatározható.

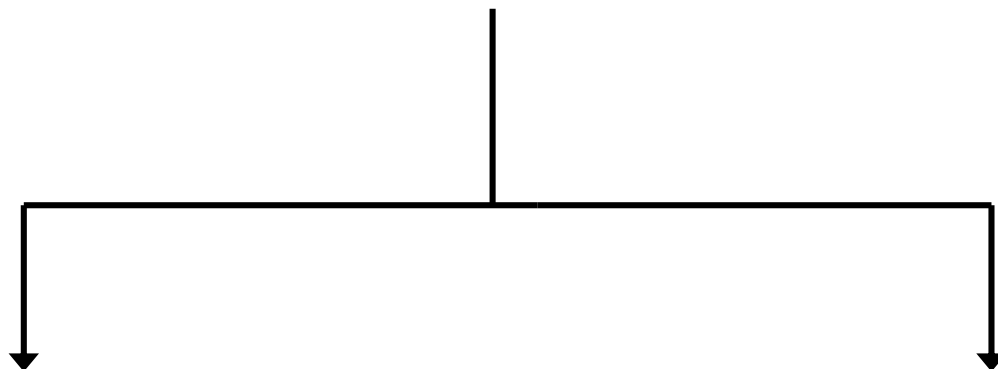
$C_aH_bO_cN_d$ összegképletű molekulára:

$$DBE = \frac{(2a + 2) - b + d}{2}$$

A **kétvegyértékű** atomok (O, S, stb.) nem befolyásolják DBE értékét (**c**), csak az egy- és háromvegyértékűek.

A molekulában előforduló egyéb **egyvegyértékű atomokat** pl. Cl, Br, J stb. a képletben úgy kell figyelembe venni, mint a hidrogénatomokat (**b**), a **háromvegyértékűeket**, pl. P, pedig a nitrogénhez kell hozzászámolni (**d**).

Szerves vegyületek **szerkezetfelderítése**

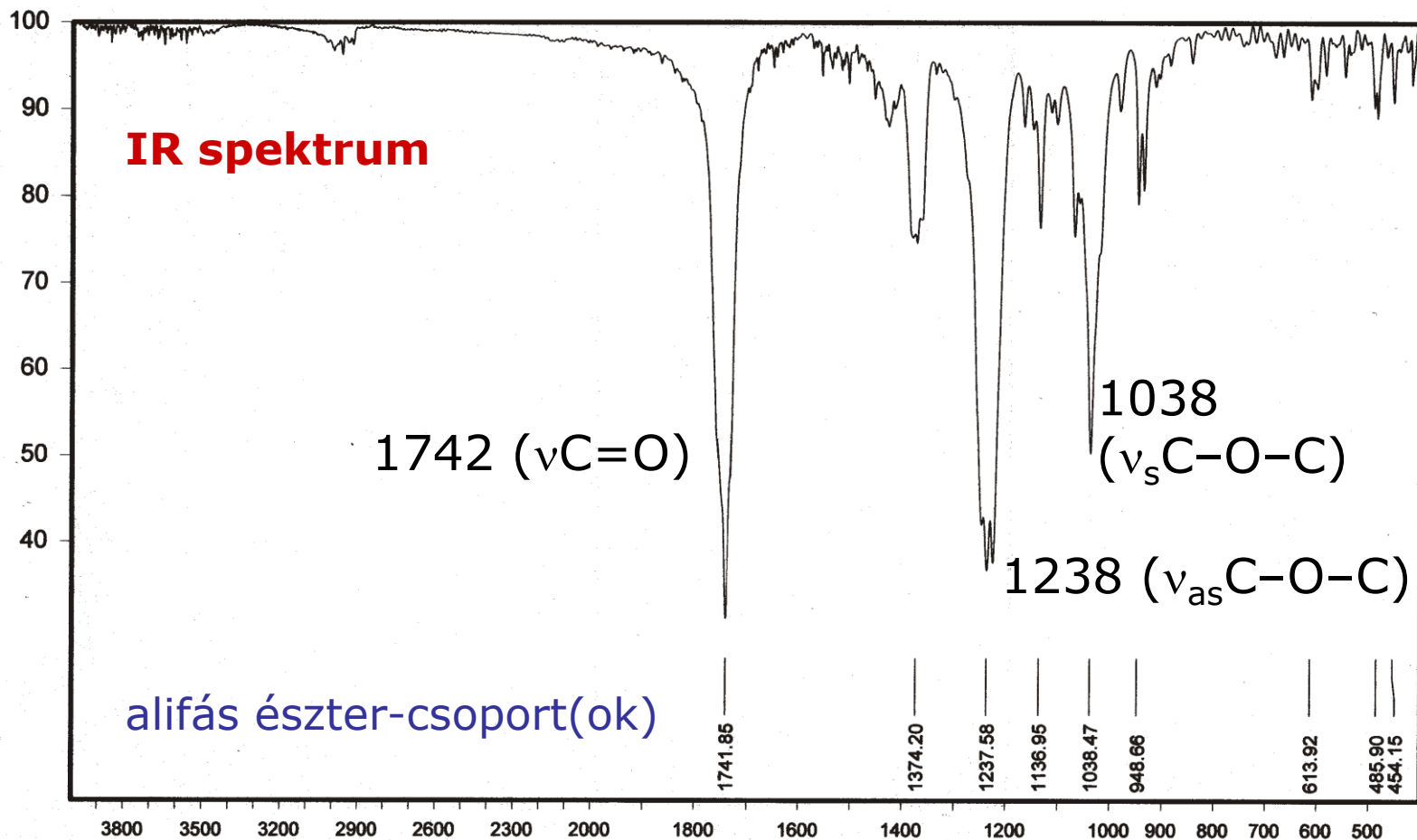


Ismert szerkezetű
anyag további
módosítása, jól ismert
kémiai reakciókkal
funkciós csoportok
bevitele:
kialakítani kívánt
szerkezet azonosítása

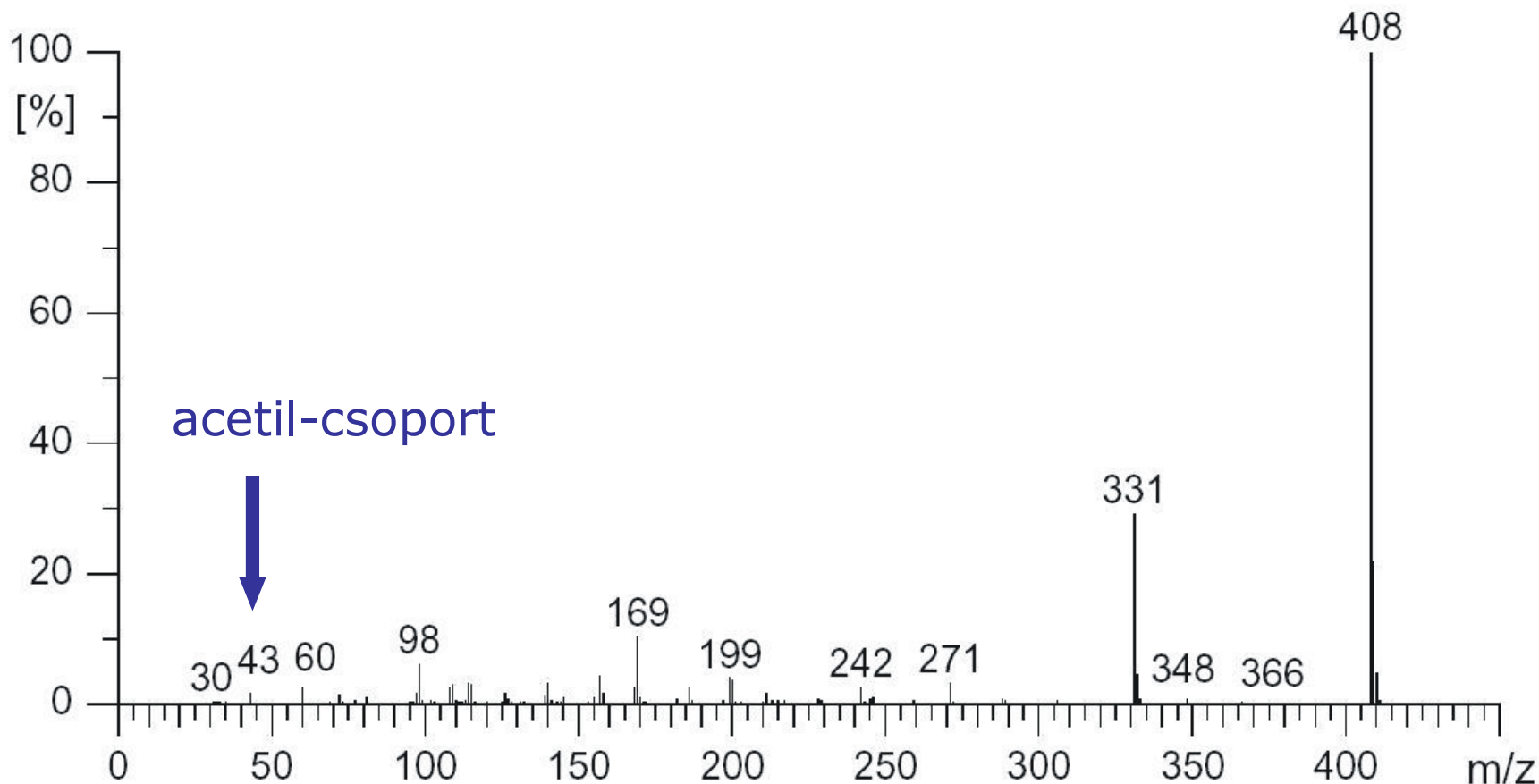
A vizsgált minta ismeretlen
eredetű, pl. természetes
vegyület, vagy ha egy kémiai
reakció nem a várt terméket
eredményezi: több
módszeren alapuló, **teljes**
szerkezetfelderítés

Fehér színű, éles olvadáspontú, és az előzetes kromatográfiás tisztaságvizsgálat alapján egységesnek látszó ismeretlen eredetű minta

UV spektrumban jellegzetes abszorpciós maximumot nem találtunk. Ennek alapján konjugált kettőskötéses kromofór csoport jelenléte kizárható.



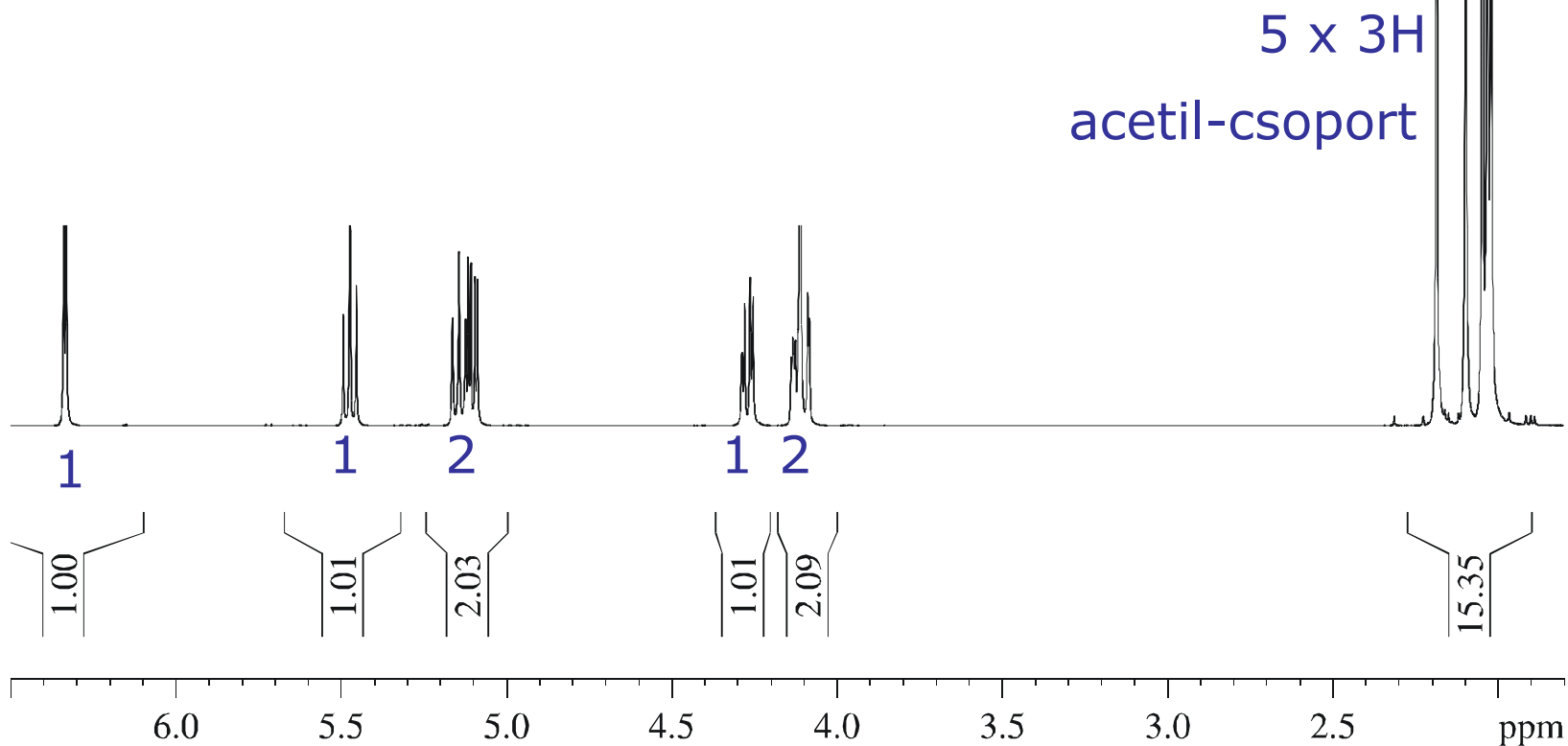
CI-MS spektrum ammónia reaktáns gáz alkalmazása mellett m/z 408 $[M+NH_4]^+$ csúcs alapján a **molekulatömeg 390 Dalton**.



^1H NMR spektrum:

Jelek δ 6.40 - 4.00 és δ 2.20 - 2.00 tartományokban vannak.

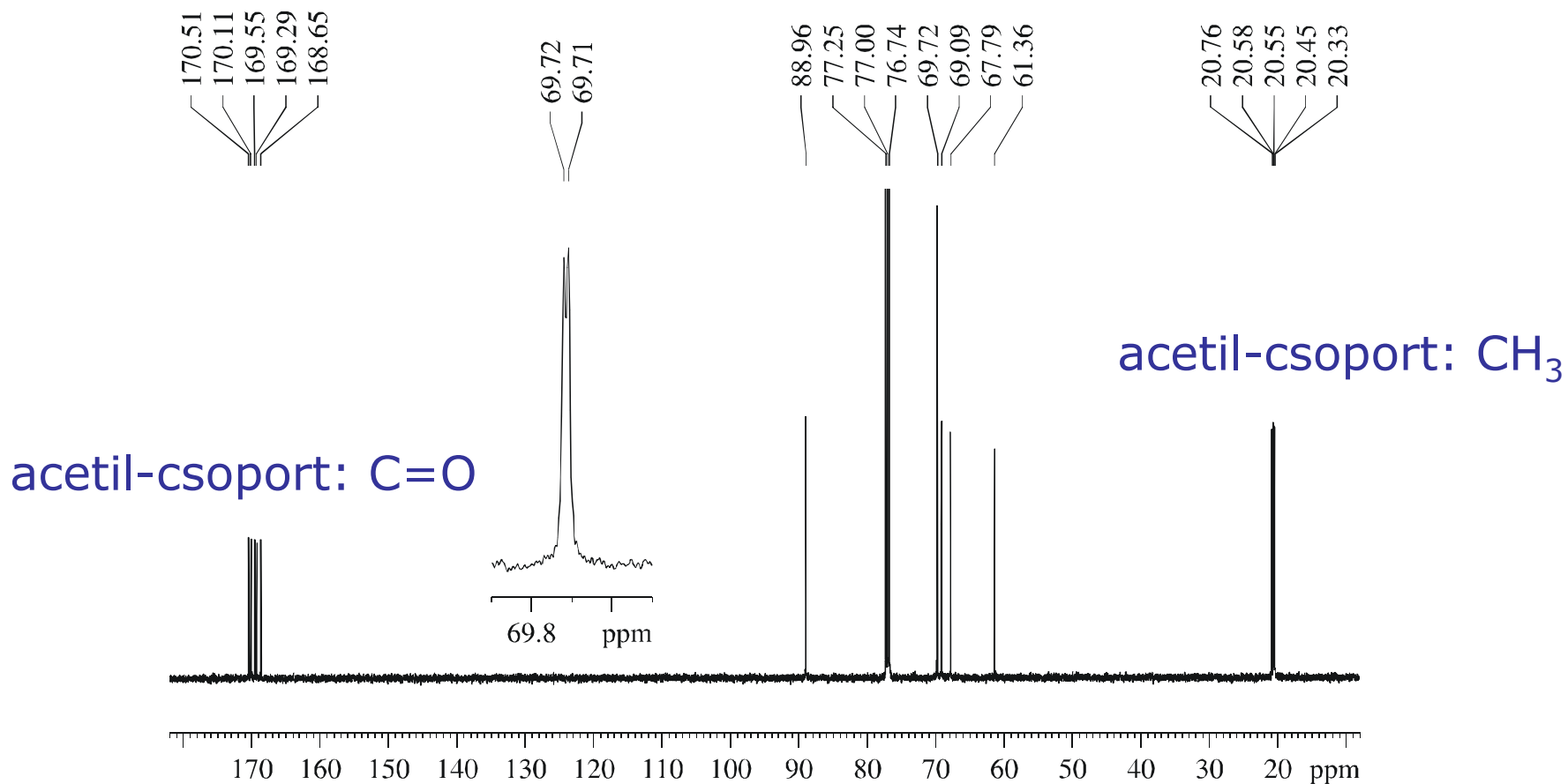
Összesen: 22H



¹³C NMR spektrum:

Jelek nagy kémiai eltolódása (δ 89.0 - 61.4) arra utal, hogy ezek a szénatomok közvetlenül oxigénhez kapcsolódnak.

Az 5 acetil-csoporton kívül további 6 szénatomot tartalmaz a molekula.



Azonosított szerkezeti egységek:

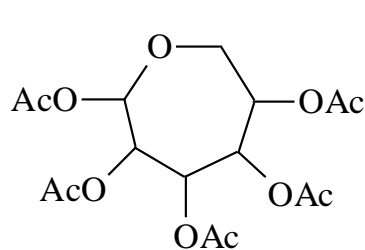
5 CH₃-COO-

1 CH₂-(O)-

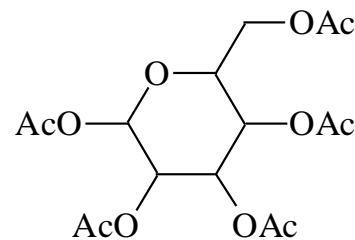
4 CH-(O)-

1 (O)-CH-(O)

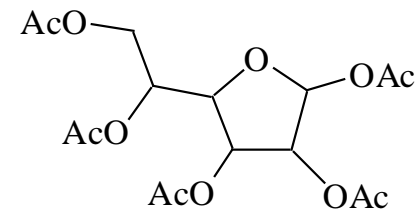
Összegképlet: C₁₆H₂₂O₁₁ → 5 acetil-csoportnak (C₁₀H₁₅O₁₀) a maradék hat szénatomhoz történő kapcsolódásának feltétele, hogy a molekula tartalmazzon egy további, éteres oxigénatomot is.



a)



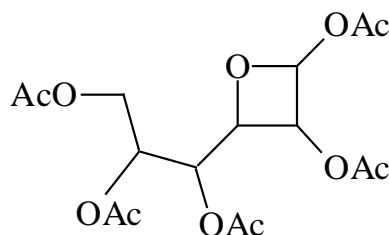
b)



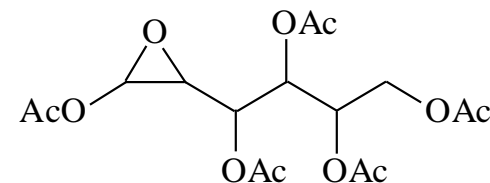
c)

**DBE kettőskötés
ekvivalensek száma:**

$$\text{DBE} = \frac{(32 + 2) - 22}{2} = 6$$

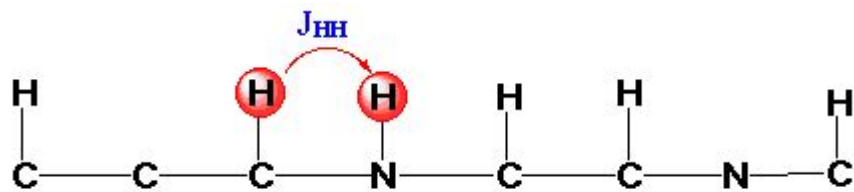


d)

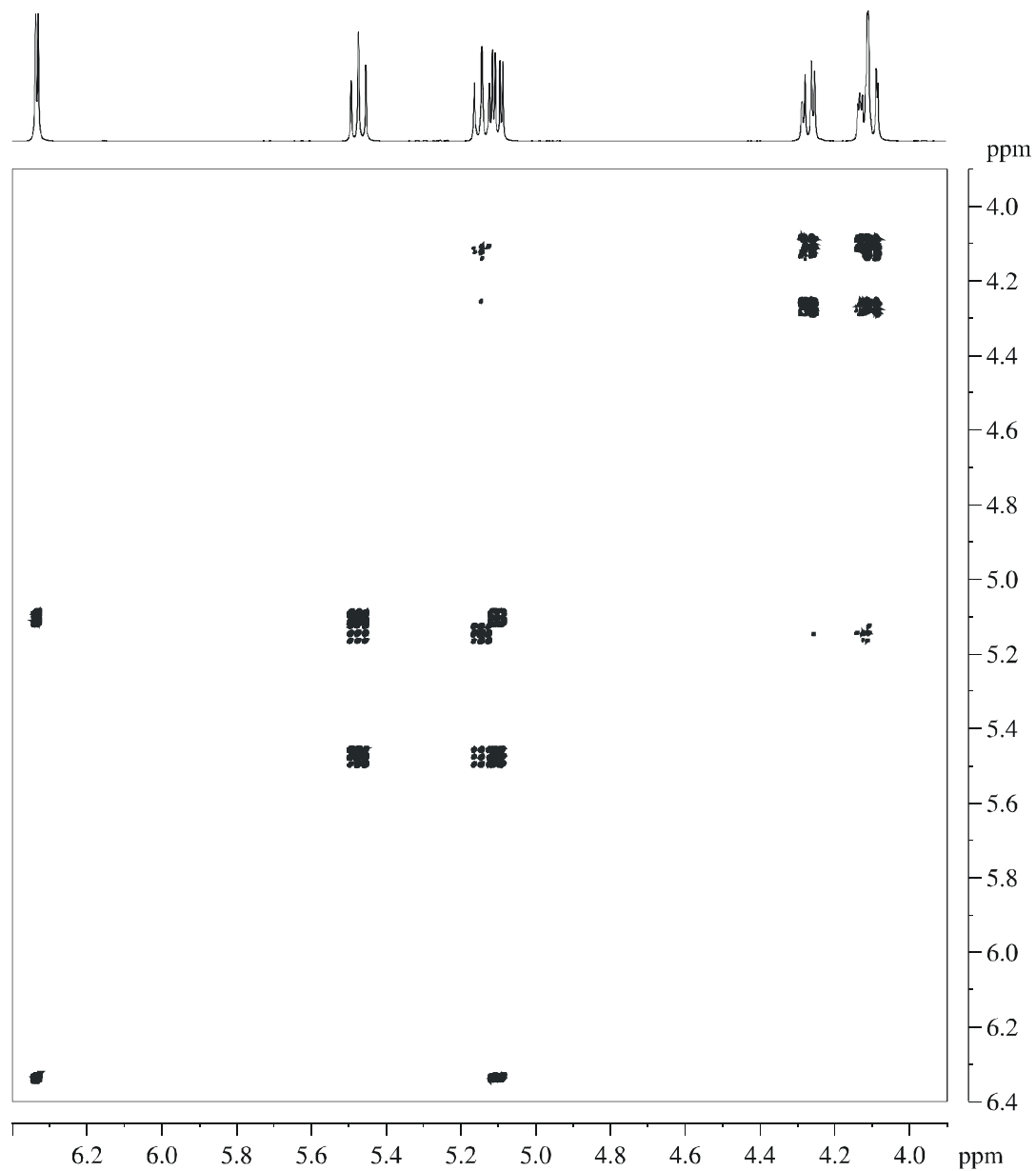


e)

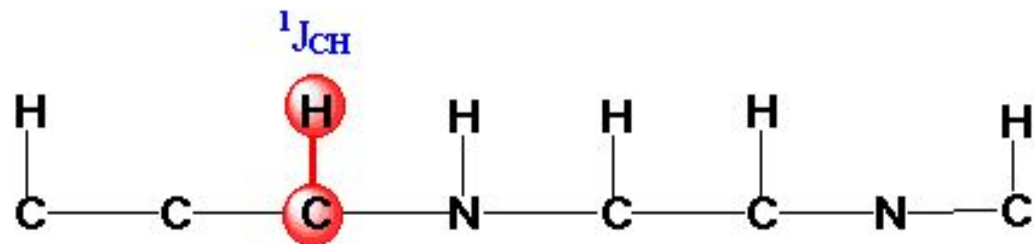
COSY elv



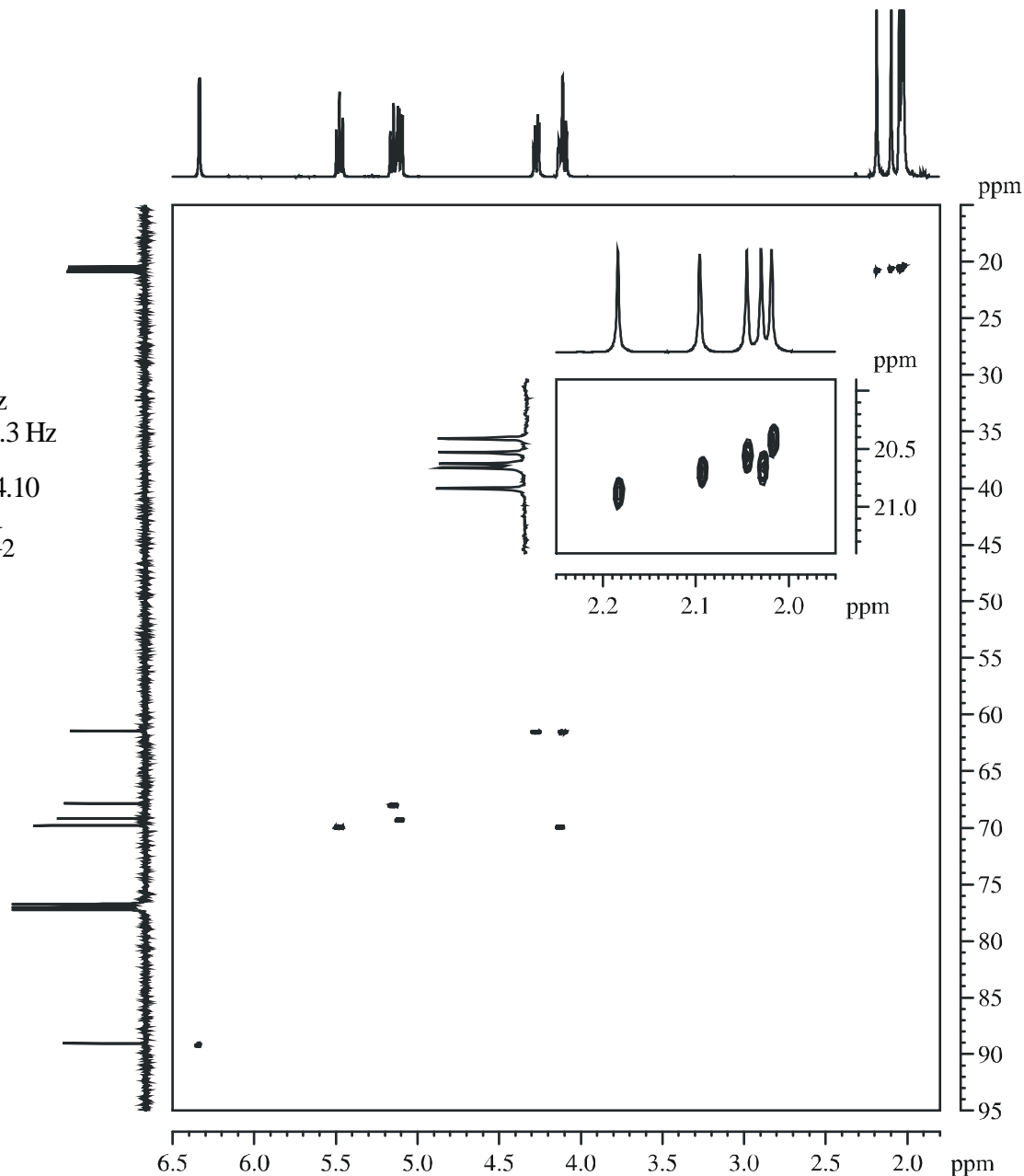
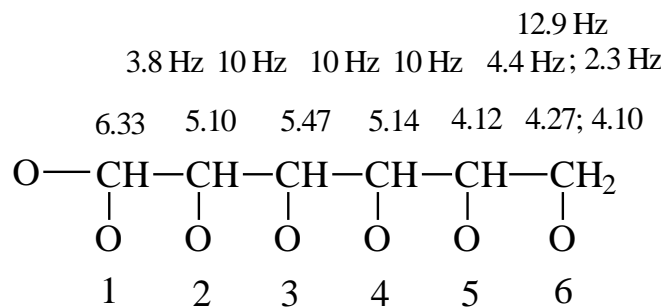
$^1\text{H} - ^1\text{H}$ kapcsolódási
sorrend az **$^1\text{H}, ^1\text{H}$ COSY**
spektrumból kapható
meg.



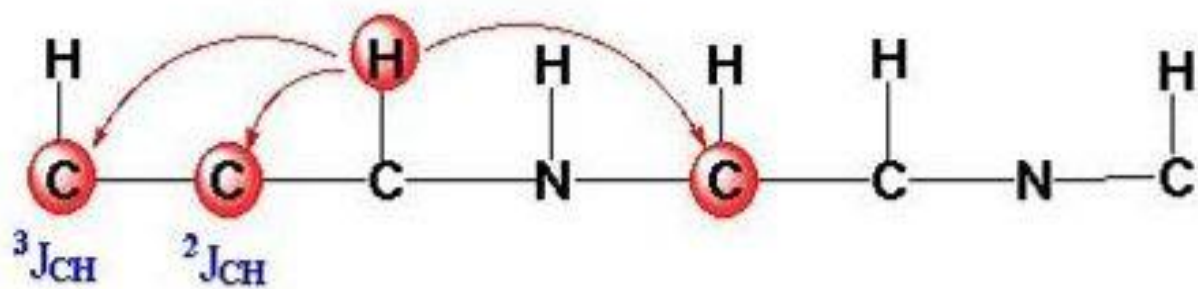
HSQC elv



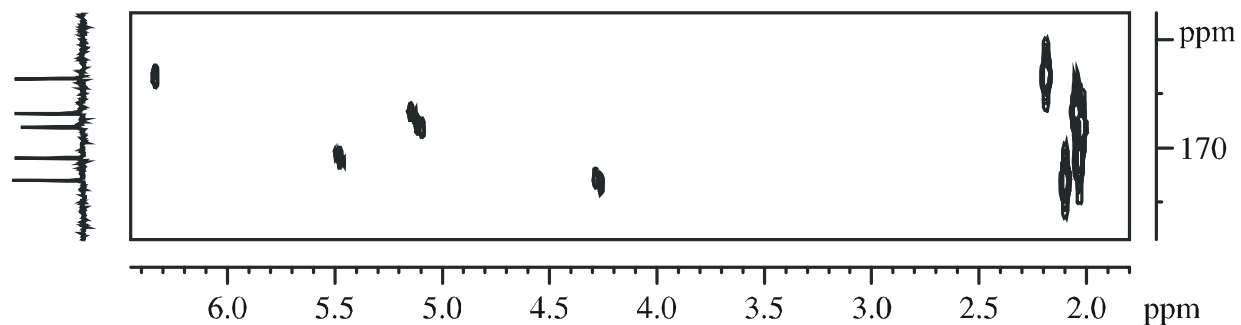
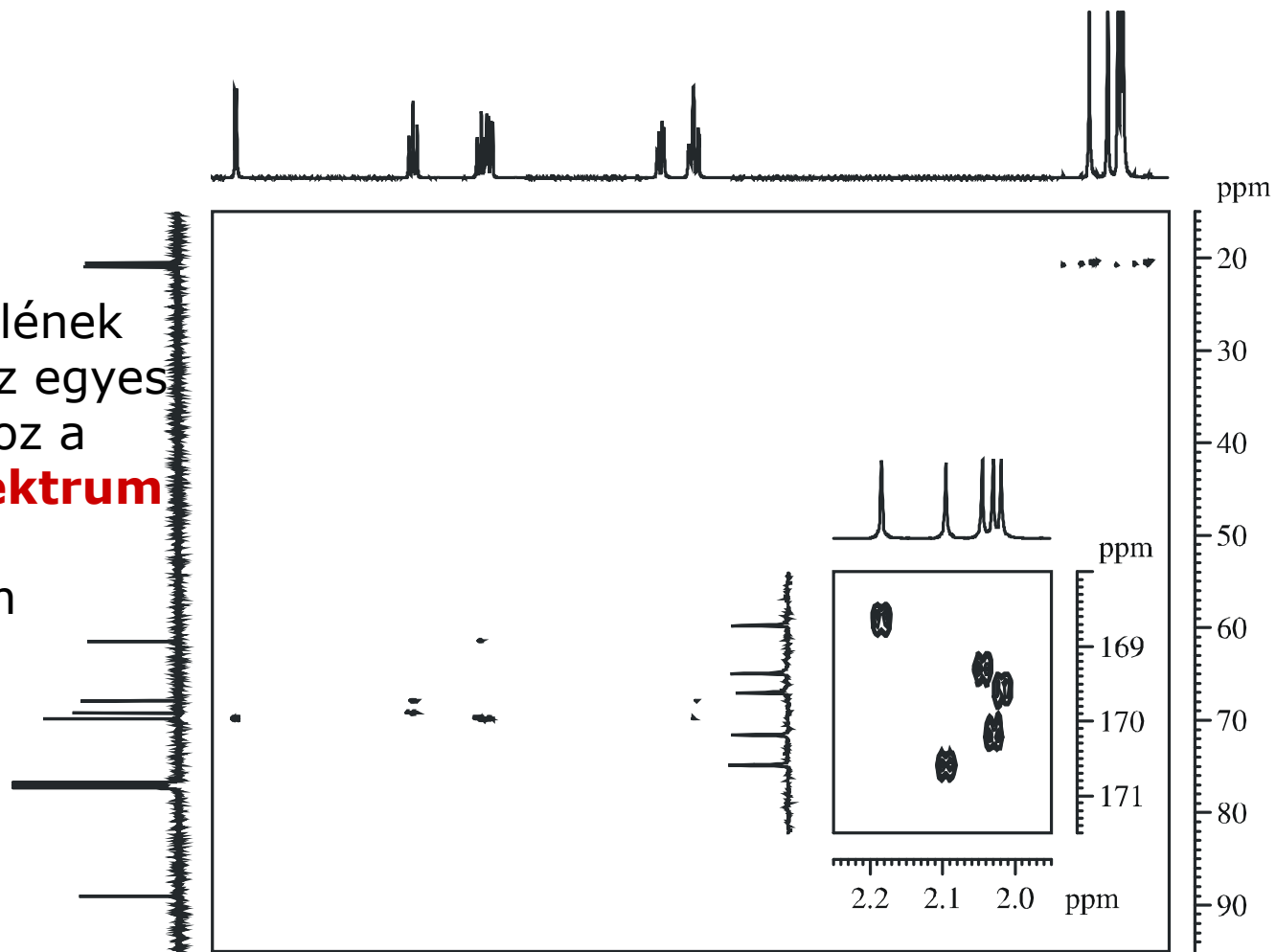
A kétdimenziós $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$
HSQC spektrum
 lehetővé teszi az
 összetartozó ^{13}C és ^1H
 jeleinek azonosítását.

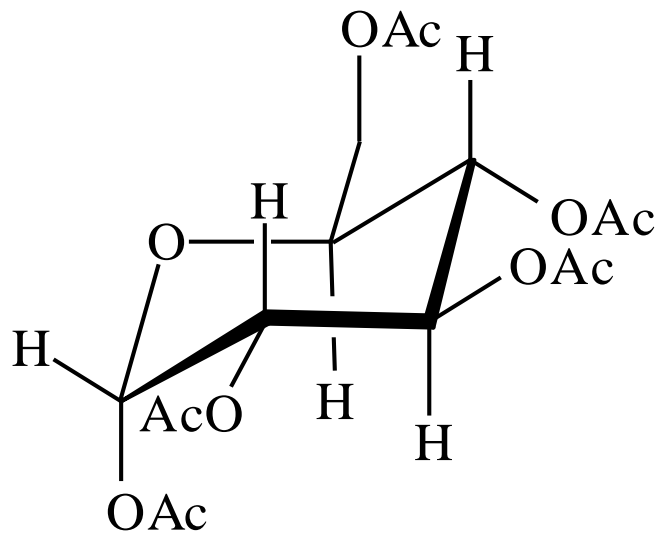
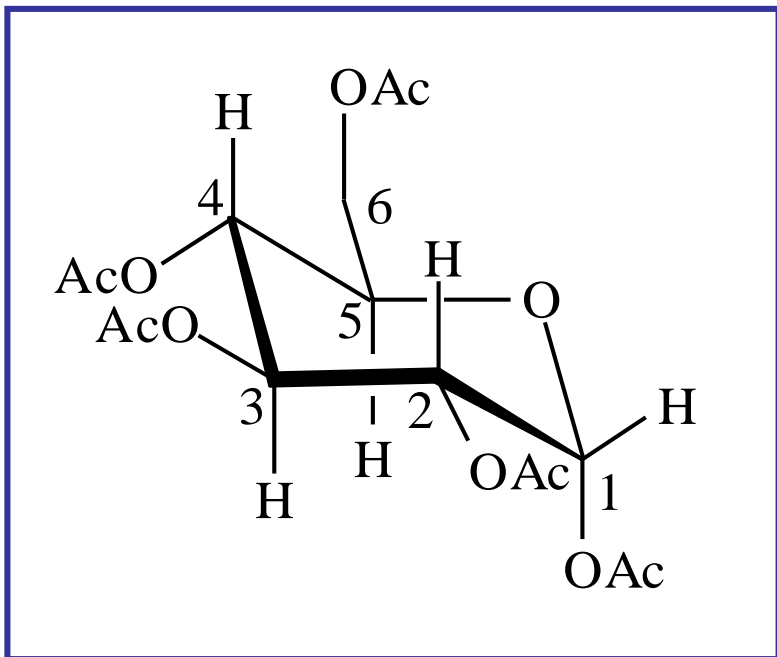


HMQC elv



C=O csoportok jelének hozzárendelése az egyes acetil-csoportokhoz a $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ **HMBC** spektrum vicinális $^3J(\text{C},\text{H})$ korrelációi alapján oldható meg.



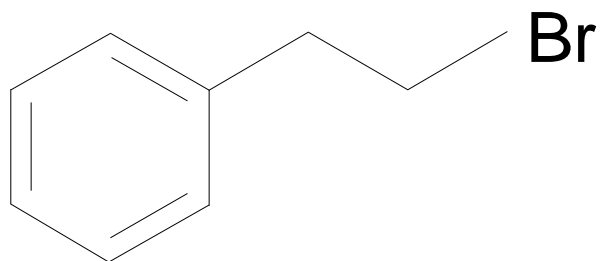


optikai forgatás meghatározása: a minta jobbra forgat (+)

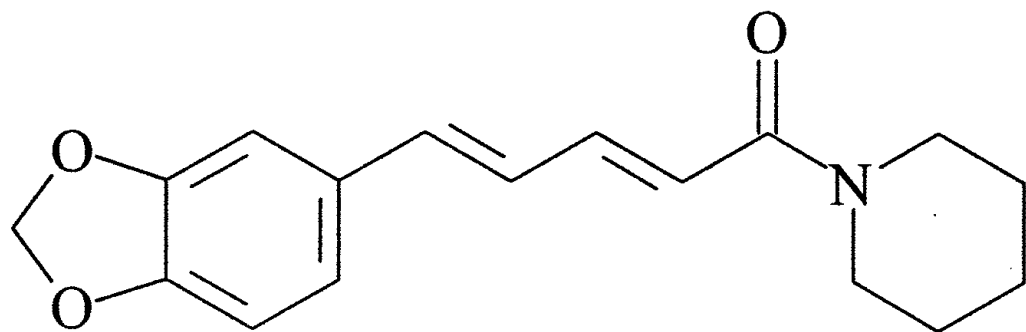


penta-O-acetil- α -D(+)-glükóz

Szerkezetmegoldó készség:



B.Sc



M.Sc