

Szerves vegyületek szerkezetfelderítése

UV-VIS spektroszkópia

IR spektroszkópia

^1H -NMR és ^{13}C -NMR spektroszkópia

Tömegspektrometria

Röntgenkristallográfia

Kiroptikai spektroszkópia

Molekulák térszerkezete és az optikai aktivitás közti kapcsolat feltárása

Optikai forgatás hullámhosszfüggése – optikai rotációs diszperzió (ORD)

A síkban polarizált fény cirkulárisan polarizált fénykomponensei az optikailag aktív közegben eltérő módon nyelődnek el. Ez a jelenség a cirkuláris kettőstörés (cirkuláris dikroizmus, CD).

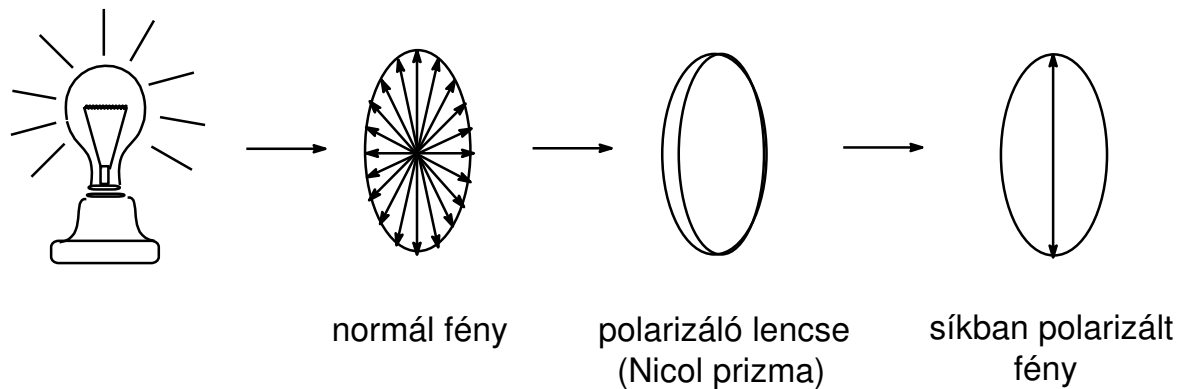
A moláris abszorbancia különbség épp ott a legnagyobb, ahol az anyagnak abszorpciós maximuma van, azaz ahol a forgatóképesség előjelet vált.

A cirkuláris dikroizmus is hullámhosszfüggő. A CD effektus maximuma egybeesik az ultraibolya abszorpciós maximummal.

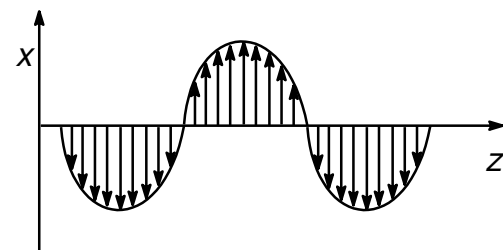
Az enantiomerek CD és ORD görbéi egymás tükörképei.

Fresnel elmélete szerint a **síkban polarizált fény** két ellentétes irányába cirkulárisan polarizált komponensből tevődik össze. Optikailag aktív közegben az egyik cirkuláris komponens lassabban halad, mint a másik, ezért aztán amikor kilépnek a közegből, eltolódott fázisban összegeződnek újra, s ez a polarizáció síkjának elfordulásában nyilvánul meg. Az optikailag aktív anyag molekulái különböző mértékű kölcsönhatásba lépnek a jobbra és a balra cirkuláris fénysugárral. A **cirkulárisan polározott fény** úgy jellemezhető, hogy a fénysugár mentén az elektromágneses teret leíró elektromos és mágneses vektorok végpontjai egy jobb vagy bal menetű csavarvonalon helyezkednek el.

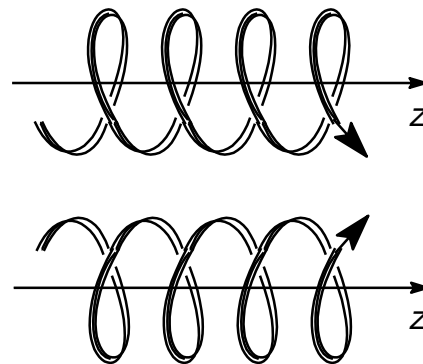
a)



b)

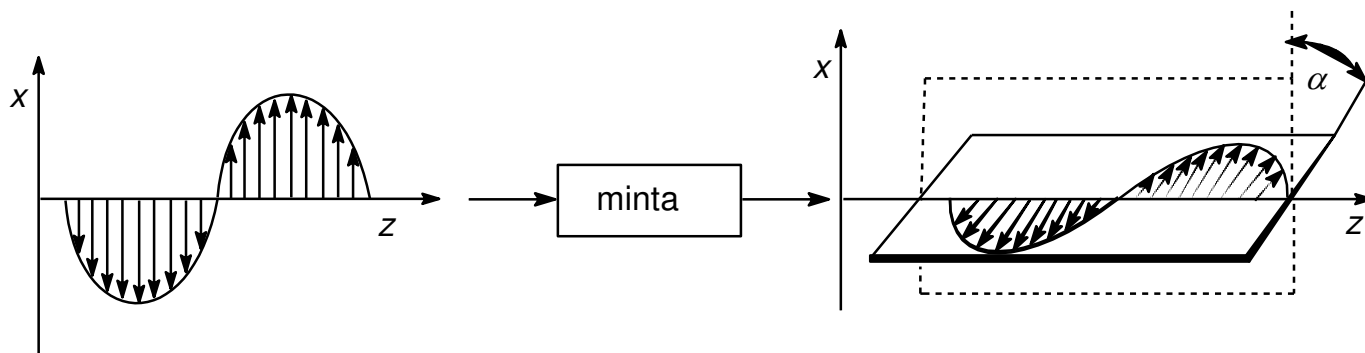


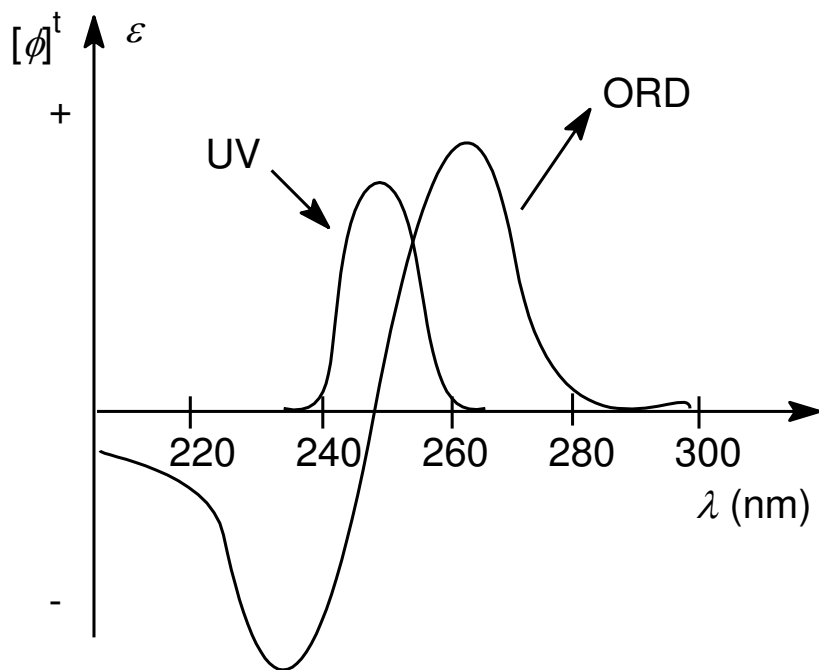
síkban polározott fény



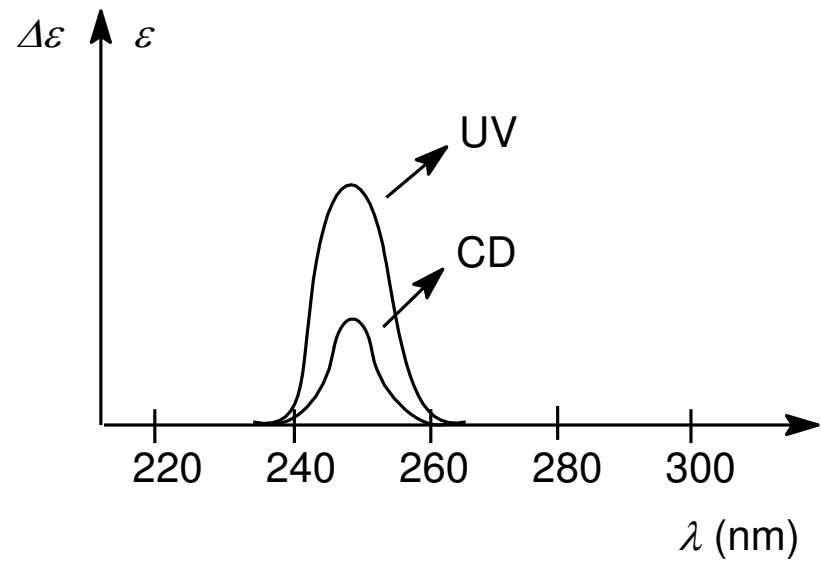
P és M helicitású
cirkulárisan polározott fény

c)





Optikai forgatás hullámhosszfüggése



Cirkuláris dikroizmus hullámhosszfüggése

Tömegspektrometria



Francis William Aston

Kémiai Nobel díj 1922
Az első tömegspektrometriás kísérletek

Wolfgang Paul
Hans G. Dehmelt

Fizikai Nobel díj 1989
Q-ITMS alapjai

John Bennet Fenn
Koichi Tanaka

Kémiai Nobel díj 2002
Biológiai makromolekulák szerkezete
(ESI és MALDI)

Alapfogalmak

- A tömegspektrometriás szerkezetvizsgálat során ionos részecskéket választunk el fajlagos tömegük szerint elektromos, és/vagy mágneses mezők segítségével. Az elválasztott ionok intenzitásának folyamatos mérésével egy *ionáram intenzitás - fajlagos tömeg* függvénykapcsolathoz, a tömegspektrumhoz jutunk.
- Ez a tömegspektrum a minőségi információ alapja, ugyanis nincs két olyan szerves vegyület, amelynek karakterisztikus tömegspektruma azonos lenne.

Alapfogalmak

Molekulaion (M^+): egységnyi töltésű ion, amely a vizsgált molekulából egy elektron leadásával keletkezik.

Töredékion (m^+): a molekulaionból az ionbomlás (fragmentáció) során hasadással és/vagy átrendeződéssel keletkező kisebb tömegű töltött részecske.

Ionizációs energia: az a minimális energia, amely fedezi egy elektronnak a molekulából való kilépését.

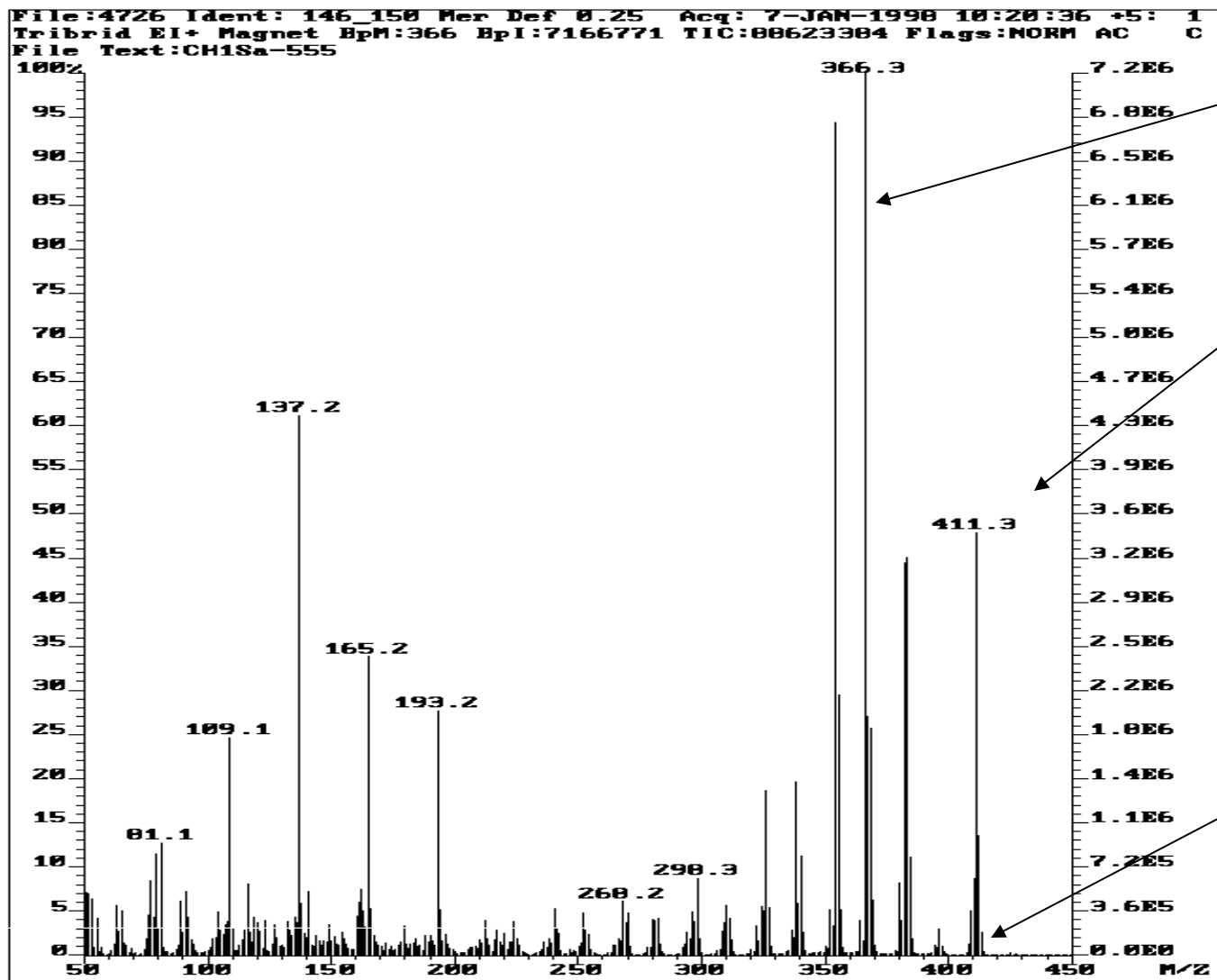
Megjelenési energia: az a minimális energia, amely egy töredékion keletkezéséhez (megjelenik a spektrumban) szükséges.

Báziscsúcs: a tömegspektrum legintenzívebb csúcsa, intenzitását 100%-nak tekintve ehhez viszonyítva adjuk meg a spektrum többi csúcsának intenzitását.

Karakterisztikus tömegspektrum: a bázision intenzitására (100%) normált spektrum.

Fajlagos tömeg (m/z): a töltésegységre eső tömeg.

A tömegspektrum megjelenési formája: vonaldiagram



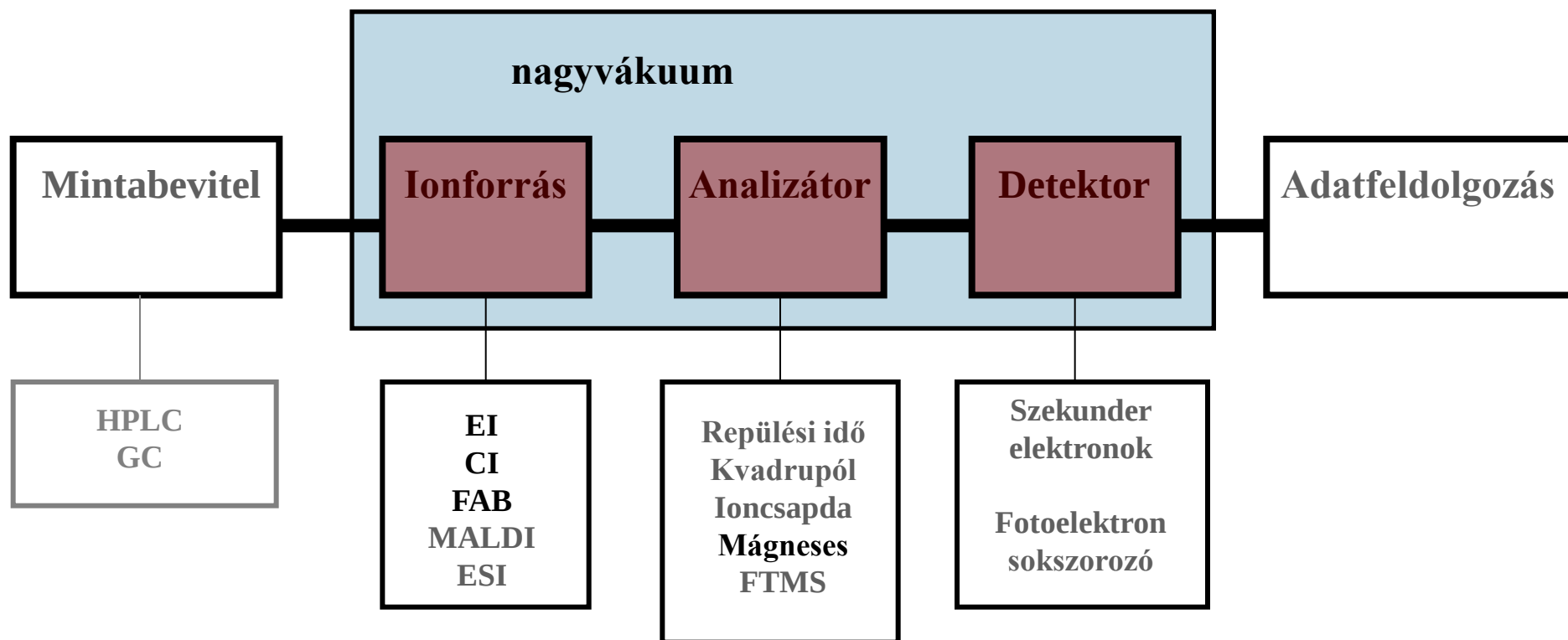
Legintenzívebb
ion jele: **báziscsúcs**

Ion legnagyobb
m/z értéknél:
molekulaion
(**molekulacsúcs**)

Molekulatömeg

Izotópcsúcsok

A spektrométer elvi felépítése

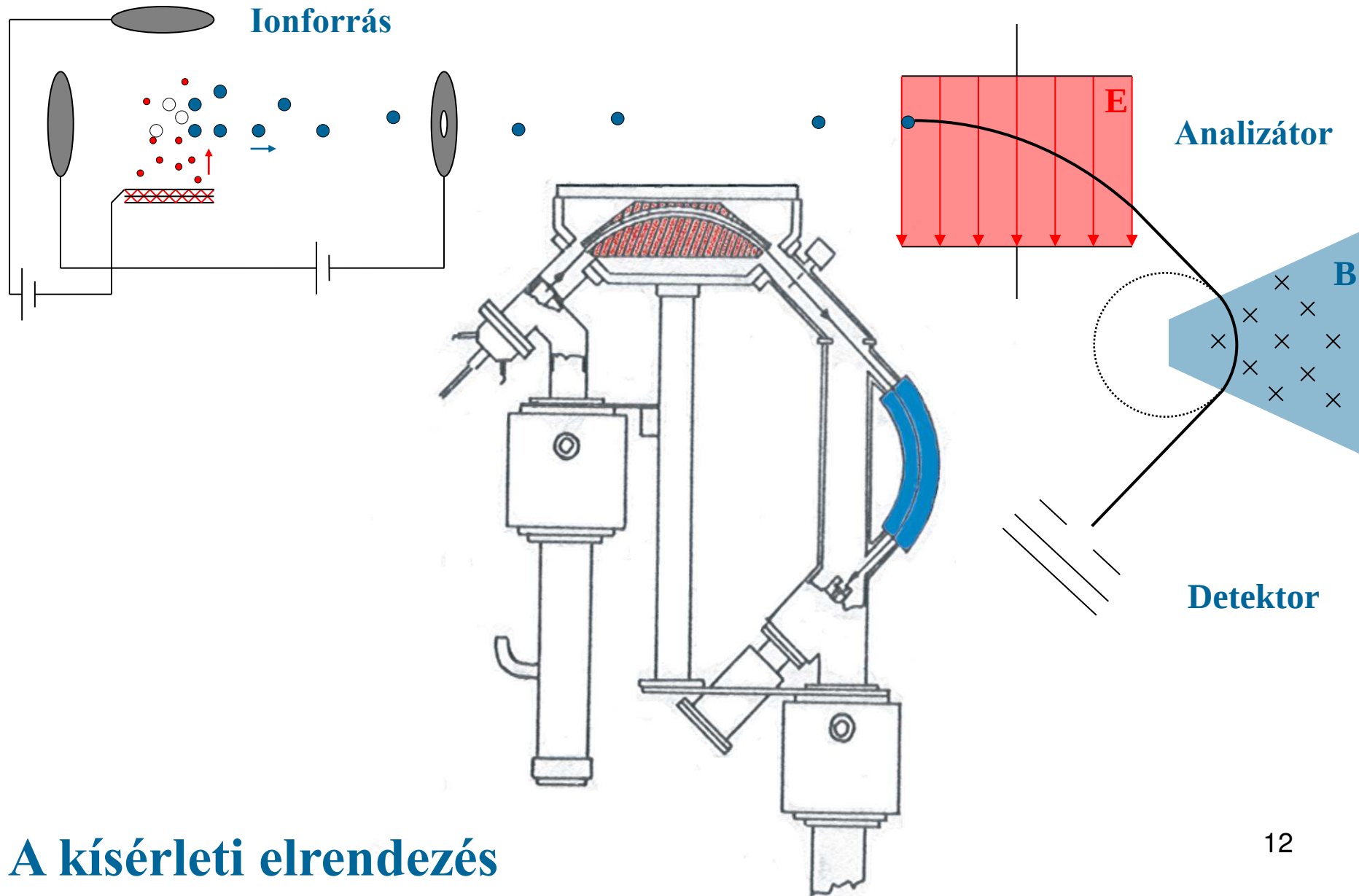


Ionforrás: A vizsgálandó anyagminta molekuláinak ionizálása, majd gyorsítása.

Analizátor: Az ionforrásból érkező ionok fajlagos tömegük szerinti szétválasztása.

Detektor: Az egyes ionok intenzitásával arányos jel szolgáltatása.

A kettős fókuszálású mérés elve



A kísérleti elrendezés

Ionizációs módszerek

- **Elektronütközéses ionizálás**
(EI: *Electron-impact Ionization*)
- **Kémiai ionizáció**
(CI: *Chemical Ionization*)
- **Gyors atom bombázás**
(FAB: *Fast Atom Bombardment*)
- **Elektroporlasztásos ionizáció**
(ESI: *Electrospray Ionization*)
- **Lézer-deszorpciós ionizálás**
(MALDI: *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*)
- **Atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció**
(APCI: *Atmospheric Pressure Chemical Ionisation*)

Ionizációs módszerek

- **Elektronütközéses ionizálás**

(EI: *Electron-impact Ionization*)

50-75 eV energiájú termikus elektronok
gázfázisú ionizáció (10^{-5} Pa, 25-400 °C)



jelentős mértékű fragmentáció (70 eV > 8-12 eV)

jelgazdag spektrum

molekulaion ($\text{M}^{\bullet+}$) gyakran nem detektálható

Ionizációs módszerek

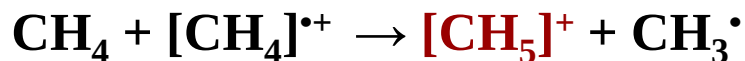
- **Kémiai ionizáció**

(CI: *Chemical Ionization*)

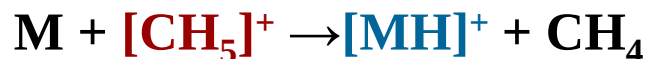
összetett ionforrás

lágyszó ionizációs módszer

reaktáns gáz molekuláinak elektronütközéssel történő ionizációja



a vizsgálandó molekulák másodlagosan, kémiai úton ionizálódnak



kevésbé jelgazdag spektrum

$[\text{MH}]^+$ detektálható

Ionizációs módszerek

- Gyors atom bombázás

(FAB: *Fast Atom Bombardment*)

összetett ionforrás

lágymű ionizációs módszer

reaktáns gáz molekuláinak elektronütközéssel történő ionizációja



vizsgálandó anyag folyadékmátrixban

pozitív és negatív ionok is vizsgálhatók

Ionizációs módszerek

- **Elektroporlasztásos ionizáció**

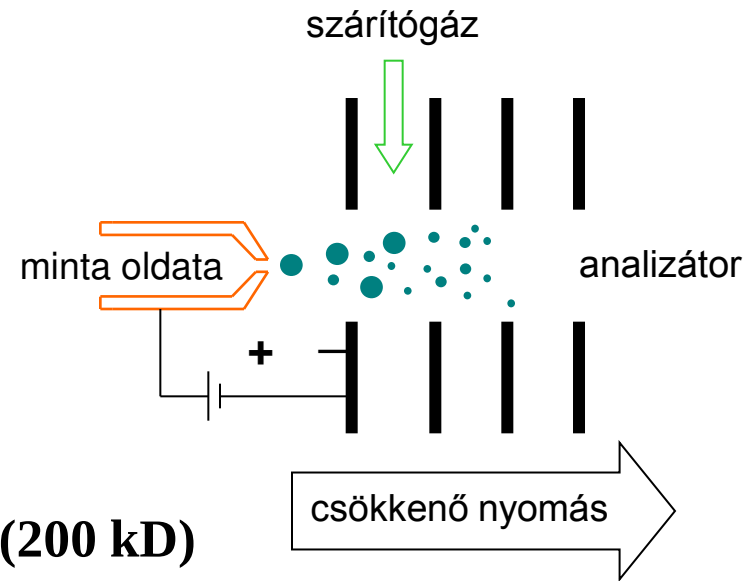
(ESI: *Electrospray Ionization*)

lágymű ionizáció

intenzív, nem degradáló hőhatás

LC-MS kombináció

termikusan érzékeny makromolekulák (200 kD)



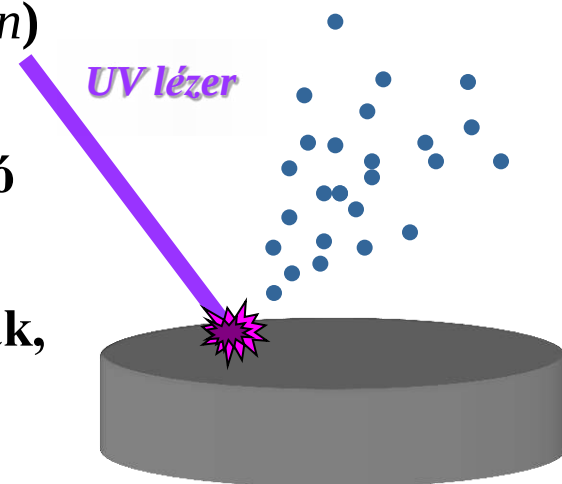
- **Lézer-deszorpciós ionizálás**

(MALDI: *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*)

összetett ionforrás, fotodeszorpció és –ionizáció

minta szilárd mátrixban

termikusan érzékeny biológiai makromolekulák,
proteomika (500 kD)



Analizátorok

- **Mágneses analizátor – kettős fókuszálású analizátor**
(HRMS: *High Resolution Mass Spectrometry*)
- **Repülési idő analizátor**
(TOF: *Time of Flight*)
- **Kvadrupól analizátor**
(QMA/QMF/Q): *Quadrupole Mass Analyzer / Quadrupole Mass Filter*)
- **Ioncsapda**
(ITMS: *Ion Trap Mass Spectrometry*)
- **Fourier tömegspektrometria**
(FTICR: *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*)

- **Repülési idő (TOF) analizátor:** elektromos térben gyorsuló ionok a készülék hosszát tömegük négyzetgyökével arányos idő alatt teszik meg.
 U kihúzófeszültség az iont v sebességre gyorsítja fel:

$$zeU = \frac{1}{2} mv^2$$

Utána az ion s távolságot tesz meg v sebességgel *egyenes vonalú egyenletes mozgással*, a detektorba ütközésig.

$v = s/t$ -t helyettesítve és rendezve:

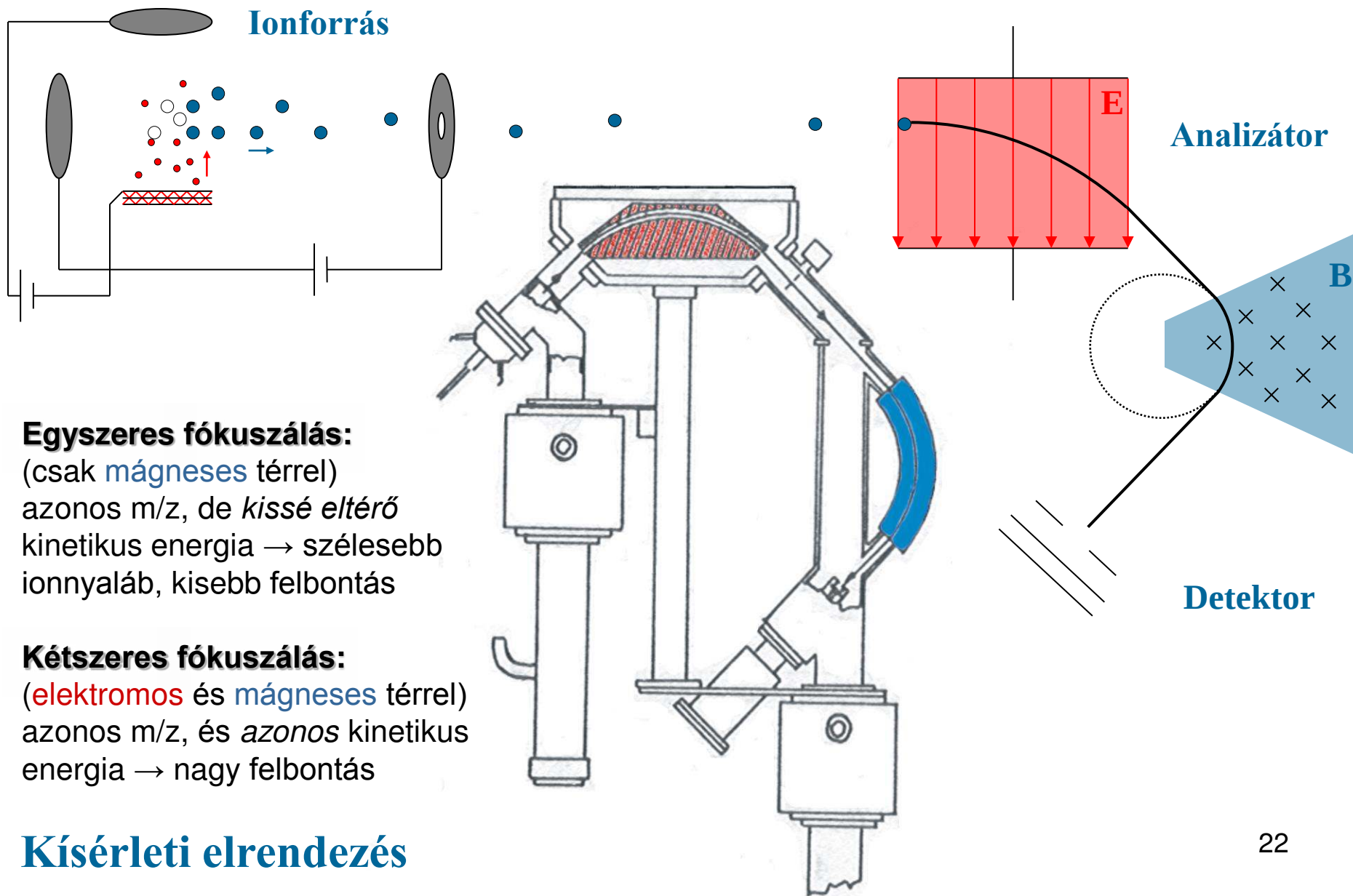
$$\frac{m}{z} = 2 \frac{eU}{s^2} t^2$$

- **Mágneses analizátor:** elektromos térrel felgyorsított részecskék mágneses térbe kerülnek, ahol $\mathbf{F} = z \cdot e \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{B}$ erővektor hat rájuk (B: a mágneses indukcióvektor, $z \cdot e$: az ion töltése, $\mathbf{v}$: sebességvektor), mely a sebesség irányára merőleges, ezért az ionok körpályára kerülnek. A körpálya sugara függ a tömeg és a töltés arányától (m/z -től). A mágneses teret fokozatosan változtatva elérhető, hogy a különböző tömegű ionok különböző időben jussanak el a detektorba.

(Az ion $\sim 1/4$ körívnyi repülés után üt be a detektorba.)

- ***Kvadrupol analizátor:*** négy oszcilláló elektromos terű elektród közötti pályán a váltakozás frekvenciájától függően csak bizonyos tömegű ionok haladnak keresztül.
- ***Fourier tömegspektrometria:*** az erős mágneses tér (szupravezető mágnes) az ionokat teljes körpályára kényszeríti, az ion több kört megtesz és minden körben elhalad a detektortekercs előtt. A detektor egy interferogramot regisztrál, amiből Fourier transzformációval nyerhető a tömegspektrum. Nagy érzékenységű és nagy felbontású módszer.

A kettős fókuszállású mérés elve



Egyszeres fókuszállás:

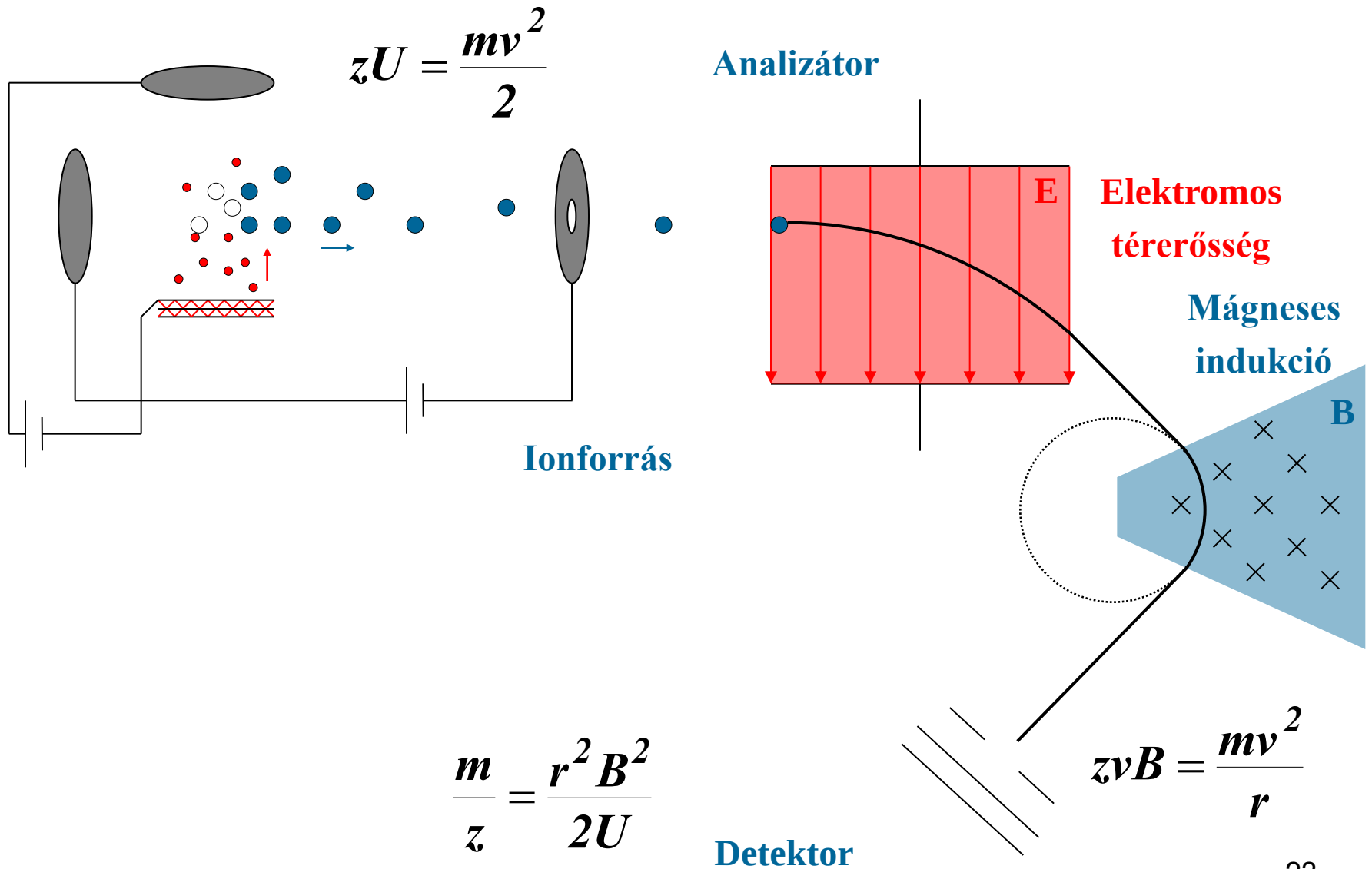
(csak **mágneses** térrel)
azonos m/z , de *kissé eltérő*
kinetikus energia $\rightarrow$ szélesebb
ionnyaláb, kisebb felbontás

Kétszeres fókuszállás:

(**elektromos** és **mágneses** térrel)
azonos m/z , és *azonos* kinetikus
energia $\rightarrow$ nagy felbontás

Kísérleti elrendezés

A kettős fókuszálású mérés elve



$$mv^2/r = z.v.B$$

$$mv = z.r.B$$

$$v = z.r.B/m$$

$$z.U = 1/2 m v^2$$

$$z.U = 1/2 m (z^2 r^2 B^2 / m^2)$$

$$2.z.U = z^2 r^2 B^2 / m$$

$$2.U = z.r^2.B^2/m$$

$$m/z = r^2 B^2 / 2.U$$

A kettős fókuszlású mérés jelentősége: nagyobb felbontás

- **Elemi összetétel meghatározás**

Az összegképlet meghatározható a molekulaion (M^{+}) pontos tömegének mérésével, mivel az elemek egyes izotópjainak pontos tömege eltér az egész számoktól.

^1H

1,0078

^{12}C

12,0000

^{14}N

14,003

^{16}O

15,995

Így az azonos tömegszámú, de más összetételű ionok pontos molekulatömege kissé eltér, ami alapján megkülönböztethetők egymástól.

C_2H_6

30,046950

CH_2O

30,010565

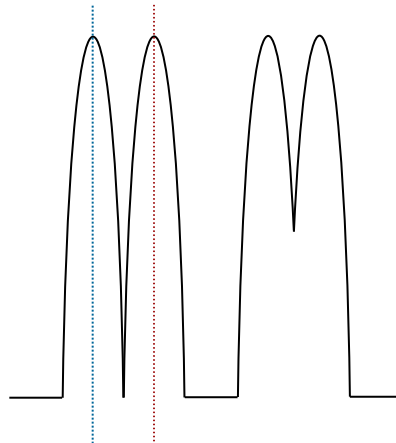
NO

29,997989

A kettős fókuszálású mérés jelentősége: nagyobb felbontás

- Elemi összetétel meghatározás

Szomszédos ionok becsapódása révén mért ionáramok haranggörbéi milyen mértékben fednek át.



$$R_s = \frac{m}{m_2 - m_1} = \frac{m}{\Delta m}$$

CH_2O	NO
30,010565	29,997989

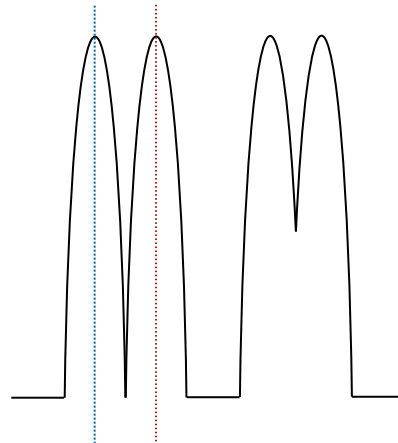
$$R_s = \frac{30}{30,010565 - 29,997989} \approx 2400$$

$R_s < 10^4$ kis felbontóképességű készülék (Q, IT, TOF: $R_s = 1000\text{-}2000$)

A kettős fókuszálású mérés jelentősége: nagyobb felbontás

- Elemi összetétel meghatározás

Szomszédos ionok becsapódása révén mért ionáramok haranggörbéi milyen mértékben fednek át.



$$R_s = \frac{m}{m_2 - m_1} = \frac{m}{\Delta m}$$

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NS}$
321,155122

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}$
321,151750

$$R_s = \frac{321}{321,155122 - 321,151750} \approx 95000$$

$R_s > 10^4$ nagy felbontóképességű készülék (HRMS: $R_s = 10^4 - 10^5$)

Detektor típusok

- **Elektron sokszorozó**

A felfogó elektródra becsapódó ion elektronemissziót vált ki.

- **Szcintillációs számláló**

A becsapódó ion fotonemissziót vált ki, majd másodlagos folyamatban a fény elektronemissziót okoz.

Fragmentáció

Elektronütköztetési ionizálás

(EI: *Electron-impact Ionization*)

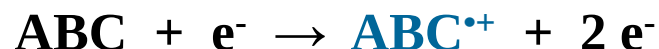
jelentős mértékű fragmentáció ($70 \text{ eV} > 8\text{-}12 \text{ eV}$)

jelgazdag spektrum

molekulaion ($M^{\bullet+}$) gyakran nem detektálható

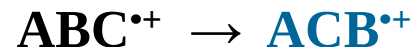
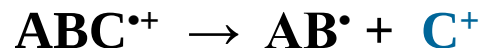
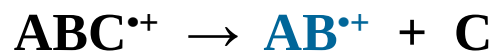
$M^{\bullet+}$ energiája

(stabilizáció, fragmentáció)

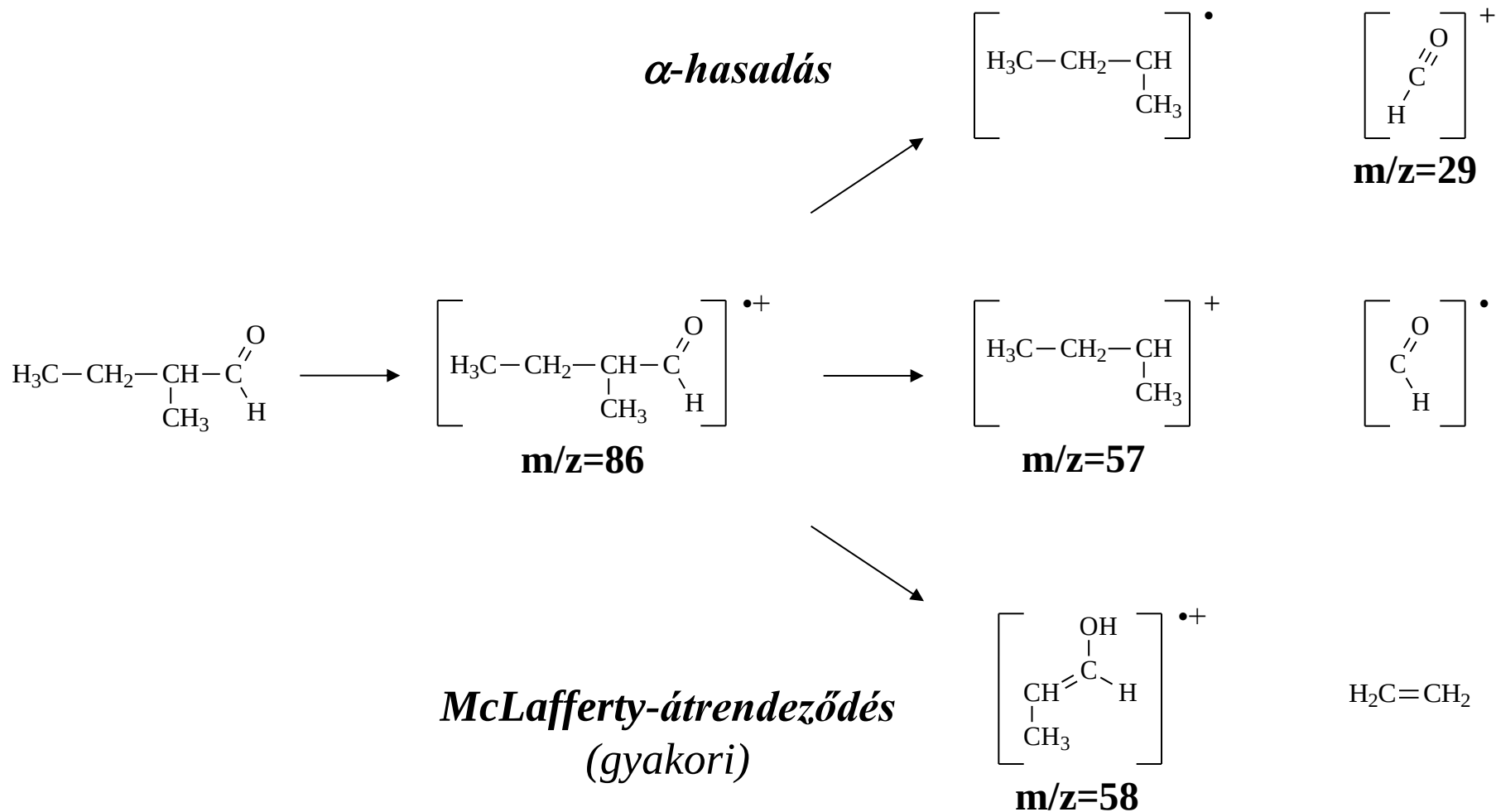


monomolekuláris folyamatok

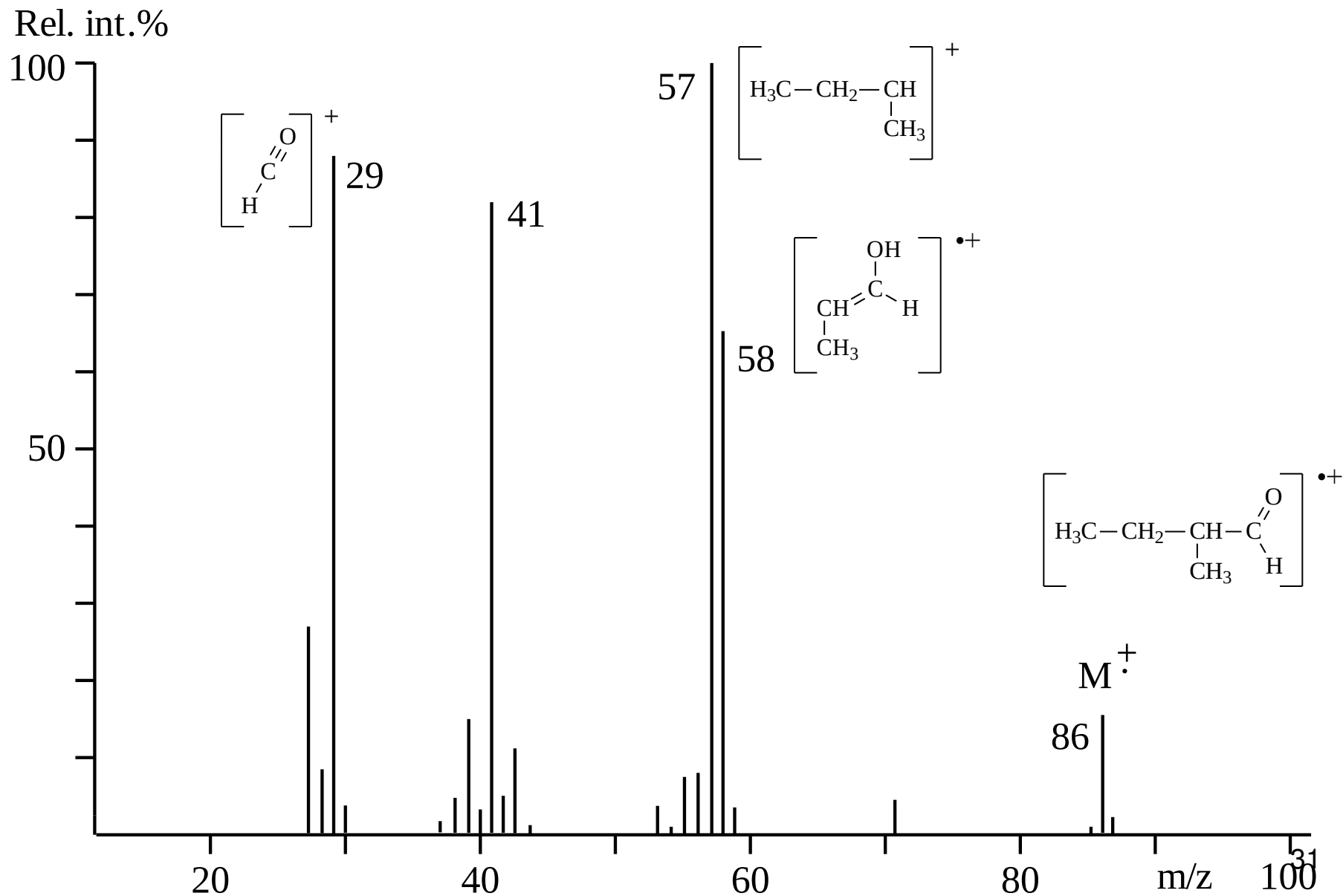
(gázfázis, stabilitás, élettartam)



Néhány lehetséges fragmentációs út 2-metilbután-1-al esetében



A 2-metilbután-1-al tömegspektruma



A tömegspektrum értelmezésének menete

- **Molekulaion azonosítása**

- **A molekulaionhoz közeli csúcsok értelmezése**

gyakori veszteségek: $M-1=H$; $M-2=H_2$; $M-15=CH_3$; $M-16=O$, CH_4 , NH_2 ; $M-17=NH_3, OH$; $M-18=H_2O$; $M-19=F$; $M-20=HF$; $M-26=C_2H_2$; $M-27=HCN$, C_2H_3 ; $M-28=CO$, C_2H_4 , N_2 ; $M-29=CHO$, C_2H_5 ; $M-31=$, OCH_3 ; $M-32=CH_3OH$, S ; $M-44=CO_2$, C_3H_8 ; $M-45=COOH$, C_2H_5O

- **Kis molekulatömegű fragmensek azonosítása**

néhány stabilis ion: $15=CH_3^+$; $18=H_2O^{+\bullet}$; $31=CH_2OH^+$; $36/38=HCl^{+\bullet}$; $41=C_3H_5^+$; $45=COOH^+$, $C_2H_4OH^+$; $48=SO^+$; $60=CH_3COOH^{+\bullet}$; $64=SO_2^{+\bullet}$; $76=C_6H_4^+$; $77=C_6H_5^{+\bullet}$; $78=C_6H_6^+$; $79=C_6H_7^+$, $C_5H_5N^+$; $149=(\text{ftálsavanhidrid}+H)^+$

- **A tömegspektrum középső tartományának értelmezése**

a fragmetációs szabályok alapján

Néhány felhasználói szempont

- **Tömegtartomány**
- **Felvételi sebesség**
- **Felbontóképesség**
- **Érzékenység (kimutatási határ)**
- **Ionátvitel hatásfoka**

Röntgenkristallográfia

Az elektromágneses sugárzás típusai és jellemzői

<i>A sugárzás típusa</i>	<i>Hullámhossz tartomány</i>	<i>Energia tartomány (eV)</i>	<i>Sugárzást kiváltó energia-átmenetek</i>
γ -sugárzás	<0,01 nm	$1,24 \times 10^5$	atommag
röntgensugárzás	0,01-10 nm	$1,24 \times 10^6 - 1,24 \times 10^2$	belső elektronok
ultraibolya	1-100 nm	$1,24 \times 10^3 - 3,1$	külső elektronok
látható	400-760 nm	$3,1 - 1,6$	külső elektronok
infravörös	760-40.000 nm	$1,6 - 3,1 \times 10^{-3}$	atomrezgések a molekulákban
mikrohullámú	0,1-30 cm	$1,24 \times 10^{-3} - 3,7 \times 10^{-6}$	molekulák forgása, mágneses kölcsönhatások
rádiófrekvenciás	>30 cm	$<3,7 \times 10^{-6}$	atommag (mágneses nyomaték)

1. Történeti áttekintés

1895. Wilhelm Röntgen: röntgensugár (X-ray) felfedezése
1912. Max von Laue: a röntgensugarak a kristályokon történő áthaladáskor diffrakciót szenvednek, hiszen hullámhosszuk összemérhető a rácssíkok közötti távolsággal
- Walter Friedrich, Paul Knipping: kristályvizes réz-szulfát vizsgálata

Nobel-díjak:

1901. W. K. Röntgen
1914. M. von Laue
1915. W. H. Bragg, W. L. Bragg
1936. P. J. W. Debey
1962. M. F. Perutz, J. C. Kendrew
1962. F. H. C. Crick, J. D. Watson, M. H. F. Wilkins
1964. D. C. Hodgkin
1976. W. N. Lipscomb
1985. H. A. Hauptman, J. Karle
1988. J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel

2. Fő tudományterületek

- röntgenradiológia
- röntgenkristallográfia
 - egykristály röntgendiffrakció
 - pordiffraktometria
- röntgenspektrometria (röntgenfluoreszcens spektrometria)

3. Kristálytani alapfogalmak

Elemi cella:

a kristály elemi egysége, mindhárom térirányba való periodikus ismétlődésével épül fel a kristály; több azonos részre már nem osztható fel az elemi cella; az elemi cellából eltolási műveletekkel a teljes kristály felépíthető

Rácsállandó:

két legközelebbi (szomszédos) rácspont távolsága; általános esetben három van, a három térirányba (szimmetria esetén kevesebb)

Egykristály:

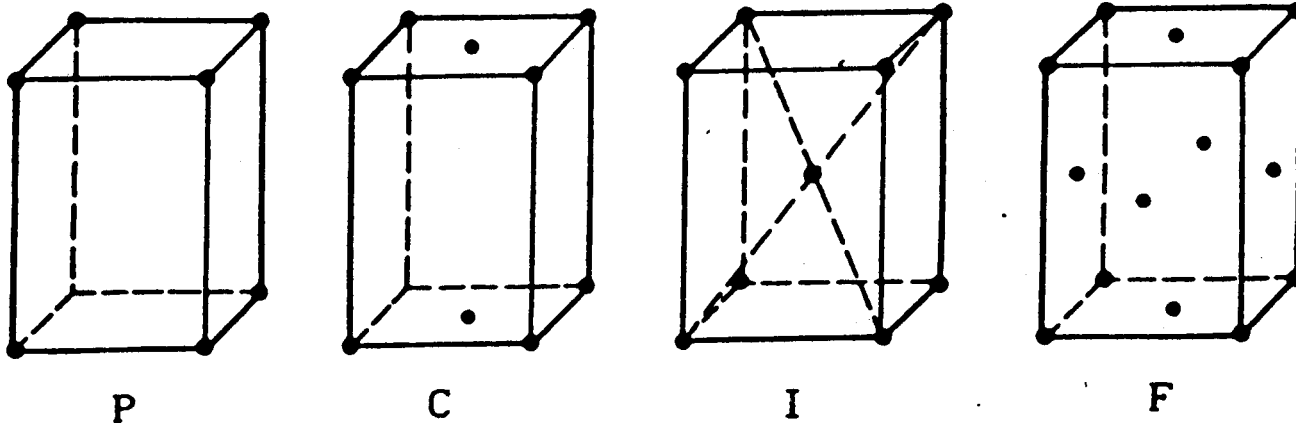
egy darab kondenzációs középpontból indul a kristály (egykristály növesztés), nincs benne törés, diszlokáció, azonos orientációjú elemi cellákból áll, az anyagi részecskék a tér minden irányában periódikusan ismétlődő rend szerint helyezkednek el (elemi celláit síklapok határolják)

Valós kristály (nem egykristály):

síkeltolásokat, ponthibákat tartalmaz

Elemi cella típusai:

- egyszerű (P, primitív): minden csúcson van atom
- bázislapon centrált (C): a csúcsokon és két szemben lévő lap közepén van atom
- tércentrált (I): minden csúcson és az elemi cella geometriai középpontjában is van atom
- lapcentrált (F): csúcsokon és minden lap közepén van atom



Elemi cella típusok:

a: elemi, b: bázislapon centrált, c: tércentrált, d: lapcentrált.

Kristályrendszerek:

elemi cellák forgási szimmetriaelemeik alapján kristályrendszerekbe sorolhatók

7 típus: szabályos (kübös), tetragonális, rombos, monoklin, triklin, hexagonális, trigonális

Kristályosztályok:

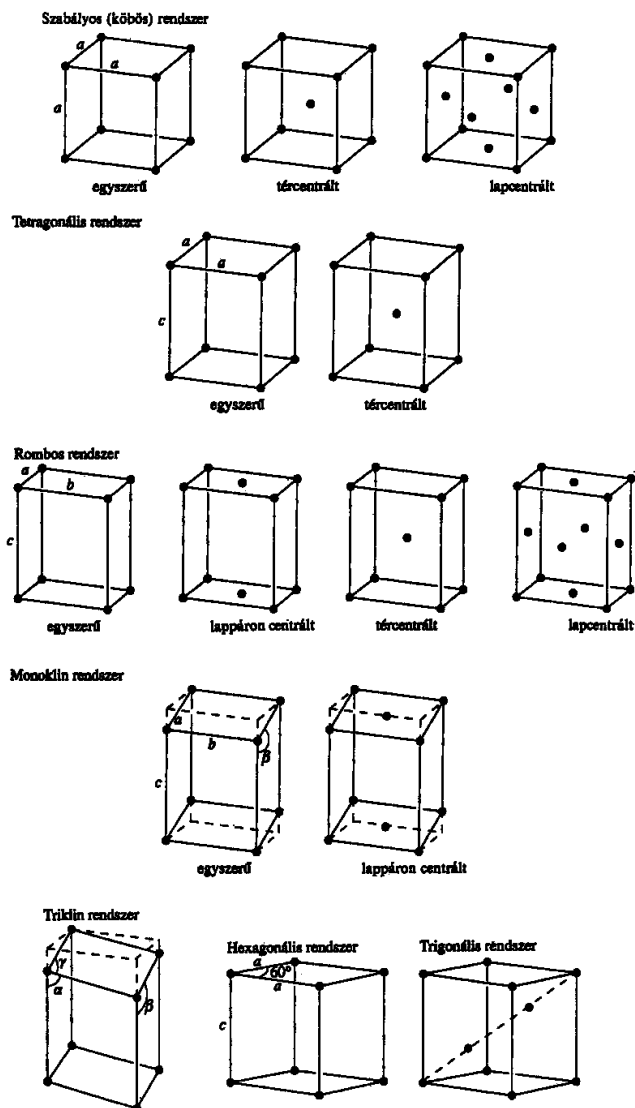
az elemi cella típusok és kristályrendszerek kombinációi (32 db)

Kristályrács:

a kristály rácspontjai által meghatározott síkok, melyek azonos helyzetű atomokból állnak, ezek távolságai állandók (rácsállandó)

Miller indexek:

a kristályrács síkjait jellemzik, a rácssíkoknak az elemi cella koordináta tengelyeihez viszonyított helyzetét adják meg $((h,k,l)$ indexek)



4. A röntgensugárzás jellemzői

Elektromágneses sugárzás (hullám és részecske természetű)

λ : 0,1-100 Å = 0,01-10 nm (kristályok rácssíktávolságai: 1-20 Å = 0,1-2 nm)

E_{foton} : 100 eV – 100 keV (UV és γ -sugarak közti régió)

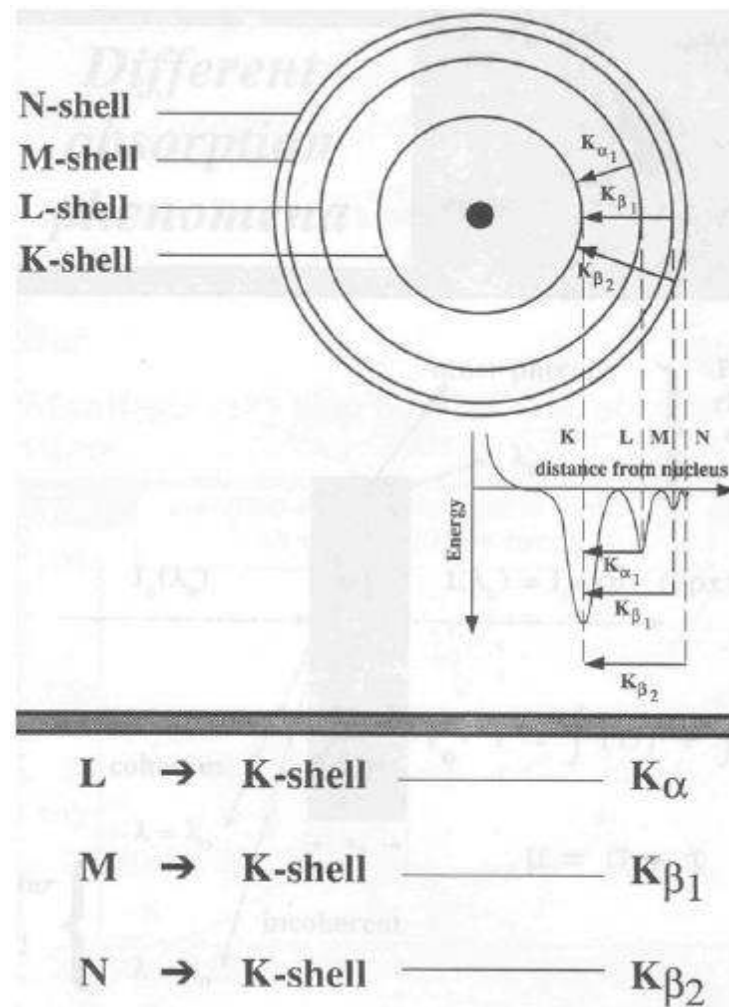
Rtg sugárzás előállítása:

röntgensövekkel vagy ún. szinkrotron-tárológyűrűvel

Nagy feszültséggel felgyorsított, nagy energiájú elektronsugárral bombázunk egy álló vagy forgó fém anódot → az elektronok ütköznek a fématomokkal (1s, 2s belső elektronokkal), lelassulnak, energiájuk csökken, amit egy folytonos spektrumú röntgensugárzás formájában emittálnak - **fékezési** röntgensugárzás („Bremsstrahlung”).

Karakterisztikus röntgensugárzás: atomok belső energiaszintjéről nyújt információt ($Z > 11$ elemek, K-sorozat).

(Réz esetén elektronátmenetek: $2p \rightarrow 1s$: $K\alpha$, $\lambda = 1,54$ Å, $3p \rightarrow 1s$: $K\beta$, $\lambda = 1,39$ Å)



A röntgensugárzás létrejötte

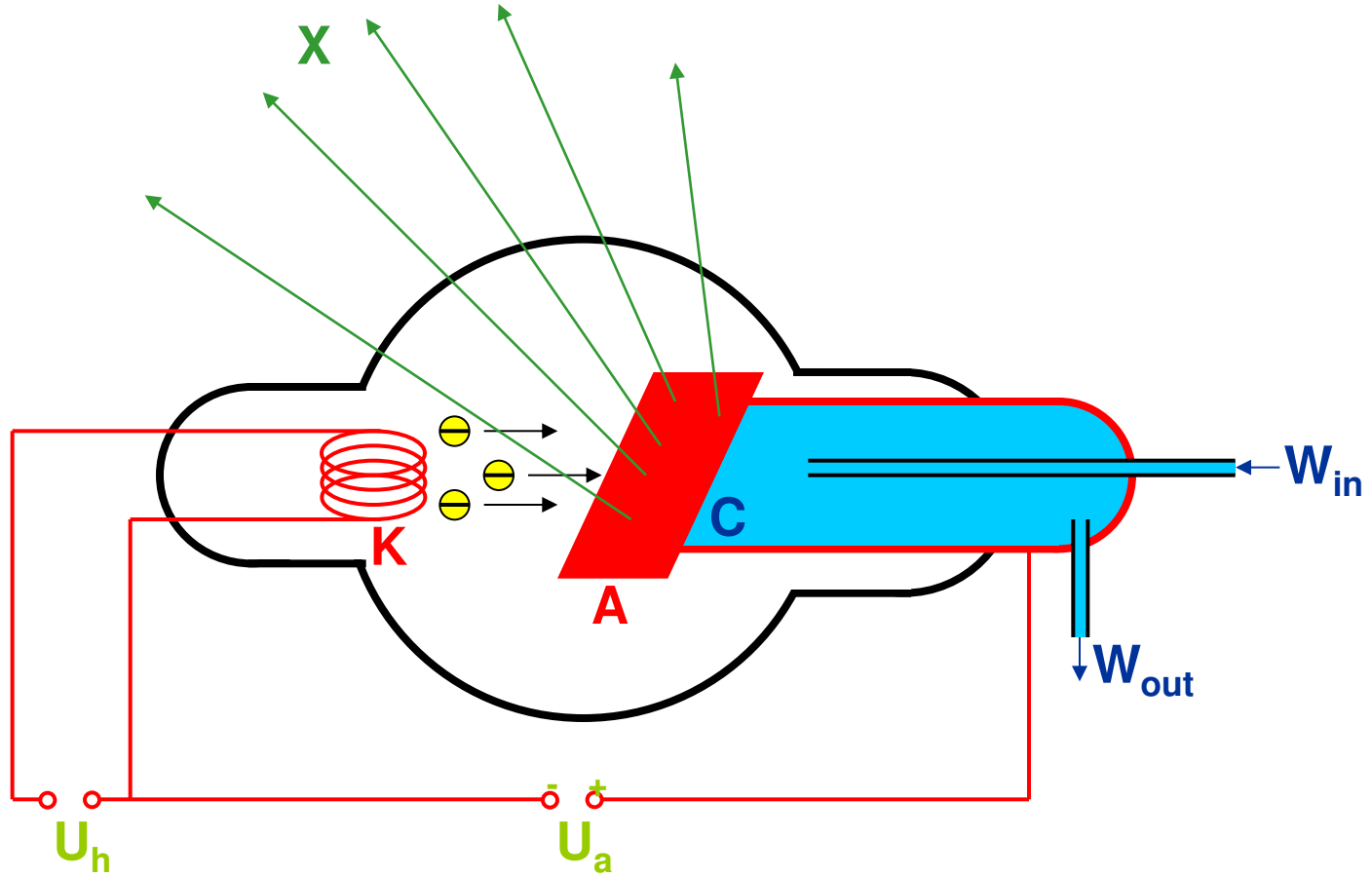
Minden gyorsuló (lassuló) töltés sugároz, ez a *Larmor*-sugárzás

Ha elektronok (tömör) céltárgyba csapódnak, akkor lassulásuk során keletkezik a fékezési röntgensugárzás (röntgencsőben), ha pedig körpályán keringenek (relativisztikus sebességgel) akkor a centripetális gyorsulás miatt keletkezik röntgensugárzás (ez a szinkrotronsugárzás)

A tárológyűrűben terelőmágnesek tartják körpályán az elektronokat, és energiavesztésüket rádiófrekvenciás térrel folyamatosan pótolják.

A gyorsítás a mágneses téren való áthaladáskor fellépő *Lorentz*-erő következtében jön létre.

Röntgencső vázlatos rajza



Diffrakció:

hullámelhajlás

Koherens hullámok:

állandó fázissal rendelkező hullámok

Interferencia:

hullámok találkozása – erősítik, gyengítik, illetve kioltják egymást

Reflexió:

hullám visszaverődés

Refrakció:

hullámtörés

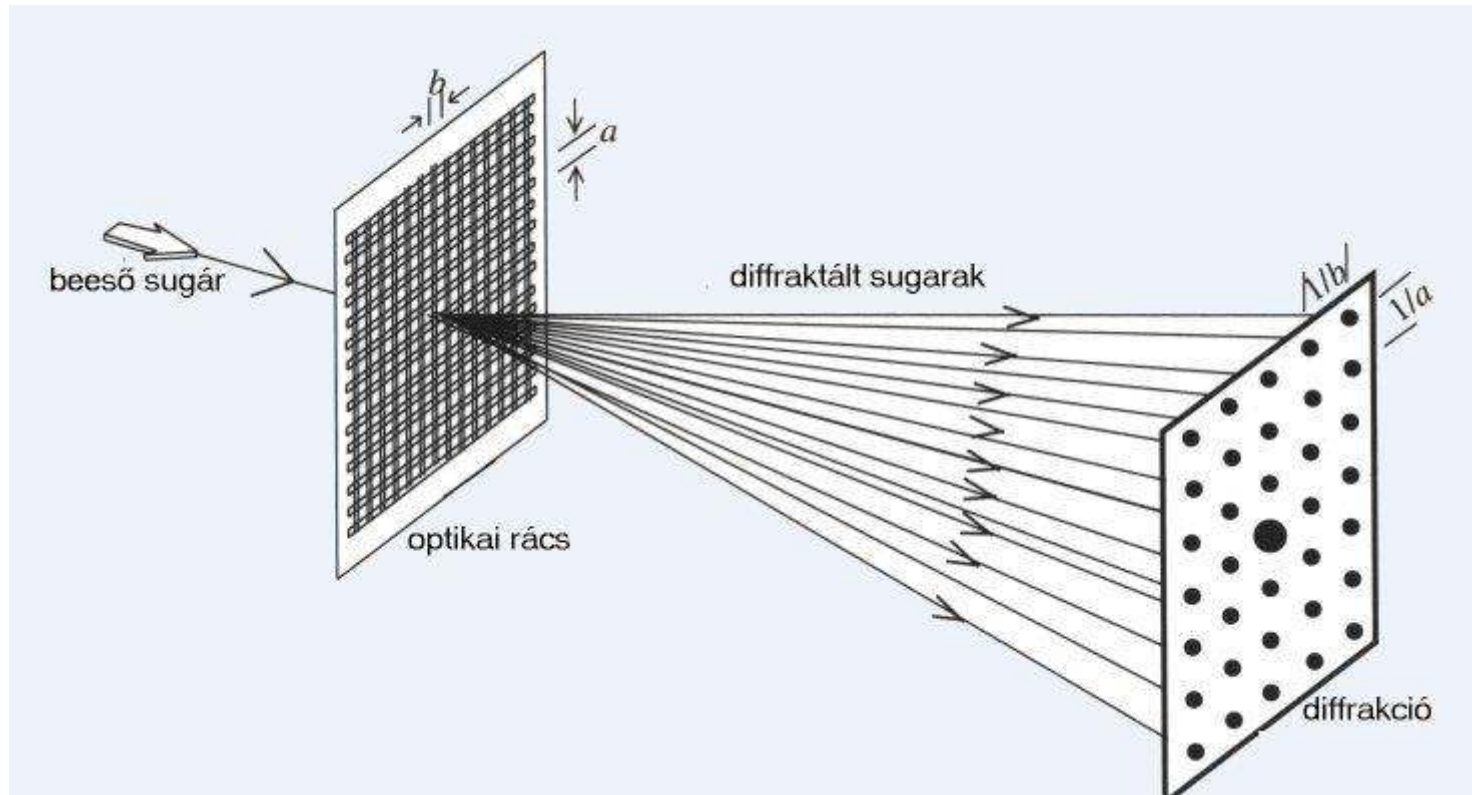
Interferencia

Hullámok találkozása – erősítik, gyengítik, illetve kioltják egymást

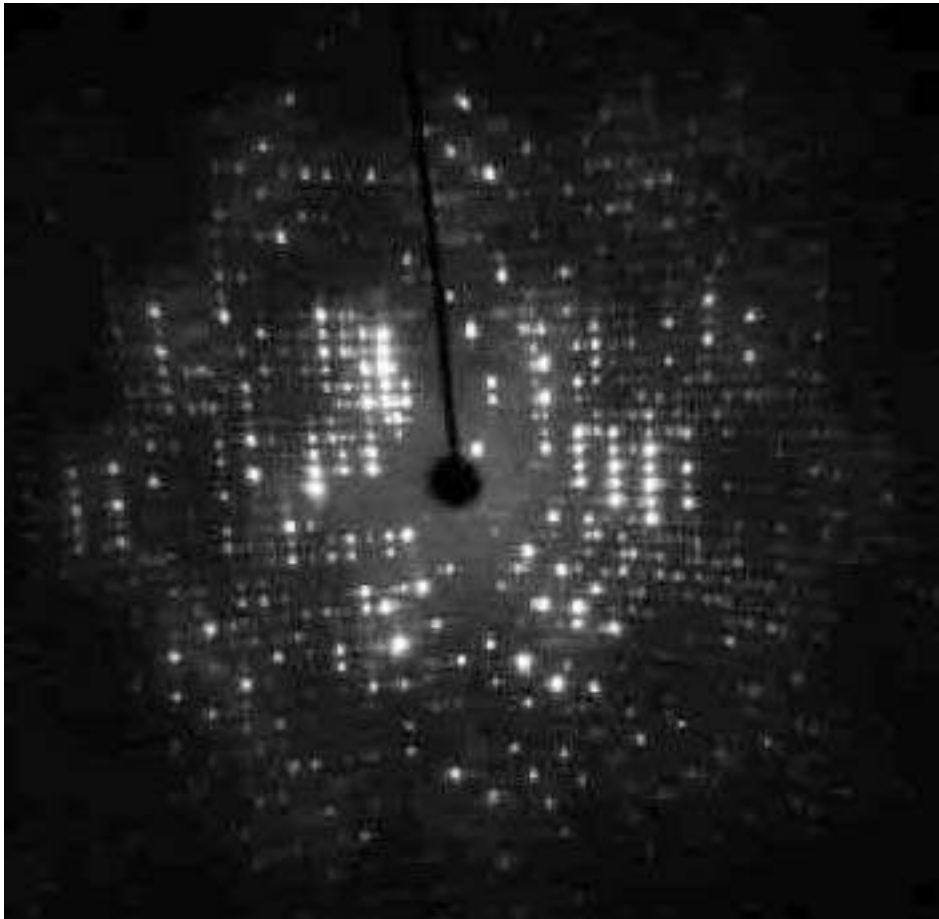
Ez az egyszerű eset csak azonos frekvenciájú, egymáshoz képest állandó fázisú (koherens) hullámok esetén van. Azaz, ha a fázisok azonosak, akkor erősítés lép fel, ha ellenfázisban vannak, akkor gyengítés történik (ha az amplitudók azonosak, akkor pedig kioltják egymást).

(Ha a frekvenciák nem azonosak, vagy a fázisok egymáshoz képest nem állandóak, a helyzet összetett és bonyolult, statisztikai kezelést igényel.)

5. A röntgensugár és a kristály kölcsönhatása

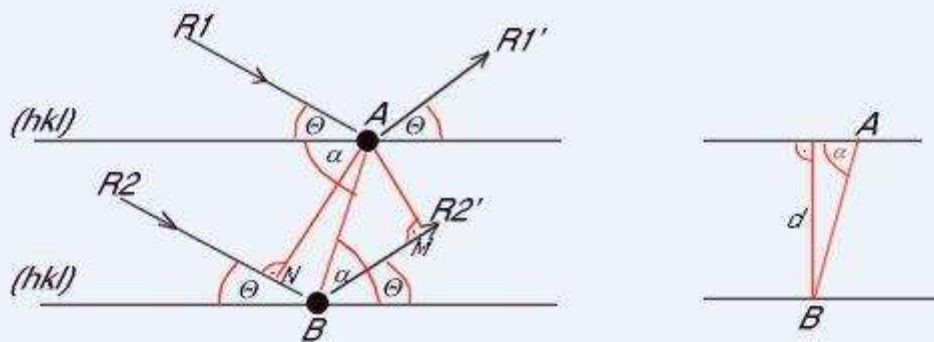
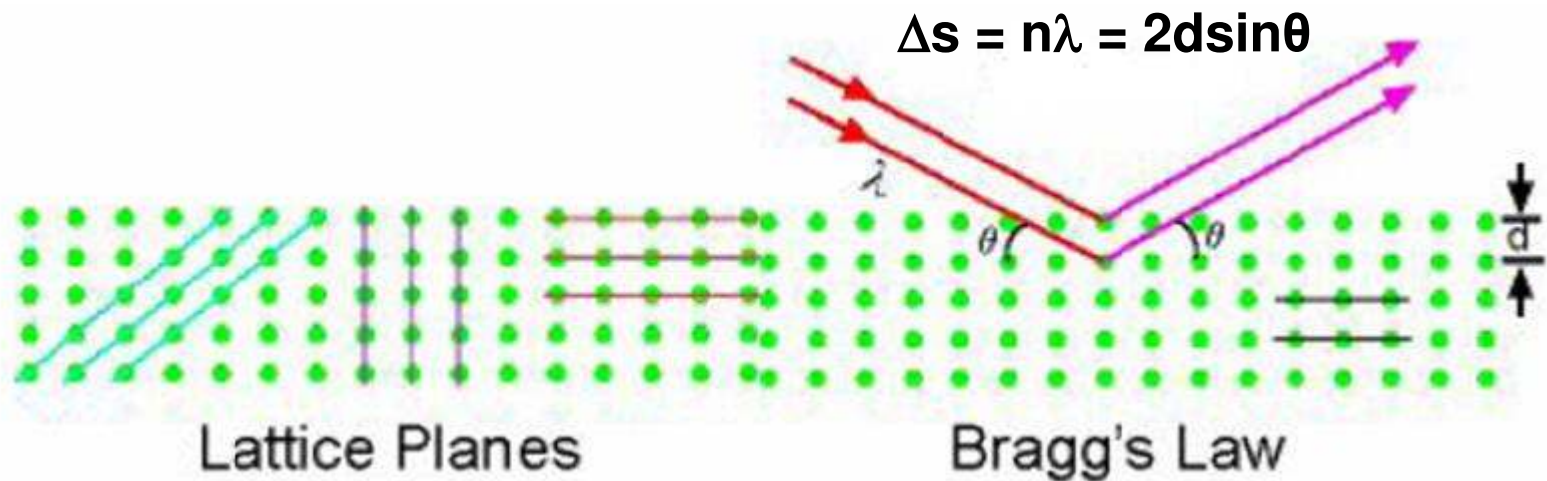


A kristály rácssíkjai **optikai rács**ként viselkednek a röntgensugarakkal szemben (összemérhetőség!). A röntgensugarak elsősorban az atomok elektronjaival lépnek kölcsönhatásba → az elektronfelhő szórja a sugárzást, a sugarak az ütközést követően eltérülnek (**diffrakció**). *Thompson-szórás*: rugalmas szórás (a röntg sugarak nem veszítenek energiájukból, csak irányuk változik meg – tipikusan kis foton-energiák mellett dominál), *Compton-szórás*: rugalmatlan szórás.



A szórt sugarak **koherensek** (állandó fáziskülönbséggel rendelkeznek), így bizonyos irányokban erősítik (sötétedés), bizonyos irányokban pedig kioltják egymást (világosodás) - **interferencia**. Az interferencia képből az atomok térbeli helyzetére, elektronsűrűségére lehet következtetni.

A röntgensugarak kristályokon történő interferenciájának maximális erősítési feltételét a **Bragg-egyenlet** adja meg: maximális erősítés csak azokban az irányokban van (azokban a tükröződési helyzetekben), ahol az interferáló hullámok útkülönbsége (Δs) a közös hullámhosszuk egész számú többszörösével egyezik.



d könnyen kiszámolható, az elemi cella mérete $\pm 0,001 \text{ \AA}$ pontossággal meghatározható

$$x/d = \sin \theta$$

$$x = d \cdot \sin \theta$$

$$2x = 2d \cdot \sin \theta$$

$$2x = n \cdot \lambda$$

(n: pozitív egész szám)

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

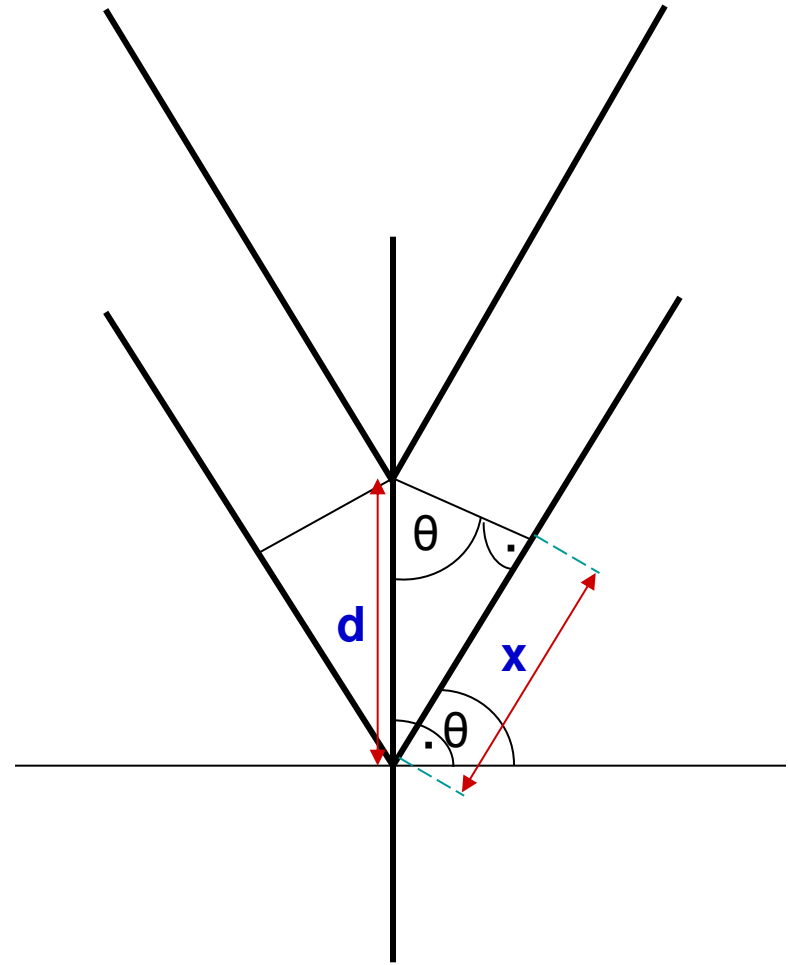
Bragg egyenlet

$$E = z \cdot U$$

$$E = h \cdot c / \lambda$$

$$\lambda = h \cdot c / z \cdot U$$

Duane-Hunt összefüggés



$$d(U, \theta) = n \cdot h \cdot c / (z \cdot 2U \cdot \sin \theta)$$

6. Mérési technikák

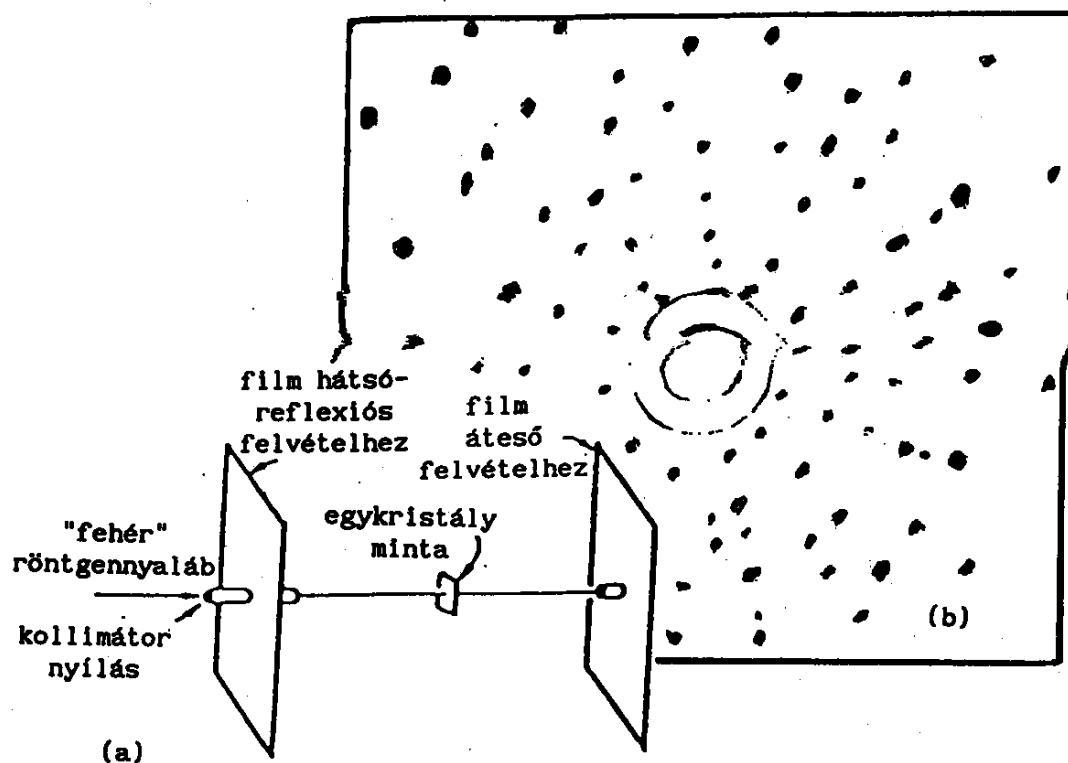
A) EGYKRISTÁLY-módszer

- cél: ismeretlen molekula szerkezetének (elemi cellájának) meghatározása
- egykristály mérete: 0,1-0,5 mm élhossz (nehéz előállítani!)
- egykristály előállítását befolyásoló tényezők: oldhatóság (mérésenként jó legyen), gócképződés sebessége nagyobb legyen a gócnövekedés sebességénél, mechanikai hatások (por, rezgés...) ne ériék, sok idő (1-2 hét, pár hónap)
- egykristály növesztési módszerek (szükséges: 1-2 mg anyag, pár száz μl vagy 1-2 ml oldószer):
 - lassú bepárlás
 - lassú lehűtés (tútelített oldat létrehozása)
 - melegített oldat lassú lehűtése termosztátban
 - oldószerdiffúzió (kristálynövekedés a határfelületen)
 - két-három oldószer elegyítése
 - szublimálás
 - együttes kristályosítás segédanyaggal
 - ionos anyagnál ellenion cseréje
 - semleges anyag ionizálása: pl. protonálás
 - nagyobb kristály vágása

Egykristály-módszer esetén használatos technikák:

•*állókristály-technika* (Laue módszer)

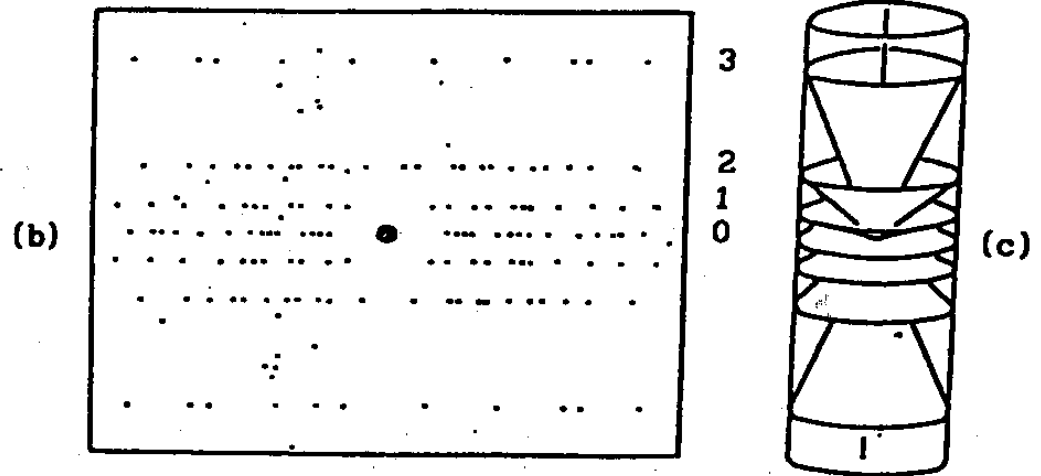
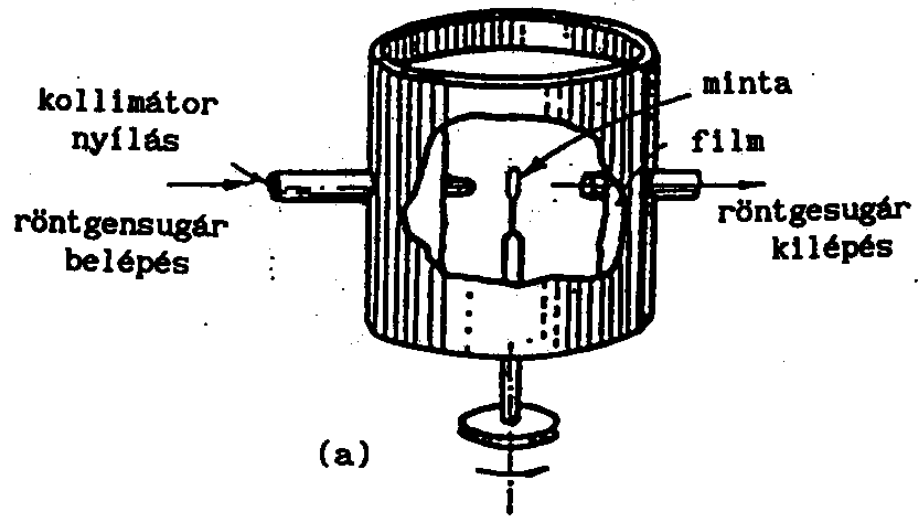
- az egykristály egyik optikai tengelye merőleges a beeső röntgensugárzásra
- „fehér” (20-230 pm) röntgensugárzás
- a reflektált és áteresztett szórt sugárzást külön-külön két síkfilmen detektálják, melyek a beeső sugárzásra merőlegesek
- az azonos szórési szöghöz tartozó szórások körkörös elhelyezkedésűek az eredeti röntgensugár irányához képest



Állókristályos röntgendiffrakciós felvétel.
a: mérési elrendezés, b: felvétel

•forgókristály-technika

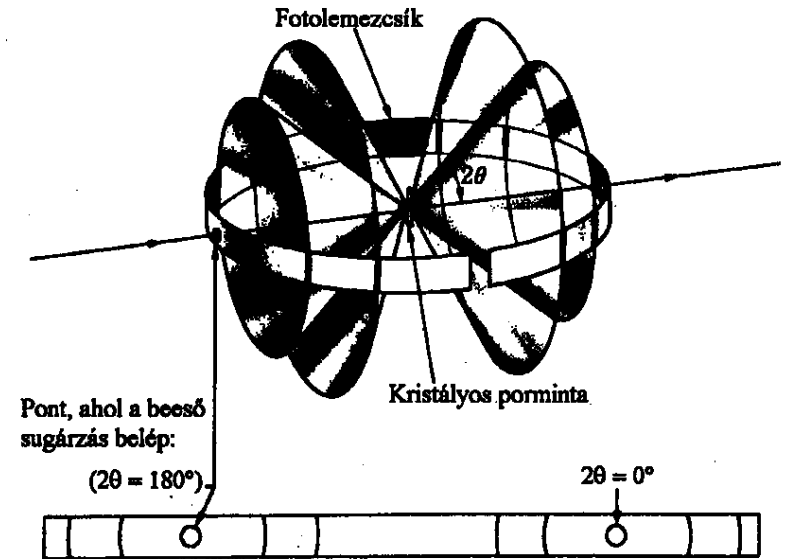
- az egykristály valamelyik tengelye egybeesik a forgástengellyel
- monokromatikus röntgensugárzás
- detektálás: egy fotofilm henger
- a diffrakciós szög a filmhenger átmérőjéből és a nulladrendű elhajlástól mért távolságból számítható



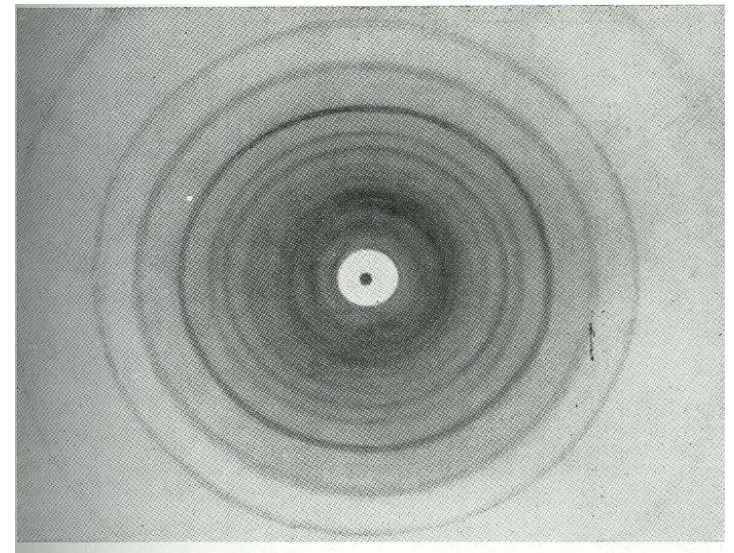
Forgókristályos röntgendiffrakciós felvétel, a: a mérés elvi felépítése, b: a felvétel, c: az elhajlások rendje

B) POR-módszer (Pordiffrakció)

- Debey-Scherrer módszer
- a minta kis kapillárisban por formájában
- széles hullámhossz tartományú röntgensugárzás → bármilyen a kristály orientációja, a Bragg-egyenletnek legalább egy hullámhosszra teljesülnie kell
- detektor: henger vagy félhenger alakú film
- minden kristály külön-külön diffrakciós képet ad
- hasznos polimorfia vizsgálatára és farmakonok minőség ellenőrzésére



Finom kristályporon elhajló sugárkúpok félkúpszögének mérése



7. A röntgendiffraktometria alkalmazási területei

- molekulaszervezet meghatározása (azonosítás, vagy konstitúció, konformáció, kötéstávolságok, kötésszögek, torziós szögek meghatározása)
- másodlagos kötőerők, intermolekuláris kölcsönhatások vizsgálata
- kristályszerkezet meghatározása → Miller-indexek
- **abszolút konfiguráció** meghatározása (Bijvoet)
- polimorfia vizsgálata
- szemcseméret meghatározása (pordiffraktometria)
- mono- és polikristályos anyagok megkülönböztetése (előzőnél pontok, utóbbinál interferenciagyűrűk láthatók a fotofilmen)



Abszolút konfiguráció meghatározása

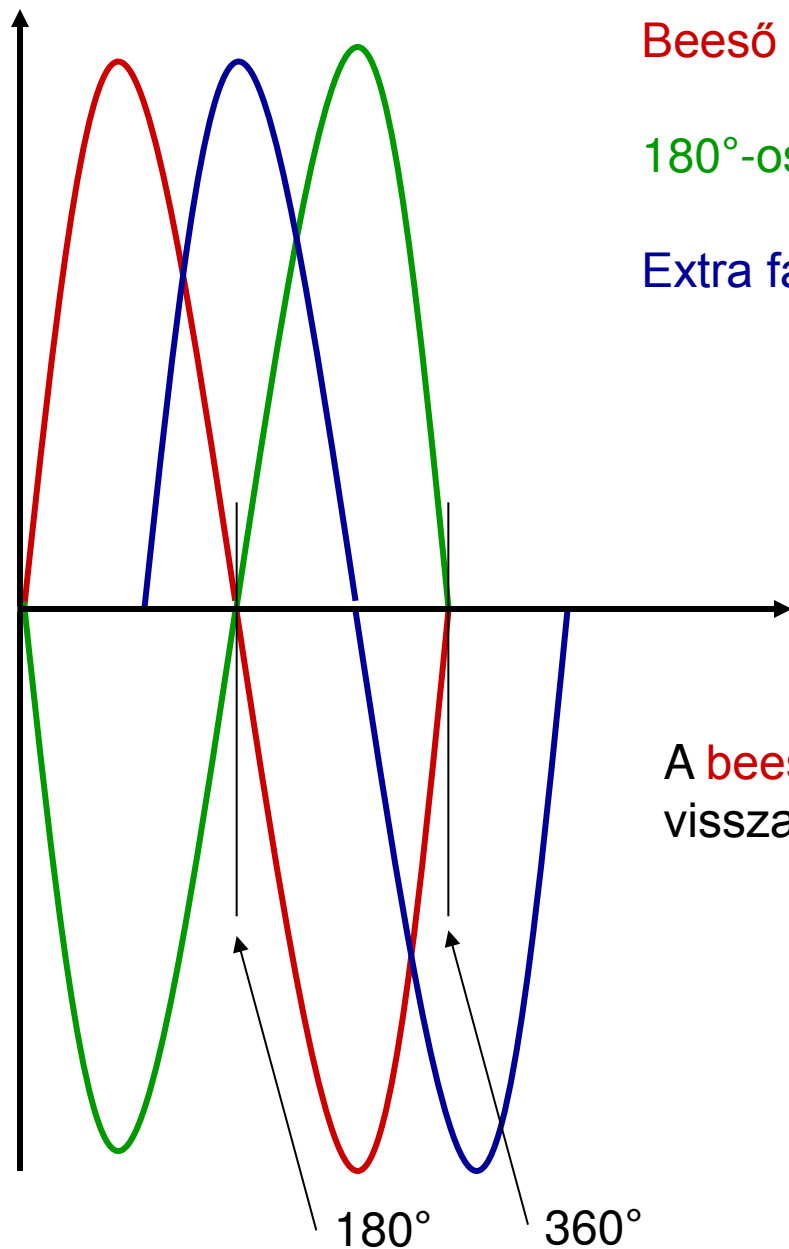
Fizikai modell: egy húron a hullám 180° -os fáziseltolódással verődik vissza.

Egy röntgen interferenciakép az atommagok távolságától függ, az enantiomerekről nyert reflexiók megegyező intenzitásúak.

A **könnyű** atomokon csak *diffrakció* jön létre, a visszavert sugárzás *fázisa* nem változik meg (azaz nem tér el a 180° -os fáziseltolódástól, nem szenved extra fáziseltolódást).

A **nehéz** atomokon (pl. bróm) a diffrakción kívül abszorpció is létrejön, ami a extra *fáziseltolódást* eredményez, amely elektron-elektron, illetve atommag-elektron kölcsönhatás eredménye. A röntgensugarak esetében közelítően a 25-ös tömegszámú atomokig nincs anomális fáziseltolódás – a hatás annál nagyobb mértékű, minél nagyobb az atomtömeg.

Enantiomer pár esetén a röntgensugárzás az enantiomerek nehézatomjaira eltérő szögben kell essék ahhoz, hogy interferenciakép jöhessen létre. Az extra fáziseltolódás jellemző intenzitásváltozást okoz a reflexiós képben, ezáltal az enantiomerek egymástól megkülönböztethetők.

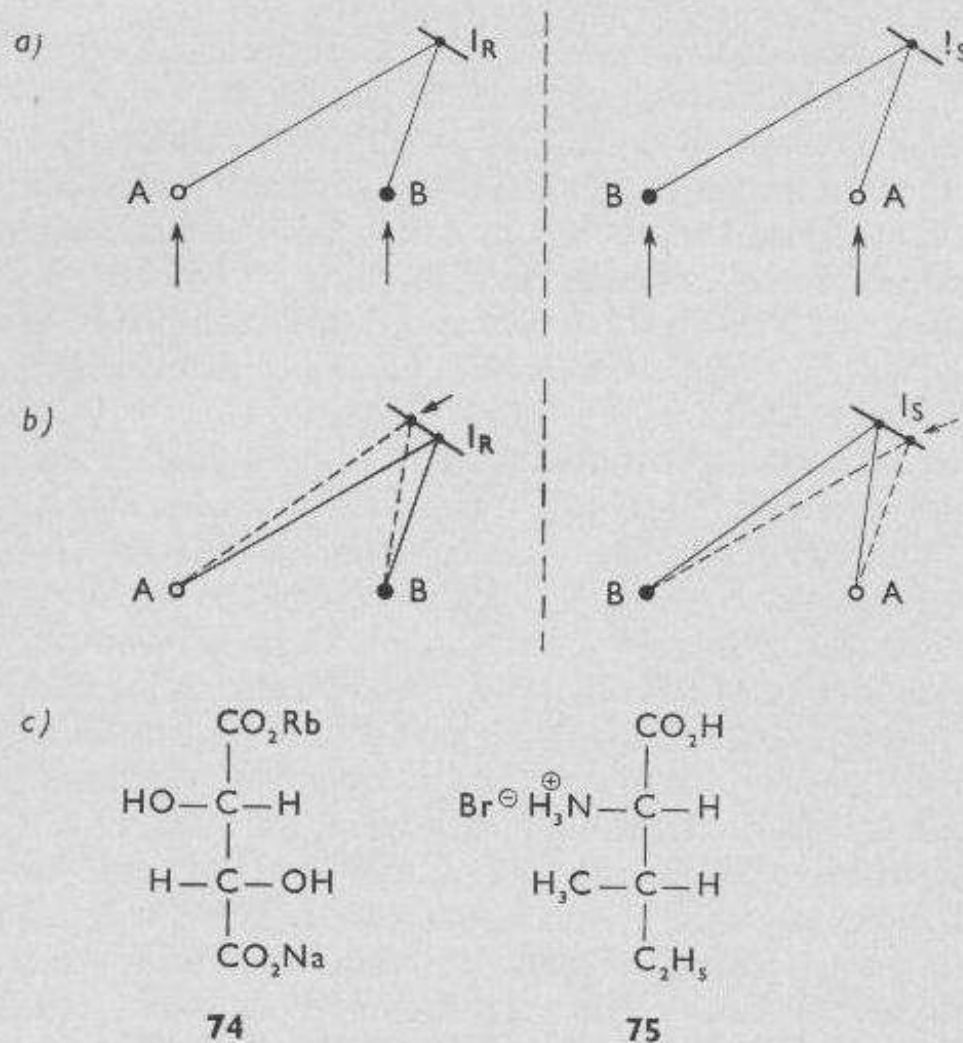


Beeső hullám

180°-os fáziseltolódással visszavert hullám

Extra fáziseltolódással visszavert hullám

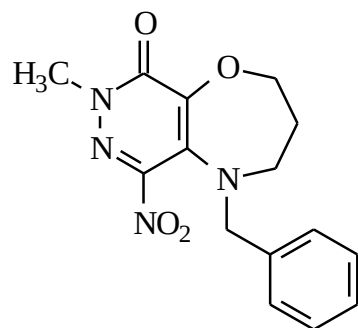
A beeső és a 180°-os fáziseltolódással visszavert hullámok kioltják egymást.



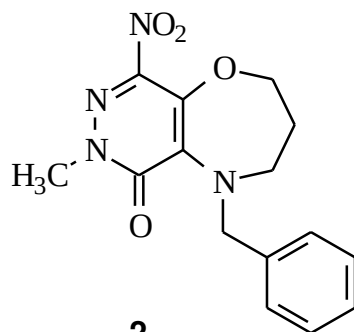
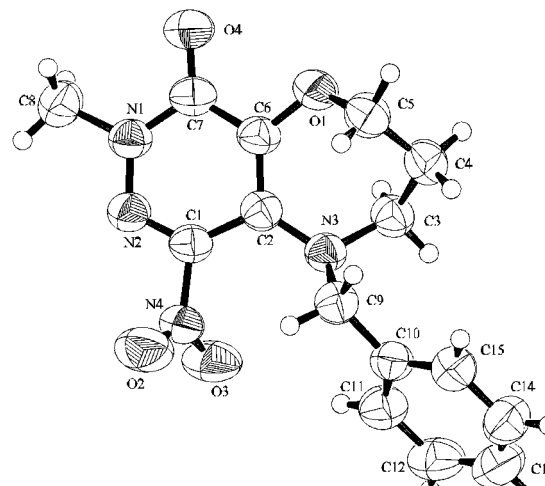
37. ábra. Abszolút konfiguráció meghatározása
röntgendiffrakcióval

a) közös diffrakció; b) anomális diffrakció nehéz atommagokon;
 — — — interferencia fáziskésés nélkül;
 ————— fáziskésés az A atomon; c) alkalmazások

1 és 2 képlete és ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) ábrája



1



2

