

SZERVES KÉMIAI ALAPISMERETEK

Szerkesztette: Varga Szilárd
szilard.varga@bolyai.elte.hu
Budapest, 2009. május 19.

Ajánlott irodalom, források:

- Bruckner Győző *Szerves kémia I-III.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1950-1980.
- Antus Sándor; Mátyus Péter *Szerves kémia I-III.*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 2005.; ISBN 9789631957136
- March, J.; Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry 5th Edition*, John Wiley & Sons, Inc. 2001; ISBN 0471585890
- Clayden, J; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*, Oxford Univesiry Press, 2001. ISBN 0198503466
- Anslyn, E. V.; Dougharty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2006. ISBN 9781891389313
- Smith, M. B. *Organic Synthesis*, McGraw-Hill, 2001. ISBN 007048242X
- Kotschy András; Szabó András *A diákolimpiai levelezőverseny kiegészítő leírásai és a diákolimpiai válogatótábor előadásai*
- www.chemgapedia.de

Köszönöm Rokob Tibor Andrásnak az összefoglaló gondos átnézését és az izomériáról szóló rész új logikai rendszerbe való illesztését és a hasznos tanácsokat, valamint Daru Jánosnak az alapos átolvasást és az érthetőséget korlátozó következtetések gondos kiirtását.

A szürke háttérrel írt rész csak a teljesség kedvéért került ezen gyűjteménybe ismerte nem elvárt senkitől.

TARTALOMJEGYZÉK

Izoméria.....	2
Alapfogalmak.....	23
Alapvető szerves kémiai mechanizmusok.....	27
Aromás rendszerek.....	34

Izoméria

A. Alapfogalmak

Izomerek: azonos összegképletű, különböző szerkezetű vegyületek.

Konstitúció: a molekulán belül az atomok „kapcsolódási sorrendje”. Precízebben: két molekula konstitúcióját akkor tekintjük azonosnak, ha az atomjaik kölcsönösen egyértelműen megfeleltethetők egymásnak, oly módon, hogy:

- az egymásnak megfeleltetett atomok azonos fajtájúak;
- ha az egyik molekulában A és B atom között nincs kötés/egyes kötés van/kettős kötés van/stb., akkor a másik molekulában nekik megfelelő A' és B' atom között is ugyanez a viszony áll fenn.

Az izomerek alaptípusai:

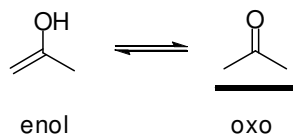
- Konstitúciós izomerek:* különböző konstitúciójú izomerek.
- Sztereoizomerek:* azonos konstitúciójú izomerek, melyekben különbözik az atomok térbeli elhelyezkedése → szükségünk lesz a térbeli szerkezet lerajzolására, megadására.

B. A konstitúciós izoméria speciális esete: tautoméria

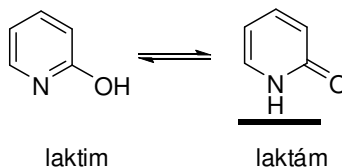
Tautomerek: olyan konstitúciós izomerek, amelyek egy mozgékony hidrogén és egy kettős kötés helyzetében különböznek egymástól. Egymásba való átalakulásuk legtöbbször könnyen végbemenő, dinamikus egyensúlyra vezető folyamat.

Oxo–enol tautoméria:

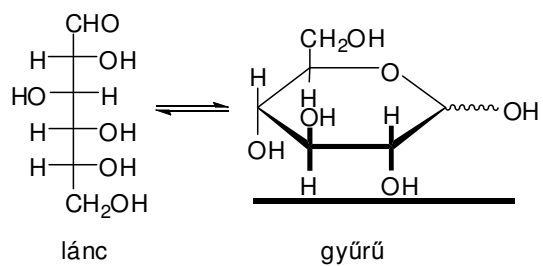
(Az általában stabilabbnak bizonyuló formát aláhúzással jelöltük. Kivételek persze előfordulhatnak.)



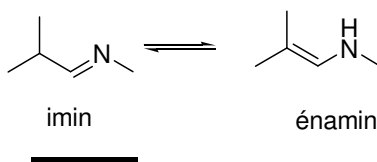
Amid–iminohidrin, laktám–laktim tautoméria:



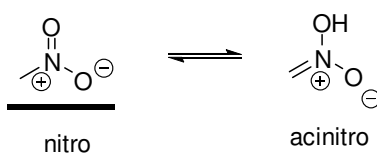
Gyűrű–lánc tautoméria:



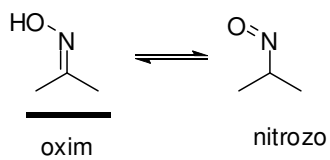
Imin–énamin tautoméria:



Nitro–acinitro tautoméria:

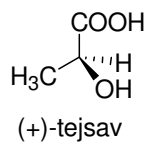


Nitrozo–oxim tautoméria:

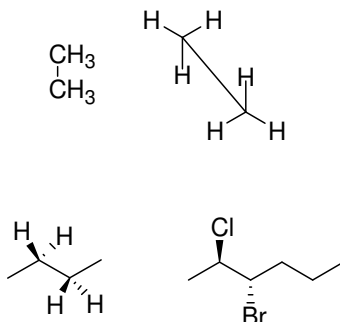


C. A molekulák térszerkezetének ábrázolása

Perspektivikus ábrázolás

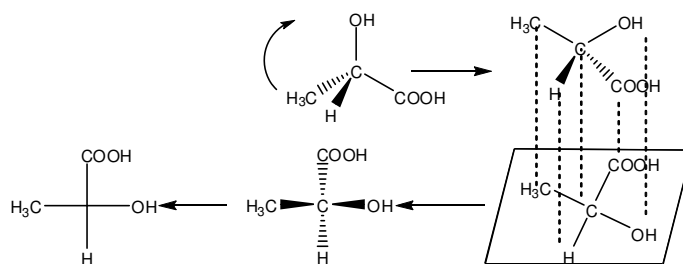


Fűrészbak és zezugos ábrázolás

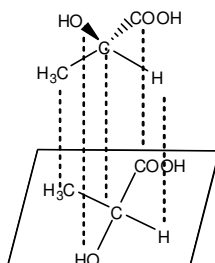


Fischer-projekció

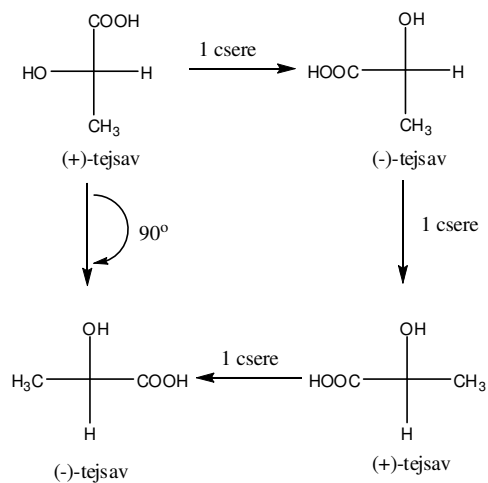
A Fischer-projekcióban történő ábrázolás esetén a molekulát a térben úgy forgatjuk, hogy a C-atom szubsztituensei „felülről” nézve biciklikormány alakban álljanak, majd „lefelé” a síkba vetítjük. A balra-jobbra álló szubsztituensek a papír síkjából kiemelkednek, a másik kettő a papír síkja mögé hajol. Szemléletes példaként álljon a tejsav.



HIBÁS VETÍTÉS (mivel a balra-jobbra álló szubsztituensek hajolnak a papír síkja mögé):

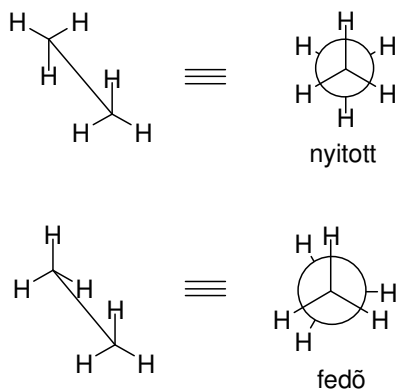


A Fischer-projekció tulajdonságai:



Newman-projekció

A molekulát két atomot (leggyakrabban szénatomot) összekötő kötés irányából szemléljük.



- A közelebbi atom a három szubsztituens kötésének metszéspontjában található.
- A távolabbi atomot egy kör jelképezi.
- A távolabbi atomhoz kapcsolódó atomok kötése a körhöz kapcsolódnak, azt nem metszik és benne nem találkoznak.

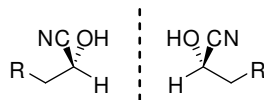
A fedő állást az egyik irányba kissé elfordítva ábrázoljuk a távolabbi szénatom ligandumjainak láthatósága érdekében.

D. A sztereoisomériáról általában

Királis molekula: olyan molekula, mely tükörképével nem azonos (nem hozható fedésbe).

Akirális molekula: nem királis, tehát tükörképével azonos (fedésbe hozható) molekula.

Enantiomerek: olyan különböző (tehát fedésbe nem hozható) sztereoisomerek, melyek egymás tükörképi párjai.



Diasztereomerek: olyan különböző (tehát fedésbe nem hozható) sztereoisomerek, melyek NEM egymás tükörképi párjai.

Sztereoisomériát többféle jelenség okozhat:

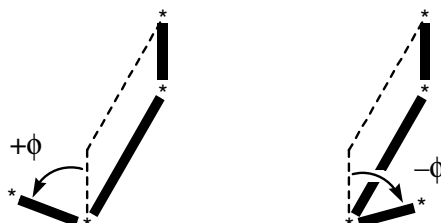
- *Topologikus sztereoisomerekről* beszélünk, ha a molekulák kötésrendszerének topológiája különbözik. Kevésbé precízen: ha minden kötéshossz, kötésszög tetszőleges változását, valamint bármely kötés körüli tetszőleges elfordulást megengedünk, a kötések „gumiszalagoknak” képzeljük, akkor sem lehetséges a két izomert fedésbe hozni.
 - Példák: molekuláris csomók, molekuláris Möbius-szalagok.
- *Konfigurációs sztereoisomerekről* beszélünk, ha az izomériát ligandumoknak atomok vagy kettős kötések körüli különböző relatív elrendeződése okozza.
 - A *konfiguráció* ennek megfelelően a ligandumoknak atomok vagy kettős kötések körüli relatív térbeli elhelyezkedése. A különböző konfigurációjú molekulák közönséges körülmények között legtöbbször nem alakulnak egymásba, tehát különböző, izolálható vegyületek.
- *Konformációs sztereoisomerekről* vagy egyszerűen *rotamerekről* beszélünk, ha az izomerek egyszeres kötések körüli elforgatással (avagy geometriai jellemzők kismértékű, a konfigurációt nem érintő torzításával) egymásba vihetők.
 - A *konformáció* ennek megfelelően az egyes kötések körüli relatív elhelyezkedés. A különböző konformációk közönséges körülmények között legtöbbször gyorsan egymásba alakulhatnak, nem izolálhatók, így azonos vegyületnek tekintjük őket.
 - *Konformernek* a molekula lokális energiaminimumot jelentő rotamereit nevezzük.
 - Példák: bután antiperiplanáris és gauche konformerei, ciklohexán szék- és kádalkatú rotamerei.
 - A rotáció gátoltsága miatt esetleg lehetőség nyílna a konformerek izolálására; az izolálható konformációs sztereoisomereket *atropizomereknek* nevezzük, és értelemszerűen különböző vegyületnek tekintjük.

Bonyolultabb (sőt, valójában nem is olyan nagyon bonyolult molekulák esetén) a fent említett jelenségek közül egyszerre több is okolható két izomer közötti különbségéért. Mivel a különböző konformerek általában könnyen egymásba alakulhatnak, ezért:

- a konformációs izomériát legtöbbször csak azonos konfigurációjú molekulákra vizsgáljuk;
- a konfiguráció vizsgálatakor a lehetséges konformációs különbségekkel nem foglalkozunk.

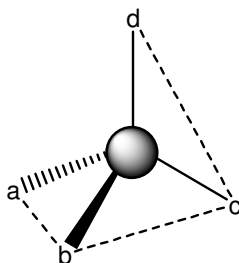
E. A kiralitás és fajtái

Számos esetben előfordul, hogy a molekulánkban levő atomok, atomcsoportok egyértelműen meghatároznak egy, az alábbi ábrán látható „csavarmentet” (egyértelműen: ugyanazon szabályokat alkalmazva ugyanazon csoportok helyzete nem értelmezhető az ellentétes csavarmenttel). Egy ilyen szerkezeti elem tükörképével nem hozható fedésbe, tehát királissá teheti a molekulát, és sztereoizoméria felléptéhez vezethet.



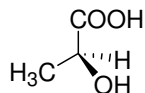
Tekintsük át, hogy szerves molekulákban jellemzően milyen szerkezeti elemeknek köszönhetően jelennek meg „csavarmentek”, azaz milyen fajta szerkezeti részletek, milyen *sztereogén elemek* okozhatnak kiralitást.

1. Centrális kiralitás vagy aszimmetriacentrum



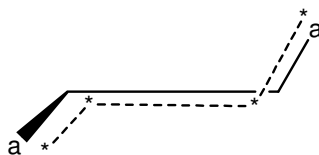
A négy különböző ligandummal rendelkező, tetraéderez atomok körüli ligandumelrendeződés egyértelműen meghatároz egy csavarmentet, így kiralitást eredményez.

Példa:

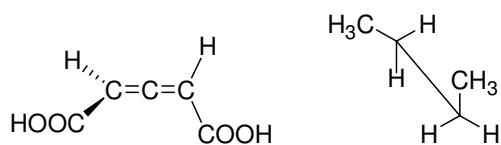


2. Axiális kiralitás

Ha a molekulánkban nincs aszimmetriacentrum, de adott egy tengely, s körülötte található egy pár nem egy síkban fekvő ligandum, mely csavarmentet határoz meg, akkor axiális kiralitásról beszélünk.

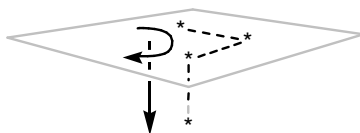


Példák:

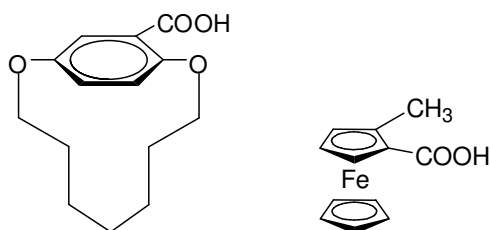


3. Planáris kiralitás

Planáris kiralitást tartalmaz a molekulánk, ha kiralitáscentrumot vagy kiralitástengelyt nem tudunk azonosítani, de adott egy sík, melyben az atomcsoportok elhelyezkedése alapján ki tudunk tüntetni egy körüljárási irányt, további ki tudjuk tüntetni a sík egyik oldalát.

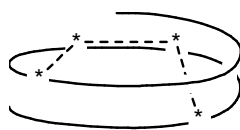


Példák:

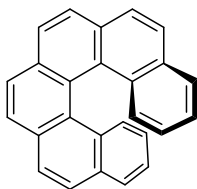


4. Helikális kiralitás

Helikális kiralitásról beszélünk, ha molekulánknak „ránézésre” is jellemző szerkezeti eleme egy csavarmenet.



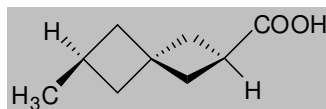
Példa:



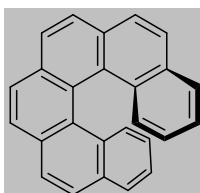
Talán hasznos kiemelni, hogy a kategóriák közötti határvonal néha elmosódott.

Példák:

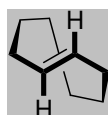
- axiálisnak nevezzük, de azonosítható centrálisaként is



- helikálisnak nevezzük, de azonosítható axiálisaként is



- planárisnak nevezzük, de azonosítható axiálisaként is



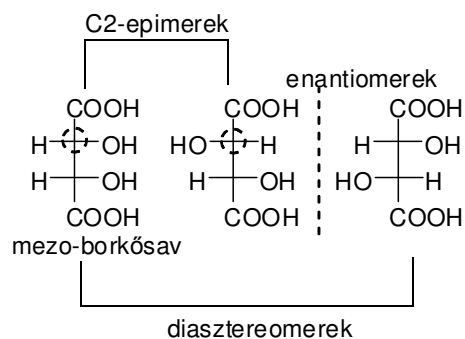
Több kiralitáselemet tartalmazó molekulák

Amennyiben egy molekulában a fenti elemekből nem egy, hanem n db található, általánosságban 2^n királis sztereoiszomer várható. Ezek 2^{n-1} enantiomer párt alkotnak; az egyes párok tagjai egymással diasztereomer viszonyban vannak.

Azokat a vegyületpárokat, melyek pontosan egy kiralitáselem konfigurációjában különböznek, *epimereknek* hívjuk (ezt a fogalmat általában csak kiralitáscentrumokat tartalmazó molekulákra használjuk).

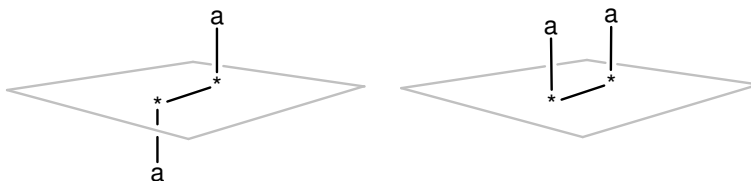
Az általános szabálytól eltérés adódhat, ha a molekula szimmetriája miatt bizonyos kiralitáselemek ekvivalensek. Ilyenkor az izomerek száma kevesebb lehet, illetve megjelenhetnek belső tükörsíkot tartalmazó, és ezért akirális (*mezo*) izomerek.

A fentiekre példaként álljon itt a borkősav, melyben két ekvivalens kiralitáscentrum található. 3 lehetséges izomere van: egy enantiomer pár, és egy azzal diasztereomer viszonyban lévő mezoizomer.

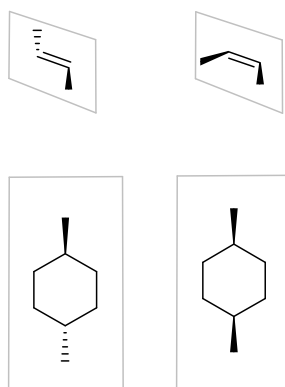


F. Cisz/transz (szin/anti, E/Z, geometriai) izoméria

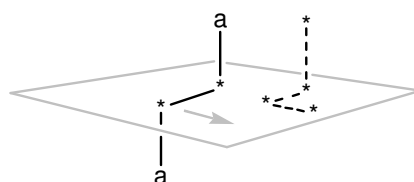
Cisz/transz (szin/anti, E/Z, geometriai) izoméria lép fel, ha a molekulánkban két ligandum elhelyezkedhet egy (képzelt) sík azonos vagy különböző oldalain. Ily módon diasztereomereket kapunk.



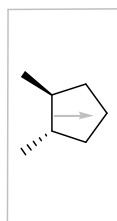
Példák:



Amennyiben a két szóban forgó atomcsoporthoz képest a képzelt síknak orientáció adható, akkor a transz vegyület királis lehet.



Példa:



G. Konformációs izoméria

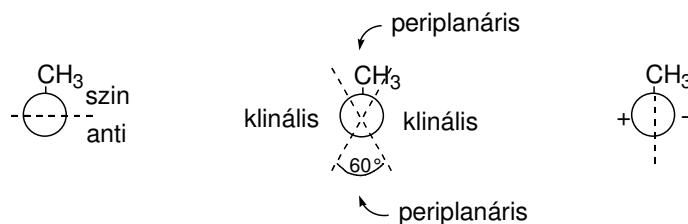
G.1. Alapfogalmak

Pitzer-feszültség: a fedő állású σ -kötések kölcsönös térigényéből eredő feszültség. (az etán fedő – nyílt rotamerei)

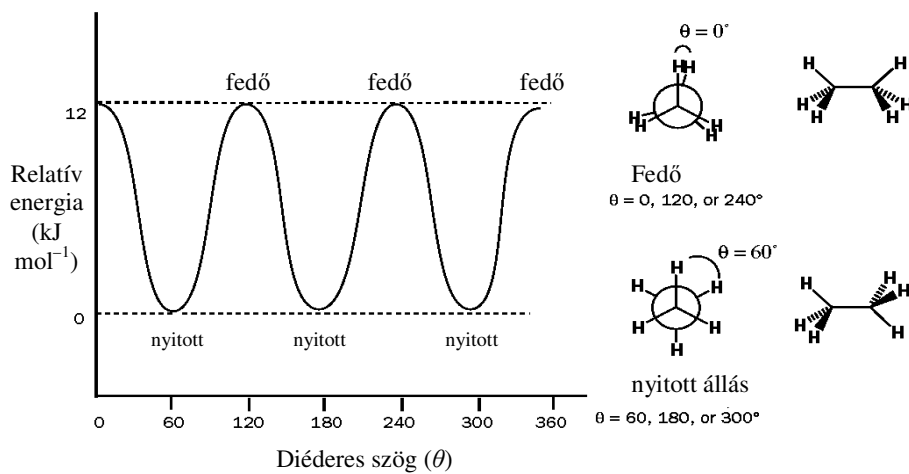
Prelog-feszültség: a szubsztituensek térigényéből adódó feszültség. (bután gauche – anti rotamerei)

Baeyer-feszültség: a gyűrűs vegyületeknél a tetraédres kötésszögtől való eltérés miatti feszültség. (ciklobután)

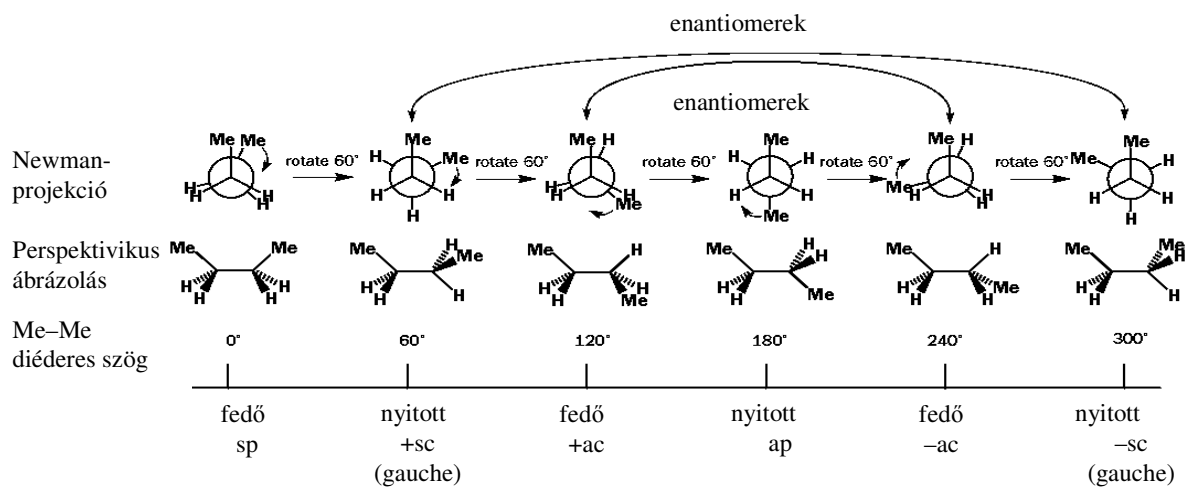
A rotamereknél használt kifejezések és jelentésük (az ún. Klyne–Prelog-rendszer)



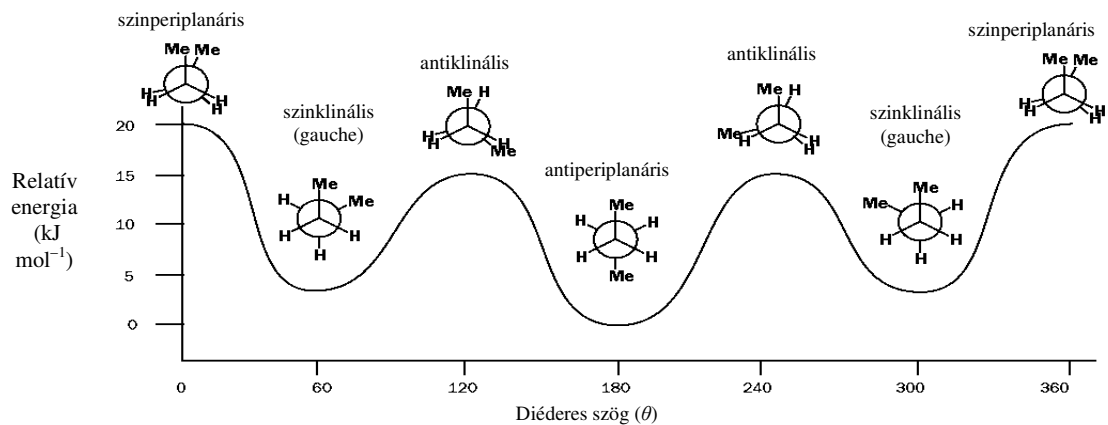
Az etán rotamereinek energiaviszonyai:



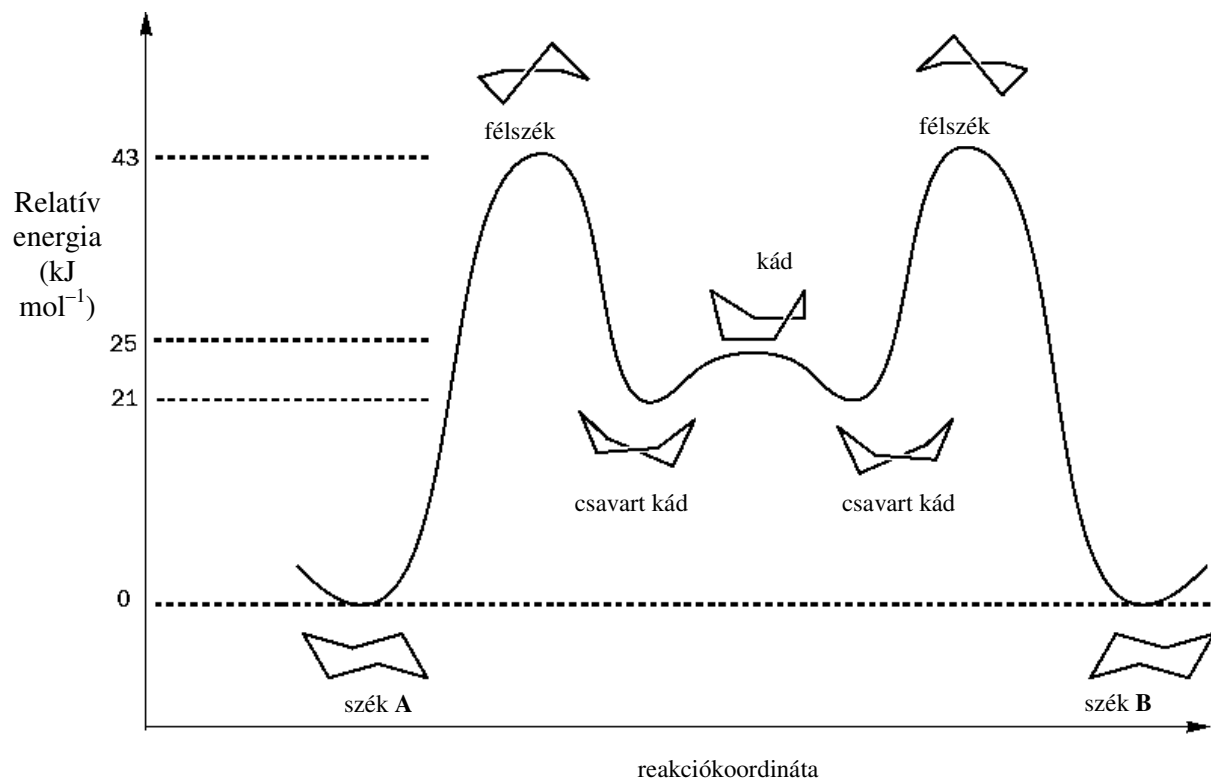
A bután rotamereinek nevezéktana:



A butánrotamerek energiaviszonyai:



A ciklohexán rotamereinek energiaviszonyai:

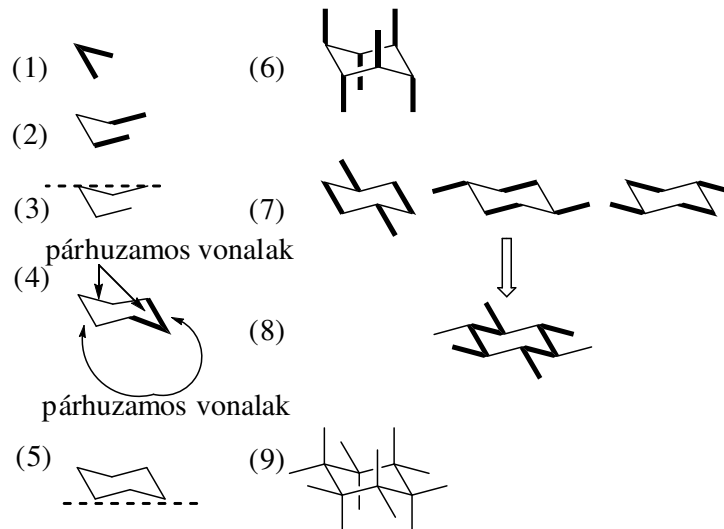


G.2. Székkonformációjú ciklohexán rajzolása

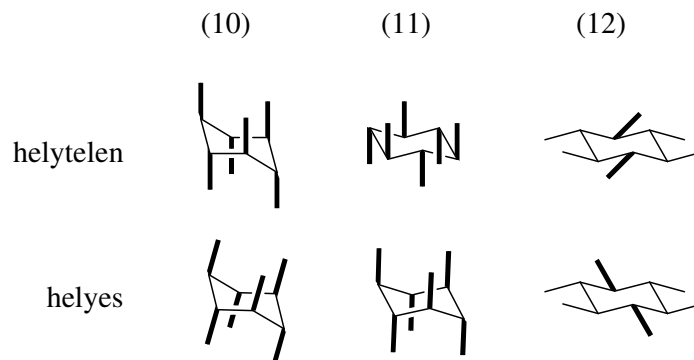
A legkönnyebben úgy járhatunk el, hogy a rajzolást a ciklohexán székkonformációjának egyik végénél kezdjük (1). Ehhez a részhez rajzolunk két párhuzamos, egyenlő hosszúságú vonalat (2). Ezeket a vonalakat úgy rajzoljuk, hogy az újonnan húzott vonal felső vége egy vonalban legyen a váz végén lévő csúcsponttal (3). Végül az utolsó két vonalat kell úgy elhelyeznünk, hogy ezek párhuzamosak legyenek az első vonalakkal (4), valamint az alsó pontok egy vonalban legyenek (5).

Ezzel elkészültünk az alapvázal, most a szubsztituenseket kell elhelyeznünk. Azt kell szem előtt tartanunk, hogy a szénatomok körül a ligandumok *tetraéderesen* helyezkednek el (megj.: ne használjuk a sztereokémiában megszokott vastagított és szaggatott vonalakat, csak akkor, ha feltétlenül szükségesek).

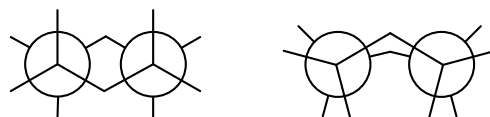
Először helyezzük el az axiális térállású csoportokat. Mindegyik axiális csoport függőlegesen helyezkedik el a gyűrű síkja felett, illetve alatt (6). Az ekvatoriális szubsztituensek rajzolásánál arra kell ügyelnünk, hogy azok párhuzamosak az alapváz megfelelő C–C kötésével (7, az ábrán minden vastagított vonal párhuzamos). Az ekvatoriális pozíciók szemléletesen **W** és **M** alakban helyezkednek el (8). Ha így elhelyeztük a szubsztituenseket, akkor elkészültünk a székkalkatú konformer ábrázolásával (9).



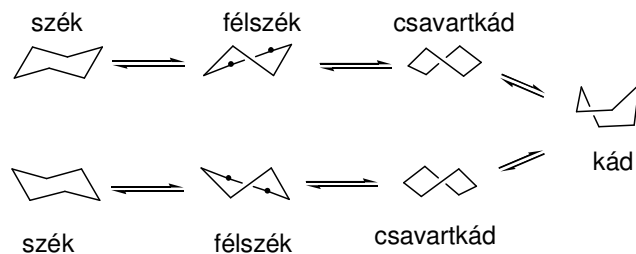
A ciklohexánváz rajzolása közben előforduló típushibák a következők (azaz, hogyan ne rajzoljuk ezen szerkezeteket). Ha az alapváz középső része vízszintes, azaz a váz alsó pontjai nem esnek egy vonalba, akkor az axiális csoportok sem függőlegesek (10). Az alapvázban a legalsó pontok egy vonalban helyezkednek el, az axiális csoportok függőleges helyezkednek el, de rossz pozícióban mutatnak felváltva fel és le (11). Az ekvatoriális csoportok rossz szögben vannak elhelyezve a gyűrűn, nem párhuzamosak, nem **M** és **W** alakban állnak (12).



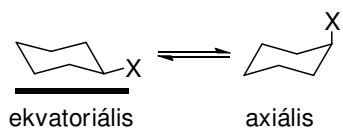
A szék- és a kádrotamerek Newman-projekcióiban ábrázolva:



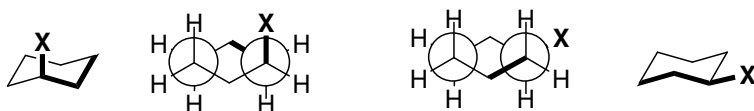
A ciklohexán rotamereinek egymásba alakulása:



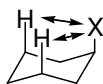
Szubsztituált ciklohexánok:



Szubsztituált ciklohexánok Newman-projekcióban

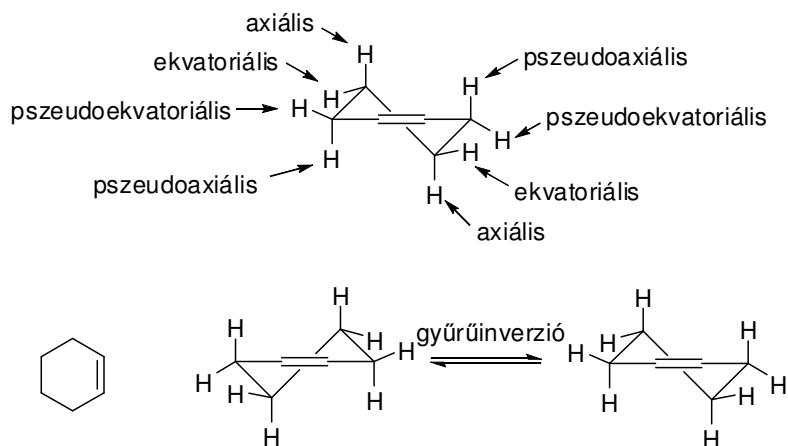


Diaxiális kölcsönhatás:

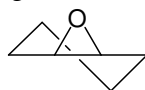


G.3. Kettős kötést tartalmazó ciklohexánszármazékok térszerkezete

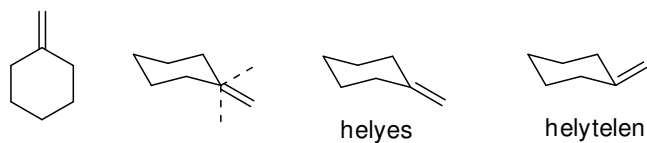
Gyűrűben lévő kettős kötés: félszék v. csavart konformáció



A ciklohexán epoxidjának szerkezete is analóg:

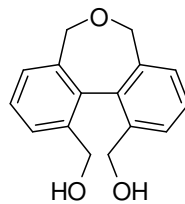
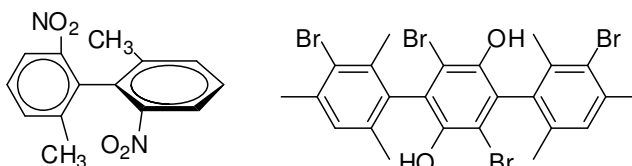


Gyűrűn kívüli kettős kötés:

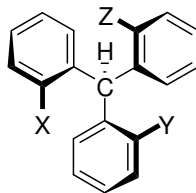


G.4. Gátolt rotáció miatt elválasztható konformációs sztereoizomerek (atropizomerek)

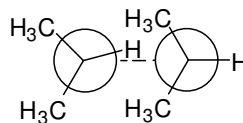
- Bifenilek, binaftilok, ezek többszörözött vagy áthidalt változatai



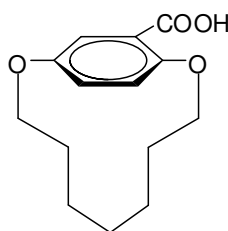
- Molekuláris propellerek



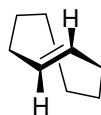
- Kapcsoló vagy fogaskerékszerű molekulák



- Ciklofánok

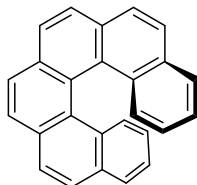


- Transz-cikloalkének



G.5. Kötésrendszer geometriai torzulása miatt fellépő sztereoisoméria

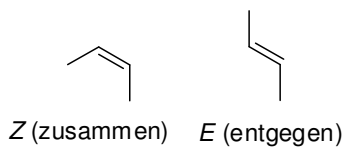
- Helicének



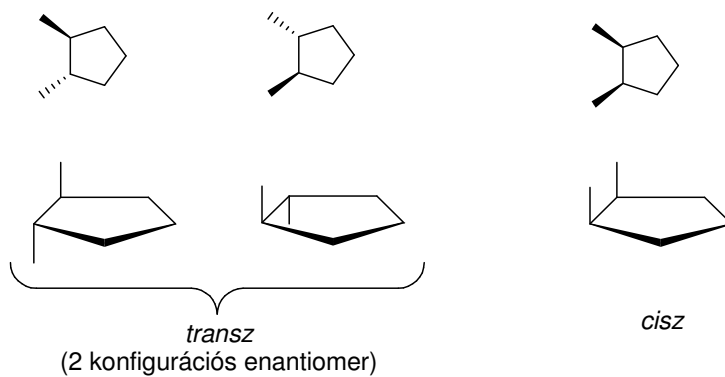
H. Konfigurációs izoméria

H.1. Olefinek és gyűrűk izomériája

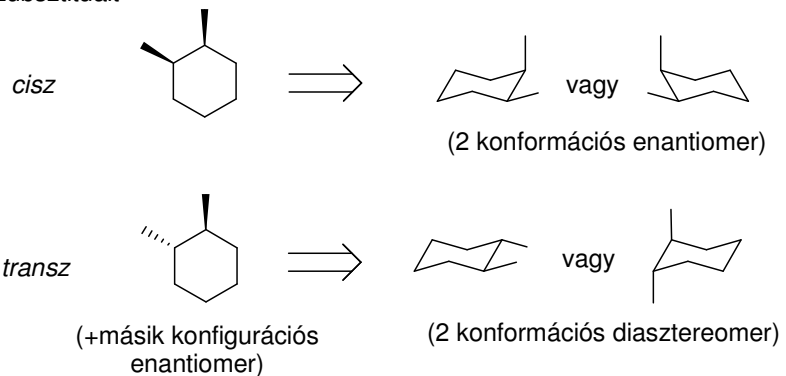
- Olefinek geometriai (*E-Z*, *cisz-transz*) izomériája (nevezéktant lásd a CIP-konvenciónál)



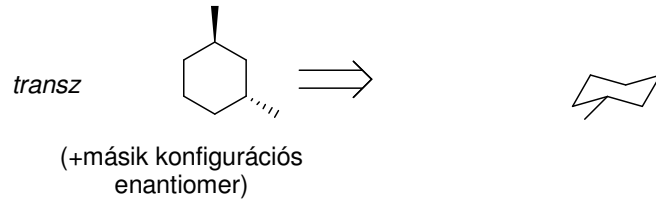
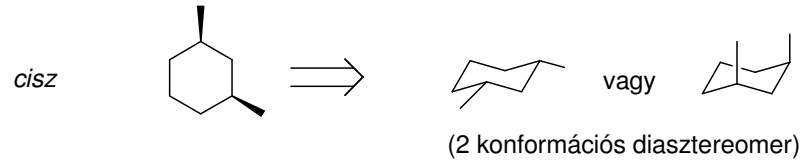
- Diszubsztituált gyűrűs vegyületek



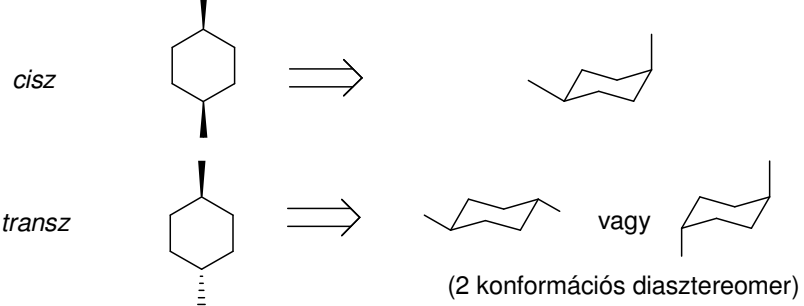
1,2-diszubsztituált



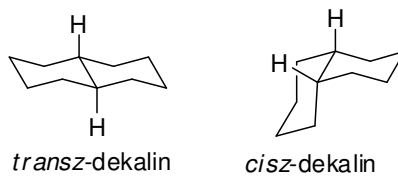
1,3-diszubsztituált



1,4-diszubsztituált



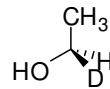
- Kondenzált gyűrűs, szubsztituátlan bicikloalkánok



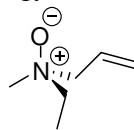
H.2. Kiralitás

- Centrális kiralitás: az aszimmetriacentrumok vagy kiralitáscentrumok leggyakrabban olyan atomok, amelyek körül legalább négy különböző ligandum található (a nemkötő elektronpár is ligandumnak számít).

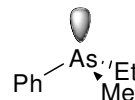
- Vegyületek kiralis szénatommal



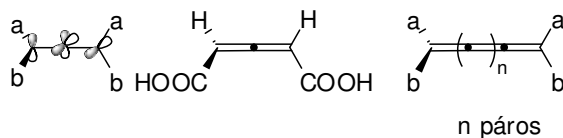
- Vegyületek négy vegyértékű egyéb kiralis atommal



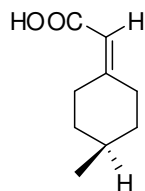
- Vegyületek három vegyértékű kiralis atommal (megjegyzés: a N ilyen típusú vegyületeinek enantiomerei általában igen könnyen egymásba alakulnak, nem izolálhatók.)



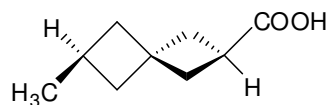
- Axiális kiralitás
 - Allének, kumulének



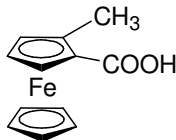
- Alkilidén-cikloalkánok



- Spiránok



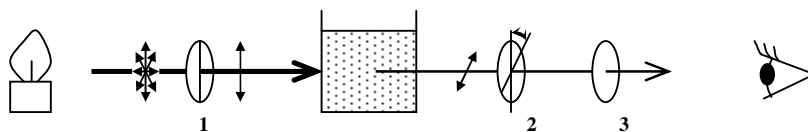
- Planáris kiralitás
 - Ferrocénszármazékok



I. Királis vegyületek tulajdonságai, jellemzése

I.1. Optikai aktivitás

A királis molekulák a lineárisan polározott fény polarizációs síkját elforgatják. Ezt az alábbi kísérleti elrendezéssel lehet kimutatni és megmérni:



Az ábrán a stilizált gyertyával jelzett fényforrás polarizálatlan fényét az **1** polárszűrőn (az. ún. polarizátoron) vezetjük át, mely csak a függőleges irányban polarizált fényt engedi át (a fény polarizációs irányát, vagyis az elektromos térerősség irányát szemléltetik a nyilak). A mintán áthaladt fény polarizációs síkja a függőlegeshez képest elfordul, ezt a **2** polárszűrővel (az ún. analizátorral) tudjuk észlelni: míg optikailag aktív minta hiányában a **3** látómező az analizátor függőleges állása mellett a legfényesebb, addig optikailag aktív minta behelyezése után az analizátort el kell forgatni, hogy a maximális intenzitást lássuk. Az elforgatás α szöge az optikai aktivitás mértéke. Ez a szög arányos a fénynek a mintában megtett úthosszával és (oldatmérés esetén) a koncentrációval (hasonlóan az abszorbanciára vonatkozó Lambert–Beer-törvényhez).

Képletben: $[\alpha] = \frac{\alpha}{cl}$, ahol $[\alpha]$ a fajlagos moláris forgatóképesség, $^{\circ}\text{cm}^3/(\text{g}\cdot\text{dm})$, c a koncentráció g/cm^3 , l a kivetta hossza dm. A fajlagos forgatóképesség a kísérleti elrendezéstől már nem függő, reprodukálható mennyiség, mely azonban a vizsgált minta anyagi minőségén túl az oldószertől, a hőmérséklettől és a fény hullámhosszától is függ.

1.2. Enantiomerek szétválasztása

Racém elegy: olyan rendszer amelyben az enantiomerek aránya 1:1.

Rezolválás: a racém elegy szétválasztása tiszta enantiomerekre. Ez többféleképpen történhet, mindegyiknek a lényege valamilyen királis környezet biztosítása, hogy diasztereomerképzés által a fizikai tulajdonságok különbözőek legyenek:

- egy enantiotiszta anyaggal sót vagy vegyületet képezünk mindkét enantiomerből, majd az így képződött diasztereomereket szétválasztjuk;
- enzimet alkalmazva szelektíven átalakítjuk az egyik enantiomerünket (enzimatis rezolválás);
- ún. királis kromatográfias eljárásokkal.

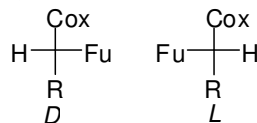
1.3. Az királis vegyületeket tartalmazó elegyek tisztaságának jellemzése

- Optikai tisztaság (optical purity):
 $op = [\alpha]_{\text{elegy}} / [\alpha]_{\text{tiszta}} \cdot 100\%$
- Enantiomer/diasztereomer arány (enantiomeric/diastereomeric ratio):
 $er = [S] : [R]$; $dr = [\text{diasztereomer1}] : [\text{diasztereomer2}]$
- Enantiomer/diasztereomer felesleg (enantiomeric/diastereomeric excess):
 $ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S]) \cdot 100\%$
 $de = ([\text{diasztereomer1}] - [\text{diasztereomer2}]) / ([\text{diasztereomer1}] + [\text{diasztereomer2}]) \cdot 100\%$

1.4. Konfiguráció megadása

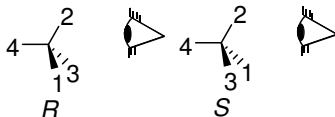
D – L rendszer (a D és L is abszolút konfigurációt jelöl Bijoet óta!)

(felfelé a legoxidáltabb láncvég, lefelé a leghosszabb lánc, jobbra-balra funkció csoport illetve hidrogén legyen; több kiralitáscentrum esetén a D–L rendszer ebben az ábrázolásban legalulra kerülő királis szénatom konfigurációját adja meg)

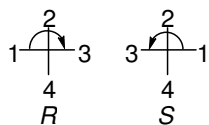


R – S rendszer, azaz CIP-konvenció

A jelölés lényege, hogy az aszimmetriacentrumhoz fűződő atomoknak, illetve atomcsoportoknak adott szabályok szerint megállapítjuk a sorrendjét, majd a térszerkezetet, illetve annak modelljét a sorrendben utolsó helyen álló atommal vagy atomcsoporttal ellenkező oldalról szemlélve, meghatározzuk a három előző helyen álló atom vagy atomcsoport sorrend szerinti körüljárásának irányát. Az **óramutató** járásával azonos sorrendirány jelzése *R* (rectus), az **ellentéteSé** pedig *S* (sinister).

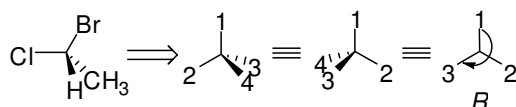


Az abszolút konfiguráció meghatározását is megkönnyíti a Fischer-projekciós ábrázolás. (1) a CIP konvenció szerint besorsozozzuk a kapcsolódó atomokat, illetve atomcsoportokat; (2) páros számú ligandumcserével az alsó vagy felső helyzetbe hozzuk a legnagyobb sorszámú atomot vagy atomcsoportot, (3) megállapítjuk az 1–3 számok körüljárási irányát.

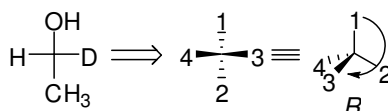


A ligandumok rangsorolásának szabályai a Cahn–Ingold–Prelog-konvenció (továbbiakban CIP, más helyeken C.I.P.) alapján a következők (a szabályokat egymás után kell alkalmazni, tehát a n -edik szabály akkor és azon ligandumpárok esetén lép életbe, ahol az $1...n-1$ szabályok alapján nem sikerült döntést hozni):

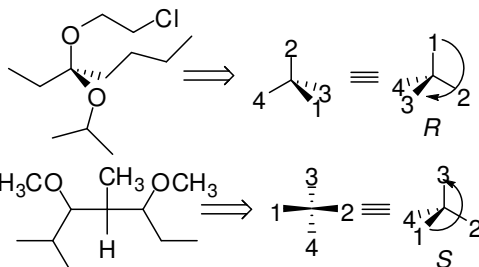
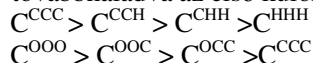
1. A nagyobb rendszámú atom megelőzi a rangsorban a kisebb rendszámút.
 $O > N > C > H$



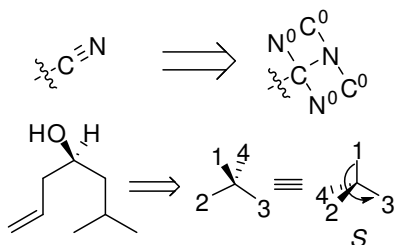
2. Izotópoknál a nagyobb tömegszámú atom a rangsorban megelőzi a kisebb tömegszámút.
 $^3\text{H} > ^2\text{H} > ^1\text{H}$



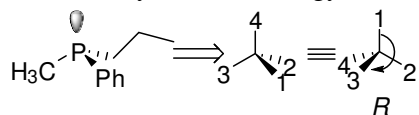
3. Ha az aszimmetriacentrum körül azonos atomokat találunk, akkor az elsőbbséget a láncon továbbhaladva az első különbség alapján állapítjuk meg.



4. Ha egy atom többszörös (kettős, hármas) kötéssel kapcsolódik egy másikhoz, akkor úgy tekintjük mintha annyi példányban kapcsolódnak egyszeres kötéssel, mint hány szoros a kötés. A „többszörözést” a többszörös kötés mindkét oldalán elvégezzük; a többszörözéshez felhasznált „új” atomokat egy (a kapcsolódáshoz felhasznált) vegyértékkel vesszük figyelembe.



5. A magányos elektronpár nulla rendszámmal szerepel, tehát a legkisebb rangú ligandum. A megkétszerezett atomok az 4. szabály értelmében nagyobb rangúak, mint az elektronpár.



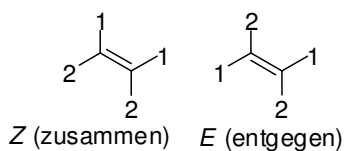
6. Ha más különbség nincs, a rangsorolásban a geometriai izoméria dönt, és Z magasabb rendű, mint E .
7. Ha más különbség nincs, a rangsorolásban a kiralitás dönt, és R magasabb rendű, mint S .

A leggyakoribb ligandumok növekvő rangban:

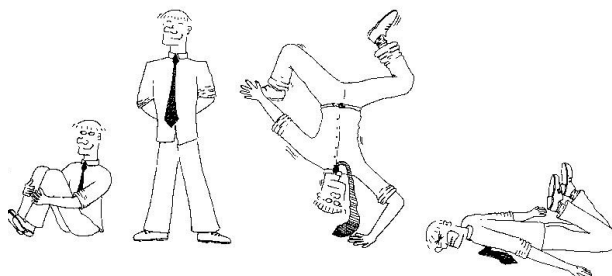
1. Hidrogén	20. Izopropenil	39. Metoxikarbonil	58. Metoxi
2. Metil	21. Acetilenil	40. Etoxikarbonil	59. Etoxi
3. Etil	22. Fenil	41. BnOkarbonil	60. Benziloxi
		<i>terc-</i>	
4. <i>n</i> -Propil	23. <i>p</i> -Tolil	42. Butoxikarbonil	61. Fenoxi
5. <i>n</i> -Butil	24. <i>p</i> -Nitrofenil	43. Amino(NH ₂)	62. Glikoziloxi
6. <i>n</i> -Pentil	25. <i>m</i> -Tolil	44. Ammónio(NH ₃ ⁺)	63. Formiloxi
7. <i>n</i> -Hexil	26. 3,5-Xilil	45. Metilamino	64. Acetoxi
8. Izopentil	27. <i>m</i> -Nitrofenil	46. Etilamino	65. Benzoiloxi
9. Izobutil	28. 2,5-Dinitrofenil	47. Fenilamino	66. Metilszulfoniloxi
10. Allil	29. 2-Propinil	48. Acetilamino	67. Metilszulfoniloxi
11. Neopentil	30. <i>o</i> -Tolil	49. Benzoilamino	68. Fluor
12. 2-Propinil	31. 2,6-Xilil	50. BnOCOamino	69. Merkaptó(HS ⁻)
13. Benzil	32. Tritil	51. Dimetilamino	70. Metiltio(MeS ⁻)
14. Izopropil	33. <i>o</i> -Nitrofenil	52. Dietilamino	71. Metilszulfonil
15. Vinil	34. 2,4-Dinitrofenil	53. Trimetilamino	72. Metilszulfonil
16. <i>szek</i> -Butil	35. Formil	54. Fenilazo	73. Szulfo(HO ₃ S ⁻)
17. Ciklohexil	36. Acetil	55. Nitrozo	74. Klór
18. 1-Propenil	37. Benzoil	56. Nitro	75. Bróm
19. <i>terc</i> -Butil	38. Karboxi	57. Hidroxil (OH)	76. Jód

Ha a molekulában több aszimmetriacentrum van, mindegyiknek meg kell adnunk a konfigurációját a fenti szabályok szerint.

Z-E nevezéktan CIP szerint



Konformációs
változás



Konfigurációs
változás



Alapfogalmak

A Lewis-féle képletírás szabályai

1. megszámoljuk a vegyértékelektronokat,
2. a kapcsolódó atomok közé egyszeres kötéseket rajzolunk,
3. a maradék elektronokból nemkötő elektronpárokat és/vagy π -kötéseket definiálunk (amennyi kitelik és ahova lehetséges),
4. ha marad egy párosítatlan elektron, azt is elhelyezzük valamely atomra nemkötő elektronként,
5. megállapítjuk az atomokon a formális töltéseket: megszámoljuk az atomon levő elektronok számát, a nemkötő elektronokat egésznek, a kötésben résztvevőket félnek számolva, majd megnézzük, hogy ez mennyivel több vagy kevesebb a semleges atom vegyértékelektronjainak számánál. Ha kevesebb, akkor pozitív, ha több akkor negatív az adott atom formális töltése.

Megjegyzés: Az alkotó atomok vegyértékhéjában maximum annyi elektron lehet, amennyit az atom periódusos rendszerben elfoglalt helye megenged (nem lehet például öt vegyértékű a szén, nitrogén).

Határszerkezetek

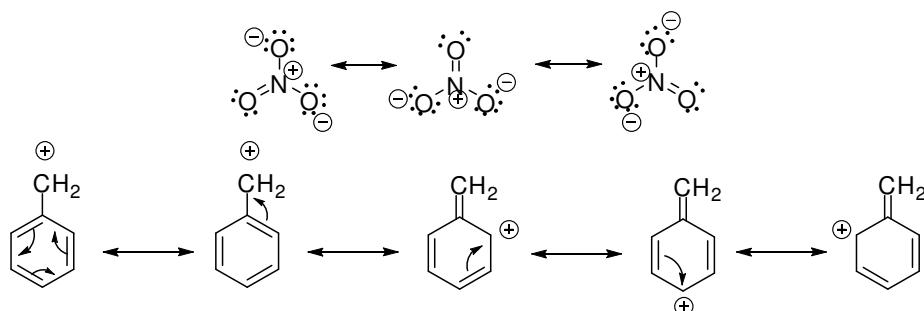
Vannak esetek, amikor egy molekulára a fenti szabályok alapján többféle szerkezet is felrajzolható, ezeket *határszerkezetek*nek nevezzük. Külön-külön ezek egyike sem felel meg az ábrázolt molekula valós szerkezetének, csak a megfelelően súlyozott eredőjük ad jó leírást.

Az egyes határszerkezetek egyetlenegy molekulát mutatnak be, nem jelentenek egymásba átalakuló, egymással egyensúlyban lévő szerkezetű molekulák alkotta keveréket. A határszerkezetek írásával kapcsolatos szabályok (rezonancia-szabályok):

1. A határszerkezetekben a π -kötésekben levő és nemkötő elektronok összes számának meg kell egyeznie.
2. Az előző pontban említett elektronok különböző lokalizációja mindig ugyanazon és a valóságos geometriának megfelelő σ -vázon képzelhető el. Tehát a határszerkezetek geometriája nem különbözhet egymástól. A határszerkezetek levezetésekor az elektronok áthelyezése nem érinti az atommagok relatív helyzetét.
3. Elméletileg minden olyan határszerkezet felírható, amely eleget tesz a fenti szempontoknak. Ezeket azonban nem egyforma súllyal kell figyelembe venni a molekula tényleges elektroneloszlásának leírásában.
 - a. A formális töltéseket tartalmazó szerkezetek közül azok a stabilabbak, melyekben a negatív töltések az elektronegatívabb, a pozitív töltések a kevésbé elektronegatív atomokon vannak.
 - b. Egyre valószínűtlenebbek azok a határszerkezetek, amelyekben az izolált töltéspárok száma egyre nagyobb.
 - c. Különösen valószínűtlenek azok a határszerkezetek, melyekben azonos töltések egymáshoz közel helyezkednek el.
 - d. Ha más tényezők azonosak, akkor azok a határszerkezetek szerepelnek nagyobb súllyal, melyek több lokalizált π -kötést tüntetnek fel. (*izovalens* határszerkezetek: azonos számú π -kötést tartalmazó határszerkezetek, *heterovalens* határszerkezetek: nem azonos számú π -kötést tartalmazó határszerkezetek)
4. Ha több, nem egyforma energiájú határszerkezet írható fel, akkor a valóságos elektronszerkezet legjobban a legkisebb energiájú határszerkezet elektroneloszlására fog hasonlítani. (pl. 1,3-butadién)
5. Ha a legkisebb energiához több határszerkezet is felírható (pl. szimmetria miatt), akkor a molekula elektroneloszlása ezek egyikéhez sem hasonlít igazán, hanem azonos súlyú keveréküként adódó, szimmetrikus szerkezetű lesz (pl. benzol).

Az egyes határszerkezetek közötti nyíl: \leftrightarrow

Példaként álljanak itt a szervetlen és szerves kémiából ismert nitrácion, illetve benzilion legstabilabb határszerkezetei felírva:



Oxidációs szintek: (hasonló, de nem pontosan felel meg az oxidációs szám fogalmának!)

- A szénatom nulla vegyértékét köti le heteroatom vagy C–C π -kötés. *Alkán oxidációs szint:* alkánok
- A szénatom egy vegyértékét köti le heteroatom vagy C–C π -kötés. *Alkohol oxidációs szint:* alkoholok, éterek, aminok, alkil-halogenidek, alkének.
- A szénatom két vegyértékét köti le heteroatom vagy C–C π -kötés. *Aldehyd oxidációs szint:* aldehidek, ketonok, acetálok, alkinek.
- A szénatom három vegyértékét köti le heteroatom vagy C–C π -kötés. *Karbonsav oxidációs szint:* karbonsavak, észterek, amidok, nitrilek, acilkloridok.
- A szénatom négy vegyértékét köti le heteroatom vagy C–C π -kötés. *Szén-dioxid oxidációs szint:* szén-dioxid, dialkil-karbonátok, széntetrahalogenidek.

Fontosabb szerves csoportok rövidítései:

R	alkil		Ar	amil	
Me	metil		Ar	aril	
Et	etil		Ph	fenil	
Pr (vagy n-Pr)	propil		Bn	benzil	
Bu (vagy n-Bu)	butil		Ac	acetil	
i-Pr	izopropil		vinil	vinil	
i-Bu	izobutil		allil	allil	
s-Bu	szek-butil		Bz	benzoil	
t-Bu	terc-butil		acil	acil	
Ts	p-toluolszulfonil		Ms	metilszulfonil	

Parciális töltések jelölése:

δ^+ ; δ^-



Gyakori fogalmak és jelölések:

Gyök: párosítatlan elektront tartalmazó részecske, leggyakrabban reaktív intermedier.

Igen sok szerves kémiai reakció párosítatlan elektronokat tartalmazó molekulák, azaz gyökök részvétele NÉLKÜL megy végbe, tehát a reakció során elektronpárok mozdulnak el. Emiatt van értelme arról beszélni, hogy a reakcióban átadásra kerülő elektronpár kitől származik és hová kerül:

Nukleofil: részleges vagy teljes negatív töltést viselő, Lewis-bázisos jellegű reakciópartner, mely a reakcióban elektronpárdonorként viselkedik, jelölése: Nu^- , Nu, pl.: OH^- , Br^- , H_2O , NH_3

Elektrofil: részleges vagy teljes pozitív töltést viselő, Lewis-savas jellegű reakciópartner, mely a reakcióban elektronpárakceptorként viselkedik, jelölése: E^+ , E, pl.: H^+ , NO_2^+ , AlCl_3 .

Heterolízis $\text{AB} = \text{A}^+ + \text{B}^-$

Homolízis $\text{AB} = \text{A}^\cdot + \text{B}^\cdot$

Elektronpár elmozdulásának jelölése:

Elektron elmozdulásának jelölése:

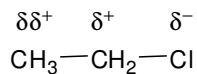
Mechanizmusírási segédlet:

1. Rajzold le áttekinthetően a reaktánsokat! Ellenőrizd, hogy tudod, mi a reagens és az oldószer, mik a reakció körülményei!
2. Vizsgáld meg a kiindulási anyagokat és a termékeket, majd próbáld meg kitalálni, mi történt a reakcióban! Milyen új kötés keletkezett? Melyik kötések szakadtak fel? Mi adódott hozzá és mi távozott el? A molekulában vándorolt valamelyik kötés?
3. Keresd meg a nukleofil központokat a reagáló molekulákban és határozd meg melyik a legnukleofilebb! Keresd meg az elektrofil részt és határozd meg melyik a legelektrofilebb!
4. Ha az elektrofil és nukleofil centrum közötti kötés létrejöttével közelebb jutunk a termékhez, akkor rajzold úgy a molekulát, hogy a két centrum egy kötés távolságban legyenek egymáshoz. A bezárt szög feleljen meg a molekulapályák alakjának!
5. Rajzolj egy görbe nyilat, ami a nukleofiltól mutat az elektrofilre! A kezdőpontja legyen a betöltött pályánál (pl. nemkötő elektronpár) vagy negatív töltésnél (Mutassa világosan a töltést, illetve a kötést, de ne érintse azt!) és végződjön az üres pályánál (A nyíl vége világosan mutassa azt!).
6. Vedd figyelembe, hogy a reakcióban résztvevő atomok körül nem lehet túl sok kötés! Ha ez így van, akkor egy kötés felszakításával kell megszüntetni a képtelen szerkezetet. Válaszd ki a felszakadó kötést! A kötés közepéből húzz egy görbe nyilat, ami egy megfelelő (elektronpár fogadására alkalmas) helyre mutat!
7. Írd fel a görbe nyilak által meghatározott termék képletét! Szakítsd fel a kötéseket, ahonnan indulnak, és építsd ki ott, ahova mutatnak! Vedd figyelembe az egyes atomokon lévő töltéseket, és ellenőrizd, hogy az össztöltés nem változott! Ha felrajzoltad a görbe nyilakat, akkor meghatározta egyértelműen a termék szerkezetét. Ha hibás a szerkezet, akkor a görbe nyilak is rossz helyen vannak, javítsd ki őket!
8. Ismételd az 5 – 7. lépéseket, amíg stabil termékhez nem jutsz!

A reaktivitást befolyásoló tényezők:

1. Elektronikus effektusok

1.a Induktív effektus:

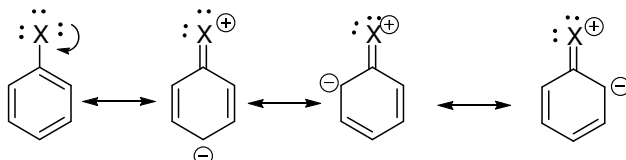


+I: EDG (electron donating group, elektronküldő csoport) $\text{O}^- > \text{COO}^- > \text{CR}_3 > \text{CHR}_2 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CH}_3$

-I: EWG (electron withdrawing group, elektronvonzó csoport) $\text{NR}_3^+ > \text{NO}_2 > \text{SO}_3\text{R} > \text{CN} > \text{COOH} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} \sim \text{OR}, \text{OH}, \text{Ar}$

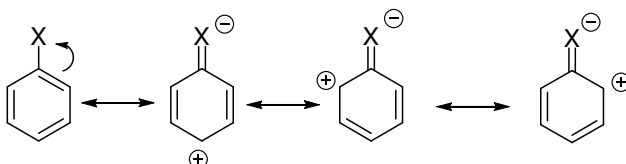
1.b Konjugációs effektus vagy mezomer effektus:

+M vagy +K



$\text{O}^-, \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{SH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

-M vagy -K



$\text{COR} < \text{CN} < \text{NO}_2$
 $\text{COOH} < \text{COOR}$

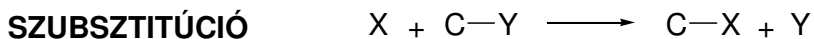
2. Sztérikus effektusok

A reakció lejátszódása során, a reaktivitás megállapításnál figyelembe kell venni, hogy

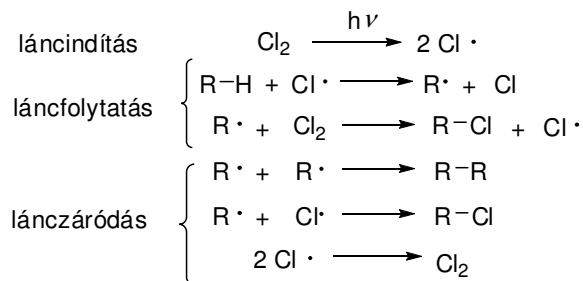
- a reakció lejátszódását gátolhatja, ha a reakciócentrum sztérikusan árnyékolt, zsúfolt;
- a reakció lejátszódását segítheti, ha a molekulában a nagy csoportok taszítása, helyigénye miatt feszültség van, és ez a reakció során csökken.

Alapvető szerves kémiai mechanizmusok

- I. Szubsztitúciós reakcióknak** nevezzük azokat a reakciókat, ahol az egyik reagens molekula (X) oly módon létesít kötést a másikkal (CY), hogy annak egy részletét lecseréli (Y – távozó csoport). A szubsztitúciós reakciók az X reagens sajátosságai alapján lehetnek gyökösök, nukleofilek vagy elektrofilek. A másik reagáló molekula szempontjából megkülönböztetünk alifás és aromás szubsztitúciót:

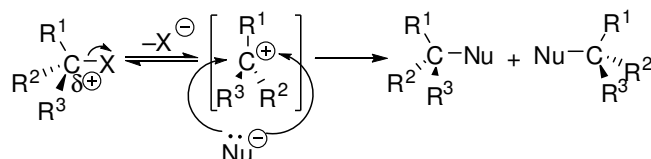


I.1. Gyökös szubsztitúciós reakció (S_R)



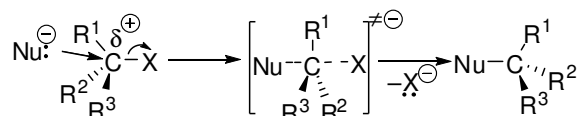
I.2. Alifás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N)

I.2.a. Unimolekulás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N1)



A reakció során a távozó csoport heterolitikus lehasadása a sebességmeghatározó lépés. A reakciósebesség csak a szubsztitúciót elszenvedő molekula koncentrációjától függ. A karbokation annál stabilabb, minél magasabb rendű, vagy minél több +K effektusú csoport kapcsolódik hozzá. A karbokation csak akkor tud kialakulni, ha fel tudja venni a síkalkatú térszerkezetet. Ez a reakcióút szekunder és terciér szénatomokon jellemző. A reakció során racemizációra kell számítanunk.

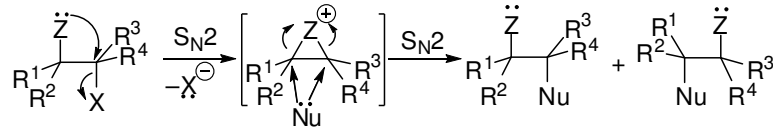
I.2.b. Bimolekulás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N2)



A reakció során a szén–nukleofil kötés kialakulása és a távozó csoport heterolitikus lehasadása párhuzamosan történik. A reakciósebesség a szubsztitúciót elszenvedő molekula és a nukleofil koncentrációjától is függ. A nukleofil támadásához szükséges, hogy a C atom sztérikusan ne legyen leárnyékolva, ezért a reakciócentrumhoz minél kisebb ligandumoknak kell kapcsolódnia. Ez a reakció út primer és szekunder szénatomokon jellemző. A reakció során inverzióra kell számítanunk.

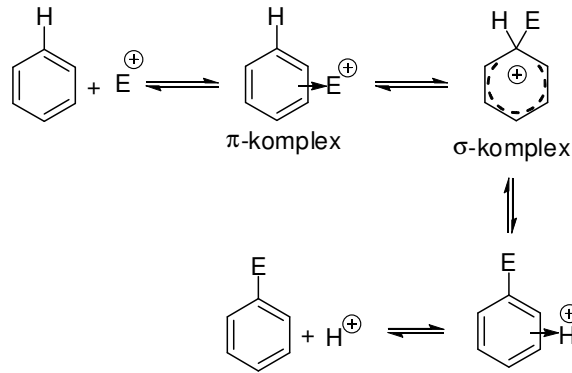
- I.2.c. Oldószerhatás:** Az S_N1 mechanizmus szerint lejtszódó reakciónak a poláris oldószer kedvez (segít a karbokation stabilizálásában). Az S_N2 típusú reakcióutat az apoláris oldószer segíti elő.

I.2.d. Szomszédcsoporthatás

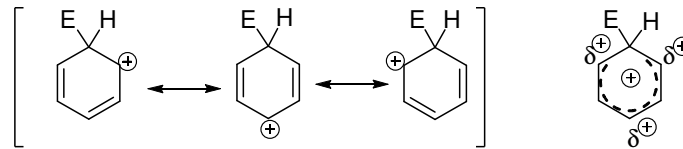


I.3. Aromás elektrofil szubsztitúció (S_EAr)

I.3.a. Az aromás elektrofil szubsztitúció mechanizmusa

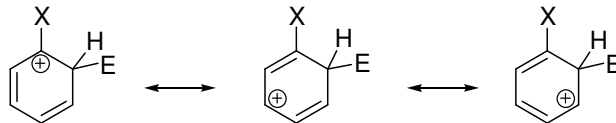


I.3.b. A σ -komplex szerkezete

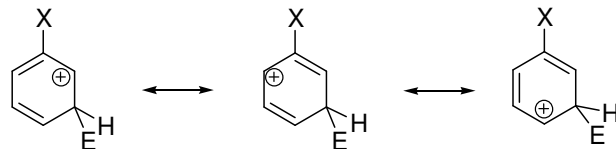


I.3.c. A szubsztituensek hatása a belépő elektrofil helyzetére

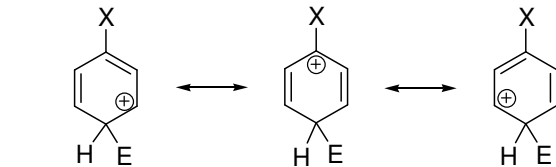
- Orto-helyzet



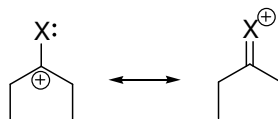
- Meta-helyzet



- Para-helyzet



- Ha az X-csoport +K effektusú, osztozhat a pozitív töltésen:

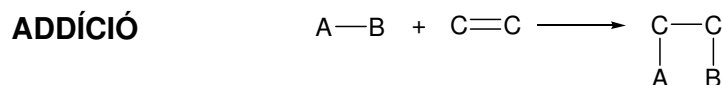


Az *orto* és *para* esetén a pozitív töltés megjelenik az X-csoportot hordozó szénatomon is, ha az X-csoport tudja stabilizálni ezt a töltést, akkor ezen pozíciók kedvezményezettek, ellenkező esetben a *meta*-helyzet lesz a kedvezményezett.

A reakció lejárásának sebességét befolyásolja a szubsztituens. Referenciaként ugyanazon reagenssel a benzolon lejátszódó szubsztitúciót tekintjük. Ha a folyamat lassabb, akkor a szubsztituens *dezaktiváló*, ha gyorsabb *aktiváló*.

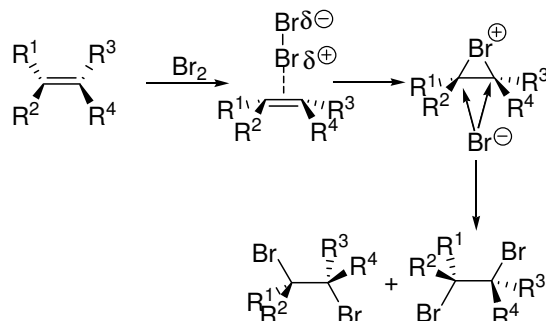
- *Orto*-, *para*-helyzetbe irányító, aktiváló szubsztituensek (+K effektus, kivéve halogének):
-NRR', -OR, -OH, -O⁻, -SH, -SR, -NHCOR, -CH₂OH, alkil, aril, -OCOR, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOR
- *Orto*-, *para*-helyzetbe irányító, dezaktiváló szubsztituensek (+K effektus, halogének):
-F, -Cl, -Br, -I
- *Meta*-helyzetbe irányító, dezaktiváló szubsztituensek (-I, -K effektus):
-NR₃⁺, -NO₂, -CN, -COOH, -COOR, -CHO, -COR, -CX₃ (-CF₃, -CCl₃), -CONH₂, -SO₃H

II. Addíciós reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol két reagens (AB és CC) melléktermék képződése nélkül egy vegyületté egyesülnek. A leggyakoribb addíciós reakció típusok az elektrofil, nukleofil, a szinkron addíció és a cikloaddició.



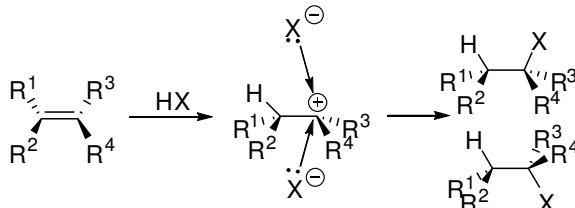
II.1. Elektrofil addíció (A_E)

II.1.a. Halogénaddíció szén-szén kettős kötésre



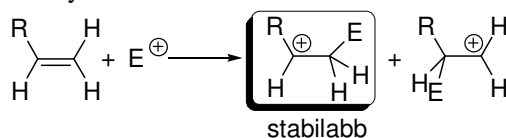
A reakció sztereokémiája transz, a reagens két része ellenkező térfélről lép be a molekulába.

II.1.b. Hidrogén-halogenid addíció szén-szén kettős kötésre



Ebben az esetben nem tud kialakulni hidrónium kation (mint a fenti esetben a bromónium kation). A reakció során cisz- és transz-addíciós termék is keletkezhet.

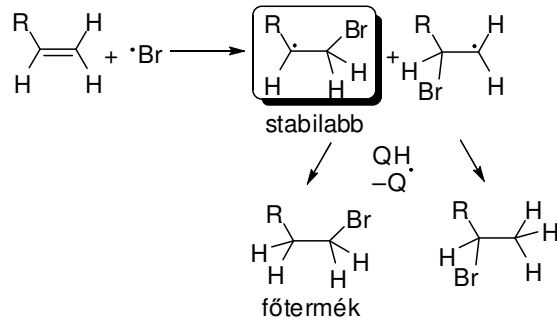
II.1.c. Markovnyikov-szabály



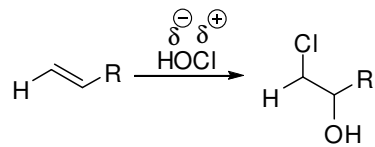
Az „elektrofil oda épül be, ahol eredetileg több H van” tapasztalati szabály a különböző karbokation-stabilitásra vezethető vissza: az alkilcsoportok +I effektusa miatt a magasabb rendű kation stabilabb.

II.1.d. „anti-Markovnyikov-szabály” szerint keletkező termékek

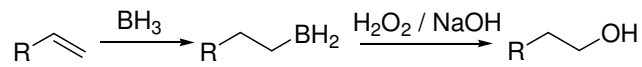
- **Gyökös addíció (A_R)** (főleg sztérikus effektus)



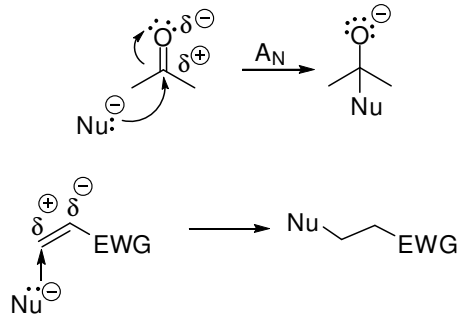
- hipohalogenit addíció



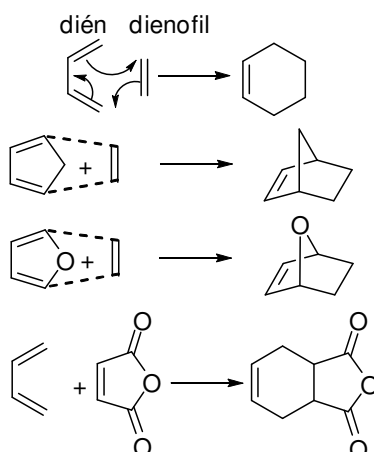
- hidroborálás



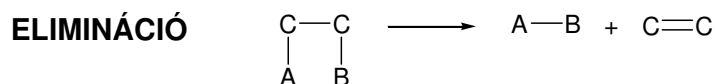
II.2. Nukleofil addíció (A_N)



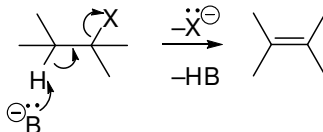
II.3. Cikloaddíció



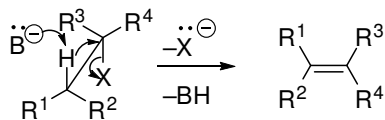
III. Eliminációs reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol egy kiindulási molekula két vagy több összetevőjére esik szét (AB+CC).



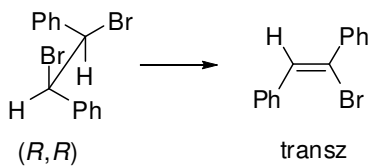
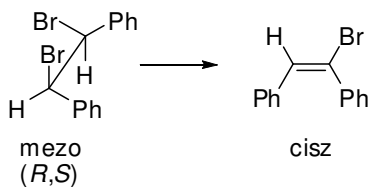
III.1. E2 mechanizmus (bimolekulás elimináció)



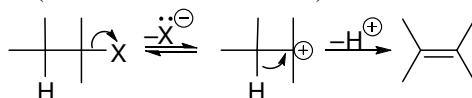
III.1.a. E2 reakció mechanizmusának sztereokémiája: a távozó ligandumoknak anti-periplanáris térállásúnak kell lennie.



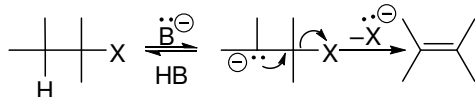
például:



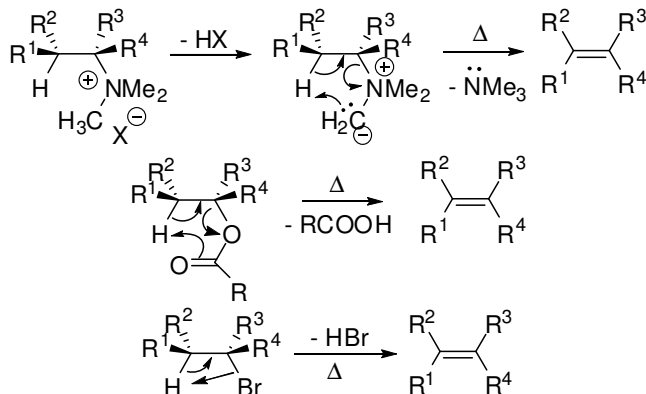
III.2. E1 mechanizmus (unimolekulás elimináció)



III.3. E1cB mechanizmus (unimolekulás konjugált bázison keresztül lejátszódó elimináció)

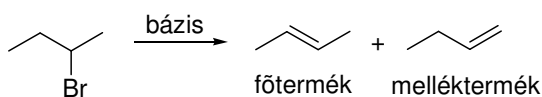


III.4. Intramolekuláris elimináció (E_i)

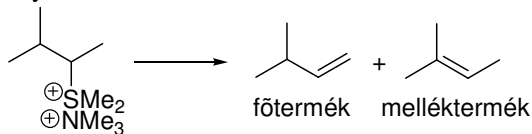


III.5. Irányítási szabályok

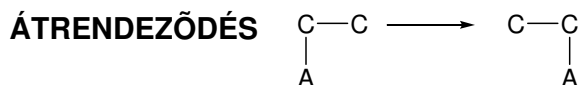
III.5.a. Zajcev-szabály



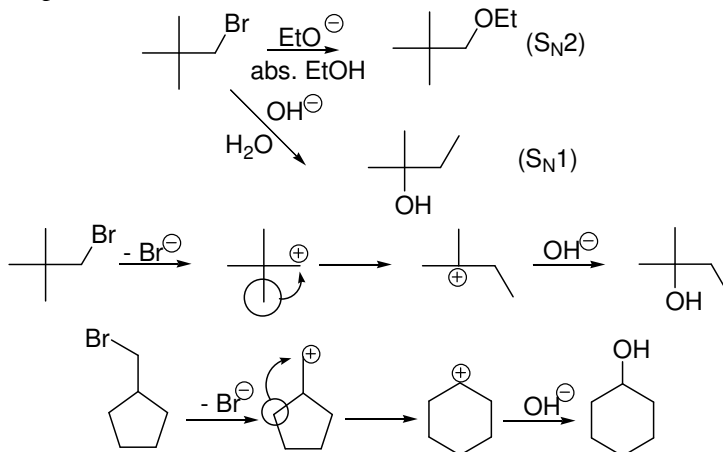
III.5.b. Hoffmann-szabály



IV. Átrendeződési reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol a molekula elemi összetétele változatlan marad, de a konstitúciója megváltozik.

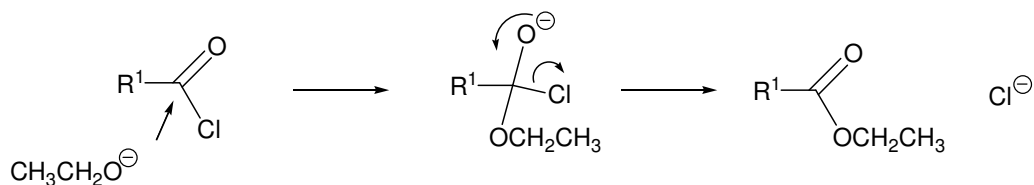


IV.1. Wagner–Meerwein-átrendeződé (anionvándorlás, hajtóereje a stabilabb karbokation képződése)



V. **Oxidációs/redukciós reakcióknak** hívjuk mindazon folyamatokat, amelyek során a molekulában levő atomok oxidációs szám változásának összege nem nulla (pl. az elimináció nem oxidáció). Az oxidációs – redukciós reakciók általában összetett, többlépcsős folyamatok, melyek mechanizmusa nem mindig tisztázott.

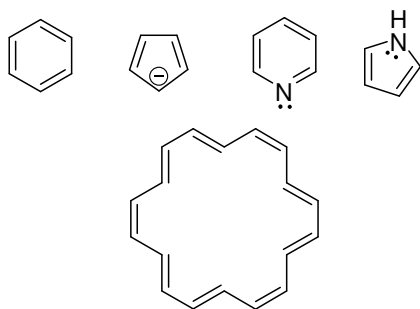
VI. **Komplex mechanizmusú reakciók** alatt értjük mindazokat a folyamatokat, melyek a fentiekben ismertetett alaptípusok közül többől állnak össze. Ilyen például a savkloridok és alkoholátionok alábbiakban bemutatott addíciós – eliminációs reakciója, amely formailag egy nukleofil szubsztitúciónak felelne meg. Az átalakulás első lépésében az alkoholátion addicionálódik a savklorid pozitívan polározott szénatomjára (lásd nukleofil addíció) és egy anionos köztitermék alakul ki, amelyben azután a negatív töltésű oxigén egyik elektronpárja szén-oxigén kettőskötés kialakítása közben kilöki a halogenidiont (lásd elimináció) és kialakul az észtercsoport.



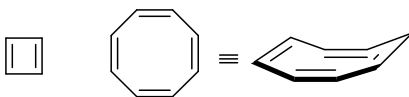
Aromás rendszerek

Gyűrűsen konjugált kettőskötéseket tartalmazó síkalkatú rendszerek közül azokat nevezzük aromásoknak, melyek $(4n+2)$ darab delokalizált π -elektront tartalmaznak (ahol $n = 0, 1, 2, \dots$) (**Hückel-szabály**). Ezek kimagasló stabilitással rendelkeznek. A $4n$ darab delokalizált π -elektront tartalmazó (ahol $n = 0, 1, 2, \dots$) gyűrűs, síkalkatú rendszerek antiaromásak, melyek vagy kötésfelszakítással, vagy a planáris szerkezet torzulásával igyekeznek stabilizálódni.

Aromás rendszerek:



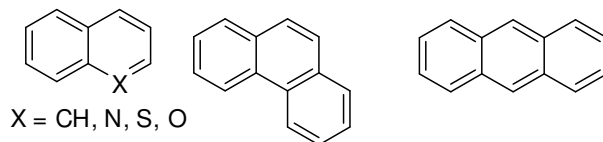
Antiaromás rendszerek:



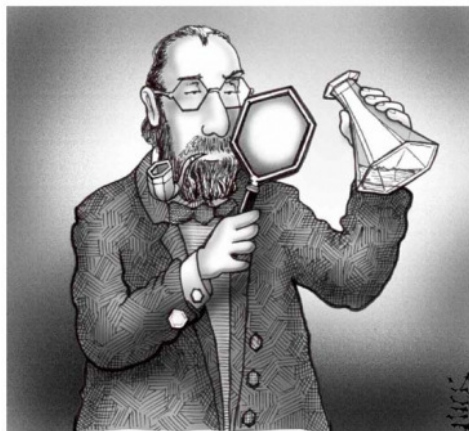
Nemaromás rendszerek:



Többgyűrűs aromás rendszerek:



Great events in Chemistry...



1865: Kekulé, moments before his brilliant insight into the structure of benzene.