

**SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TTIK**

SZERVES KÉMIA

I. éves biológia alapszakos hallgatók számára

Dr. Notheisz Ferenc
egyetemi tanár

Dr. Zsigmond Ágnes
egyetemi docens

Szerves Kémiai Tanszék

2008

Bevezetés

Régebben azt gondolták, hogy **szerves** vegyületeket csak az **élő szervezet** tud létrehozni, így azok laboratóriumi előállítását meg sem érdemes kísérteni. Ez a nézet nagy mértékben fékezte a szerves kémia fejlődését a 19. század elején, és akkor dőlt meg, amikor Wöhler német kémikus 1828-ban egy szervesen sóból előállította a karbamidot, amelyet addig csak az élő szervezet által előállítható anyagnak tekintettek. Ez a felfedezés mutatott rá arra, hogy nincs alapvető különbség a szerves és a szervesen anyagok között, és, legalábbis elvben, minden szerves anyag előállítható a laboratóriumban, az élő szervezet közreműködése nélkül is.

A mai értelemben véve a szerves kémia a szénvegyületek kémiája. A szén képes arra, hogy sok szénatom összekapcsolódása révén hosszú láncokat, és ezáltal nagyon bonyolult vegyületeket, hozzon létre. Ez a bonyolultság, és a lehetséges szerves vegyületek nagy száma indokolja a szénvegyületek különálló tárgyalását.

A fejlődés során különvált a szerves kémiától az élő szervezetekben lejátszódó folyamatokkal foglalkozó **biokémia**, amit elsősorban ezen folyamatok komplex volta indokol. Összetettségük ellenére a biokémiai átalakulások is alapvetően szerves reakciók, így ezen folyamatok megértéséhez elengedhetetlenek a szerves kémiai alapismeretek. A jegyzet három részre bontva tárgyalja ezeket az ismereteket.

Az **első rész** a szerves vegyületekkel foglalkozik. Tárgyalja a szerves vegyületekben előforduló fontosabb kötéstípusokat, ismerteti a szerves vegyületek csoportosítását, és az egyes vegyülettípusok elnevezésének alapelveit. Ugyancsak ez a rész foglalkozik a szerves vegyületek térkémiájával, és a szerkezetük meghatározására szolgáló fontosabb módszerek ismertetésével.

A **második rész** a szerves vegyületek átalakulásaival foglalkozik. A szerves kémia fejlődése következtében ma már nemcsak azt tudjuk megmondani, hogy egy adott vegyület várhatóan milyen terméké képes átalakulni, hanem az átalakulás egyes lépéseit (azaz a reakció mechanizmusát) is viszonylag pontosan le tudjuk írni. A szerves reakciókat jellemző reakciómechanizmusok néhány alaptípusra vezethetők vissza. Ezért ebben a részben először ezeket az alaptípusokat tárgyaljuk, majd sorra vesszük az egyes vegyületcsaládokat, és ott ismertetjük részletesebben a rájuk leginkább jellemző reakciómechanizmusokat.

A **harmadik rész** tárgyalja egyrészt a természetben előforduló szerves vegyületek legfontosabb csoportjait, másrészt azt ismerteti, hogyan lehet alkalmazni a szerves kémiában megismert alapelveket az élő szervezetben lejátszódó folyamatok értelmezésére.

A jegyzet fő célja nem az, hogy memorizálandó ismereteket közöljön, és csak azt írja le, hogy **mi** történik a szerves reakciók során, hanem sokkal inkább az, hogy **miért** az adott módon mennek végbe az egyes átalakulások. Ezért az anyag során sem lehet alapvető cél az ismeretek egyszerű megtanulása, hanem sokkal inkább azoknak az általános elveknek a **megértése**, amelyek alapján a szerves kémiai átalakulások végbemennek.

TARTALOM

A szerves vegyületek

- | | |
|-------------------------------------|----|
| 1. Kötések a szerves kémiában | 3 |
| 2. A szerves vegyületek csoportjai | 14 |
| 3. A szerves vegyületek térkémiája | 29 |
| 4. Szerkezetmeghatározási módszerek | 46 |

A szerves reakciók

- | | |
|---------------------------------------|-----|
| 5. A szerves reakciók jellemzése | 59 |
| 6. A szénhidrogének reakciói | 72 |
| 7. Az alkil-halogenidek reakciói | 87 |
| 8. Az alkoholok és az aminok reakciói | 97 |
| 9. A karbonilvegyületek reakciói | 110 |
| 10. Szén-szén kötések kialakítása | 128 |

Bioszerves kémia

- | | |
|--------------------------------|-----|
| 11. Természetes szénvegyületek | 140 |
| 12. Aminosavak és peptidek | 160 |
| 13. Enzimreakciók | 173 |

1.fejezet

Kötések a szerves kémiában

Ez a fejezet először a szerves vegyületekben előforduló kötéstípusokat, és azok tulajdonságait tárgyalja, majd azt ismerteti, hogyan képzeljük el mai tudásunk alapján ezeknek a kötéseknek a kialakulását.

1.1. Az atomok elektronszerkezete

Egy atommagban a **rendszámmal** azonos számú, pozitív töltésű proton található. A protonok mellett semleges neutronok is vannak a magban. Együttes számuk az atom **tömegszámát** adja meg. A protonokkal azonos számú elektron elektronhéjakon helyezkedik el. Az elektronhéjakat számokkal szokás jelölni. Minél távolabb van egy héj a magtól, annál nagyobb számmal jelöljük, és annál nagyobb energiájú. Az egyes héjakon belül az elektronok atompályákon találhatóak. Az atompályákat betűkkel szokás megkülönböztetni (*s, p, d*). Az első héj csak egy *s*-pályából áll, de a második héjon már egy *s*- és három *p*-pálya helyezkedhet el. Egy pályán csak két elektron tartózkodhat, azok is ellentétes spinnel. Ennek megfelelően az első héjon csak **kettő**, a második héjon viszont már **nyolc** elektron számára van hely.

Az elektronok először mindig az alacsonyabb energiájú pályákra lépnek be. Az azonos energiájú pályák (például a három *p*-pálya) esetében az elektronok úgy helyezkednek el, hogy a párosítatlan elektronok száma maximális legyen. Az első tíz elem elektroneeloszlását az alábbi séma szemlélteti:

$2p_z$	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑↓	↑↓
$2p_y$	—	—	—	—	—	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
$2p_x$	—	—	—	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$2s$	—	—	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$1s$	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne

A **szénatomnak** hat elektronja van, és ezek elektroneeloszlása az $1s^2 2s^2 2p^2$ képlettel írható le. Mivel azonban a kémiai tulajdonságokat a le nem zárt héjak elektronjai (**a vegyértékelektronok**) határozzák meg, csak a második héjat kell a kémiai tulajdonságok értelmezése céljából tekintetbe venni, így a szén vegyértékhéjának elektroneeloszlása $s^2 p^2$.

1.2. Az ionos és a kovalens kötés

A **nemesgázok** (**He, Ne**) a legstabilabb atomok, mivel **lezárt** külső héjjal rendelkeznek. Stabilitásuk miatt a nemesgázok atomos formában fordulnak elő. Mivel minden rendszer az energiaminimum elérésére törekszik, a többi atom is igyekszik elérni a nemesgázokhoz hasonló lezárt vegyértékhéjat. A lítium **egy elektron leadásával** olyan pozitív töltésű ionná (kationná) alakul, amely ugyanolyan lezárt vegyértékhéjjal rendelkezik, mint a hélium.

2p _z	—	—	↑↓	↑↓
2p _y	—	—	↑↓	↑↓
2p _x	—	—	↑↓	↑↓
2s	—	↑↓	↑↓	↑↓
1s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	He	Li	F	Ne

A fluor viszont **egy elektron felvételével** olyan negatív töltésű ionná (anionná) alakul, amely a neonhoz hasonló lezárt vegyértékhéjjal rendelkezik. A kationok és anionok között elektrostatikus kölcsönhatás alakul ki, ezért az ionok ionrácsokat képeznek. Tipikus példája ennek a NaCl. Az ionrácsokat összetartó kötést **ionos kötésnek** nevezzük.

Olyan esetekben azonban, amikor azonos atomok (például két hidrogénatom) között alakul ki kötés, nincs lehetőség az ionos kötés kialakulására, hiszen a két atom elektronleadó vagy elektronfelvívő képessége azonos. A stabilabb állapot elérésére való törekvés miatt azonban ezek az atomok is molekulákat igyekeznek képezni. A hidrogénmolekula kialakulásának hajtóereje például az, hogy ebben az esetben a molekula kialakulása 435 kJ/mol felszabadulásával jár.

Lewis 1916-ból származó elképzelése szerint az ilyen kötések úgy alakulnak ki, hogy mindkét atom egy-egy elektront ad a kötés kialakításához, és az energiacsökkenés oka az, hogy a kötés kialakulása révén mindkét atom a nemesgázokhoz hasonló lezárt héjra tesz szert. A hidrogénmolekula esetében például mindkét atom a héliumhoz hasonló lezárt héjjal rendelkezik.

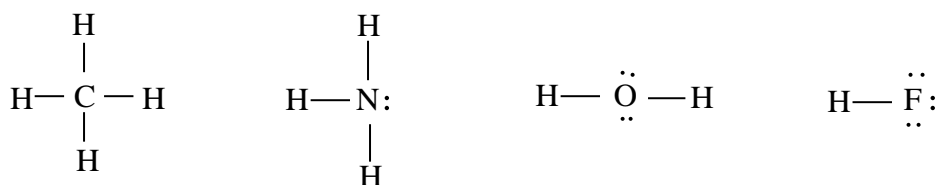


Az ilyen módon létrejövő kötések **kovalens kötéseknek** nevezzük. A kovalens kötést vagy a kötést létrehozó elektronnéppárral, vagy pedig az elektronnéppárt helyettesítő vegyértékvonallal szokás jelölni.



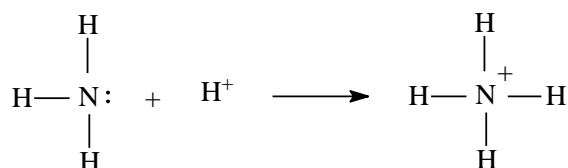
A szerves vegyületekben gyakran fordul elő a szén, az oxigén, a nitrogén és a fluor. Ezeknél az atomoknál a második héj a vegyértékhéj, és ezen nyolc elektron helyezkedhet el. Ezért ezek az atomok olyan molekulapályák kialakítására törekszenek, amelyeken nyolc elektron található (**oktett-elv**).

Ennek megfelelően a szén (s^2p^2) négy, a nitrogén (s^2p^3) három, az oxigén (s^2p^4) kettő, míg a fluor (s^2p^5) egy kovalens kötés kialakítására képes.

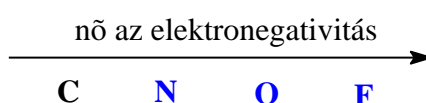


A kötésben részt nem vevő elektronnéppárokat **nemkötő** elektronnéppároknak nevezzük. A nitrogén egy, az oxigén kettő, a fluor pedig három nemkötő elektronnéppárral rendelkezik, míg a szénnek nincsenek ilyen elektronnéppai.

A nemkötő elektronpárok olyan kovalens kötések kialakítására képesek, amelyeknél a kötést kialakító mindkét elektront a nemkötő elektronpárt tartalmazó atom, a donoratom, adja. Az ilyen kovalens kötések **datív kötéseknek** nevezik. Datív kötéssel köti meg például az ammónia a pozitív töltésű hidrogéniont, a protont.

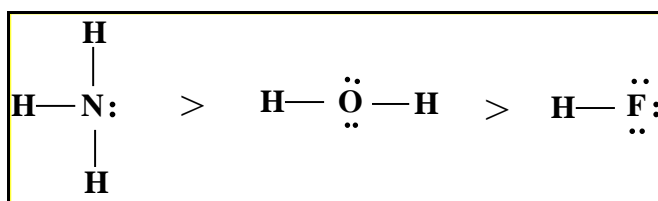


A datív kötés kialakulása után az elektronpár mindkét résztvevő atomhoz tartozik, ezért annál könnyebben alakul ki, minél kevésbé kötődik a donoratomhoz. A kötésben résztvevő atom elektronvonzó képességét **elektronegativitásnak** nevezzük.



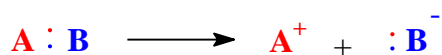
A periódusos rendszerben az elektronegativitás balról jobbra nő, ezért a fenti **donoratomok** közül a halogének képesek a legkisebb, a nitrogén pedig a legnagyobb mértékben datív kötések kialakítására.

Az elektronegativitás ilyen jellegű változása miatt a donor-atomok közül a halogének képesek a legkisebb, a nitrogén pedig a legnagyobb mértékben datív kötések kialakítására.

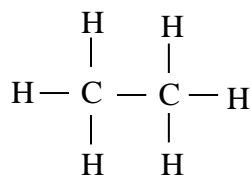


1.3. A szerves molekulák ábrázolása

Az elektronpárokat feltüntető képleteket akkor szokás használni, ha fontosnak tartjuk jelölni, mi történik egy reakció során a kötést létrehozó elektronokkal.



Általában azonban a szerves vegyületeket a vegyértékvonalakat alkalmazó képletekkel szokták ábrázolni.



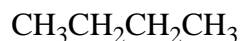
A képletek rövidítése céljából sok esetben egyszerűsítéseket alkalmaznak. Így például nem jelölik a kötések, csak egymás mellé írják a kapcsolódó atomokat.



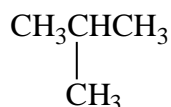
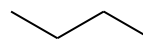
Sokszor alkalmazzák azt a megoldást is, hogy összevonják az azonos atomcsoportokat.



További lehetőség az egyszerűsítésre az alábbiakhoz hasonló vonalábrák alkalmazása:



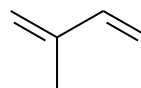
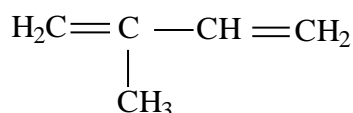
bután



izobután



Ezeknél a vonalábránál a vonalak két vége, és a metszéspontok jelentik a szénatomokat, és a szénatomhoz kapcsolódó hidrogéneket nem tüntetik fel. Az ilyen képleteknél tehát a telítéshez szükséges maximális számú hidrogént gondolatban a képlet részének kell tekinteni. A molekulában található többszörös kötések viszont jelölni kell.



Ugyancsak jelölni kell a szénen, és a hozzá kapcsolódó hidrogéneken kívül minden más atomot is.

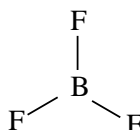


1.4. A molekulák térszerkezete

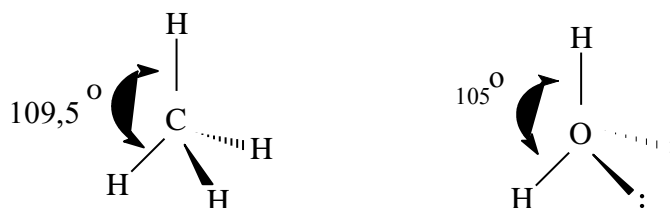
A kovalens kötések tartalmazó molekulákban a kötésekben résztvevő elektronpárok taszítják egymás, ezért a molekula olyan térbeli alakzatot igyekszik felvenni, amelyben ezek az elektronpárok a lehető legtávolabb helyezkednek el egymástól. Ebben az esetben lesz ugyanis a taszítás a legkisebb, és ezáltal a molekula a legstabilabb. Két egyes kötést tartalmazó molekula (BeH_2) esetében a lineáris geometria jelenti a legstabilabb elrendeződést.



Három kovalens kötés (BF_3) esetében az a legstabilabb elrendeződés, amikor a kötéseket létrehozó elektronpárok azonos síkban helyezkednek el, és 120° -os szöget zárnak be.



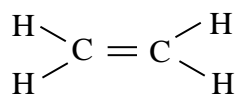
Négy kovalens kötés (CH₄) esetében az elektronpárok akkor vannak a legtávolabb egymástól, ha a négy kötés egy tetraéder négy csúcsának irányában helyezkedik el.



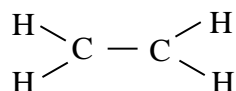
A metánban a C-H kötések 109,5^o-os szöget zárnak be. Ezt nevezzük **tetraéderes vegyértékszögnek**. Nemkötő elektronpárokat tartalmazó molekulák esetében a nemkötő elektronpárok ugyanúgy a tetraéder csúcsainak irányában helyezkednek el, mint a kötésben lévő elektronpárok. Mivel azonban a nemkötő elektronpárok térigénye nagyobb, mint a *szigma*-kötésben lévő elektronpároké, a tetraéder torzulni fog. A víz esetében például ez azt eredményezi, hogy a H-O-H szög csak 105 ° a szabályos tetraéder esetén várható 109,5 ° helyett.

1.5. A többszörös kötések

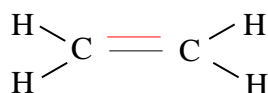
A szerves molekulákban gyakori, hogy a kapcsolódó atomok többszörös kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Szén-szén kettős kötés található például az eténben.



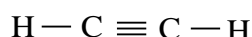
A kettős kötés úgy jön létre, hogy a szénatom három *szigma*-kötést alakít ki két hidrogénnel és a másik szénatommal. Ez a három kötés akkor van maximális távolságban egymástól, ha egy síkban helyezkednek el, és a H-C-H atomok által alkotott vegyértékszög közel 120°, azaz egy planáris szerkezet alakul ki.



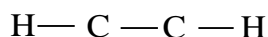
A két szénatom egy-egy elektronja kimarad a fenti kötések közül. Ezek az elektronok egy újabb szén-szén kötést alakítanak ki. Ezt a kötést nevezzük ***pi*-kötésnek**. A kettős kötés tehát egy *szigma*- és egy *pi*-kötésből áll.



A szénatomok hármas kötéssel is kapcsolódhatnak egymáshoz. Szén-szén hármas kötés található például az acetilénben.



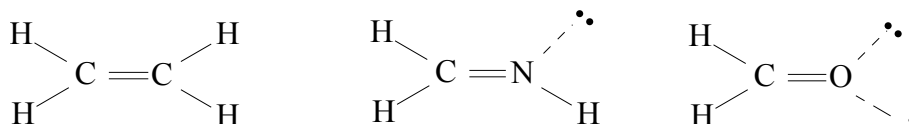
Ez úgy jön létre, hogy a szénatom csak két *szigma*-kötést alakít ki a hidrogénnel, és a másik szénatommal. A két kialakuló *szigma*-kötés akkor lesz maximális távolságban egymástól, ha a *szigma*-kötések egy egyenes mentén helyezkednek el. Ezért az acetilén lineáris molekula.



Mindkét szénatomon marad két-két elektron, és ezek két π -kötést tudnak kialakítani.



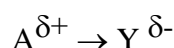
A fentiekhez hasonló módon alakul ki a kettős kötés a szén és az oxigén, illetve a kettős és a hármas kötés a szén és a nitrogén között is. Az eltérés az, hogy az oxigén esetében két, a nitrogénnél pedig egy nemkötő elektronpár vesz részt a molekula kialakításában a *szigma*-kötések helyett.



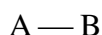
1.6. Poláris és apoláris kötések

Ha egy *szigma*-kötésben különböző elektronegativitású (azaz különböző elektronvonzó képességű) atomok kapcsolódnak egymáshoz, az elektronok eltolódnak a nagyobb elektronegativitású atom irányába.

Az A és az Y jelöléseket abban az esetben alkalmazzuk, ha két, nagyon eltérő elektronegativitású atom kapcsolódik egymáshoz, és ezen belül az Y jelöli a nagyobb elektronegativitású atomot. Ezáltal az Y atom negatív töltést kap, míg a kisebb elektronegativitású atom pozitív töltésű lesz. Mivel ez csak részleges töltést jelent, a δ^- és a δ^+ jeleket szokták alkalmazni a kötésben résztvevő atomok töltéseinek leírására.



Az ilyen kötések **poláris kötéseknek** nevezzük. Ha azonban azonos atomok, vagy közel azonos elektronegativitású atomok kapcsolódnak egymáshoz (az A és B betűket közeli elektronegativitású atomok jelölésére szokás használni), az elektronok azonos mértékben tartoznak mindkét atomhoz.

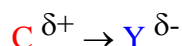


Az ilyen kötések, amelyekben a kapcsolódó atomok nem rendelkeznek töltéssel, **apoláris kötéseknek** nevezzük.

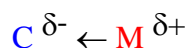
A szerves vegyületekben a szénhez a leggyakrabban a **halogének**, továbbá az **oxigén** vagy a **nitrogén** kapcsolódik. Ezek az elemek mind elektronegatívabbak a szénnél.

elem	elektronegativitás	elem	elektronegativitás
C	2,5	N	3,0
H	2,1	O	3,5
Li	1,0	F	4,0
Mg	1,2	Cl	3,0
B	2,0	Br	2,8

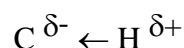
Egy olyan szerves vegyületben, ahol egy elektronegatívabb atom kapcsolódik a szénhez, a szén pozitív töltést kap.



Ha azonban a szénhez kisebb elektronegativitású atomok kapcsolódnak, a szén negatív töltésűvé válik.

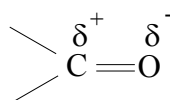


Ilyen kötés akkor alakulhat ki, ha a szénhez fématomok (**M**) kapcsolódnak, ezért az ilyen molekulákat **fémorganikus** vegyületeknek nevezzük. A hidrogén valamivel kisebb elektronegativitású, mint a szén, ezért a C-H kötésben a szén kis mértékű negatív töltést kap.



A szén és a hidrogén elektronegativitása azonban nagyon közel van egymáshoz, ezért a szerves vegyületekben általában előforduló poláris kötésekhez képest a C-H kötés apoláris kötésnek tekinthető.

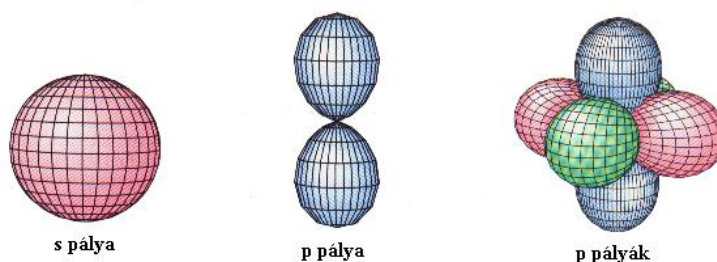
A *sigma*-kötésekhez hasonlóan a kettős és a hármas kötések esetében is az elektronegatívabb atom negatív töltésre tesz szert.



1.7. A hidrogénmolekula elektronszerkezete

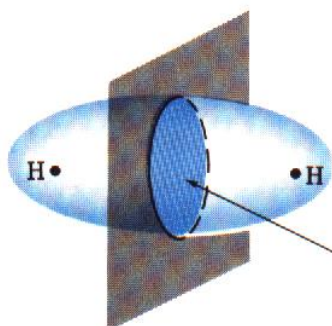
Az atomokban az elektronok atompályákon helyezkednek el. A tapasztalat szerint az elektronok térbeli elrendeződésének leírására jól használhatók azok a függvények (a hullámfüggvények), amelyek egy rezgő húr által kialakított hullámok tulajdonságait írják le.

Az atompályák különböző alakúak lehetnek. Az *s*-pályák gömbszimmetrikusak, a *p*-pályák pedig súlyzó alakúak. A három, azonos energiájú *p*-pálya (a p_x , a p_y és a p_z) a három tengely irányában helyezkedik el.



A kovalens kötés elektronszerkezetét leíró elmélet abból indul ki, hogy a kovalens kötést kialakító elektronok mindkét atom erőterében mozognak, azaz molekulapályákon helyezkednek el, és a hullámfüggvények ugyanúgy használhatók a molekulapályákon található elektronok elhelyezkedésének leírására, mint az atompályák esetében. Egy molekulapályára ugyanazok a szabályok vonatkoznak, mint az atompályákra, azaz egy molekulapályán is csak két elektron foglalhat helyet.

Ha a hidrogén-hidrogén kötéset elmetsszük egy, a kötéstengelyre merőleges síkkal, kör alakú metszetet kapunk, azaz a H-H kötés tengelyszimmetrikus.



Az ilyen kötést nevezzük **szigma-kötésnek**. A tengelyszimmetria miatt a *szigma*-kötéseknél az összekapcsolódó atomok a kötéstengely mentén szabadon elfordulhatnak anélkül, hogy eközben a két atommag közötti elektronsűrűség (azaz a kötés erőssége) változna.

Hasonló módon csak kovalens kötések alakulhatnak ki olyan esetekben is (például a C-H kötés esetében), amikor ugyan különböző atomok között alakul ki a kovalens kötés, de az összekapcsolódó atomok elektronleadó, illetve elektronfelvő képessége nem különbözik olyan nagy mértékben, hogy ionos kötés ki tudna alakulni.

1.8. A szénatom elektronszerkezete

A szénatom vegyértékhéján négy elektron található, ezért négy elektront kell felvennie (azaz négy kovalens kötést kell kialakítania) ahhoz, hogy a neonhoz hasonló lezárt héjra tegyen szert. Az alapállapotú szénatom azonban csak két párosítatlan elektronnal rendelkezik. Mintegy 400 kJ/mol energia befektetése révén azonban egy elektron a $2s$ pályáról át tud menni a magasabb energiájú $2p$ pályára, így a gerjesztett állapotban egy s és három p elektronja lesz a szénatomnak.

$2p_z$	—	↑
$2p_y$	↑	↑
$2p_x$	↑	↑
$2s$	↑↓	↑
$1s$	↑↓	↑↓
	<i>alapállapot</i>	<i>gerjesztett állapot</i>

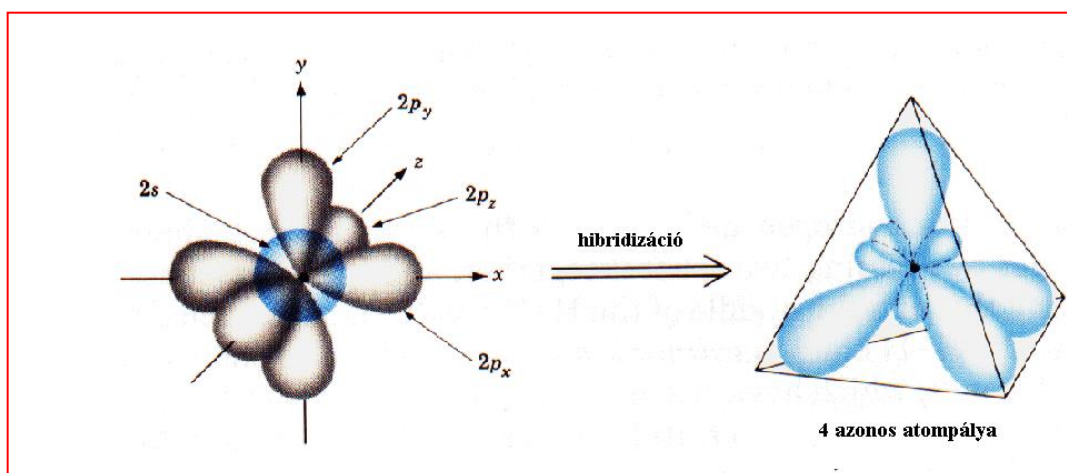
A négy párosítatlan elektron négy kovalens kötés kialakítására képes. Négy kötés kialakulása a kettő helyett hozzávetőlegesen 800 kJ/mol energiacsökkenést jelent. Az új kötések kialakulása során felszabaduló energia fedezi a gerjesztéshez szükséges energiát, és összességében mintegy 400 kJ/mol értékkel kisebb energiaállapotba kerül a rendszer (azaz lényegesen stabillabb lesz), mintha csak két kötés alakulna ki.

1.9. A metán és az etán elektronszerkezete

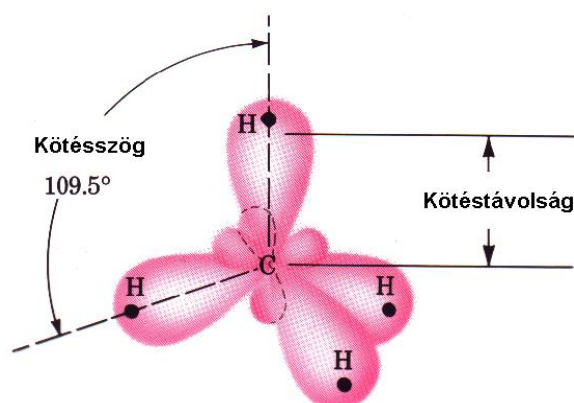
A metánban már nem egy, hanem négy kovalens kötés található. A többatomos molekulák esetében kialakuló kovalens kötések is, a hidrogénmolekulához hasonlóan, az egymáshoz kapcsolódó atomok között kialakuló kételektronos kötésként (vagyis az érintett két atom között elhelyezkedő, lokalizált kötésként) értelmezzük, amelyek a megfelelő atompályák átlapolódása révén jönnek létre.

A metán esetében a kötések a szén és a hidrogén atompályáinak átlapolódásával alakulnak ki. A szén elektroneeloszlása a gerjesztett állapotban sp^3 , ami azt jelenti, hogy a szén 1db s - és 3db p -elektronjával képes részt venni a négy kovalens kötés kialakításában. Mivel ezek az elektrópályák nem azonos energiájúak, az lenne várható, hogy kétféle erősségű kötés alakul ki. Mivel az s - és p -pályák alakja is különböző, az is várható lenne, hogy a kétféle kötés alakja sem lesz azonos.

Ezzel szemben minden tapasztalat azt mutatta, hogy a metánban négy, teljesen azonos kötés található. Azért, hogy a modell megfeleljen a fenti tapasztalatnak, azt kellett feltételezni, hogy a szén s - és p -pályái teljesen azonos pályákká alakulnak át (pályakeveredés). Ezt az átalakulást nevezzük *hibridizációnak*. Mivel ennek során az egy s - és a három p -atompályára négy sp^3 -pályává alakul át, sp^3 -hibridizációról szokás beszélni.

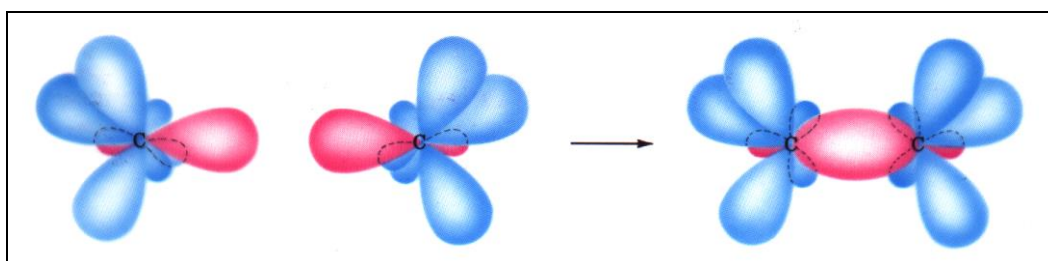


Mivel egy sp^3 -molekulapálya az s - és a p -atompályák keveredéséből alakul ki, az sp^3 -kifejezés arra utal, hogy a molekulapálya 25% s - és 75% p -jelleggel rendelkezik. A metánban található kötések tehát a szén egy sp^3 -pályája és a hidrogén s -pályája hozza létre. A hibridizáció eredményeként négy, azonos energiájú kötés tud kialakulni, és ezek a kötések a tetraéder négy csúcsának irányában helyezkednek el.

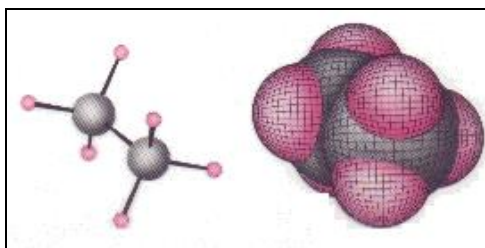


A kovalens kötések a kötéserősséggel, a kötéstávolsággal és a kötésszöggel szokás jellemezni. A metán esetében a kötéserősség 434 kJ/mol, a kötéstávolság 110 pm, a vegyértékszög pedig $109,5^\circ$.

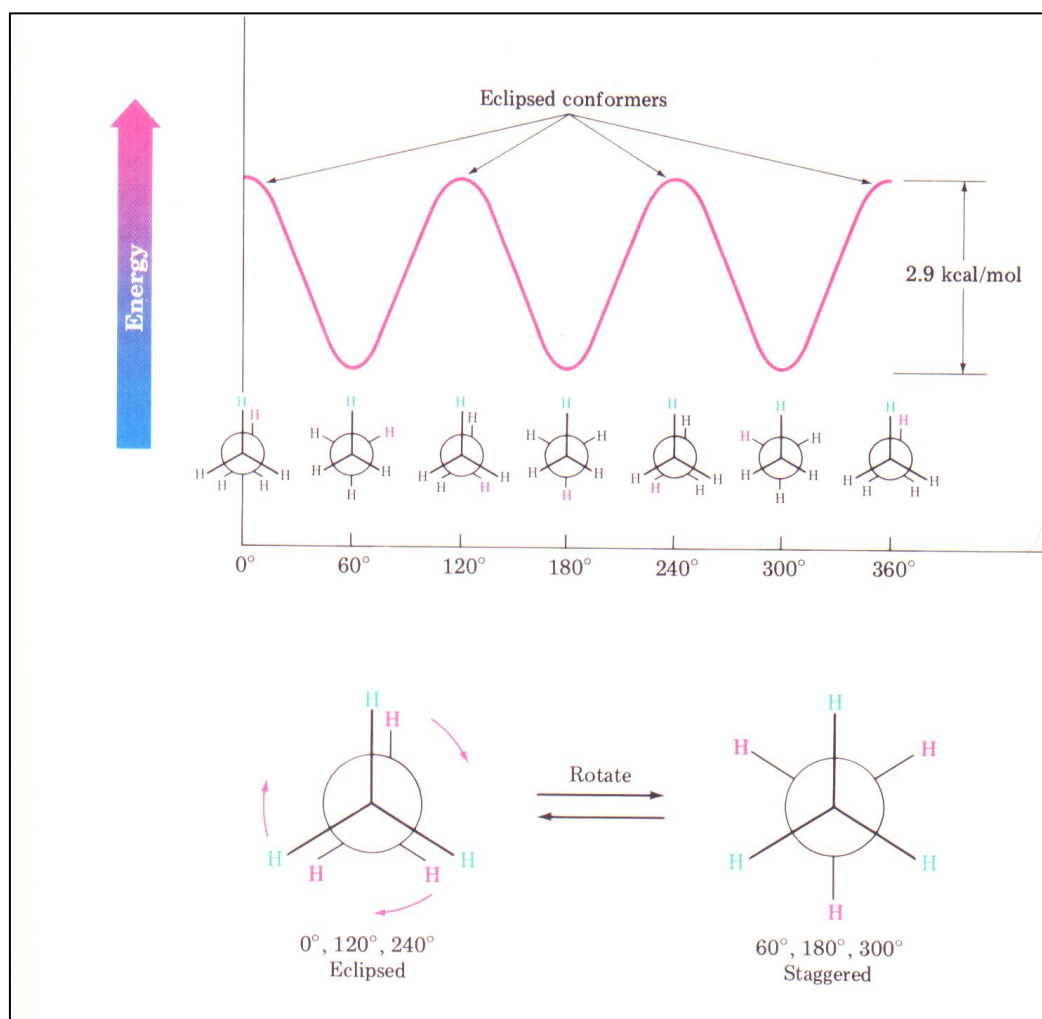
Az etánban a szén-szén kötés a két szénatom egy-egy sp^3 -pályájának átlapolódása révén jön létre, miközben a szénatomok további sp^3 -pályái a hidrogénekkal alakítanak ki C-H kötések.



Az összekapcsolódó szénatomok a szén-szén σ -kötés körül szabadon elfordulhatnak. A szabad elfordulás lehetősége miatt az etán olyan térhelyzetet igyekszik felvenni, ahol a hidrogénatomok a lehető legtávolabb vannak egymástól.

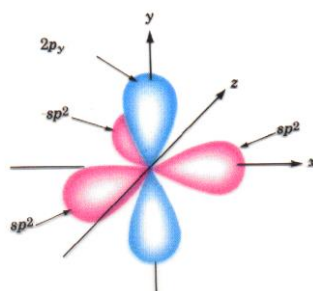


Az etán molekula szabad rotációjának energiadiagramja:

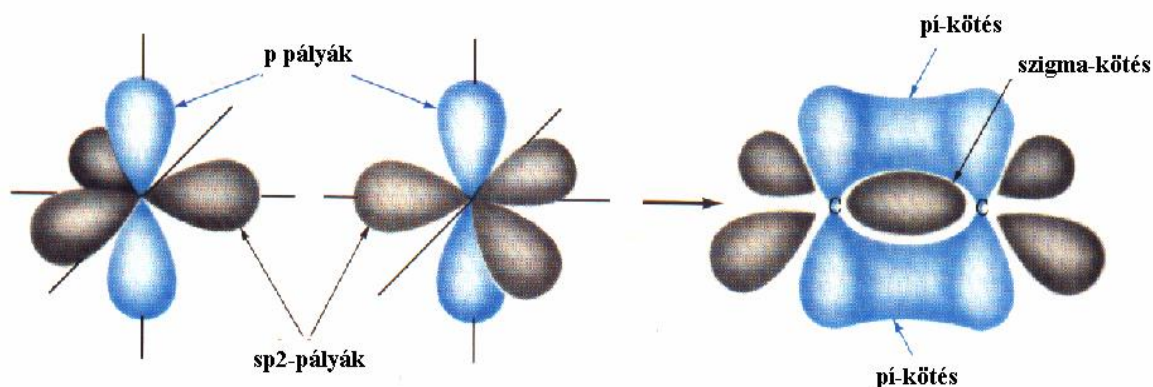


1.10. A többszörös kötések elektronszerkezete

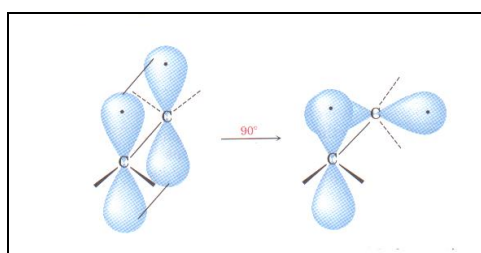
A kettős kötés kialakulását leíró elmélet szerint a hibridizációban csak három pálya vesz részt, a szénatom egy s - és két p -pályája, míg egy p -pálya változatlan marad.



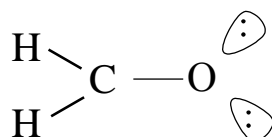
Mivel ebben a hibridizációban csak egy s - és két p -pálya érintett, az sp^2 -hibridizáció elnevezést alkalmazzák. A hibridizáció révén kialakuló három sp^2 -molekulapálya frontális átlapolódással három σ -kötést tud létrehozni a másik szénnel és két hidrogénnel (σ -váz). A két kimaradó p -pálya oldalirányú átlapolódással olyan molekulapályát hoz létre, ahol az elektronok a σ -váz síkja alatt és felett helyezkednek el.



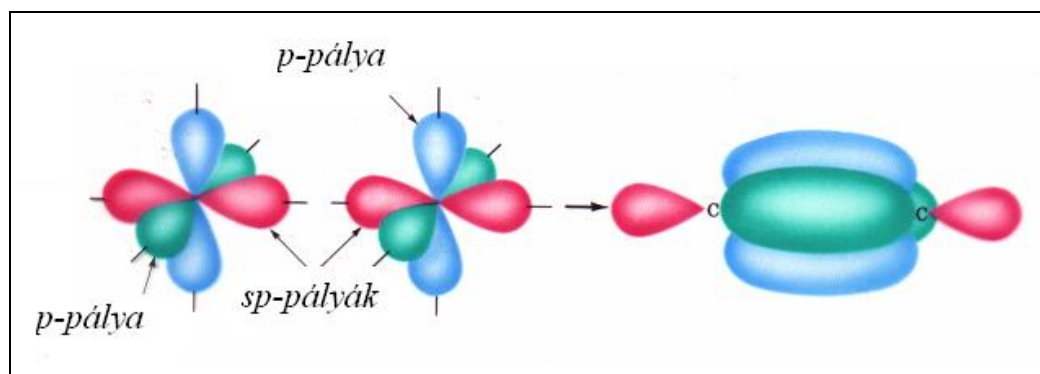
A tengelyszimmetrikus σ -kötés megengedi a szabad rotációt. Ezzel szemben a π -kötésnél a rotáció az átlapolódás csökkenését, végül (például 90° -os elfordulás után) a π -kötés megszűnését eredményezi. Ennek megfelelően egy kettős kötés elfordulása a π -kötés elszakításához elegendő energia (235 kJ/mol) befektetését igényli.



A szén-szén kettős kötéshez hasonló módon megy végbe a szén-oxigén és a szén-nitrogén közötti kettős kötés kialakulása is. A szén-oxigén kettős kötés esetében az sp^2 -szénatom három σ -kötést létesít. Az sp^2 -oxigén egy σ -kötése és két nemkötő elektronpárja hasonló módon helyezkedik el, mint a szénatom σ -kötései. A szén és az oxigén két kimaradó p -pályája ezután ugyanúgy lapolódik át, mint az etén esetében.



A kötéselmélet úgy írja le a hármas kötés kialakulását, hogy a szén egy s - és egy p -pályája vesz részt a hibridizációban, és két sp -pályát hoz létre, amelyet az ábrán a piros szín jelöl (sp -hibridizáció). Mindkét szénatom sp -pályái két σ -kötést hoznak létre a másik szénnel és egy-egy hidrogénnel. A négy kimaradó p -pálya (az ábrán kék és zöld színnel jelölve) egymással lapolódik át és két, egymásra merőleges π -pályát hoz létre.



A fentiek szerint az etánban sp^3 , az eténben sp^2 , míg az acetilénben sp -hibridállapotú szénatomok találhatóak. A hibridpályák s -jellege tehát az $sp^3 < sp^2 < sp$ sorrendben nő. Minél nagyobb az s -jelleg, annál rövidebb és erősebb kötésekről van szó, ahogy azt az alábbi táblázatban található C-H kötések adatai mutatják.

Kötéstípus	s -jelleg (%)	Kötéstávolság (pm)	Kötéserősség (kJ/mol)
sp^3 C-H	25	109,4	410
sp^2 C-H	33	107,9	443
sp C-H	50	105,7	502

Ez azzal értelmezhető, hogy az s -pályák közelebb vannak az atommaghoz, és ezáltal erősebben kötött elektronokat jelentenek.

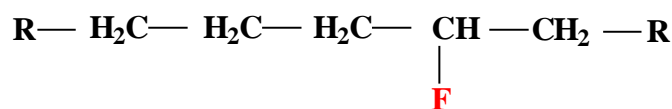
2.fejezet

A szerves vegyületek csoportjai

Az ismert szerves vegyületek száma ma már a 10 milliót is meghaladja. Nyilvánvaló, hogy ennyi vegyület szerkezetének egyenkénti leírása megoldhatatlan feladat lenne. Ha azonban a hasonló szerkezetű vegyületekből csoportokat képezünk, a csoportokat jellemző általános szerkezeti elvek ismerete is elegendő ahhoz, hogy egy adott vegyületet jellemezni tudjunk.

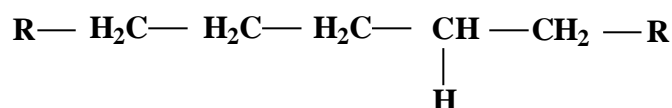
2.1. Alapvegyületek és funkciós csoportok

A tapasztalat azt mutatja, hogy a szerves reakciók során a molekulának csak egy, viszonylag jól körülhatárolható része szenved változást, míg a molekula többi része változatlan marad. A szerves molekulának azt a részét, amelyik egy adott reakció során átalakul, **funkciós csoportnak** (F) nevezzük.



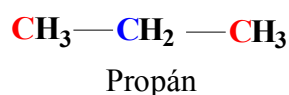
Egy adott funkciós csoport kémiai viselkedése általában független attól, milyen vegyületben fordul elő. Ennek megfelelően néhány tucat funkciós csoport kémiai viselkedésének ismeretében több millió szerves vegyület kémiai tulajdonságait vagyunk képesek viszonylag nagy biztonsággal megjósolni.

A szerves molekula többi része azért marad változatlan a reakciók során, mert általában csak szén-szén és szén-hidrogén *szigma*-kötéseket tartalmaz. Mivel a szén és a hidrogén elektronegativitása közel azonos, ezekben a vegyületekben csak apoláris kötések találhatók, és éppen az apoláris kötések kis reaktivitása miatt marad a molekula ezen része változatlan a reakciók során. Ezért ha a molekulában a funkciós csoport helyett is hidrogén található, a molekula elveszti reaktivitását. Az ilyen, nem reaktív molekulákat szokás a szerves kémiában **alapvegyületeknek** tekinteni.



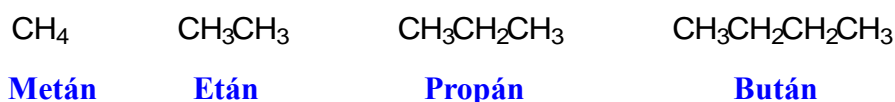
2.2. A szerves kémia alapvegyületei és elnevezésük

A szerves kémia legegyszerűbb szerkezettel rendelkező vegyületei az **alkánok**, amelyekben csak szén-hidrogén és szén-szén *szigma*-kötések találhatók. Maximális mennyiségű hidrogént tartalmaznak, ezért **telített szénhidrogéneknek** is nevezik ezeket a vegyületeket. Ennek megfelelően $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ az általános összegképletük. A metánban és az etánban csak egyféle, a propánban azonban már kétféle szénatomot lehet megkülönböztetni.

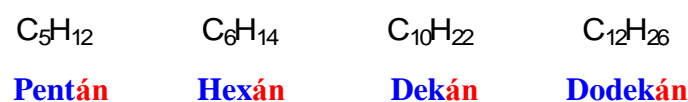


A két szélső szénatomhoz csak egy másik szénatom kapcsolódik (**primer szénatom**), míg a középső szénatom két szénatommal áll kapcsolatban (**szekunder szénatom**). Azokat az alkánokat, amelyek csak primer és szekunder szénatomokat tartalmaznak, **el nem ágazó alkánoknak** nevezzük. **Az el nem ágazó alkánok a szerves kémia legfontosabb alapvegyületei.**

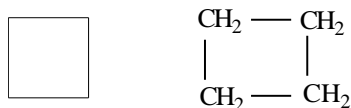
A legegyszerűbb szerkezetű alkán a CH_4 . Elnevezésére a tradicionális **metán** nevet használják. Ugyancsak a tradicionális neveket használják a két, a három és a négy szénatomból álló alkánok elnevezésére is.



Öt szénatomtól kezdődően az el nem ágazó alkánokat úgy nevezzük el, hogy a szénatomszámnak megfelelő **görög számnév án** végződésű formáját használjuk.



Az alkánokhoz hasonlóan a **gyűrűs alkánok** is csak szén-hidrogén és szén-szén szigma-kötéseket tartalmaznak, és ennek megfelelően reaktivitásuk is általában kicsi. Emiatt a gyűrűs alkánok is **alapvegyületeknek** tekinthetők. Mivel a gyűrűs alkánok úgy származtathatók, hogy egy alkán két szélső szénatomjáról elvonunk egy-egy hidrogént, és ezt a két szénatomot összekapcsoljuk, C_nH_{2n} az összegképletük. Szerkezetük ábrázolására többnyire az egyszerűsített vonalábrákat szokás alkalmazni. A vonalábrák esetében természetesen a telítéshez szükséges hidrogéneket mindig a képlet részének kell tekinteni.



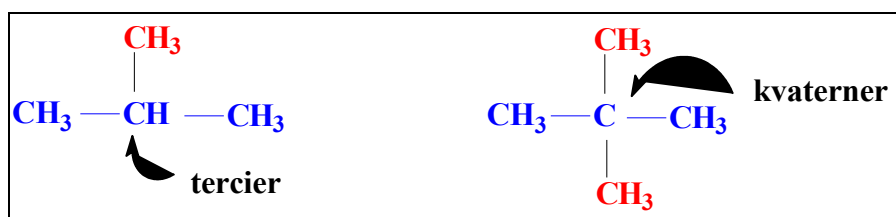
A gyűrűs alkánok elnevezése úgy történik, hogy a gyűrű szénatomszámát kifejező elnevezés elé a **ciklo** előtagot tesszük. Ezért általánosságban ezeket a vegyületeket **cikloalkánoknak** nevezzük.



A bonyolultabb vegyületek úgy származtathatók a fenti alapvegyületekből, hogy az alapvegyület egy vagy több hidrogénjét más csoportokkal helyettesítjük (szubsztituáljuk), szabályos elnevezésük pedig úgy történik, hogy megadjuk a szubsztituens nevét, és megjelöljük azt a szénatomot, amelyen a szubsztitúció történt. Az így képzett neveket szokás **szubsztitúciós neveknek** hívni.

2.3. Az elágazó alkánok és elnevezésük

A legegyszerűbb helyettesítő csoportok azok, amelyek maguk is csak szén-szén és szén-hidrogén *szigma*-kötéseket tartalmaznak. Ha egy el nem ágazó alkán valamelyik szekunder szénatomjának egyik hidrogénjét egy ilyen csoporttal helyettesítjük, olyan vegyület jön létre, amelyikben három szénatom kapcsolódik egy szénatomhoz (**tercier** szénatom). Mindkét hidrogén helyettesítésekor pedig **kvaterner** szénatom alakul ki.

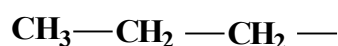


A terciér és kvaterner szénatomot is tartalmazó alkánokat **elágazó alkánoknak** nevezzük. Az elágazó alkánok sem reaktív vegyületek, így ebből a szempontból az el nem ágazó alkánokhoz hasonlóan viselkednek. Elnevezésüket tekintve azonban az elágazó alkánok az el nem ágazó alkánok, mint **alapvegyületek** helyettesített származékainak tekinthetők.

A **helyettesítő csoportok** úgy származtathatók, hogy egy el nem ágazó alkán egyik primer szénatomjáról eltávolítunk egy hidrogénatomot. Ekkor egy olyan csoport jön létre, amely egy szabad vegyértékkel rendelkezik. Ezt a csoportot **alkilcsoportnak** nevezzük.



alkán

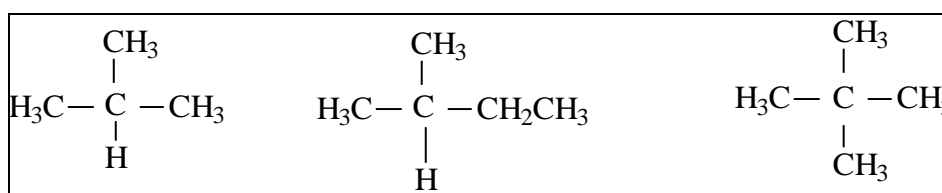


alkilcsoport

Elnevezésük úgy történik, hogy az alkán nevének **án** végződését **il** végződésre változtatjuk. Mivel az ilyen nevek esetében a szabad vegyértékű csoport mindig a lánc végén található, és ezért az 1-es helyzetszámot kapná, a névben ezt nem kell külön jelezni.

$\text{CH}_3\text{—}$	metil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	etil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	butil

Az elágazó alkánok elnevezésére a nevezéktan néhány esetben megengedi a tradicionális nevek használatát is.



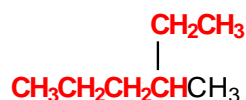
Izobután

Izopentán

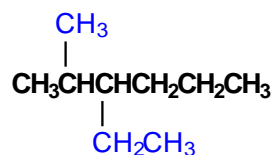
Neopentán

A többi elágazó alkán elnevezésére azonban a szabályos neveket kell használni. Egy elágazó alkán szabályos nevét a nevezéktani szabályok alapján lehet megalkotni.

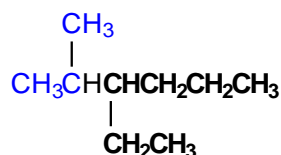
1. Kijelöljük a molekulában a **leghosszabb** szénláncot. Ez az alábbi esetben hat (és nem öt) szénatomból áll, azaz az alapváz **hexán**.



2. Két, azonos hosszúságú lánc közül azt választjuk ki, amelyiknél **több az elágazás**, a jelen esetben azt, ahol két elágazás található.

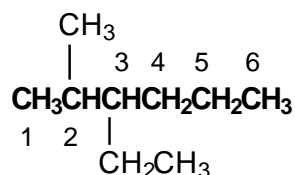


két elágazás

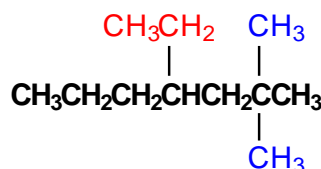


egy elágazás

3. **Megszámozzuk** a szénlánc szénatomjait, arról az oldalról kezdve, amelyikhez közelebb van elágazás.

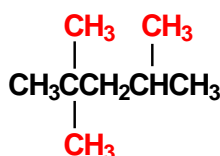


- A szénatomok megszámozása után minden elágazáshoz azt a számot **rendeljük**, amelyik szénatomhoz kapcsolódik.
- Az elágazásokat alkilcsoportoknak tekintjük, és elnevezésük a szokásos módon történik, azaz az **án** végződéseket **il** végzűdésekre változtatjuk.
- Az alkilcsoportokat **betűrendben** soroljuk fel. Ha egy csoport többször is előfordul, ezt a csoport neve elé írt **sokszorozó előtaggal** (di, tri, tetra, stb.) fejezzük ki. A sokszorozó előtagokat azonban a betűrend megállapításánál **nem vesszük** figyelembe. A közvetlenül az alapvegyület neve előtt álló szubsztituens nevét egybeírjuk az alapvegyület nevével, a további előtagokat viszont kötőjellel választjuk el egymástól.



4-Etil-2,2-dimetilheptán

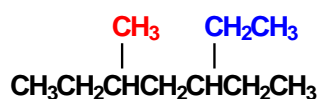
- Ha az elágazások azonos távolságra vannak a szénlánc végeitől, azt a számozást választjuk, amelyik kisebb számokhoz vezet a további alkilcsoportok esetében.



2,2,4-Trimetilpentán

Ez a szabály annak az általános elvnek felel meg, hogy a szubsztituensek jelölésére mindig a lehető legkisebb **helyzetszám-készletet** kell használni. Ez azt a készletet jelenti, amelyikben, ha a helyzetszámokat növekvő sorrendbe rakjuk és más helyzetszám-készletekkel hasonlítjuk össze, az első különbség elérésekor a kisebb számhoz jutunk (azaz **2,2,4** és nem **2,4,4**).

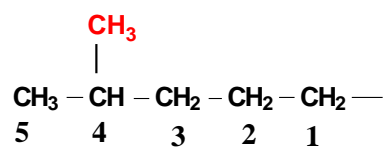
- Azonos** helyzetszám-készletek esetében a **betűrendben** előrébb álló szubsztituens kapja a kisebb helyzetszámot.



3-Etil-5-metilhexán

- Egy alkilcsoport azonban további **elágazásokat** is tartalmazhat. Az elágazó alkilcsoportok neveit ugyanúgy képezzük az el nem ágazó alkilcsoportok neveiből, ahogyan az elágazó

alkánok neveit képeztük az el nem ágazó alkánok neveiből. Az elágazó alkilcsoportok szénatomjainak számozásánál az a láncvégi szénatom kapja az 1-es számot, amelyikről a hidrogént eltávolítottuk, és ezt itt sem kell külön jelezni.

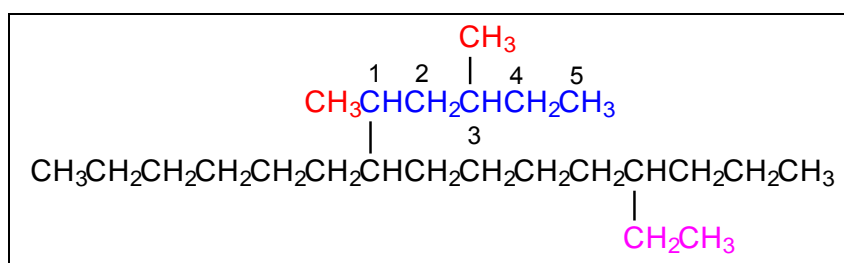


4-Metilpentil-

10. A kisebb molekulájú elágazó alkilcsoportok esetében a szabályos név helyett a szabályzat megengedi a tradicionális nevek használatát is, és a gyakorlatban általában éppen ezek a tradicionális nevek használatosak.

Alkilcsoport	Szabályos név	Tradicionális név
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}- \\ \end{array} $	1-Metiletil	Izopropil
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \\ \end{array} $	1-Metilpropil	<i>szek</i> -Butil
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \end{array} $	2-Metilpropil	Izobutil
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} $	1,1-Dimetiletil	<i>terc</i> -Butil
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \end{array} $	2,2-Dimetilpropil	Neopentil

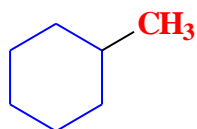
11. Az összetett alkilcsoportok szabályosan képzett neveit egy elágazó alkán nevében zárójelbe tesszük. Az összetett alkilcsoportok betűrendben történő felsorolásánál a sorrend megállapításához a zárójelben lévő teljes név első betűjét vesszük figyelembe.



9-(1,3-Dimetilpentil)-4-etilpentadekán

2.4. Az elágazó cikloalkánok

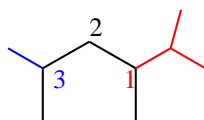
A cikloalkánok is az el nem ágazó alkánokhoz hasonló alapvegyületek, és hidrogénjeik is ugyanúgy helyettesíthetők alkilcsoportokkal, mint az alkánok esetében. Mivel egy cikloalkánnál nincs különbség a szénatomok között, a monoszubsztituált származékoknál nem kell megadni azt, hogy az alkilcsoport melyik szénatomon található.



Metilciklohexán

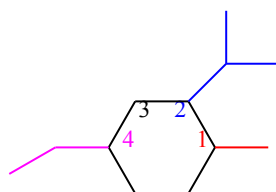
Ha azonban egy cikloalkánhoz több alkilcsoport is kapcsolódik, a vegyületnév csak akkor lesz egyértelmű, ha megadjuk azt is, hogy ezek a csoportok melyik szénatomokhoz kapcsolódnak. Ezt a megfelelő helyzetszámokkal lehet megtenni.

Az alkilcsoportokat itt is betűrendben soroljuk fel. Két szubsztituens esetén a betűrendben előrébb álló kapja az 1-es számot, és a számozást úgy folytatjuk, hogy a második szubsztituens a lehető legkisebb számot kapja.



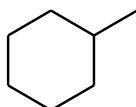
1-Izopropil-3-metilciklopentán

Kettőnél több szubsztituens esetén is azt a számozást kell választani, ahol az első különbség észlelésénél a kisebb számot kapjuk. Az egyes szubsztituensek felsorolása itt is betűrendben történik.



4-Etil-2-izopropil-1-metilciklohexán

A cikloalkánokból is képezhetők csoportok egy hidrogén elvonásával. Ezeket a csoportokat, az alkánokhoz hasonlóan, az **án** végződés **il** végződésre történő cseréjével nevezzük el.



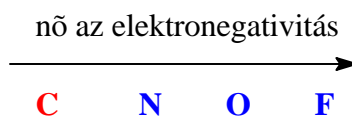
Ciklohexil-

2.5. A szerves kémia funkciós csoportjai

A funkciós csoportok típusai

A funkciós csoportok többségére az jellemző, hogy bennük poláris kötések találhatók, és reaktivitásuk éppen ennek a polározottságnak köszönhető.

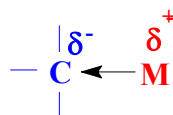
A szerves kémiában leggyakrabban előforduló vegyületekben olyan funkciós csoportok találhatók, amelyekben a szénhez a periódusos rendszerben tőle jobbra elhelyezkedő, azaz nálánál **elektronegatívabb** atom kapcsolódik.



A **nitrogén**, az **oxigén**, vagy egy **halogén** a leggyakoribb ilyen elektronegatív atom. Az elektronegatív atomok általános jelölésére az **Y** szimbólumot szokás használni. Az ilyen vegyületekben a kötés polározottsága olyan irányú, hogy a **szénatom pozitív töltésűvé** válik.



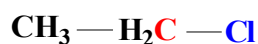
Ha viszont egy szénatomhoz a szénél **kisebb elektronegativitású** atom kapcsolódik, a szén negatív töltésűvé válik. A fématomok (M) a szénél kisebb elektronegativitásúak, ezért a fém-szén kötést tartalmazó vegyületek (a fémorganikus vegyületek) **negatív töltésű szénatomot** tartalmaznak.



Funkciós csoportok pozitív szénatommal

A funkciós csoportok többségére az jellemző, hogy bennük a szénhez nálánál elektronegatívabb atom kapcsolódik. A szénatom ezáltal pozitív töltésűvé válik, azaz a funkciós csoportok többségében **pozitív szénatom** található. A pozitív szénatomokat tartalmazó funkciós csoportok fontosabb típusai a következők:

Halogéntartalmú vegyületek. Az egy vegyértékű halogénatomot tartalmazó funkciós csoportok a legegyszerűbb, **pozitív** töltésű szénatomot tartalmazó funkciós csoportok a szerves kémiában.



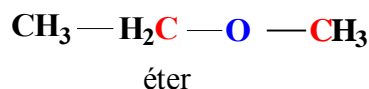
alkil-halogenid

Oxigéntartalmú vegyületek. Az oxigéntartalmú vegyületek között nagyon gyakoriak az OH-csoportot tartalmazó molekulák. Ha az alapvegyület, amelyhez ez a funkciós csoport kapcsolódik alkán, akkor **alkoholokról** beszélünk.



egy alkohol

Azokat a molekulákat viszont, amelyek **szén-oxigén-szén** kötést tartalmaznak, **étereknek** nevezzük.



A kén kémiailag nagyon hasonló az oxigénhez, ezért helyettesítheti is az oxigént a fenti vegyületekben (tiovegyületek).



tioalkohol



tioéter

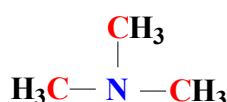
Nitrogéntartalmú vegyületek. Aminoknak nevezzük azokat a nitrogéntartalmú funkciós csoportokat, amelyekben a nitrogén egy (primer amin), kettő (szekunder amin) vagy három (tercier amin) szénatomhoz kapcsolódik.



primer amin

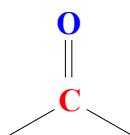


szekunder amin

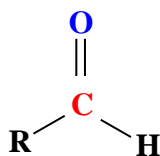


tercier amin

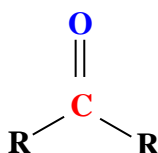
Kettős kötéseket tartalmazó poláris funkciós csoportok. Az oxigén és a nitrogén gyakran kapcsolódik kettős kötéssel egy alapvegyület valamelyik szénatomjához. Az ilyen típusú vegyületek közül a karbonilvegyületek a legfontosabbak. A karbonilvegyületek C=O kettős kötést tartalmaznak.



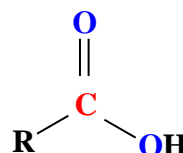
A karbonilvegyületek legismertebb képviselői az aldehidek, a ketonok és a karbonsavak.



aldehid

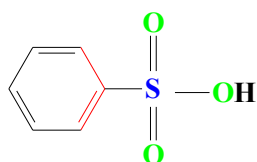


keton

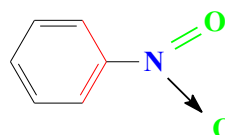


karbonsav

Összetett poláris funkciós csoportok. Ezekben a funkciós csoportokban a **szénatomhoz** kapcsolódó **elektronegatív atomhoz** atomhoz további **elektronegatív atomok** is kapcsolódnak. Ilyen funkciós csoportok találhatóak például a szulfonsavakban, illetve a nitrovegyületekben.



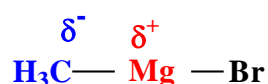
Benzolszulfonsav



Nitrobenzol

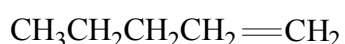
Funkciós csoportok negatív szénatommal

Ha a szénhez nálánál kisebb elektronegativitású atom kapcsolódik, a szén negatív töltésűvé válik. Mivel a fémek a szénél kisebb elektronegativitásúak, azokban a vegyületekben, ahol a szénhez egy **fématom** kapcsolódik (ezeket a vegyületeket nevezik **fémorganikus** vegyületeknek), a **szén negatív** töltésűvé válik. Ilyen fémorganikus vegyület például a szén-magnézium kötést tartalmazó Grignard-reagens.



Többszörös kötéseket tartalmazó szénhidrogének

A többszörös kötéseket tartalmazó szénhidrogének nem tartalmaznak ugyan poláris kötéseket, a többszörös kötések jelenléte mégis reaktívá teszi ezeket a molekulákat, így a többszörös kötések ezen molekulák funkciós csoportjainak tekinthetők. Az **alkéne**ben szén-szén kettős kötések, míg az **alkine**ben szén-szén hármas kötések találhatók.

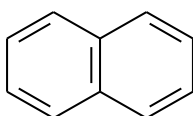


alkén



alkin

Különleges helyet töltenek be az **aromás vegyületek**, amelyek maximális mennyiségű kettős kötést tartalmazó gyűrűs vegyületek. A kettős kötések jelenléte miatt ezek is funkciós csoportot tartalmazó vegyületek, de a maximális mennyiségű kettős kötés jelenléte az alapvegyületeket megközelítő stabilitást ad ezeknek a molekuláknak, ezért a nevezéktan az aromás gyűrűket is alapvegyületeknek tekinti.



aromás vegyület

2.6. A szerves vegyületek elnevezésének alapelvei

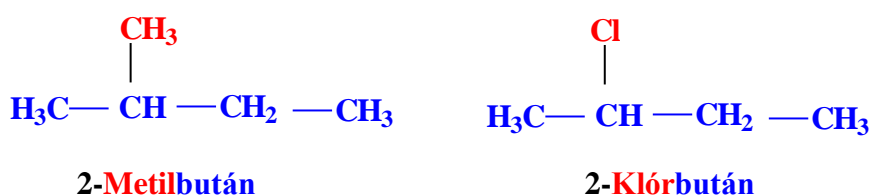
Az összetettebb szerkezetű szerves vegyületeket az alapvegyületek származékainak tekintjük. Ezért egy szerves vegyület elnevezésénél először kiválasztjuk az adott molekulához legközelebb eső **alapvegyületet**, és azt elnevezzük. Ezt követően nevezzük el az összetettebb vegyületet az alapvegyület nevéből kiindulva.

Az a célszerű, ha a név egyértelmű kapcsolatban van a vegyület szerkezetével, mert ebben az esetben a névből viszonylag könnyen levezethető a vegyület szerkezete. Ez akkor lehetséges, ha a névalkotás megfelelő szabályok alapján történik. Ezeket a neveket szokás **szisztematikus** neveknek hívni. A nevezéktan a szisztematikus nevek közül a **szubsztitúciós** nevek használatát részesíti előnyben, de más nevezéktani művelettel képzett nevek használatát is megengedi, ha azok egyszerűbbek, és a vegyület szerkezetét egyértelműen írják le.

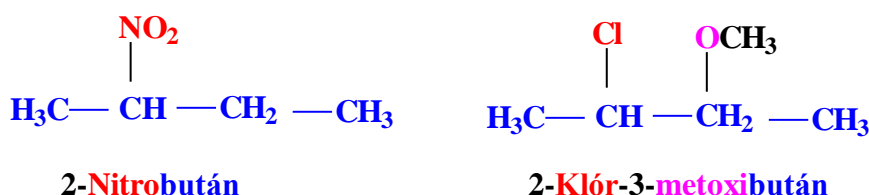
A szisztematikus nevek mellett azonban a szerves vegyületek elnevezésére gyakran alkalmazzák a **tradicionális** (vagy triviális) neveket is. Ezek régi elnevezések, és sok esetben már a köznap nyelvben is használatosak, így a tudományos nyelvből sem zárhatók ki. További előnyük, hogy általában rövidek, viszont nagy hátrányuk, hogy nincsenek kapcsolatban a vegyület szerkezetével. Ezért ma már a nevezéktan csak korlátozott mértékben engedélyezi a tradicionális nevek használatát.

(I) Az elágazó alkánok neveihez hasonló szubsztitúciós nevek

Az elágazó alkánokat az el nem ágazó alkánok alkilcsoportokkal helyettesített származékainak tekintettük, és a helyettesítő csoportok neveit, betűrendben felsorolva, az alpnév előtt tüntettük fel. A nevezéktan a **halogénatomokat** is olyan, az alkilcsoportokhoz hasonló szubsztituenseknek tekinti, amelyeket neveit az alapvegyület neve előtt kell feltüntetni.



Ugyancsak a fenti módon szokás képezni az $-\text{NO}_2$ és az $-\text{OR}$ típusú szubsztituenseket tartalmazó molekulák szubsztitúciós neveit is.



Az $-\text{OCH}_3$ csoport szabályos neve a **metiloxi** lenne, de a nevezéktan megengedi az egyszerűbb molekulák esetében a rövidített formák (például **metoxi**) használatát is.

(II) Funkciós csoportot tartalmazó vegyületek szubsztitúciós nevei

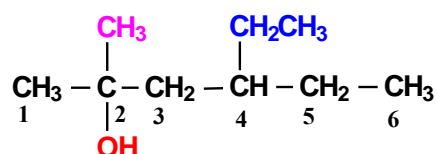
A funkciós csoportokat is tartalmazó szerves vegyületek szubsztitúciós neveit, a halogéntartalmú vegyületek kivételével, nem az elágazó alkánoknál megismert módon képezzük. Ehelyett az ilyen vegyületek neve három részből áll, az **előtagból**, az **alpnévből** és az **utótagból**.

előtag - alpnév - utótag

A középen elhelyezkedő **alpnév** az alapvegyületnek tekintett molekula neve. A szokásos eljárás az, hogy a molekula funkciós csoportjának nevét és helyét adjuk meg az **utótagban**, míg az **előtagként** felsorolandó szubsztituenseket (alkánok, halogének) az alpnév elé írjuk. Az alpnév kiválasztásánál azt a leghosszabb láncot kell kiválasztani, amelyikhez az utótagban megnevezett csoport kapcsolódik.

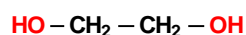
Az alkoholok elnevezése. Az alkoholok esetében az OH-csoport a funkciós csoport, ezért először kiválasztjuk azt a leghosszabb szénláncot, amely a legtöbb OH-csoportot tartalmazza, és azt szénhidrogénként nevezzük el. Az OH-csoport jelenlétét az alkán neve után írt **ol** végződés fejezi ki. A könnyebb kiejtés céljából az „a” és „á” magánhangzók közül mindig a megfelelőt használjuk (metán és etán, de metanol és etanol).

Szükség esetén megszámozzuk a szénatomokat, arról az oldalról kezdve, amelyikhez közelebb található az OH-csoport. A funkciós csoport helyzetét az **ol** végződés elé írt számmal fejezzük ki. Végül a szubsztituenseket betűrendben soroljuk fel az előtagban.



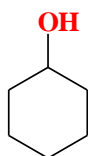
4-Etil-2-metilhexán-2-ol

A több OH-csoportot is tartalmazó alkoholok szubsztitúciós nevének képzésénél sokszorozó előtagot használunk.

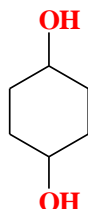


Etán-1,2-diol

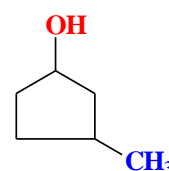
A gyűrűs alkoholokat a nyítláncú vegyületekhez hasonló módon nevezhetjük el. A helyettség számokat itt is csak akkor kell használni, ha nélkülük a név nem egyértelmű.



Ciklohexanol

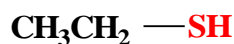


Ciklohexán-1,4-diol



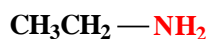
3-Metilciklopentanol

Az alkoholok kéntartalmú megfelelőinek szubsztitúciós nevében a **tiol** utótag jelzi a kéntartalmú funkciós csoportot.

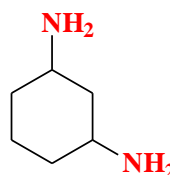


Etántiol

Az aminok nevei. A primer aminok szubsztitúciós nevében az **amin** utótag utal az NH₂-funkciós csoport jelenlétére a molekulában.

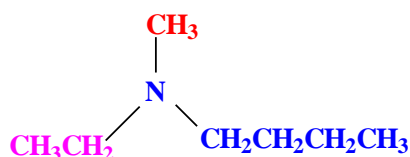


Etánamin



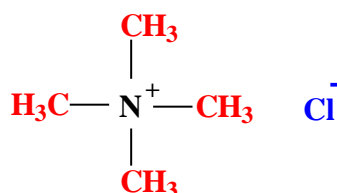
Ciklohexán-1,3-diamin

Egy szekunder vagy terciér amin szubsztitúciós nevét úgy képezzük, hogy kiválasztjuk a nitrogénhez kapcsolódó leghosszabb alkilcsoportot, és azt primer aminként nevezzük el. A nitrogénhez kapcsolódó másik két alkilcsoport neve előtt pedig az *N*-előtagokkal jelezzük azt, hogy az utána álló alkilcsoport a nitrogénhez kapcsolódik.



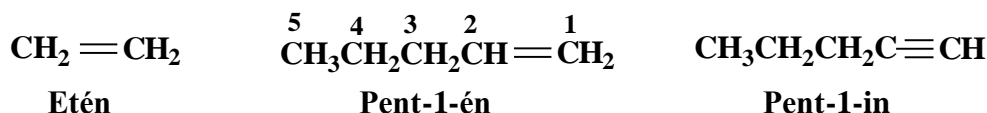
***N*-Etil-*N*-metilbután-1-amin**

A nitrogén nemkötő elektronpárja egy negyedik alkilcsoportot is meg tud kötni, és ennek eredményeként pozitív töltésű nitrogént tartalmazó ammóniumvegyület alakul ki.



Tetrametilammónium-klorid

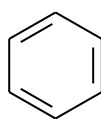
A többszörös kötéseket tartalmazó vegyületek nevei. Az **alkéne**kben található szén-szén kettős kötés jelenlétét a molekula nevében azzal lehet kifejezni, hogy az alkánok **án** végződése helyett az **én** végződést alkalmazzuk.



Háromnál több szénatomot tartalmazó vegyületeknél a kettős kötés több helyen is előfordulhat a molekulában, így a névben a kettős kötés helyére is utalni kell. Ezért kiválasztjuk azt a leghosszabb láncot, amelyik tartalmazza a kettős kötést, majd megszámozzuk a szénatomokat, arról az oldalról kezdve, amelyik közelebb van a kettős kötéshez. A kettős kötésnek csak az első szénatomját adjuk meg. Így például a pent-1-én azt jelenti, hogy a kettős kötés a 1. és a 2. szénatom között található. A szabályzat szerint a helyzetszámot mindig a név azon része elé írjuk, amelyekre az vonatkozik, jelen esetben az **én** elé.

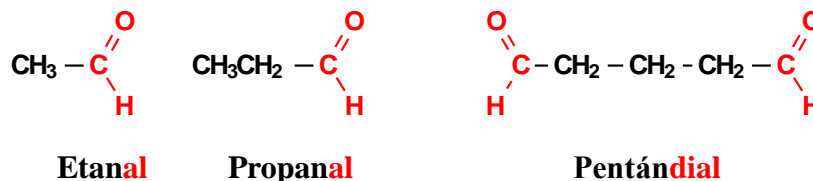
Az **alkinek** szén-szén hármas kötésére az **in** végződés utal. A hármas kötés kezdő szénatomja itt is a lehető legkisebb számot kapja.

Az **aromás vegyületeket**, kis reaktivitásuk miatt, alapvegyületeknek szokás tekinteni. Mivel régóta ismert vegyületek, a nevezéktan sok esetben megengedi a tradicionális elnevezések használatát is. Ilyen tradicionális név például az aromás vegyületek alapvegyületének tekinthető benzol neve is.

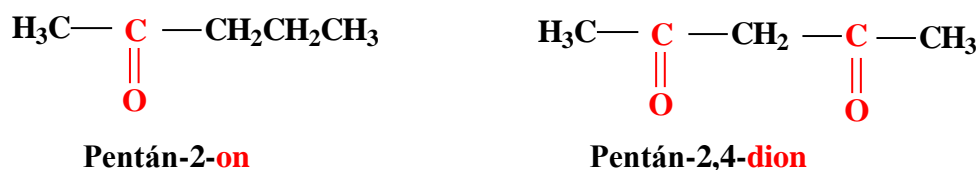


Benzol

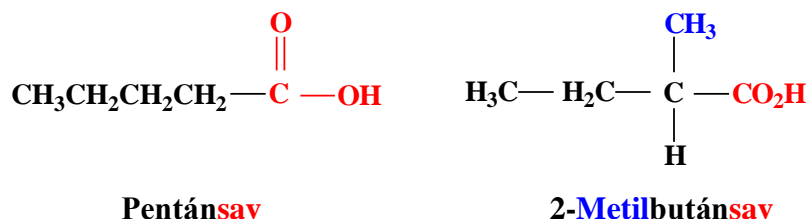
A karbonilvegyületek nevei. Az **aldehidek** esetében az **al** végződés (kiejtése ál) utal a funkciós csoportra. A funkciós csoport szénatomja kapja az 1-es számot, de ezt a névben nem kell külön jelölni.



A **ketonoknál** az **on** végződés utal a funkciós csoportra. A számozást itt is arról az oldalról kell kezdeni, amelyikhez közelebb van a funkciós csoport.



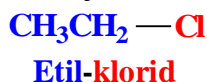
A karbonsavak neveit úgy képezzük, hogy először kiválasztjuk a leghosszabb szénláncot úgy, hogy a karboxilcsoport szénatomja is tagja legyen ennek a láncnak, és ez a szénatom kapja az 1-es számot. A láncot alkánként nevezzük el, majd a szénlánc neve után a **sav** szót írjuk.



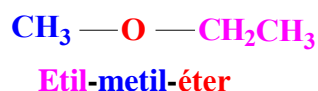
(III) Csoportfunkciós nevek

A szisztematikus nevezéktan a szubsztitúciós név mellett más módon képzett nevek használatát is megengedi, ha azok egyszerűbbek, de mégis egyértelműek. Az egyik ilyen névképzési módszer az, amikor a vegyület szénvázát **alkilcsoportként** nevezzük el, és ezután illesztjük hozzá, kötőjellel elválasztva, a **funkciós csoportra** utaló végződést. Ezeket a neveket hívjuk **csoportfunkciós** neveknek.

Ilyen típusú név például az **alkil-halogenidek** közös neve is. Az egyes alkil-halogenidek elnevezésénél a megfelelő **halogenid** nevét írjuk az **alkilcsoport** neve után.



Az egyszerűbb **éterek** elnevezésére is leggyakrabban a csoportfunkciós nevüket használjuk. A funkciós csoportra utaló **éter** kifejezés előtt betűrendben soroljuk fel az oxigénhez kapcsolódó **alkilcsoportokat**.

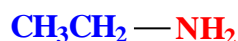


Az egyszerűbb **alkoholok** esetében is gyakori a csoportfunkciós nevek használata. Az ilyen típusú nevekben az alkilcsoport neve után írt **alkohol** csoportnév utal a funkciós csoportra.



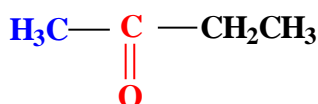
Etil-alkohol

Az **aminok** szubsztitúciós nevében az **amin** szó utal a funkciós csoportra, és előtte soroljuk fel betűrendben az **alkil**csoportokat.



Etil-amin

A karbonilvegyületek közül az egyszerűbb ketonok esetében is gyakran használják a csoportfunkciós neveket. Az alkilcsoportokat itt is betűrendben kell felsorolni.



Etil-metil-ke-ton

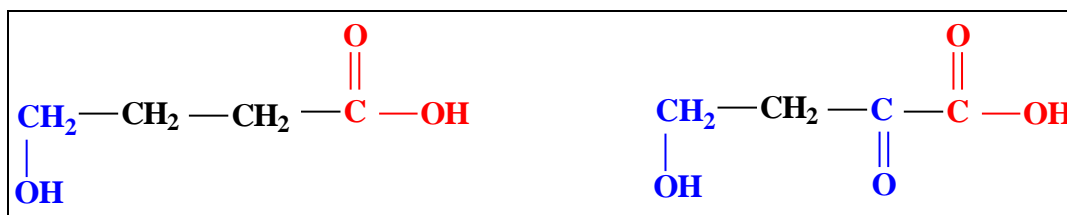
(IV) A többfunkciós molekulák elnevezése

Egy adott molekula többféle funkciós csoportot is tartalmazhat. Az utótagban azonban csak egy funkciós csoport neve szerepelhet. Ezért a nevezéktani szabályzat az utótagként megnevezendő funkciós csoportokat prioritási sorrendbe állította. Annál nagyobb prioritású egy funkciós csoport, minél több elektronegatív csoport kapcsolódik a szénhez. Több funkciós csoport jelenléte esetén a prioritási sorrendben előrébb álló csoportot tekintjük **főcsoportnak**.

Ezt követően a főcsoportot nevezzük meg az **utótagban**, míg az összes többi csoportot előtagként adjuk meg. Ehhez szükség van arra, hogy a funkciós csoportokat előtagként is el tudjuk nevezni.

A névképzésnél itt is azzal indul, hogy kiválasztjuk azt a **leghosszabb láncot**, amelyikhez a **főcsoport** kapcsolódik, majd megállapítjuk az **alapnevet**, az előtagként megnevezett csoportok neveit pedig szokás szerint betűrendben soroljuk fel. Az alapvegyület neve előtt álló előtag nevét szokás szerint egybeírjuk az alapnévvel, míg a többi előtagot kötőjelekkel választjuk el egymástól.

Vegyületcsalád	Név utótagként	Név előtagként
karbonsavak	sav	karboxi
aldehidek	al	formil
ketonok	on	oxo
alkoholok	ol	hidroxi
aminok	amin	amino



4-Hidroxibutánsav

4-Hidroxi-2-oxobutánsav

3. fejezet

A szerves vegyületek térkémiája

A szerves vegyületek háromdimenziós képződmények. Az egyszerűbb molekulák, például a metán, térbeli elrendeződését egyértelműen le lehet írni a C-H kötéstávolságok (110 pm) és a H-C-H kötésszögek (109,5°) megadásával. A legtöbb molekula azonban többféle módon is elhelyezkedhet a térben, azaz több **térizomer** is kialakulhat.

3.1. A térizomerek

Az azonos összegképletű, de eltérő szerkezetű vegyületeket **izomereknek** nevezzük. Az izomerek egyik csoportját az jellemzi, hogy kémiaiag nagyon hasonló vegyületek, mert még az atomok kapcsolódási sorrendje is azonos, és csak térbeli elrendeződésükben különböznek egymástól. Az ilyen molekulákat **térizomereknek** vagy **sztereoizomereknek** nevezzük.

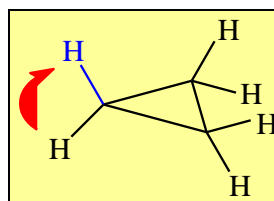
A térizomereket két nagy csoportba lehet sorolni. Az egyik csoportba azok a térizomerek tartoznak, amelyek **kötéshasadás nélkül** tudnak egymásba alakulni. Ezeket a térizomereket nevezik **konformációs izomereknek**.

A konformációs izomerek átalakulása egymásba kis energiabefektetést igényel, ezért ez már szobahőmérsékleten is könnyen végbemegy. Így, ha szét is választanánk ezeket az izomereket, már szobahőmérsékleten ismét egymásba alakulnának, és visszaképződne a szétválasztás előtti állapot.

A másik csoportba azok a térizomerek tartoznak, amelyek csak **kötéshasadással** tudnak egymásba alakulni. Mivel a kötéshasadás nagy energiabefektetést igényel, az ilyen izomerek szobahőmérsékleten nem alakulnak át egymásba. Ez azt is jelenti, hogy az ilyen térizomerek szétválaszthatók, mert szétválasztás után nem alakulnak át a másik térizomerré. Az ilyen térizomereket nevezük **konfigurációs izomereknek**.

3.2. Konformációs izomerek

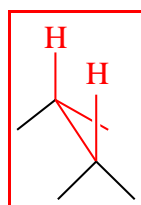
A metánnál bonyolultabb szerkezetű molekulák esetében is előfordulhat, hogy csak egyetlen térbeli formában léteznek. Ez a helyzet például a merev gyűrűt tartalmazó ciklopropán esetében, amelyben a molekulát alkotó atomok nem képesek az egymáshoz viszonyított helyzetüket megváltoztatni. Az ilyen molekulák térszerkezetét is egyértelműen jellemezni lehet a **kötéstávolságok** és a **kötésszögek** megadásával.



Ciklopropán

A flexibilis molekulákban azonban könnyen végbemehet a molekulát alkotó atomok elmozdulása egymáshoz képest, ezért ezek a molekulák több (egyes esetekben nagyon sok) térbeli helyzetet is felvehetnek, azaz több konformációs izomerjük is létezhet.

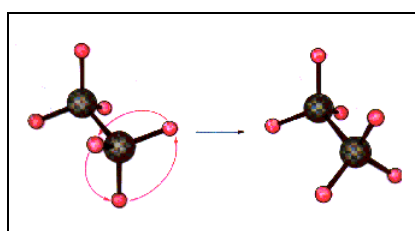
A konformációs izomerek tehát ugyanannak a vegyületnek a különböző térbeli formái, amelyek a molekulát alkotó atomok egymáshoz viszonyított helyzetében különböznek egymástól. Ezt a viszonyt a **diéderes szöggel** szokás jellemezni. A diéderes szög egy adott molekulán belül a szomszédos atomokon lévő kötések egymáshoz való viszonyát adja meg. Az alábbi alkán térbeli elrendeződését például az jellemzi, hogy a **H-C-C-H** diéderes szög 0° .



Egy adott molekula konformációjának leírása tehát azt jelenti, hogy megadjuk a molekulát jellemző diéderes szögeket, ami bonyolultabb molekulák esetében nagyon sok ilyen szög megadását igényelheti.

A rotációs izomerek. Egy *sigma*-kötés mentén szabad a rotáció, azaz az összekapcsolt csoportok egymáshoz képest tetszőleges mértékben elfordulhatnak, és emiatt nagyon sok térbeli elrendeződés (konformációs izomer) jöhet létre.

Az etán rotációs izomerjei közül két határesetet érdemes kiemelni. Az egyikben 0° a diéderes szög, és a metilcsoportok hidrogénjei a lehető legközelebb vannak egymáshoz (ez a **fedő állás**), a másikban pedig 60° a diéderes szög, és a lehető legtávolabb vannak a hidrogének egymástól (ez a **nyitott állás**). A két konformációs izomer tehát 60° -os elforgatással alakulhat át egymásba.



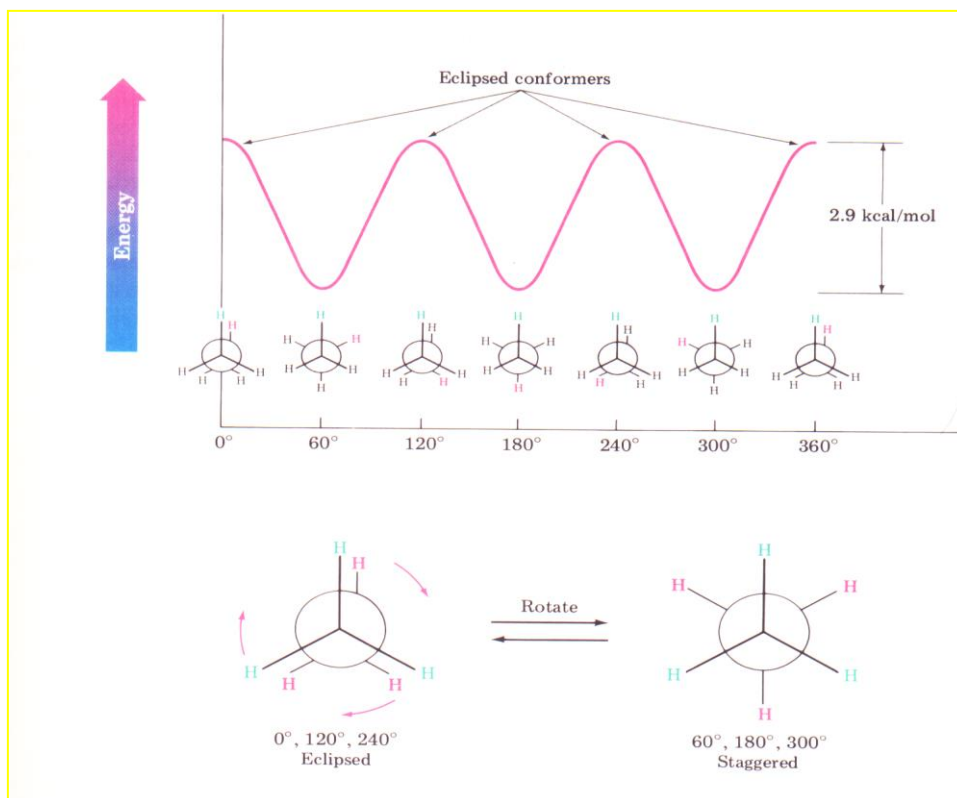
Nyitott állás

Fedő állás

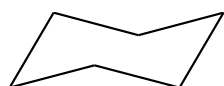
A nyitott állás a legstabilabb konformáció, mert ebben az esetben vannak a C-H kötések let-rehozó elektrópárok a legtávolabb egymástól, és emiatt a legkisebb a köztük kialakuló tasztítás. A fedő állás viszont az a másik határeset, amelyben a legnagyobb a tasztítás a hidrogének között.

A szabad elfordulás miatt az etánmolekulák nagyon sok konformációban létezhetnek, de az energetikai viszonyok miatt legnagyobb részük a nyitott állásnak megfelelő konformációban található, míg a legnagyobb belső energiájú fedő állást veszi fel a legkevesebb molekula.

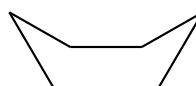
Az etán molekula szabad rotációjának energiadiagramja látható az alábbi ábrán.



A ciklohexán konformációs izomerjei. A kis tagszámú cikloalkánok, például a ciklopropán, merev szerkezetű molekulák, ezért csak egyetlen térbeli elrendezésben létezhetnek. A nagyobb gyűrűk már flexibilisek, ezért kötésahasadás nélkül is többféle térbeli elrendeződést vehetnek fel. A ciklohexán esetében például kétféle kitüntetett térhelyzetet különböztethetünk meg, a **székformát** és a **kádformát**.



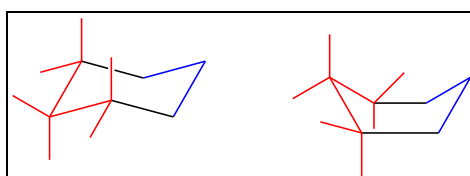
Szék



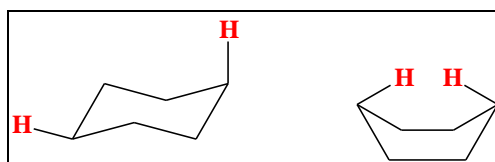
Kád

A flexibilis cikloalkánokban ugyanis a szénatomokhoz kapcsolódó csoportok, a nyílt láncú alkánokhoz hasonlóan, elfordulhatnak egymáshoz képest. Mivel azonban a cikloalkánokban a szénatomok gyűrűt képeznek, több szénatom egyidejű rotációja szükséges ahhoz, hogy egy adott konformáció egy másikká alakuljon át.

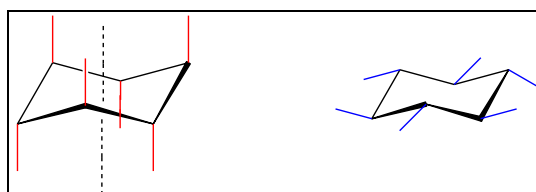
A szék káddá történő átalakulásánál például a jobb oldali **három szénatom** változatlan marad, míg a bal oldali **három szénatomhoz** kapcsolódó **C-H kötések** bizonyos mértékben elfordulnak egymáshoz képest.



A kádformában a hidrogének közel kerülnek egymáshoz, és a köztük fellépő taszítás megnöveli a molekula belső energiáját. Emiatt a ciklohexán térizomerjei közül a kádforma lesz a legnagyobb, míg a székforma a legkisebb belső energiájú izomer, és a ciklohexánmolekulák legnagyobb része a szék-konformációban található.



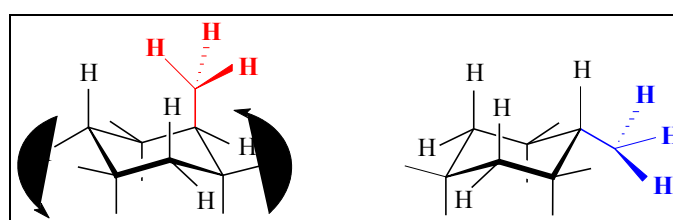
A ciklohexán székformájában kétféle C-H kötést lehet megkülönböztetni. Az **axiális** kötések párhuzamosak a tengellyel (az axissal), míg az **ekvatoriális** kötések közelítőleg az egyenlítő (az equator) síkjában helyezkednek el.



Axiális kötések

Ekvatoriális kötések

A gyűrű átfordulásakor az axiális szubsztituensekből ekvatoriálisak, az ekvatoriálisakból pedig axiálisak lesznek. A nagyobb térkitöltésű csoportok ekvatoriális helyzetet igyekeznek elfoglalni, mert axiális helyzetben közel kerülnek a hidrogénekhez (1,3 – diaxiális kölcsönhatás).



Axiális metil

Ekvatoriális metil

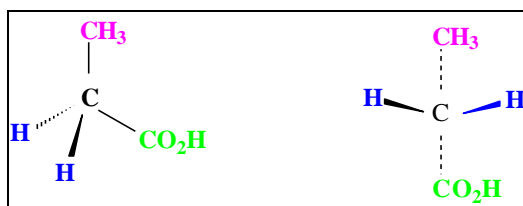
A metilciklohexánban például a molekulák 95 %-a abban a konformációban található, amelyben a metilcsoport ekvatoriális helyzetben van.

3.3. Konfigurációs izomerek

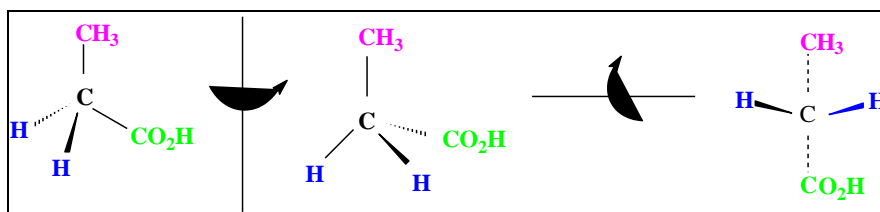
A **konformációs izomerek** tehát ugyanannak a molekulának a különböző térbeli formái, amelyek az egyes csoportok molekulán belüli elforgatásával fedésbe hozhatók egymással.

A **konfigurációs izomerek** ezzel szemben olyan térizomerek, amelyek egyetlen konformációjukban sem hozhatók fedésbe egymással. Annak megállapítására, hogy két molekula fedésbe hozható-e egymással, a **molekulamodellek** alkalmazása a legcélravezetőbb megoldás.

Molekulamodellek hiányában a **perspektivikus képletek** is alkalmasak lehetnek a térizomerek közötti viszonyok tanulmányozására. Ezeknél a képleteknél a normális vastagságú vegyértékvonalak a papír síkjában elhelyezkedő kötések, míg a vastag vegyértékvonalak a papír síkja feletti, a szaggatottak pedig a papír síkja alatti kötések jelölik. Az ábrán például a propánsav ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$) két perspektivikus képlete látható.



Az ábrán látható molekulaképletek azonban, a molekula bármiféle megváltoztatása nélkül, egyszerű forgatással fedésbe hozhatók egymással. Ezek tehát nem tényleges izomerek, hanem ugyanannak a molekulának a térben különböző módon elhelyezkedő formái.

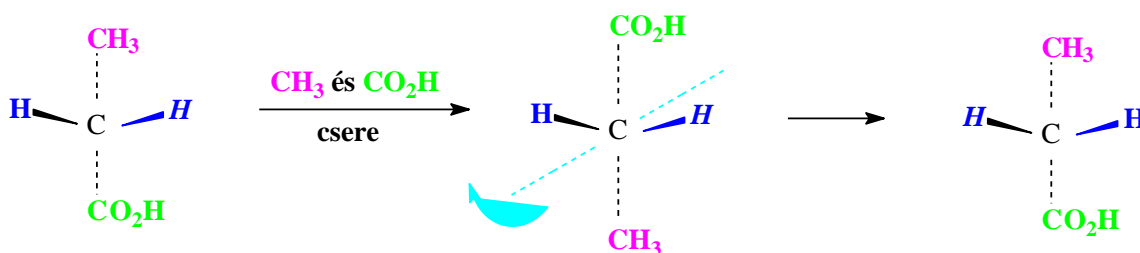


A tapasztalat azt mutatja, hogy a konfigurációs izomerekben mindig található olyan atom (sok esetben több is), amelyen ha két szubsztituens felcserélünk, egy másik tényleges izomert kapunk. Ez a szubsztituenscseré tulajdonképpen azt a kötéshasadást jelenti, amely szükséges ahhoz, hogy a konfigurációs izomerek egymásba tudjanak alakulni.

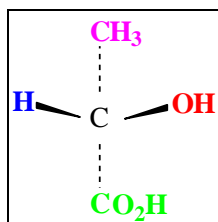
A konfigurációs izomerek azon atomjait, amelyeken a szubsztituenscseré egy másik tényleges izomert vezet, **sztereocentrumnak**, **sztereogén atomnak** vagy sztereocentrumnak szokás nevezni. A szubsztituenscseré a sztereocentrumon elhelyezkedő csoportok sorrendjét változtatja meg. Ezt a csoportosrendet hívják az adott sztereocentrum **konfigurációjának**. Az egyes konfigurációs izomerek tehát a sztereocentrum (vagy sztereocentrumok) konfigurációjában különböznek egymástól.

3.4. A királis szénatom

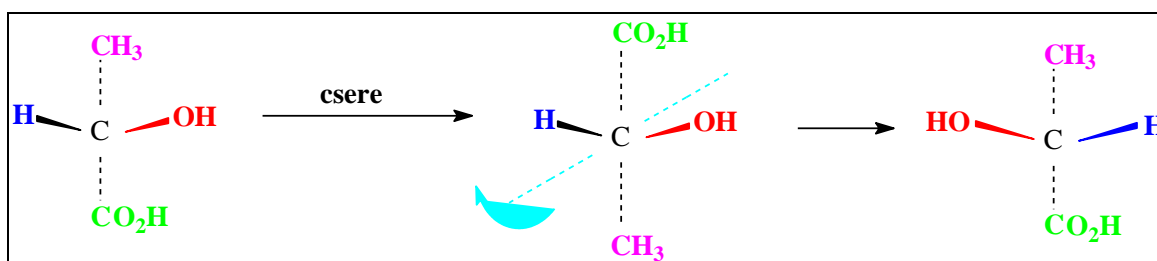
A szerves vegyületek egy részében a tetraéder közepén elhelyezkedő szénatomhoz legalább két azonos csoport kapcsolódik. A propánsavnál például a két hidrogénatom a két azonos csoport. Ha a propánsav központi szénatomjához kapcsolódó csoportok közül kiválasztunk két csoportot (például a **CH₃** és a **CO₂H** csoportokat), és ezeket felcseréljük, egy olyan molekulához jutunk, amelyik a **papír síkján átmenő tengely** körüli 180°-os elforgatással fedésbe hozható az eredeti molekulával. Az adott esetben tehát a két vegyület nem ugyanaz ugyan (a hidrogének fel vannak cserélve), de megkülönböztethetetlenek, így nem tényleges izomerekről van szó.



Vannak azonban olyan vegyületek is, amelyekben négy különböző szubsztituens kapcsolódik a központi szénatomhoz. Ilyen vegyület például a **tejsav**, amelyben a tetraéder közepén elhelyezkedő szénatomhoz **CH₃**, **OH**, **CO₂H** és **H** csoportok kapcsolódnak.

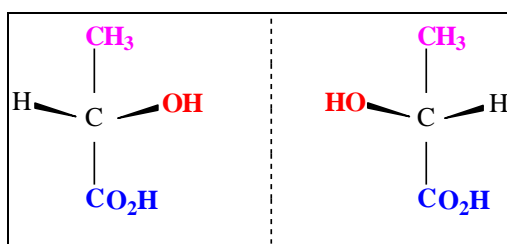


Ha a tejsavban cseréljük fel a **CH₃** és a **CO₂H** csoportokat, egy olyan molekulához jutunk, amelyik a **papír síkján átmenő tengely** körüli elforgatással nem hozható fedésbe az eredeti molekulával.



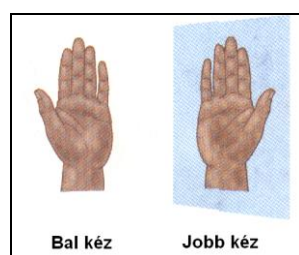
A fedésbe hozás más módon sem érhető el, ennek megfelelően a tejsav esetében a **H** és az **OH** csoportok cseréje a központi szénatomon egy másik térizomert eredményez. A tejsav központi szénatomja tehát a definíció szerint **sztereocentrumnak** tekinthető.

Az eredeti és a csere után kapott térizomerek viszonyának vizsgálata azt mutatja, hogy ezek egymás tükörképei. Az ilyen tükörképi izomereket **enantiomereknek** nevezzük.



A tejsav központi szénatomja tehát olyan **sztereocentrum**, amelynél a szubsztituenscseréje a másik enantiomerhez vezet.

Az enantiomerek ugyanolyan viszonyban vannak egymással, mint a bal kéz és a jobb kéz, amelyek szintén tükörképei egymásnak.

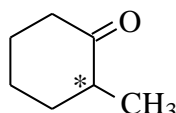


A kéz görög neve után **királis vegyületeknek** nevezzük azokat a molekulákat, amelyek nem hozhatók fedésbe a tükörképükkel, ugyanúgy, mint ahogy a két kéz sem, és **királis atomnak** nevezzük azokat a sztereocentrumokat, amelyeken a szubsztituenscseré a másik enantiomerhez vezet.

A leggyakoribb királis atom a **királis szénatom**, ennek megfelelően a királis vegyületek döntő többségét az jellemzi, hogy bennük királis szénatom található.

A legtöbb esetben a királis szénatom egy olyan sp^3 -szénatom, amelyhez négy különböző szubsztituens kapcsolódik.

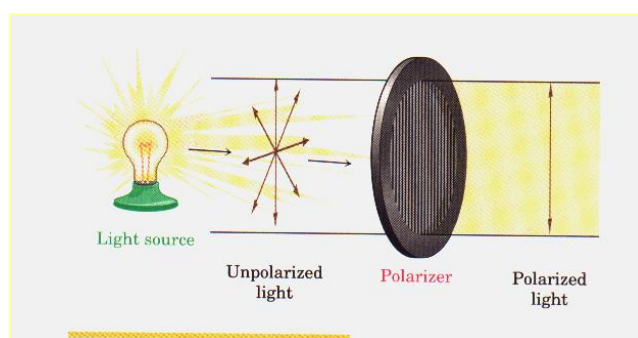
Ezért egy adott molekula kiralitásának megállapításához az a legegyszerűbb módszer, ha megállapítjuk, tartalmaz-e a molekula ilyen szénatomot? A királis szénatomot csillaggal szokás jelölni.



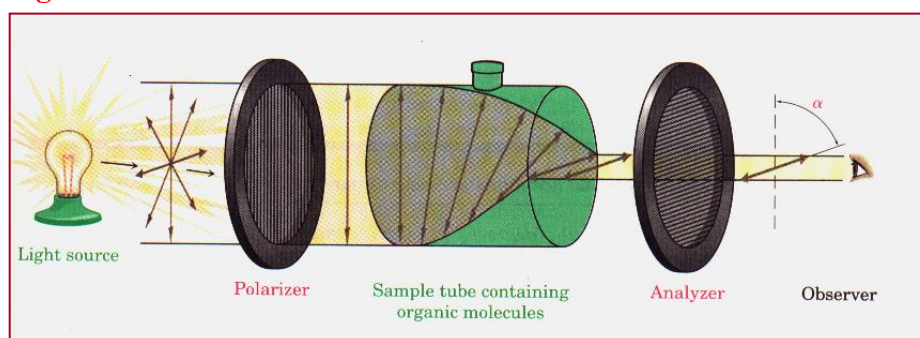
2-Metilciklohexanon

3.5. Az optikai aktivitás

A fény elektromágneses hullám, amelynek a rezgési síkja merőleges a fény terjedési irányára. A közönséges fényt, amely számtalan rezgési sík összessége, polarizátoron átvezetve poláros fényt kapunk, amely már csak egyetlen síkban rezgő komponenst tartalmaz.



Ha bizonyos molekulák oldatán poláros fény halad át, a poláros fény síkja elfordul (elfordul a közönséges fény áthaladásánál is, de ott ezt az elfordulást nem lehet észlelni). Az elfordulás szöge (α) mérhető. Az elfordulás iránya pedig vagy megegyezik az óramutató járásával (ezeket a jobbra forgató molekulák és jelölésük +), vagy azzal ellentétes (ezeket nevezik balra forgató molekuláknak és a jelölésük -). A jelenség neve **optikai aktivitás**, és az ezt okozó molekulák az **optikailag aktív** molekulák.



A jelenség értelmezéséhez abból lehet kiindulni, hogy egy foton és egy molekula kölcsönhatása következtében a rezgési sík megváltozik. Szimmetrikus molekulák esetében minden

foton-molekula kölcsönhatás tükörképe is jelen van a rendszerben, ezért a rezgési sík minden elfordulásának a tükörképe is jelen lesz, azaz ezek a kölcsönhatások makroszkópicusan kioltják egymást.

Az enantiomerek azonban egymás tükörképei. Emiatt, ha az enantiomereket szétválasztjuk, és csak az egyik enantiomer oldatán vezetjük át a poláros fényt, egy adott elfordulás tükörképe csak akkor alakulhatna ki, ha a másik enantiomer is jelen lenne. Mivel azonban nincs jelen, a kioltás sem történik meg, így forgatást fogunk észlelni.

Ha a másik enantiomerrel végezzük el ugyanezt, ugyanakkora mértékű forgatást fogunk kapni, és az eltérés csak az lesz, hogy a két tükörképi izomernél ellentétes lesz a forgatási irány.

Az enantiomerek 1:1 arányú elegye esetében azonban minden kölcsönhatás tükörképe is jelen van a rendszerben, így a forgatások kioltják egymást, és összességében nem észlelünk forgatást. Az ilyen elegyeket **racém elegyeknek** nevezik, és a jelölésük (\pm), ami arra utal, hogy mindkét enantiomer egyenlő arányban van jelen a rendszerben.

A fajlagos forgatóképesség. A forgatás mértéke függ a fényvel kapcsolatba kerülő molekula számától, azaz a fény úthosszától és a koncentrációtól. Ezért egy optikailag aktív molekula jellemzésére a **fajlagos forgatóképességet** használják.

A forgatás mértéke ezen kívül függ az alkalmazott fény hullámhosszától is, ezért az összehasonlíthatóság miatt célszerű egy adott hullámhosszon végezni a mérést. A forgatóképesség mérését általában az 589 nm hullámhosszúságú fényvel szokás végezni. Ez a nátrium úgynevezett D vonala, ezért régebben az $[\alpha]_D$ jelölést, újabban pedig az $[\alpha]_{589}$ jelölést használják a fajlagos forgatóképességre. A tiszta enantiomerek fajlagos forgatóképessége azonos nagyságú, de ellentétes előjelű.

$$[\alpha]_{589} = \frac{\alpha}{l \times C}$$

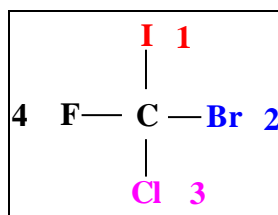
α = a mért forgatás (fok)

l = a fényút (a kuvetta) hossza (dm)

C = a koncentráció (g / cm³)

3.6. A királis szénatom jelölése

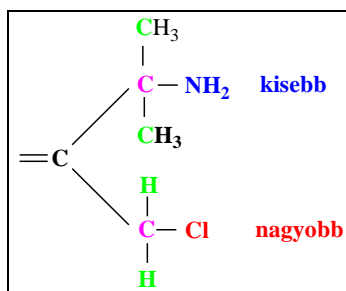
Egy királis szénatom jelenléte két enantiomer kialakulását eredményezi. Ezt a két tükörképi izomert valamilyen módon a vegyület nevében is jelölni kell. Erre a célra az *R/S* előtagokat alkalmazzák. Ezek megállapításához először prioritási sorrendbe állítjuk a királis szénatomhoz kapcsolódó csoportokat. A legnagyobb prioritású csoport kapja az **1-es**, a legkisebb prioritású pedig a **4-es** számot. A prioritási sorrend megállapításának alapelve az, hogy a nagyobb rendszámú atomok a nagyobb prioritásúak, ami egyértelmű a halogének esetében.



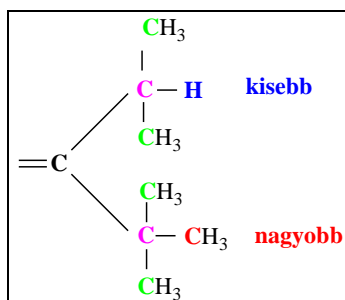
Ha azonban egy szénatomhoz összetett csoportok kapcsolódnak, a közvetlenül kapcsolódó atomok a különböző csoportokban azonosak is lehetnek. Ilyenkor a közvetlenül kapcsolódó

atomokhoz kapcsolódó további atomokat hasonlítjuk össze, és addig haladunk tovább, amíg különbséget nem találunk.

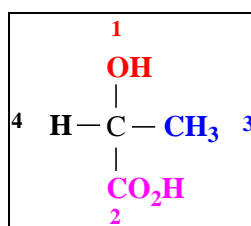
Az alábbi esetben például a =C jelölésű szénatomhoz két összetett csoport kapcsolódik. Az első kapcsolódó atom mindkét csoportban szénatom (C). Tovább haladva már találunk különbséget. Az egyik csoportban ugyanis a Cl, a másikban pedig a N a legnagyobb rendszámú atom. A szabály szerint az a csoport lesz a nagyobb prioritású, amelyikben a legnagyobb rendszámú atom található.



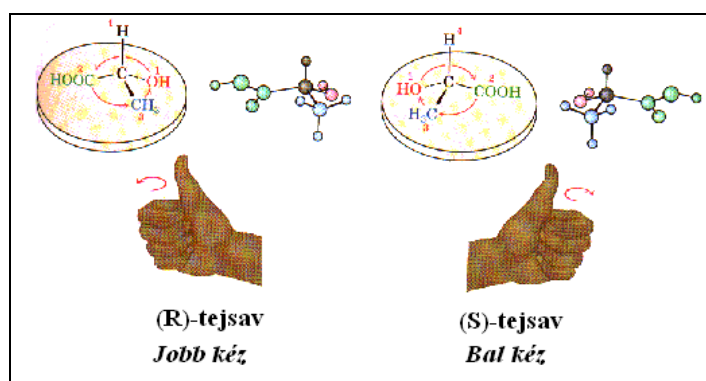
Ha a legnagyobb rendszámú atomok azonosak, az a csoport lesz a nagyobb prioritású, amelyikben több van a nagyobb rendszámú atomból.



A fenti szabályokat a tejsav esetében alkalmazva az alábbi prioritási sorrendet lehet megállapítani:



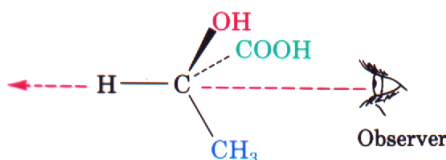
Ezt követően helyezzük el a tejsav molekulamodelljét úgy a térben, hogy a 4-es számmal jelzett csoport (ez a tejsav esetében a hidrogén) a hüvelykujjunk irányában helyezkedjen el.



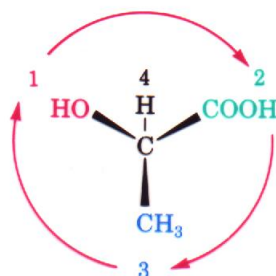
Ekkor a másik három szubsztituens $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ körüljárási iránya az egyik enantiomer esetében az ökölbe szorított jobb kéz ujjai által meghatározott iránynak felel meg.

Ezért ezt a „jobb kéznek” megfelelő elrendeződést a latin *rectus* (jobb) kezdőbetűjét felhasználva az **R** előtaggal jelöljük. A másik, a „bal kéznek” megfelelő elrendeződés jelölésére a latin *sinister* (bal) kezdőbetűjét alkalmazva az **S** jelölést használjuk.

A fenti szabály egy másik megfogalmazása szerint a királis molekulát úgy kell szemlélni, hogy a legkisebb prioritású csoport (ez legtöbbször a hidrogén) a szemünktől távol legyen.



Ekkor a másik három atomcsoport egy köríven helyezkedik el. Az $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ körüljárási irány az (*R*)-enantiomernél megegyezik az óramutató járásának irányával, míg az (*S*)-enantiomernél ellentétes a körüljárási irány.



Természetesen mindkét úton ugyanarra az eredményre jutunk, és a fentiek alapján egyértelműen jelölni tudjuk a két enantiomer térbeli elrendeződését.

Azt azonban ezek után sem tudjuk, hogy az *R* vagy *S* előtagokkal jelölt enantiomerek közül melyik felel meg a (+)- és melyik a (-)-térizomereknek.

Ezért csak külön vizsgálatok segítségével lehet azt megállapítani, hogy egy adott molekula esetében a (+)- és a (-)-enantiomerek közül melyik az *R*, és melyik az *S*.

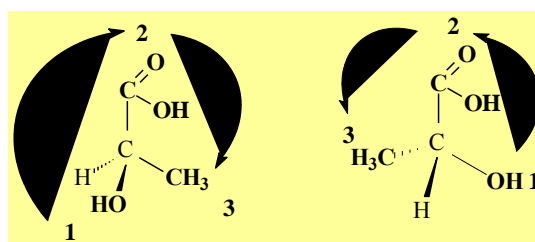
Ezt úgy lehet elvégezni, hogy vagy a (+)-, vagy pedig a (-)-enantiomer térbeli elrendeződését röntgendiffrakciós vizsgálatok segítségével állapítják meg.

Ezek a vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy a balra forgató tejsav térszerkezetét az *R* jelölés írja le helyesen. Ennek megfelelően természetesen a jobbra forgató tejsav térszerkezetének az *S*-előtag felel meg.

Így aztán a tejsav két enantiomerjének elnevezésére az (*R*)-(-)-tejsav, illetve az (*S*)-(+)-tejsav nevek használhatók.

3.7. A Fischer-féle vetítési szabály

Az alábbi ábrán az (*R*)-tejsav térbeli modellje látható, két különböző irányból nézve. A bal oldalánál a hidrogén a szemünktől távol, míg a jobb oldalánál a szemünk irányában helyezkedik el.

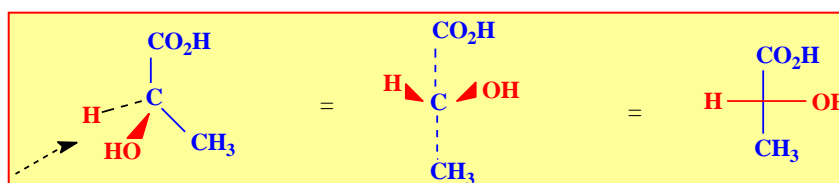


A szabály szerint a konfiguráció megállapításakor a királis molekulát úgy kell szemlélni, hogy a legkisebb prioritású csoport (az adott esetben ez a hidrogén) a szemünktől távol helyezkedjen el. A bal oldali modellnél ennek megfelelően az $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ körüljárási irány az óramutató járásának irányával egyezik meg, hiszen ez az (*R*)-enantiomer.

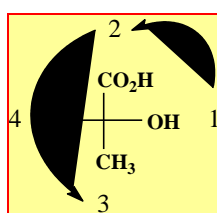
Ha azonban egy perspektivikus modell úgy helyezkedik el a térben, hogy a hidrogén a szemünkhöz közel található (mint a jobb oldali ábra esetében), a körüljárási irány természetesen ellentétes lesz az óramutató járásával, annak ellenére, hogy ez is az (*R*)-enantiomer. Az ilyen perspektivikus modellek esetében tehát körültekintően kell eljárni.

A királis molekulákat azonban gyakran nem perspektivikus képletekkel, hanem **kétdimenziós formában** ábrázolják. Ehhez a tetraédres szénatomot a papír síkjára kell vetíteni. Erre a vetítésre vonatkozik a **Fischer-féle vetítési szabály**.

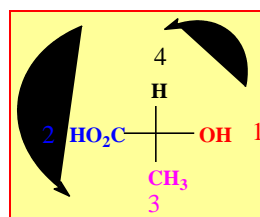
A Fischer-féle vetítési szabály szerint a tetraédert úgy kell elhelyezni a papírra történő vetítéshez, hogy **a vízszintes tengelyen elhelyezkedő csoportok legyenek a papír síkja fölött**, míg a függőleges tengelyen helyet foglalók a sík alatt. Ennek megfelelően az (*R*)-tejsav az ábrán látható módon ábrázolható kétdimenziós formában.



A kétdimenziós forma is alkalmazható az *R/S* előtagok megállapítására, csak bizonyos szabályokat be kell tartani. Először is a kétdimenziós formánál az $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ körüljárási irányt úgy állapítjuk meg, mintha a 4-es csoport jelen sem lenne. Az (*R*)-tejsav előbbi kétdimenziós ábrázolásánál ez a következő módon néz ki:



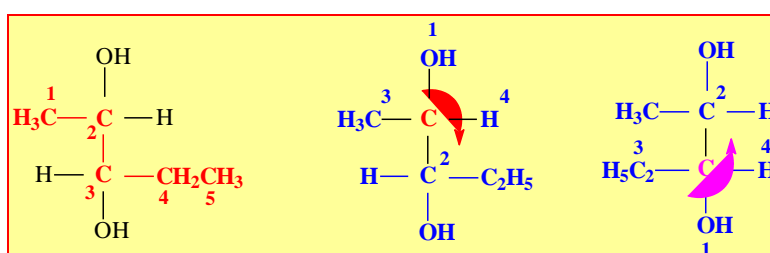
A kapott körüljárási irány azonban ellentétes az óramutató járásával, ami viszont az (*S*)-tejsavnak felelne meg. Ez tehát azt jelenti, hogy a kétdimenziós ábrázolás esetében a körüljárási irány nem a helyes előtagot adja meg, ha a 4-es csoport a **vízszintes tengelyen** található. Helyes lesz viszont az eredmény akkor, ha a 4-es csoport a **függőleges tengelyen** helyezkedik el, mint például az (*S*)-tejsav alábbi kétdimenziós formájánál:



Ezért a kétdimenziós képletek esetében először megállapítjuk az $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ **körüljárási irányt**, majd megnézzük, hogy a hidrogén a **függőleges tengelyen** van-e? Ha igen, akkor a kapott körüljárási iránynak megfelelő előtagot használjuk. Ha azonban a hidrogén a vízszintes tengelyen található, akkor a másik előtag írja le helyesen a konfigurációt.

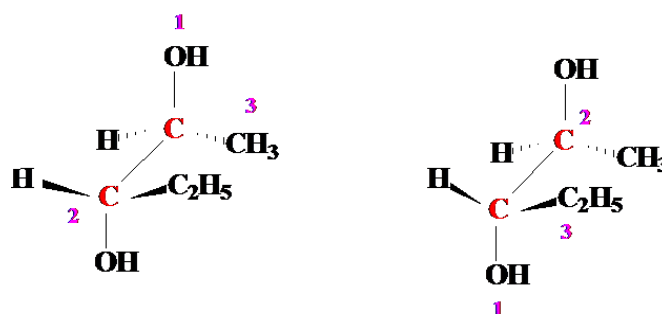
3.8. Vegyületek több sztereocentrummal

A tejsav egy sztereocentrumot tartalmaz, és a szubsztituenscsere ezen a centrumon a másik enantiomerhez vezet, tehát ez a **sztereocentrum** egyúttal **királis szénatom** is. Egy molekula azonban több sztereocentrumot is tartalmazhat. Két sztereocentrum található például a pentán-2,3-diolban, mert két olyan atom is van a molekulában, amelyeken a szubsztituenscsere térizomerek kialakulásához vezet. A két sztereocentrum jelenléte miatt mindkét sztereocentrum konfigurációját jelölni kell, és ezt ugyanolyan módon lehet megtenni, mint az egy királis szénatomot tartalmazó vegyületek esetében, de a sztereocentrumok helyeztszámait is meg kell adni.

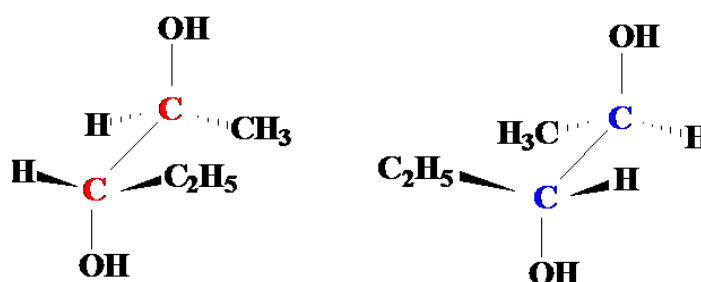


Az ábra a csoportosrend megállapítását mutatja be a **(2S,3R)**-pentán-2,3-diol sztereocentrumai esetében a kétdimenziós képletek segítségével (a hidrogén mindkét esetben a vízszintes tengelyen található!).

. A konfiguráció megállapításánál azonban ügyelni kell arra, hogy a szénatomot a hidrogénnel ellentétes oldalról szemléljük, ellenkező esetben az ellentétes konfigurációhoz jutunk.



(2S,3S)-pentán-2,3-diol

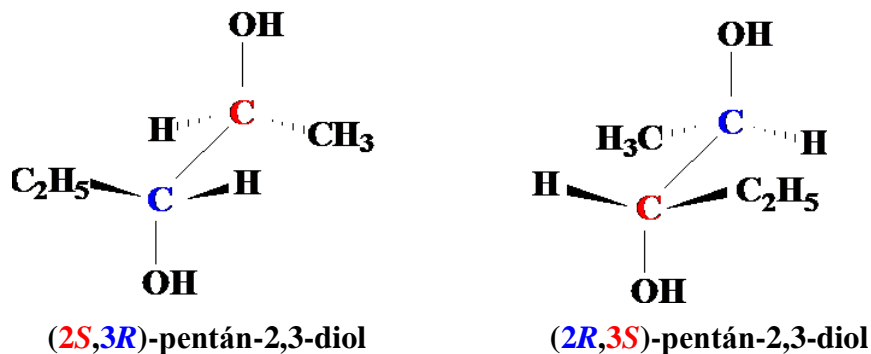


(2S,3S)-pentán-2,3-diol

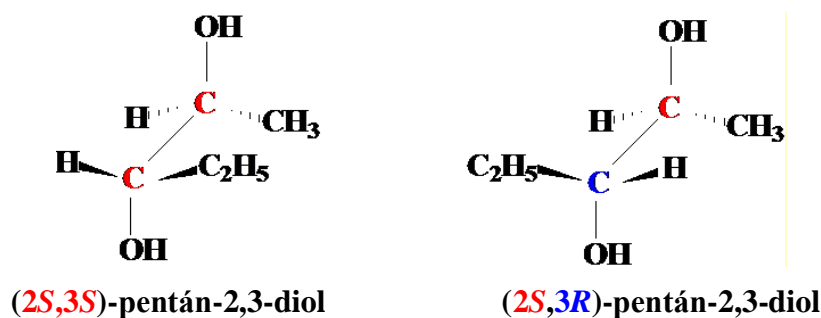
(2R,3R)-pentán-2,3-diol

A (2*S*,3*S*)-pentán-2,3-diol tükörképe a (2*R*,3*R*)-pentán-2,3-diol, azaz két enantiomerről van szó.

Két királis szénatom esetében 4 sztereoizomer kialakulására van lehetőség. A másik két sztereoizomer, a (2*S*,3*R*)-pentán-2,3-diol és a (2*R*,3*S*)-pentán-2,3-diol, amelyek szintén tükörképei egymásnak.



A (2*S*,3*S*)-pentán-2,3-diol és a (2*S*,3*R*)-pentán-2,3-diol azonban nem tükörképei egymásnak, mert az egyik királis szénatomjuk konfigurációja azonos.

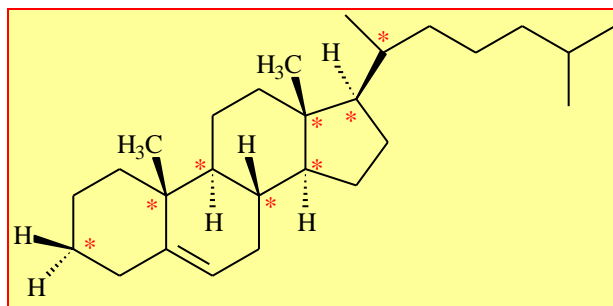


Az általános megfogalmazás szerint azokat a sztereo-izomereket, amelyek nem tükörképei egymásnak, össze-foglaló néven diasztereomereknek nevezzük.

Ebben az értelemben tehát diasztereomerek az *E-Z* és a *cisz/transz* izomerek is, hiszen ezek sem tükörképei egymásnak.

Az összetettebb molekulák kettőnél több sztereocentrumot is tartalmazhatnak. Mivel a szubsztituenscseré minden sztereocentrum esetében két térizomert eredményez, egy n számú sztereocentrumot tartalmazó molekulánál a lehetséges térizomerek száma 2^n .

Sok sztereocentrum jelenléte elvben nagyon sok térizomer kialakulását tenné lehetővé. A koleszterin például már 8 sztereocentrumot tartalmaz, ami 256 lehetséges térizomert jelent. A természetben azonban ezekből az izomerekből csak egy, az ábrán leírt térizomer fordul elő.



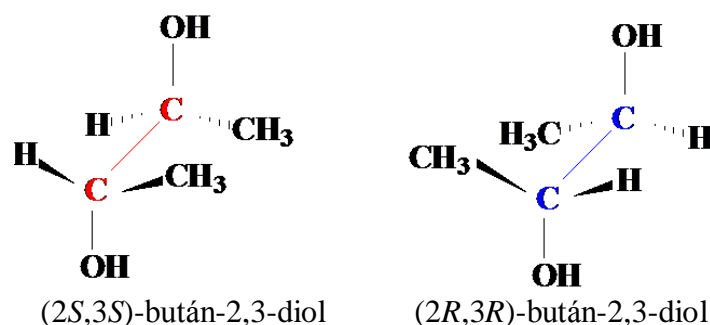
A kettőnél több sztereocentrumot tartalmazó vegyületek esetében is igaz, hogy azok a térizomerek az enantiomerpárok, amelyek mindegyik sztereocentrumuk konfigurációjában külön-

bőznek egymástól. Az egyes enantiomerpárok pedig egymás diasztereomerjei, mert legalább egy sztereocentrumuk azonos konfigurációval rendelkezik.

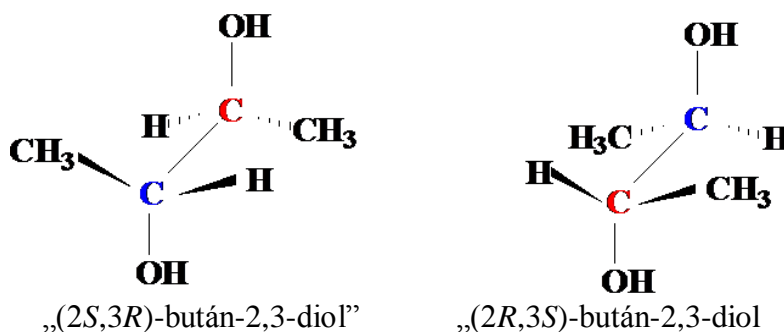
3.9. A mezo-vegyületek

A több sztereocentrumot tartalmazó vegyületek speciális csoportját képviselik azok a molekulák, amelyekben ugyanazok a csoportok kapcsolódnak mindegyik sztereocentrumhoz. Ilyen molekula például a bután-2,3-diol.

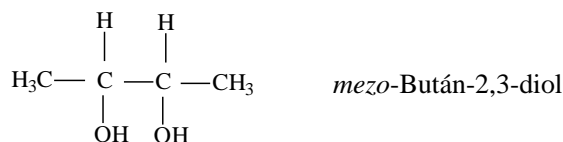
A (2*S*,3*S*)-bután-2,3-diol és a (2*R*,3*R*)-bután-2,3-diol ugyanúgy tükörképe egymásnak, mint a (2*S*,3*S*)-pentán-2,3-diol és a (2*R*,3*R*)-pentán-2,3-diol.



A másik enantiomerpár ennél a vegyületnél a „(2*S*,3*R*)-bután-2,3-diol” és a „(2*R*,3*S*)-bután-2,3-diol” lenne.



A molekula azonban forgatással fedésbe hozható a tükör-képével, azaz a két képlet egy azonos molekulát jelöl, nem pedig két sztereoizomert. Így a bután-2,3-diol esetében csak három tényleges izomer létezik, egy enantiomerpár, és egy nem királis tényleges izomer, amelyet a *mezo*-előtaggal jelölnek.



A *mezo*-vegyületek természetesen nem rendelkeznek optikai aktivitással, így ebből a szempontból hasonlítanak a racém elegyekhez. Alapvető különbség azonban a racém elegyek és a *mezo*-vegyületek között az, hogy a racém elegyek elvben szétválaszthatók két enantiomerré, a nem királis *mezo*-vegyületek esetében viszont ilyen szétválasztás elvileg sem valósítható meg.

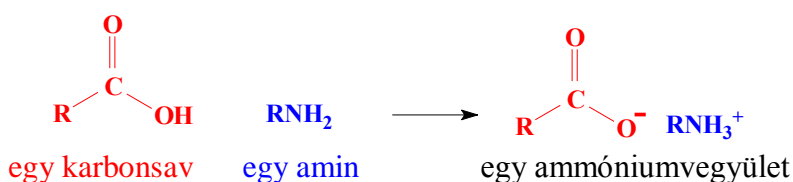
3.10. A tényleges izomerek fizikai tulajdonságai

A tényleges izomereket két csoportba osztottuk, az enantiomerek tartoznak az egyik, míg a diasztereomerek a másik csoportba. A kétféle tényleges izomer között az alapvető különbség az, hogy a tü-

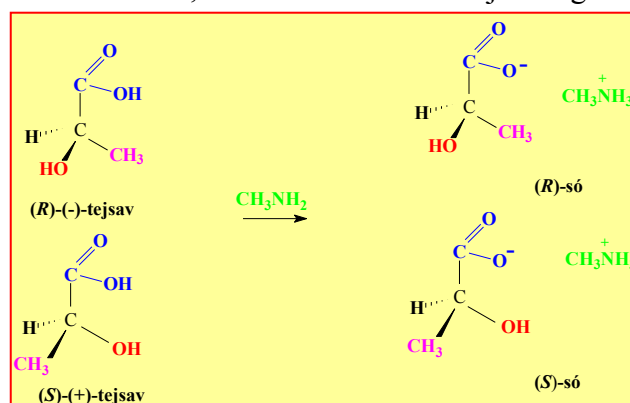
körképi izomerekben a megfelelő csoportok ugyanolyan távolságban vannak, emiatt a köztük lévő taszítás is ugyanaz, és ennek következtében a belső energia is egyforma.

Ez aztán azt eredményezi, hogy az enantiomerek minden fizikai tulajdonságukban (a fajlagos forgatás nagyságát is beleértve) megegyeznek, és csak a forgatás irányában különböznek egymástól. A diasztereomerekben ugyanakkor a megfelelő csoportok közötti távolságok nem azonosak, ami azt jelenti, hogy a diasztereomerek eltérő fizikai tulajdonságokkal (forráspont, oldékonyság) rendelkeznek. Mivel a legáltalánosabb elválasztási módszerek a forráspontok, illetve az oldékonysági értékek különbözőségén alapulnak, döntő különbség a kétfajta tényszerű között az, hogy az **enantiomerek nem választhatók el egymástól** ezekkel a fizikai módszerekkel, a diasztereomerek ellenben, legalábbis elvben, igen.

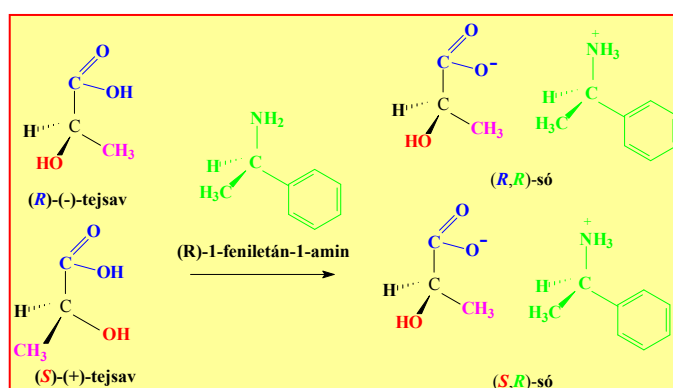
A rezolválás. A racém elegyek enantiomerekre történő szétválasztását **rezolválásnak** nevezik. A fentiek alapján a rezolválás elve az, hogy az enantiomereket először diasztereomerekké alakítjuk át, majd ezeket a diasztereomereket választjuk szét a megfelelő fizikai elválasztási módszerekkel, végül a szétválasztott diasztereomerekből visszanyerjük a tiszta enantiomereket. A savas csoportokat tartalmazó királis vegyületek rezolválásának egyik módja az, hogy királis aminnal reagáltatják ezeket a vegyületeket. Az aminok ugyanis bázikus nitrogént tartalmaznak, ezért a karbonsavak protonját megkötve ammóniumvegyületekké alakulnak át.



Ammóniumvegyület képződik akkor is, ha egy királis karbonsavat nem királis aminnal reagáltatunk. Azonban a képződő ammóniumsók ugyanúgy tükörképei egymásnak, ahogy a kiindulási karbonsavak is azok voltak, és emiatt a fizikai tulajdonságaik is azonosak.



Ha azonban a királis savat királis aminnal reagáltatjuk, a képződő sóban már két királis szénatom lesz található. A sóban lévő amin királis szénatomja mindkét esetben azonos térbeli elrendeződésű, ezért a sóban lévő két királis szénatom közül az egyik azonos (**R**), a másik pedig ellentétes (**R** vagy **S**) térbeli elrendeződésű. Azaz két diasztereomerről van szó, ezért ezek fizikai módszerekkel szétválaszthatók.

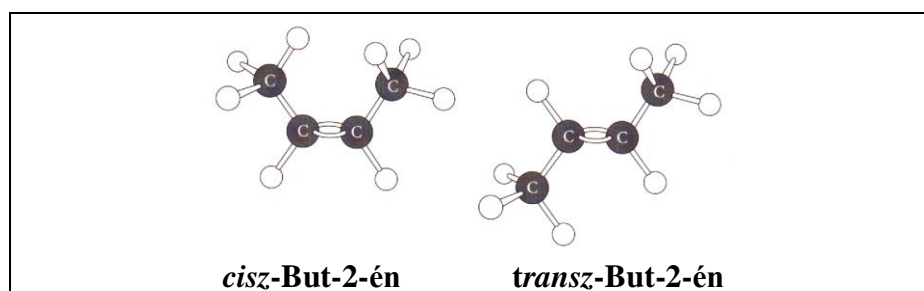


Szétválasztás után sósav hozzáadásával a sók megbonthatók, és így a tejsav enantiomerjei tisztán előállíthatók.

3.11. Vegyületek sp^2 -sztereocentrumokkal

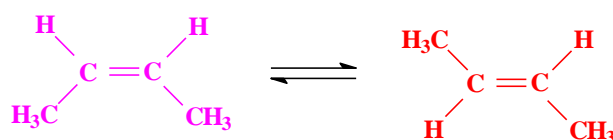
Egy molekulában nemcsak telített szénatomok lehetnek sztereocentrumok, hanem sp^2 -sztereocentrumokat tartalmazó vegyületek is léteznek.

Az alkének térizomerjei. A but-2-én esetében például az a tapasztalat, hogy kétféle ilyen molekula létezik, és ezek különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Az egyik forráspontja $3,7\text{ }^\circ\text{C}$, a másiké pedig $0,88\text{ }^\circ\text{C}$. A magasabb forráspontú izomert tradicionálisan *cisz*-izomernek, az alacsonyabb forráspontút pedig *transz*-izomernek nevezik. A térkémiát illetően a *cisz*-izomereknél a metilcsoportok a kettős kötés azonos oldalain, a *transz*-izomereknél viszont az ellentétes oldalakon találhatóak.

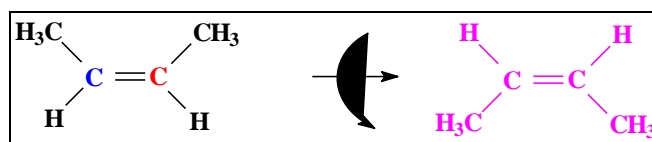


A metilcsoportok a *transz*-izomernél távolabb vannak egymástól, mint a *cisz*-izomer esetében. Emiatt kisebb a köztük kialakuló taszítás is, és ezért a *transz*-izomer kisebb belső energiával rendelkezik, mint a *cisz*. Erre vezethető vissza az is, hogy *cisz/transz* izomerek fizikai tulajdonságai (például a forráspont) is különböznek, azaz itt is diasztereomerekről van szó.

A but-2-én mindkét sp^2 -szénatomja sztereocentrumként viselkedik, és bármelyiken végrehajtva a szubsztituenscserét, a *cisz*-izomerből a *transz*-izomerbe jutunk, és viszont.



A mindkét sztereocentrumon végrehajtott csere azonban ugyanannak az izomernek egy másik térbeli formájához vezet, amelyek megkülönböztethetetlenek.

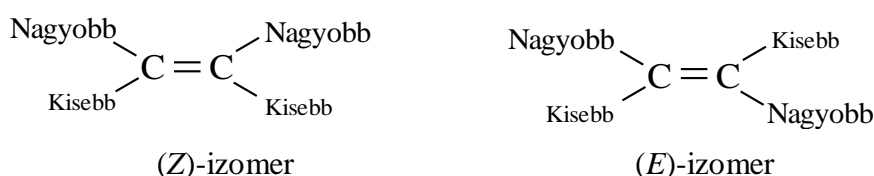


Azaz, a *mezo*-vegyületekhez hasonlóan, ezek a sztereocentrumok sem királis szénatomok, és csak két térizomer létezik, a *cisz* és a *transz*, amelyek egymás diasztereomerjei.

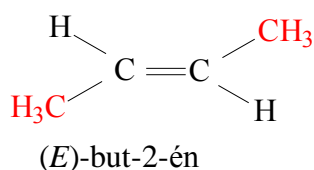
Az E/Z előtagok alkalmazása. A *cisz/transz* előtagok egyértelműek olyan esetekben, amikor egy-egy alkilcsoport és egy-egy hidrogén kapcsolódik az egyes szénatomokhoz, mint például a but-2-én esetében.

A bonyolultabb szerkezetű alkéneknél azonban a kettős kötés két szénatomjához négy különböző szubsztituens is kapcsolódhat. Ilyen vegyületek esetében a *cisz-transz* elnevezés csak akkor lenne egyértelmű, ha megadnánk azt is, melyik az a két csoport, amelyekre az elnevezés vonatkozik. Az egyértelműség biztosítása céljából vezették be az alkének térszerkezetének jelölésére az *E/Z*-előtagokat, és a nevezéktan inkább ezen előtagok használatát javasolja az alkének esetében.

Ennél az elnevezésnél azt adják meg, hogy a nagyobb prioritású csoportok azonos vagy ellentétes oldalon helyezkednek-e el? Az azonos oldalon való elhelyezkedést a (*Z*)- (zusammen), az ellentétes elhelyezkedést pedig az (*E*)- (entgegen) előtaggal jelölik.

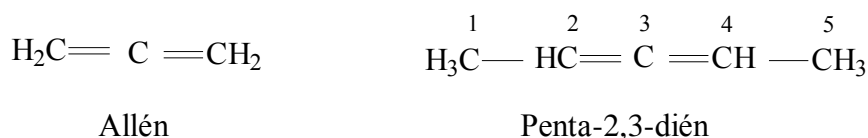


A prioritási sorrend megállapításának alapelve ugyanaz, mint az *R/S* előtagok esetében, azaz a nagyobb rendszámú atomok a nagyobb prioritásúak. A fentiek alapján az alábbi, korábban *transz*nak nevezett, vegyület elnevezése (*E*)-but-2-én.

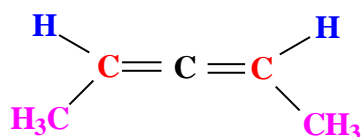


Királis sp^2 -szénatomok. A királis vegyületek döntő többségében a királis szénatom olyan sp^3 -szénatom, amelyhez négy különböző szubsztituens kapcsolódik, ezért általában ez a szokásos definíciója a királis szénatomnak.

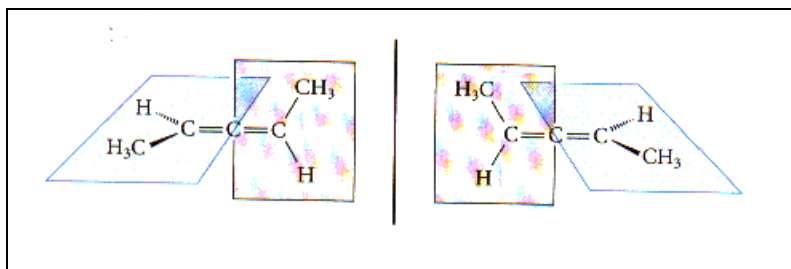
Az általánosabb definíció szerint azonban a királis szénatom olyan szénatom, amelyen végrehajtva a szubsztituenscserét, egy másik enantiomer jön létre. Ennek a definíciónak az alapján egyes esetekben az is előfordulhat, hogy a királis szénatom egy sp^2 -szénatom. A diének két kettős kötést tartalmazó vegyületek. A kumulált diének képezik a diének egyik csoportját. A kumulált diénekben az egyik szénatom mindkét kettős kötésben részt vesz. A legegyszerűbb kumulált dién az allén. Ezen vegyületek körében a nevezéktan megengedi a triviális allén név használatát.



Az allén diszubsztituált származéka a penta-2,3-dién. Ennek a molekulának **mindkét szélső** sp^2 -szénatomja királis szénatom, mert a CH_3 és H csoportok cseréje a másik enantiomerhez vezet.



Erre az ad lehetőséget, hogy a molekula nem planáris, hanem a két kettős kötés síkja merőleges egymásra, és emiatt a speciális térszerkezet miatt az ábrán látható két tényleges enantiomer tükörképe egymásnak, és nem hozhatók fedésbe egymással.



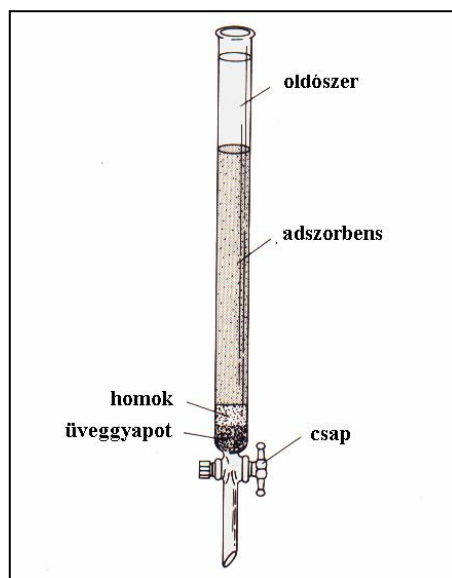
4. fejezet

Szerkezetmeghatározási módszerek

Egy szerves kémikus számára gyakori feladat, hogy egy, a természetben előforduló vegyület szerkezetét kell meghatározni. Egy természetes szerves vegyület szerkezetének meghatározása az adott vegyület kivonásával (izolálásával) kezdődik. A szerves vegyületeket többnyire oldószerekkel vonják ki a természetes anyagokból (extrahálják). A koffein például forró vízzel vonható ki a tealevélből. Az így kapott extraktum azonban általában tisztításra szorul.

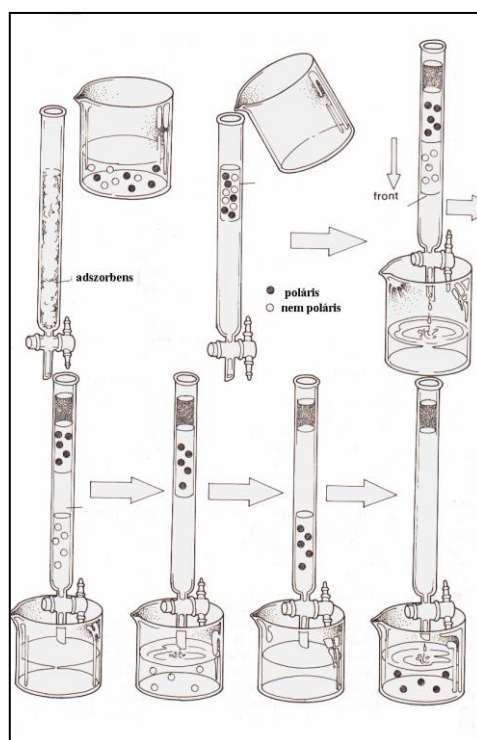
4.1. Tisztítási módszerek

A szerves vegyületek szétválasztásának és tisztításának egyik általánosan használható módszere az oszlopkromatográfia. Az oszlop készítésénél az adszorbent (egy nagy felületű szilárd anyagot, például a szilikagélt) üvegcsőbe töltik



Az oszlop tetejére viszik fel az anyagkeveréket, és oldószerral folyamatosan mossák át az oszlopon. A komponenseket tartalmazó oldószer lefelé halad az oszlopon, és ennek során az egyes komponensek megkötődnek az adszorbensen.

Ezt követően a friss oldószer feloldja az adszorbeálódott anyagokat, amelyek az oszlopon lefelé haladva újra friss adszorbenssel kerülnek érintkezésbe, és ismét adszorbeálódnak. Mivel az áramló oldószer nagyobb mértékben oldja a gyengébben adszorbeálódó komponenseket, ezek gyorsabban haladnak lefelé, és emiatt gyorsabban is érik el az oszlop alját, mint az erősebben adszorbeálódók. Elég hosszú oszlop esetében a komponensek teljesen elválnak egymástól. Az ábra egy poláris és egy nem poláris vegyület keverékének szétválását mutatja nem poláris oldószer alkalmazása esetén. A nem poláris oldószer természetesen a nem poláris molekulákat oldja nagyobb mértékben. Az oszlop alján egy szedőedényt helyeznek el, és az edényeket gyakran cserélik (frakciókat szednek). A folyamat végén az edények tartalmát analizálják, és az azonos frakciókat összeöntik.



Egy szerves anyag szinte mindig tartalmaz szenet és hidrogént. Emellett elsősorban oxigén, nitrogén, halogének és kén fordul elő a szerves molekulákban. Fémnátriummal ömlesztve a szerves anyagot, a fenti elemek ionos vegyületté alakíthatók, és az ionok különböző analitikai módszerekkel kimutathatók.

A szerves molekulát alkotó elemek kimutatása után a következő lépés a mennyiségi arányok megállapítása. Oxigénáramban elégetve egy szerves molekulát, szén-dioxid és víz képződik. Ezeket elnyelelik, és a súlynövekedésből meghatározzák mennyiségüket. A nátriumos ömlesztés után az ionok mennyiségi meghatározása is elvégezhető. A mennyiségi adatokból meghatározható a molekulát alkotó elemek százalékos aránya. Például:

$$C: 40,00 \% \quad H: 6,71 \% \quad O: 53,29\%$$

A következő lépés a súlyarány molaránnyá való átalakítása az atomtömegekkel való osztás révén.

$$C = \frac{40,00}{12,011} = 3,33 \quad H = \frac{6,71}{1,0079} = 6,65 \quad O = \frac{53,29}{15,9994} = 3,3:$$

A legkisebb számmal osztva a mólarányokat, a tapasztalati képletet kapjuk meg. Ez jelen esetben CH_2O . A molekula összegképlete vagy ez, vagy ennek a többszöröse. Ezt a molekulatömeg meghatározásával (a gőzsűrűség, a forráspont-emelkedés vagy az olvadáspont-csökkenés mérésével) dönthető el. A fenti molekula tömegére kapott érték például 175.

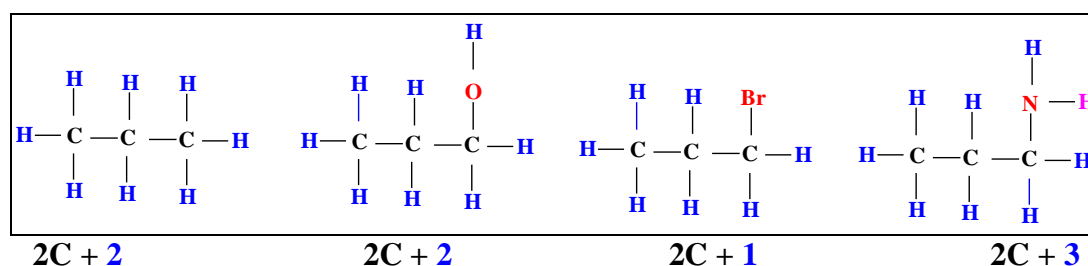
$$\frac{175}{30,0262} = 5,83$$

Azaz a valóságos molekulatömeg a tapasztalati képlet hatszorosa, így a molekula összegképlete $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

4.3. A telítetlenség

Az összegképlet nagyon fontos információkat szolgáltat egy vegyület szerkezetéről. A $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ összegképlet például kizárja azt, hogy halogéneket vagy nitrogént tartalmazó funkcionális csoportok jelen legyenek a molekulában.

A másik fontos információ a telítetlenség mértéke. Telítettnek akkor nevezünk egy vegyületet, ha maximális számú hidrogént tartalmaz. Az alkánok általános összegképlete $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, azaz egy telített alkán $2\text{C} + 2$ számú hidrogént tartalmaz. Egy egyvegyértékű atom jelenléte eggyel csökkenti, egy három vegyértékű pedig eggyel növeli a telítettséghez szükséges hidrogének számát, míg a kétvegyértékű atomok jelenléte nem gyakorol befolyást a telítettséghez szükséges hidrogének mennyiségére.



Telítetlen egy molekula akkor, ha kevesebb hidrogént tartalmaz a maximális mennyiségnél. Kettős kötések jelenléte vagy gyűrű kialakulása okozhatja a hidrogének számának csökkenését. Minden kettős kötés vagy gyűrű kialakulása két hidrogén elvonását jelenti, ezért a telítettséghez hiányzó hidrogének számát kettővel osztva kapjuk meg a **telítetlenség mértékét**.

A $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ összegképletű molekula esetében a telítettséghez szükséges hidrogének számát az oxigénatomok jelenléte nem befolyásolja, ezért a telítettséghez 14 hidrogén kellene. Ennek megfelelően a telítetlenség mértéke 1.

$$14 - 12 = 2 / 2 = 1$$

Ez azt jelenti, hogy vagy egy kettős kötés vagy egy gyűrű van a molekulában. Az oxigének jelenléte miatt nem zárható ki, hogy a telítetlenség egy $\text{C}=\text{O}$ kettős kötést jelent.

A benzol összegképlete C_6H_6 , ami azt jelenti, hogy a benzolmolekula nagy mértékben telítetlen.

$$14 - 6 = 8 / 2 = 4$$

A négyszeres telítetlenség oka az, hogy a benzol a három kettős kötés mellett még gyűrűs vegyület is.



Ezért, ha egy molekula nem telítetlen legalább négyszeresen, akkor már az összegképlet alapján is kizárható az, hogy benzolszármazékról lenne szó.

4.4. A funkciós csoportok kimutatása

Egy molekula összegképletének meghatározása után a következő feladat a molekulában jelenlévő funkciós csoportok kimutatása. Erre a célra alkalmasak az egyes funkciós csoportokra jellemző tesztreakciók.

Ilyen tesztreakció például a bróm addíciója az alkénekre. A bróm szén-tetrakloridos oldata vörös színű. A kettős kötés addicionálja a brómot, így alkének jelenlétében a vörös szín eltűnik. Hasonló tesztreakciók segítségével a többi funkciós csoport jelenléte vagy hiánya is kimutatható.

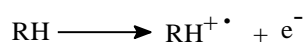
A $C_6H_{12}O_6$ összegképletű molekula esetében az egyik lehetséges funkciós csoport az aldehidcsoport, amelynek jellegzetes kimutatási reakciója az ezüsttükör-próba. Ezüst-oxid ammóniás oldatából ugyanis aldehid jelenlétében a fémezüst kiválik a kémcső falára. Az aldehidcsoport kimutatása egyúttal a molekula telítetlenségre is választ ad, mert az aldehidben $C=O$ kötés található.

A klasszikus funkcióscsoport-kimutatási módszerek azonban általában sok anyagot igényelnek, és hosszú ideig tartanak. A spektroszkópiai módszerek viszont gyors meghatározást tesznek lehetővé, kis anyagmennyiségek felhasználásával. A tömegspektrometria, az infravörös spektroszkópia és az NMR spektroszkópia a leggyakrabban alkalmazott spektroszkópiai módszerek a szerves kémiában.

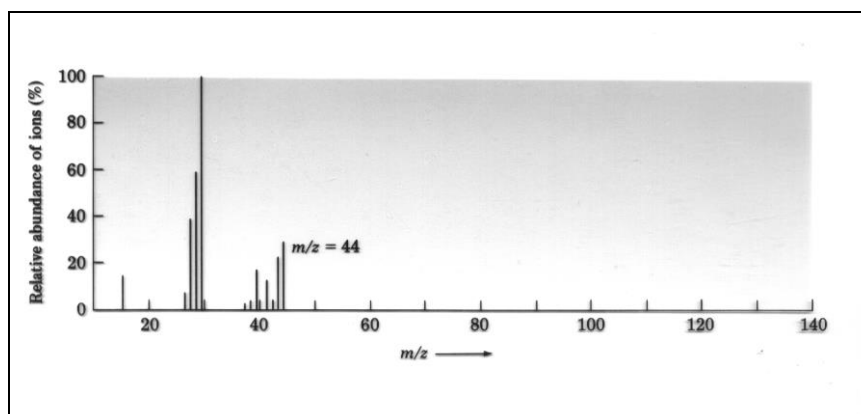
A leghatékonyabb eljárás e módszerek együttes alkalmazása. Ilyen esetekben a tömegspektrometria elsősorban az **összegképlet** megállapítására, az infravörös spektroszkópia a **funkciós csoportok** jelenlétének vagy hiányának kimutatására, míg az NMR spektroszkópia a **szénváz** szerkezetének megállapítására szolgál.

4.5. A tömegspektrometria

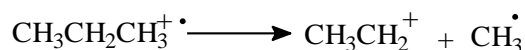
A tömegspektrométerben elektronsugár segítségével elektront szakítanak le a molekuláról, így egy pozitív töltéssel rendelkező gyökion jön létre (ennek során a tömeg alig csökken).



A gyökionok fragmentálódhatnak, és ezáltal az eredetinel (a molekulaionnál) kisebb tömegű ionok is képződnek. A készülék mágneses terében a különböző tömegű ionok elválnak egymástól, és a megfelelő módon kalibrált készülék segítségével tömegük meghatározható.



Az ábrán a propán tömegspektruma látható. A vízszintes tengelyen találjuk a tömeg/töltés arányt (m/z). Mivel $z = 1$, ez egyenlő a tömeggel. A függőleges tengely az egyes fragmentumok intenzitását adja meg. A legnagyobb intenzitást 100 %-nak vesszük, és a többi ehhez viszonyítjuk. A propán spektrumában megtalálható a molekulaion ($m/z = 44$). Ha hidrogénatomok szakadnak le a molekuláról, a tömeg csökken. Szén-szén kötés hasadása révén alakul ki az etil-kation ($m/z = 29$), amely ebben a spektrumban a legnagyobb intenzitású ion.



A tömegspektrumból a **molekulatömeg** általában könnyen megállapítható. Adott molekulatömeghez azonban többféle **összegképlet** is tartozhat. Így például a C_5H_{12} és a $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ tömege egyaránt 72 körüli érték. A C_5H_{12} pontos tömege azonban 72,0939, míg a $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ esetében a pontos érték 72,0575. Nagyfelbontású tömegspektrométerek ilyen kis különbségeket is képesek érzékelni, és így az összegképleteket meg lehet állapítani.

Az összegképletből fontos információkat lehet megtudni a vegyület lehetséges szerkezetét illetően. A C_6H_{12} összegképlet esetében például 14 hidrogén kellene ahhoz, hogy a molekula telített legyen. A fenti összegképlet alapján ennél két hidrogénnel kevesebb van jelen, azaz egyszerűen telítetlen molekuláról van szó. Az adott esetben ez nyíltláncú alkén vagy cikloalkán lehet.

A $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ összegképlet szintén egyszerűen telítetlen molekulára utal. Emiatt valószínű a karbonilcsoport jelenléte (aldehid vagy keton), esetleg $\text{C}=\text{C}$ kettős kötést is tartalmazó alkohorról vagy éterről, vagy gyűrűs alkohorról lehet szó. Azaz az összegképlet jelentős mértékben korlátozza a lehetséges vegyülettípusok számát.

A tömegspektrometria azonban nemcsak még ismeretlen szerkezetű vegyületek összegképletének megállapítására használható, hanem alkalmas már ismert szerkezetű vegyületek azonosítására is. Erre az azonosításra a molekulaion **fragmentálódása** ad lehetőséget. Az ugyanis, hogy a fragmentálódás során milyen tömegű és milyen intenzitású ionok jönnek létre, ugyanúgy jellemző egy adott molekulára, ahogy az ujjlenyomat is jellemző egy adott személyre. Ezért aztán felveszik a szerves vegyületek tömegspektrumait, és ezeket számítógépes adatbázisokban tárolják, ugyanúgy, mint az ujjlenyomatokat. A szóban forgó vegyület tömegspektrumát az adatbázissal összehasonlítva, a számítógép kiválasztja a legjobban egyező spektrumokat. Az ilyen azonosítás feltétele azonban az, hogy az adatbázis tartalmazza az adott vegyület spektrumát, mint ahogy a személyazonosításnak is feltétele az, hogy az ujjlenyomat megtalálható legyen az adatbázisban.

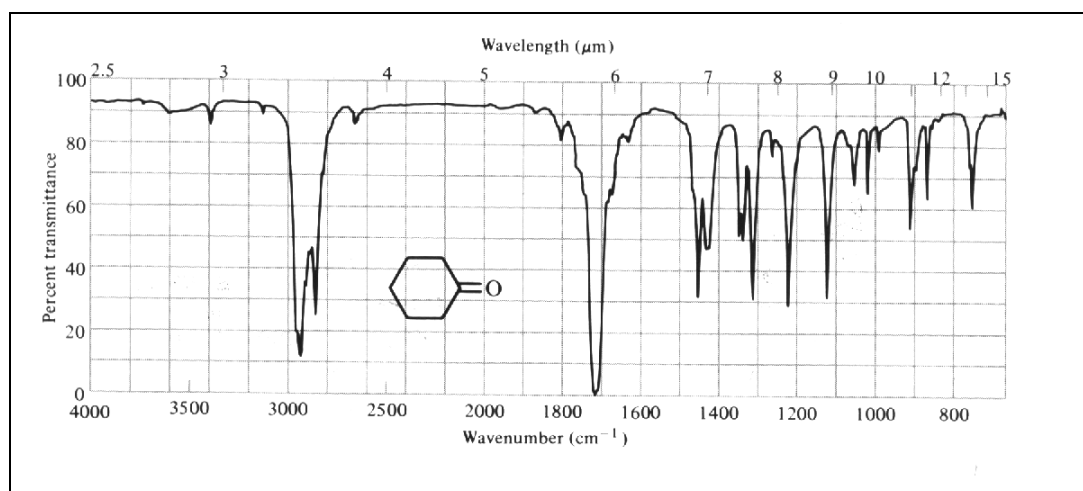
Nagyon hatékony eszköz szerves vegyületek vizsgálatára a gázkromatográfjal összekapcsolt tömegspektrométer, a GC-MS készülék. Ennél a berendezésnél a gázkromatográf szétválasztja a többkomponensű elegyet, a tömegspektrométer pedig lehetővé teszi az egyes komponensek azonosítását.

4.6. Az infravörös spektroszkópia

Egy kémiai kötés kölcsönhatásra képes a megfelelő frekvenciájú infravörös sugárzással. A kölcsönhatás mértéke jellemző az adott kötésre, és a különböző kötések általában különböző frekvenciáknál lépnek kölcsönhatásba az infravörös sugárzással. Az IR spektrum felvétele az infravörös spektrofotométerrel történik.

A készülékben az infravörös sugárzást átvezetik a szerves anyagon, majd egy érzékelő detektor segítségével megállapítják, hogy a szerves molekula a sugárzás mekkora részét nyelte el. Az áthaladó IR sugárzás frekvenciáját változtatva, a mérést a 700 cm^{-1} és az 5000 cm^{-1} kö-

zötti tartományban szokták elvégezni. Az elnyelést a frekvencia függvényében ábrázoló görbét nevezik infravörös spektrumnak. Az ábrán a ciklohexanon IR spektruma látható.



Az IR spektrumokat leginkább jellemző érték az elnyelési maximumokhoz tartozó frekvencia, de a csúcsok nagysága (nagy, közepes vagy gyenge) és alakja (széles vagy éles) is fontos adat lehet.

Egy IR spektrum kiértékelése alapvetően **kétféle** módon történhet. Az **egyik** azon alapul, hogy az a frekvencia, amelynél az egyes kémiai kötések kölcsönhatásba lépnek az IR sugárzással, az adott kötésre jellemző érték, és első közelítésben független attól, hogy a kötés milyen molekulában fordul elő. Ez lehetőséget ad egy adott kötés jelenlétének megállapítására.

Ismert vegyületek spektrumainak elemzése révén kiválasztották azokat az elnyeléseket, amelyek jellemzőek az egyes funkciós csoportokra, tehát mindig megjelennek, amikor a funkciós csoport jelen van, de hiányoznak, ha nincs jelen. Az egyes funkciós csoportokra jellemző elnyelések táblázatokban találhatóak meg. Mivel a kémiai környezet bizonyos mértékben befolyásolhatja az elnyelési frekvenciákat, ezekben a táblázatokban azt a tartományt szokták megadni, amelyen belül jelenik meg az adott elnyelés a különböző molekulákban.

Egy C=O csoport jelenlétében például intenzív elnyelés jelenik meg 1800 és 1700 cm⁻¹ között. Ez az elnyelés természetesen megjelenik a ciklohexanon spektrumában is.

Az értékelést a legfontosabb funkciós csoportok jelenlétének (vagy hiányának) megállapításával célszerű kezdeni.

Az összegképlet és az IR spektrum együttes alkalmazása megkönnyíti a szerkezet felderítését. Ha például az IR spektrum karbonilcsoport jelenlétére utal, de az összegképletben csak egy oxigén található, aldehid vagy keton lehet csak a vizsgált vegyület.

Az értékelés **másik** módja azon alapul, hogy az egyes kötések a különböző molekulákban eltérő kémiai környezetben találhatóak, azaz nem valószínű, hogy két molekula IR spektruma teljesen azonos legyen. Ezért egy adott IR spektrum is tekinthető a molekula ujjlenyomatának. Ebben az esetben is úgy járnak el, hogy a spektrumot összehasonlítják a számítógépes adatbázisokban található spektrumokkal, és kiválasztják a leginkább hasonló spektrumokat.

Az **első módszer** tehát csak azt mondja meg, milyen funkciós csoportok vannak a molekulában, de azt nem, hogy konkrétan melyik vegyületről van szó, viszont ismeretlen szerkezetű vegyületek esetében is alkalmazható.

A **második módszer** esetében azt is meg tudjuk mondani, hogy melyik vegyületről van szó, viszont csak ismert szerkezetű vegyületek esetében alkalmazható, és ebben az esetben is csak akkor, ha az adott vegyület spektruma megtalálható az adatbázisokban.

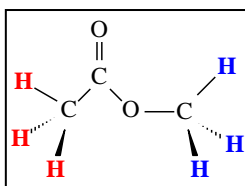
4.7. NMR spektroszkópia

Az NMR a Nuclear Magnetic Resonance (mágneses rezonancia spektroszkópia) rövidítése. Az NMR spektroszkópia olyan atomok esetében alkalmazható, amelyek atommagjai mágneses momentummal rendelkeznek. A szerves kémia számára a ^1H és a ^{13}C atomok NMR spektrumai adják a legfontosabb információkat.

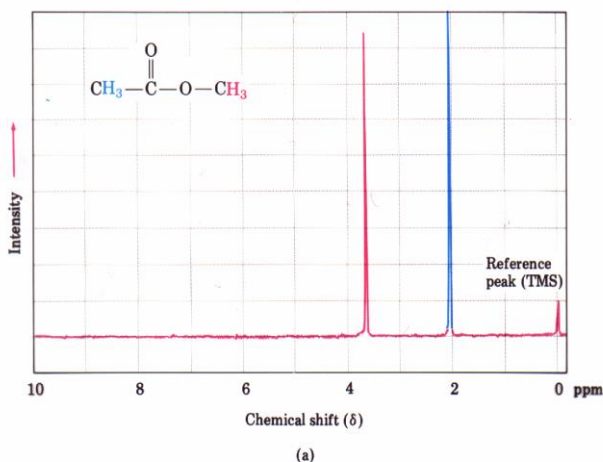
Ha a hidrogénatomokat mágneses térbe helyezzük, az atommagok mágneses momentuma vagy párhuzamos lesz a külső mágneses tér irányával, vagy azzal ellentétesen helyezkedik el. A két beállási lehetőség között energiakülönbség van. Ha megfelelő energiájú elektromágneses sugárzás éri az atommagokat, azok a magasabb energiájú állapotba kerülnek, és ekkor az elektromágneses sugárzás egy része elnyelődik.

Egy csupasz atommag mindig ugyanannál a térerőnél nyelne el. Az atommagot azonban elektronfelhő veszi körül, amely árnyékoló hatást fejt ki, és lecsökkenti az elektromágneses mező hatását az atommag közelében. Ennek megfelelően az elnyeléshez annál nagyobb külső térerőre van szükség, minél nagyobb az elektronsűrűség a mag körül. Elektronvonzó csoportok jelenléte csökkenti az elektronsűrűséget, azaz az elnyelés pontos helye a kémiai környezettől függ. Ennek megfelelően egy ^1H -NMR spektrum elvileg annyi jelet tartalmaz, ahány **kémiaileg különböző hidrogén** van jelen a molekulában.

A metil-acetát molekulájában például kétfajta hidrogén található, hiszen a két metilcsoport hidrogénjei nem azonos kémiai környezetben találhatók (az egyes metilcsoportok három hidrogénje természetesen kémiaileg azonos egymással).



Mivel az egyes protonfajták jelei között a különbség nagyon kicsi, nehéz megadni az egyes protonokhoz tartozó térerő pontos értékét. Ezért azt a megoldást alkalmazzák, hogy minden mintához hozzáadják a tetrametilszilánt (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), és az egyes protonok és a TMS jele közötti távolságot mérik, azaz a TMS jele lesz a spektrum nulla pontja.



A hertzben megadott távolság annál nagyobb, minél nagyobb a mágneses térerő. Az alábbi módon definiált kémiai eltolódás (δ) számértéke viszont már független az alkalmazott térerőtől.

$$\text{kémiai eltolódás} = \frac{\text{a proton és a TMS jelének távolsága, Hz}}{\text{az elektromágneses tér frekvenciája, MHz}}$$

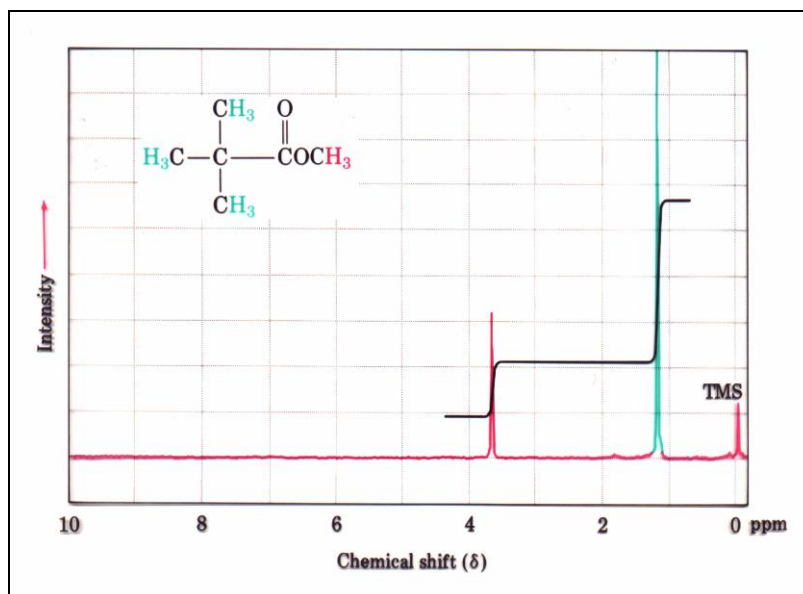
A fenti definíció szerint a kémiai eltolódást a külső tér frekvenciájának milliomod részében adjuk meg (ppm). Minél nagyobb a kémiai eltolódás számértéke, annál kevesebb elektron található a hidrogén körül, azaz annál nagyobb az elektronvonzó effektus. Az egyes proton-fajtákra jellemző kémiai eltolódásértékek táblázatokban találhatóak meg.

A táblázat adatai alapján azt lehet látni, hogy a metil-acetát NMR spektrumában a H-C-O proton jele $\delta = 3-4$ között várható, míg a H-C-C=O proton jele $\delta = 1.9-3$ között jelenik meg. Ennek alapján a metil-acetát spektrumában a bal oldali jel a H-C-O protonokhoz, míg a jobb oldali a H-C-C=O protonokhoz tartozik.

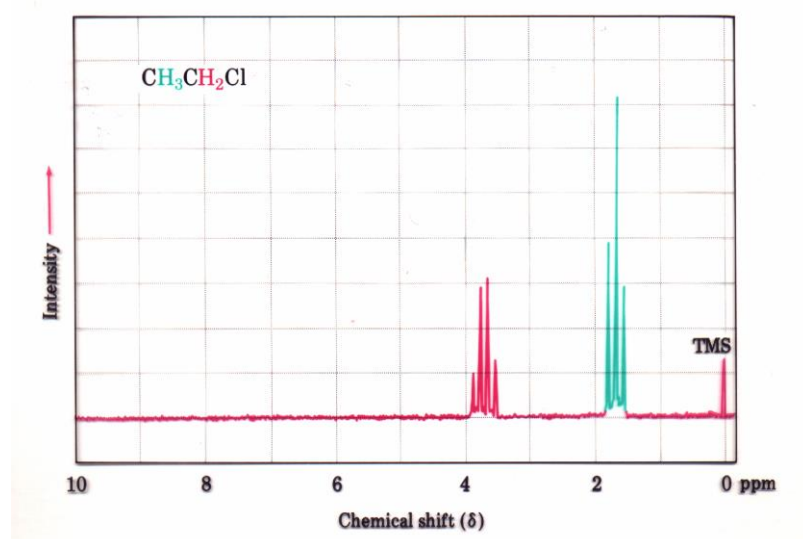
Az ^1H NMR spektrum karakterisztikus elnyelései		
vegyület	kötés	δ
TMS	H-C-Si	0.0
alkán	H-C-C	0.2-1.9
alkil-halogenid	H-C-Hlg	2.1-4.1
alkén	H-C=C	4.5-6.3
aromások	H-Ar	6.5-8.5
aldehid	H-C=O	9.0-10.0
alkohol	H-O-C	1.0-5.0
alkin	H-C \equiv C	2.2-2.8
alkin	H-C-C \equiv C	1.2-1.8
alkohol, éter	H-C-O	3.0-4.0
aldehid, keton	H-C-C=O	1.9-3.0
fenol	H-O-Ar	4.0-7.5
karbonsav	H-O-C=O	10.0-12.0
amid, amin	H-N-C	5.0-8.5
amid, amin	H-C-N	2.4-3.6
alkén, aromások	H-C-C=C	1.8-2.8

Mivel az ^1H -NMR csúcsok területe arányos a protonok számával, a területarányokból a hidrogének számaránya is meghatározható. Amennyiben ismert a molekula összegképlete, az arányokból az egyes hidrogénfajták száma is megkapható. Az NMR-készülékek elvégzik a görbe alatti területek integrálását is, így a spektrumok az integrálgörbéket is tartalmazzák. A területarányok a lépcsőmagasságokkal arányosak, illetve a korszerűbb berendezések már közvetlenül a területarányok számértékeit adják meg.

Az alábbi ábrán látható észter ^1H -NMR spektrumában például a lépcsőmagasságok aránya 3 : 1. Ha tudjuk, hogy az összegképlet $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, akkor a fenti arányból az következik, hogy az egyik fajta hidrogénből 9 van a molekulában, a másiktól pedig 3.



A ^1H -NMR spektroszkópiában azonban ritkák az eddigiekhez hasonló egyszerű spektrumok. Sokkal gyakoribb az, hogy az egyes NMR jelek felhasadnak.

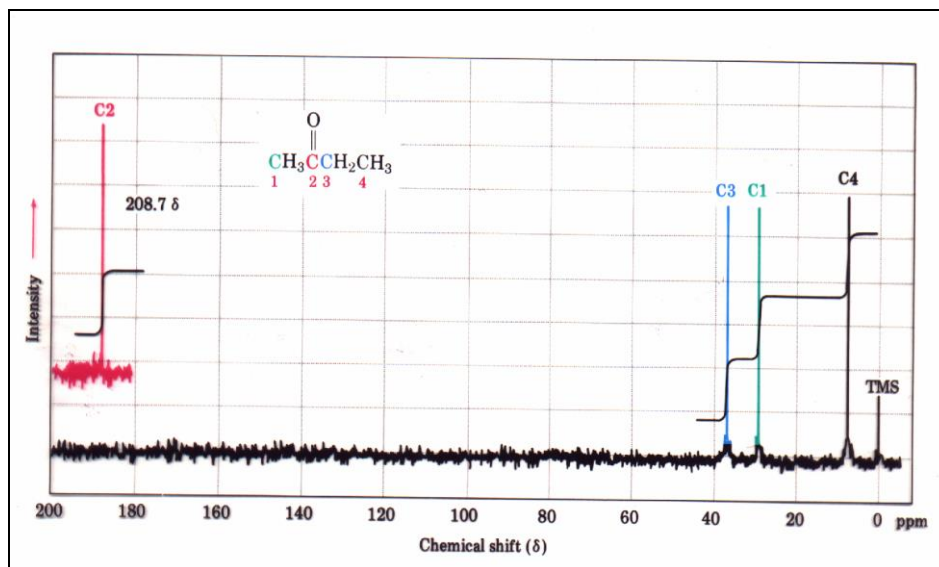


Ez a jelenség akkor lép fel, ha a szomszédos szénatomokon is vannak hidrogének. Ezt a jelenséget nevezik **spin-spin felhasadásnak**. A felhasadás jellege a legtöbb esetben az " $n+1$ " szabály alapján írható le. Ez azt mondja ki, hogy ha a szomszédos szénatomokon n számú hidrogén található, akkor a vizsgált proton jele $n+1$ számú csúcsra hasad fel. Azaz, akkor nincs felhasadás, ha az $n = 0$, vagyis nincs hidrogén a szomszédos szénatomon.

Az etil-kloridban viszont a metilcsoport melletti szénatomon 2 hidrogén található, ezért a spektrumban a metil jele tripletté hasad fel ($2+1=3$). Ugyanakkor a CH_2 -csoport melletti szénatomon 3 hidrogén foglal helyet, ezért ez a csoport kvadrupletté hasad fel ($3+1=4$). A felhasadás azért fontos információ, mert felvilágosítást ad a szomszédos szénatomokon található hidrogének számáról, azaz a szénváz szerkezetéről.

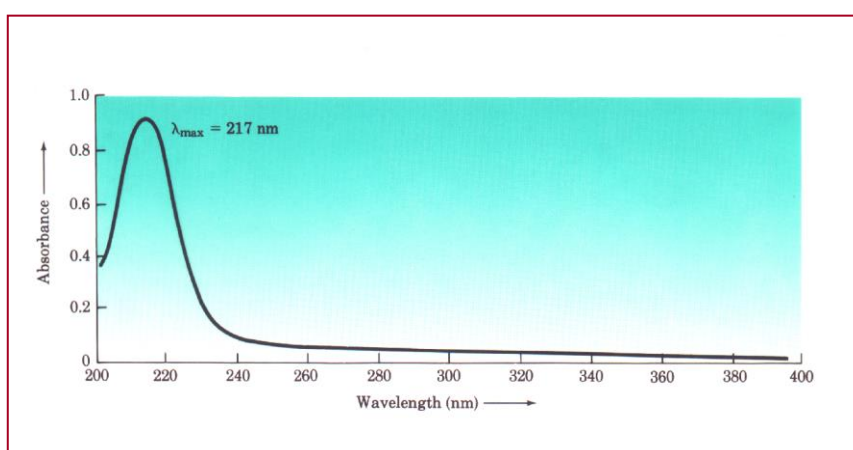
Egy felhasadt csúcson belül az egyes részcsúcsok közötti távolságot hasadási állandónak nevezik. Az egyes téri izomerek, például a *cisz*- és a *transz*-izomerek hasadási állandói általában különböznek, ezért a hasadási állandók sok esetben szolgáltatnak fontos információkat az egyes molekulák térszerkezetéről.

A ^{13}C -NMR spektrum hasonló módon értékelhető, mint a ^1H -NMR spektrum. A ^{13}C -NMR spektrumban a kémiai különböző környezetben lévő szénatomok jelennek meg különböző kémiai eltolódásoknál. A kémiai eltolódás értékéből következtetni lehet a környezet jellegére is; minél elektronegatívabb atomok kapcsolódnak a szénhez, annál nagyobb a kémiai eltolódás.



4.8. Az ultraibolya spektroszkópia

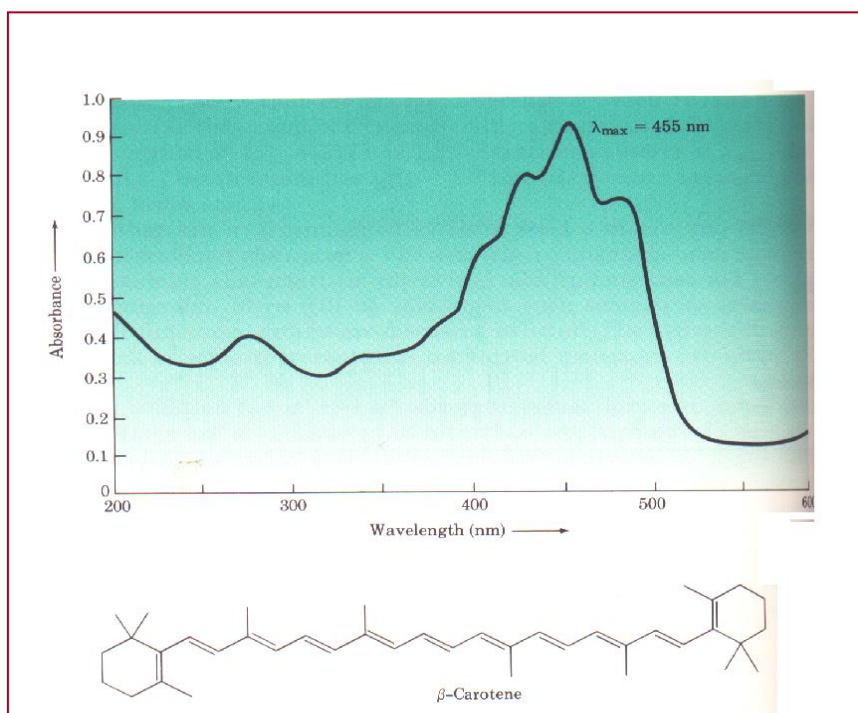
Az ultraibolya spektroszkópia kisebb jelentőségű spektroszkópai módszer a szerves vegyületek szerkezetmeghatározására, de a konjugált kettős kötések tartalmazó molekulák szerkezetének megállapításához mégis fontos információkat szolgáltat. Az ultraibolya spektrumot a 200 és a 400 nm közötti tartományban szokás felvenni, és maga az UV spektrum általában nagyon egyszerű szokott lenni.



A buta-1,3-dién ultraibolya spektruma például csak egyetlen elnyelést tartalmaz, amelynek a maximuma (λ_{max}) 217 nm. A nem konjugált alkének elnyelése 200 nm alatt van, és csak a konjugált kettős kötések jelennek meg 200 és 400 nm között, és annál nagyobb hullámhossznál, minél több kettős kötés vesz részt a konjugációban.

		λ_{\max}
Etén	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	171
Buta-1,3-dién	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	217
Hexa-1,3,5-trién	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	258
Okta-1,3,5,7-tetraén	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	290

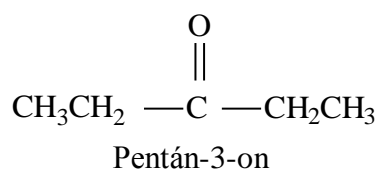
Ha elég sok konjugált kettős kötés van egy molekulában, az elnyelés maximuma áttolódik a látható tartományba (400-800 nm), és a vegyület színessé válik.



A *béta*-karotinban például 11 kettős kötés van, és 455 nm az elnyelés maximuma, ami azt jelenti a vegyület elnyeli a látható fény 400 és 500 nm közötti tartományát, ami a kék színnek felel meg, és a megmaradó sugárzás miatt lesz narancsvörös színű a molekula.

4.9. A spektrumok együttes alkalmazása

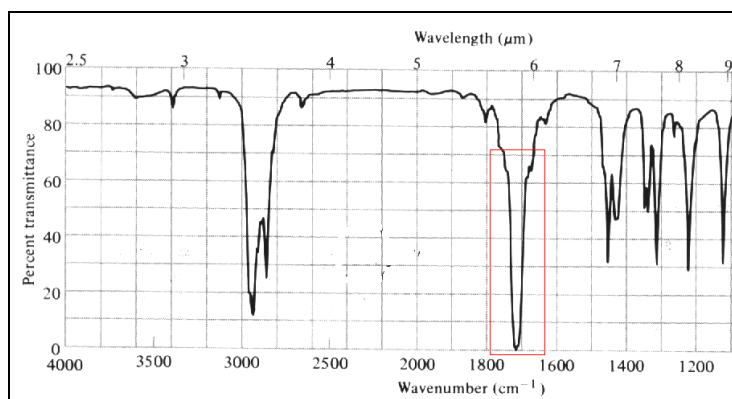
A leghatékonyabb eljárás a spektroszkópai módszerek együttes alkalmazása. Ilyen esetekben a tömegspektrometria elsősorban az **összegképlet** megállapítására, az infravörös spektroszkópia a **funkciós csoportok** jelenlétének vagy hiányának kimutatására, míg az NMR spektroszkópia a **szénváz szerkezetének** megállapítására szolgál. Legyen például az általunk megoldandó feladat a pentán-3-on szerkezetének megállapítása.



1. lépés. A vegyület tömegspektrumából megállapítjuk, hogy az összegképlet $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

2. lépés. Az öt szénatom jelenléte miatt a telítettséghez szükséges hidrogének száma 12, de a molekula ennél kettővel kevesebbet tartalmaz, ami egyszeres telítetlenségnek felel meg. Az egyszeres telítetlenség és az egy oxigén jelenléte miatt a molekula nagy valószínűséggel lehet aldehid vagy keton.

3. lépés. Azt, hogy aldehidről vagy ketonról van-e szó, az IR spektrum vizsgálata alapján könnyű megmondani. Az intenzív C=O sáv ugyanis a spektrum egyik legjellemzőbb elnyelése, és aldehidek és ketonok esetében 1705 és 1740 cm^{-1} között várható a megjelenése, (a pirossal jelzett elnyelés az ábrán).

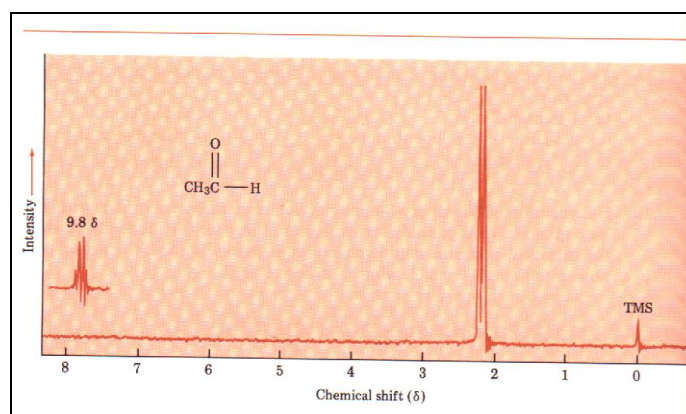


ketonok C=O sávja az IR spektrumban

Az aldehidek C=O sávja 1720 és 1740 cm^{-1} között, míg a ketonoké az 1705 és 1725 cm^{-1} közötti tartományban szokott megjelenni. A kis különbség miatt sokszor nem lehet a két molekulafajtát ez alapján megkülönböztetni.

Egy aldehid spektrumában azonban megjelenik az aldehidekre jellemző kettős C-H sáv is 2850 és 2750 cm^{-1} körül, míg a ketonok esetében ez hiányzik. Ennek az elnyelésnek azonban kicsi az intenzitása.

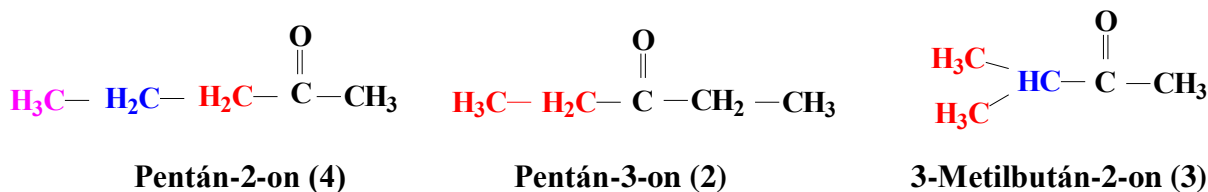
4. lépés. Az aldehidek és a ketonok azonban nagyon könnyen megkülönböztethetők a ^1H -NMR spektrumaik alapján. Az aldehid hidrogénjének ugyanis nagy a kémiai eltolódása ($\delta = 9,8$), és abban a tartományban más hidrogén nem jelenik meg.



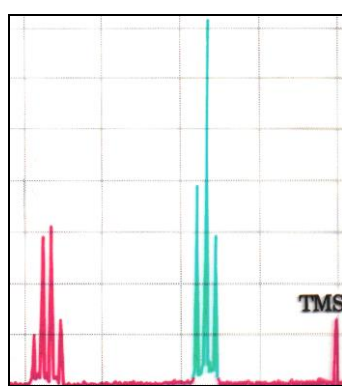
Az acetaldehid ^1H NMR spektruma

A vizsgált molekulánk ^1H NMR spektrumában azonban az aldehid protonja nem jelent meg, ezért egyértelműen csak ketonról lehet szó.

5. lépés. Ezt követően megállapítjuk, hogy az adott összegképletnek hányféle szerkezetű keton felel meg. Az adott esetben háromféle keton jöhet szóba.



6. lépés. Ezek a ketonok a szénváz szerkezetében különböznek egymástól. Az NMR spektrumok viszont éppen a szénváz szerkezetének megállapítására használhatók. A pentán-2-on négyfajta, a pentán-3-on kétfajta, az 3-metilbután-2-on pedig háromfajta hidrogént tartalmaz. Ennek megfelelően négy, kettő, illetve három elnyelés megjelenése várható a ^1H -NMR spektrumban.



Vizsgált vegyületünk az etilcsoport jellegzetes spektrumát adja (ugyanúgy, mint az etilkloridban), azaz egyértelműen a pentán-3-on a keresett vegyület.

5.fejezet

A szerves reakciók jellemzése

A szerves kémia első pillantásra azért tűnik rendkívül bonyolultnak, mert amellett, hogy több millió szerves vegyület szerkezetét adja meg, még számtalan reakciót is leír. A rengeteg reakció memorizálása helyett azonban sokkal célszerűbb megismerni és megérteni a szerves reakciók lejátszódását vezérlő alapelveket, mert ezek ismeretében már viszonylag könnyen megjósolhatjuk egy konkrét reakció lefolyását is. Ebben a fejezetben ezért áttekintjük azokat a tényezőket, amelyek egy szerves reakció lejátszódását befolyásolhatják.

5.1. A szerves reakciók típusai

A szerves vegyületeket a bennük szereplő funkciós csoportok alapján szokás csoportosítani. A kémiai reaktivitás is a funkciós csoportokhoz kapcsolódik. Egy adott funkciós csoport azon-

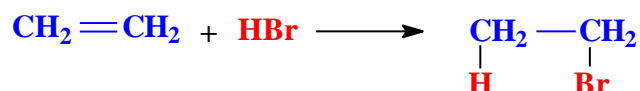
ban többféle átalakulásra is képes lehet, ezért a szerves reakciókat is célszerű csoportosítani úgy, hogy a hasonló jellegű átalakulások egy csoportba kerüljenek.

A szerves reakciók csoportosításának gyakori módja az, amikor a kiindulási anyagok és a termékek összegképleteinek viszonya alapján végezzük el a csoportosítást. Ennek alapján szókás addíciós, eliminációs, szubsztitúciós és átrendeződési reakciókat megkülönböztetni.

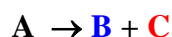
(I) Addíciós reakciók. Az addíciós reakciónál két reaktáns egyesülésével alakul ki a termék.



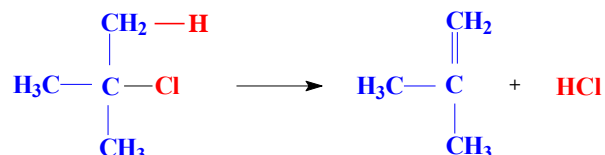
Az addíciós reakciók a telítetlen vegyületek (például az alkének) jellegzetes átalakulásai.



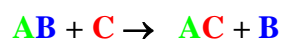
(II) Eliminációs reakciók. Az eliminációs reakciók az addíciós reakciók fordítottjai.



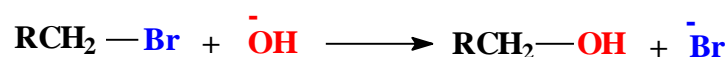
Eliminációs reakció eredményeként képződnek például az alkének az alkil-halogenidekből.



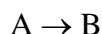
(III) Szubsztitúciós reakciók. A szubsztitúciós reakció során a reagáló molekula (C) helyet cserél a kiindulási molekula egyik csoportjával (B).



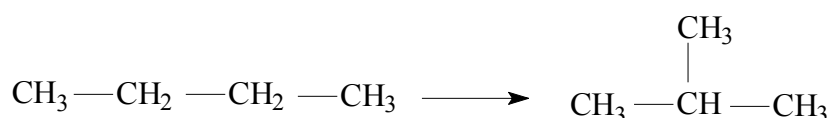
Szubsztitúciós reakció például az alkil-halogenidek reakciója lúggal, amelynek során az OH-csoport helyettesíti a brómot.



(IV) Átrendeződési reakciók. Az átrendeződési reakciók során a kötések helyeződnek át egy molekulán belül (intramolekulás reakció).



Az átrendeződési reakciókra az jellemző, hogy nemcsak a funkciós csoportok szenvednek változást, de a molekula alapváza is átalakul. Átrendeződési reakció például egy olyan átalakulás, amelynek során egy el nem ágazó alkánból elágazó alkán képződik.



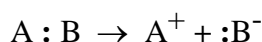
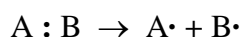
5.2. A szerves reakciók mechanizmusa

A szerves reakciók csoportosítása az összegképletek alapján csak azt mondja meg, hogy mi történik az átalakulás során, de semmit sem mond arról, hogyan is mennek végbe ezek az át-

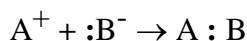
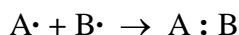
alakulások. Ezért aztán előfordulhat, hogy nagyon különböző jellegű átalakulások is ugyanabba a csoportba kerülnek. Ezért célszerű a reakciókat úgy csoportosítani, hogy csak a hasonló reakciók kerüljenek egy csoportba, mert ebben az esetben lesz elvárható, hogy egy csoporton belül az átalakulások hasonló szabályok alapján játszódjanak le.

A csoportosításnál abból célszerű kiindulni, hogy egy kémiai reakció során a régi kötések elhasadnak, és új kötések alakulnak ki. A kötések hasadásának és kialakulásának módját szokás a reakció **mechanizmusának** nevezni. Egy szerves reakció mechanizmusa alapvetően attól függ, milyen töltésű szénatomok vesznek részt az átalakulásban. Ennek megfelelően célszerű a szerves reakciókat a bennük szereplő szénatomok töltése alapján csoportosítani, mert ebben az esetben kerülnek az azonos jellegű reakciók ugyanabba a csoportba.

Egy kovalens kötés kétféle módon hasadhat fel. A **homolitikus** kötéshasadásnál az elektronpárból mindkét fragmensnek jut egy-egy elektron, míg a **heterolitikus** bomlásnál az egyik fragmens tartalmazza mindkét elektront.



A homolitikus hasadás fordítottja a **gyökös**, a heterolitikus hasadásé pedig az **ionos** kötés-képződés. A gyökös reakciónál mindkét reakciópartner egy-egy elektront ad a kötés kialakulásához, míg az ionos reakciónál a kötést kialakító elektronpárt az egyik reagáló molekula szolgáltatja.

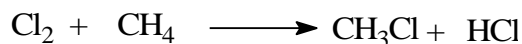


A fentieknek megfelelően a régi kötések hasadása, illetve az új kötések kialakulása alapvetően kétféle módon, **gyökös** vagy **ionos** mechanizmussal mehet végbe. Az apoláris vegyületekre a gyökös, míg a poláris molekulákra az ionos mechanizmus a jellemző.

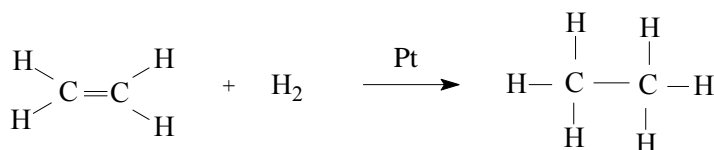
Ezek alapján az addíciós és a szubsztitúciós reakciók esetében nemcsak a reakció típusát adják meg, hanem azt is, hogy az új kötés kialakulása gyökös vagy ionos mechanizmussal megy-e végbe. A reakció típusának és mechanizmusának ez az összekapcsolása azt eredményezi, hogy az azonos mechanizmusú reakciók fognak egy csoportba kerülni.

5.3. Gyökös reakciók

Az apoláris molekulák jellemző átalakulása a gyökös reakció. A klór például a metánnal reagálva gyökös reakcióban helyettesíti a metán egyik hidrogénatomját (gyökös szubsztitúció).

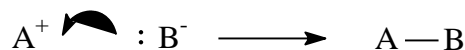


Ugyancsak gyökös jellegű átalakulás az alkének reakciója hidrogénnel platínakatalizátor jelenlétében (atomos addíció).

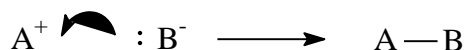


5.4. Ionos reakciók

A heterolitikus kötéshasadás fordítottja az ionos kötésképződés. A kötet kialakító reakció lényege az, hogy egy elektrópárral rendelkező molekula elektrópárja alakít ki kötetet egy elektrónhiányos atommal.



A Lewis-féle sav-bázis definíció szerint az elektrópárt szolgáltató molekulát szokás bázisnak, az elektrópárt befogadó molekulát pedig savnak nevezni. Ennek megfelelően a fenti átalakulás egy Lewis-sav és egy Lewis-bázis közötti reakció.

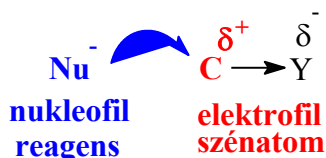


Lewis-sav Lewis-bázis
elektrofil **nukleofil**

A szerves kémiában használatos elnevezés szerint a Lewis-savakat **elektrofil** molekuláknak, a Lewis-bázisokat pedig **nukleofil** molekuláknak nevezik.

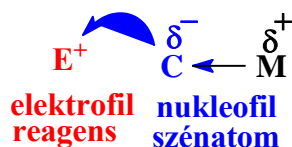
Azaz egy ionos típusú szerves reakcióban mindig elektrofil és nukleofil reakciócentrumok reagálnak egymással.

A kémiában csak azokat az átalakulásokat szokás szerves reakcióknak tekinteni, amelyekben legalább az egyik reagáló atom szénatom. A legtöbb átalakulás esetében csak az egyik reagáló atom szénatom, és ezekben az esetekben a reagáló szénatomot tartalmazó molekulát szokás **kiindulási vegyületnek**, míg a másik molekulát **reagensnek** tekinteni. Mivel egy ionos reakcióban mindig elektrofil és nukleofil reakciócentrumok vesznek részt, az elektrofil szénatomot tartalmazó molekulák nukleofil reagensekkel (Nu) lépnek reakcióba.



Az anionok gyakori nukleofil reagensek, de nemkötő elektrópárt tartalmazó, oxigén- vagy nitrogéntartalmú semleges vegyületek is lehetnek nukleofil reagensek.

A nukleofil szénatomot tartalmazó molekulák viszont elektrofil reagensekkel (E) reagálnak. Az elektrofil reagensek a szerves kémiában többnyire pozitív töltésű molekulák.

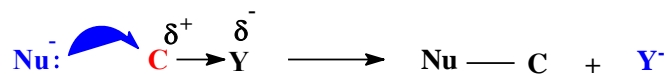


A fentieknek megfelelően a szerves reakciókat a kiindulási vegyületek és a reagensek jellege alapján is csoportosítani lehet.

A kiindulási vegyületek szerinti csoportosításnál azt adjuk meg, hogy a reakció elektrofil vagy nukleofil szénatomon megy-e végbe? A reagensek szerinti csoportosítás alapja viszont a reagens elektrofil vagy nukleofil jellege, és ezt kapcsolják össze a reakció típusával. A szerves tankönyvek általában a reagensek szerinti csoportosítást alkalmazzák.

(I) A szubsztitúciós reakciók. A leggyakoribb reakció típus a szerves kémiában a **szubsztitúciós reakció**, amelynek során a reagens helyettesít egy csoportot a reagáló szénatomon.

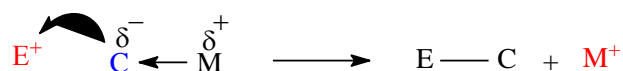
Mivel a funkciós csoportok többségében elektrofil szénatom található, ezek a szénatomok nukleofil reagensekkel fognak reagálni. Ennek megfelelően a **nukleofil szubsztitúciós reakciók** a szerves kémia leggyakoribb átalakulásai.



Nukleofil szubsztitúciós reakció

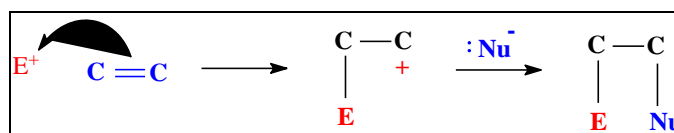
A nukleofil szubsztitúciós reakcióknál egy **nukleofil reagens** helyettesíti a nukleofil csoportként leszakadó **Y-csoportot** az **elektrofil szénatomon**.

A nukleofil szénatomot tartalmazó vegyületek esetében viszont a szubsztitúció csak **elektrofil szubsztitúciós reakció** lehet, amelynek során egy **elektrofil reagens** helyettesít egy másik elektrofil csoportot a nukleofil szénatomon.



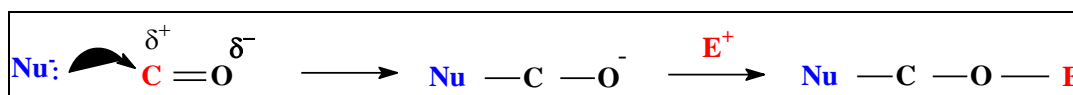
Elektrofil szubsztitúciós reakció

(II) Az addíciós reakciók. A másik nagyon gyakori reakciótípus a szerves kémiában az addíciós reakció. Addíciós reakciók telítetlen vegyületek esetében mehetnek végbe. A telítetlen vegyületek többszörös kötések tartalmaznak. Ionos típusú addíciós reakciók két lépésben mennek végbe, az egyik lépésben az elektrofil, a másikban pedig a nukleofil reagens lép be a molekulába. Csoportosításuk azon alapul, hogy az addíciós reakció első lépésében az elektrofil vagy a nukleofil reagens vesz-e részt? Az **elektrofil addíciós reakció** a jellemző átalakulása a szén-szén kettős és hármas kötések tartalmazó alkéneknek és alkineknek. Ezeknél a kétlépéses reakcióknál az első lépésben a szén-szén többszörös kötés nukleofil jellegű pi-elektronpárja alakít ki kötést az **elektrofil reagenssel**, azaz a telítetlen molekula **nukleofil szénatomot** tartalmazó vegyületként viselkedik.



Elektrofil addíciós reakció

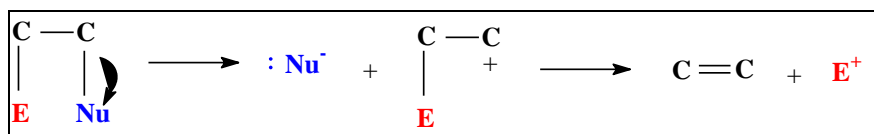
A szén-oxigén kettős kötések tartalmazó vegyületek jellemző átalakulása viszont a **nukleofil addíciós reakció**. Ezeknél a kétlépéses reakcióknál az **első lépésben** a nukleofil reagens elektronpárja hozza létre a kötést a C=O csoport elektrofil szénatomjával.



Nukleofil addíciós reakció

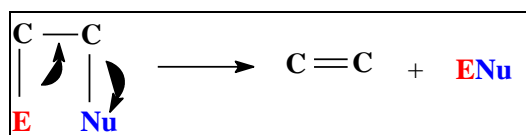
(III) Az eliminációs reakciók. Ezek az átalakulások az addíciós reakciók fordítottjai, azaz az addicionálódott nukleofil és elektrofil reagensek lépnek ki az eliminációs reakciók során. **E1 eliminációknak** nevezik azokat a reakciókat, amelyekben a reagens két lépésben lépnek ki. Az egyik lehetőség az, hogy a nukleofil reagens lép ki először, majd ezt követi az elektrofil reagens kilépése a második lépésben. Ez az átalakulás az elektrofil addíciós reakciók fordított-

jának tekinthető, mert ugyanolyan pozitív töltésű szénatom alakul ki mindkét esetben. A másik lehetőség, amikor az elektrofil reagens lép ki először, ritkán fordul elő.



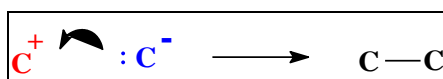
E1 eliminációs reakció

Az eliminációs reakciók azonban olyan mechanizmussal is végbemehetnek, amelyeknek a fordítottja az ionos jellegű addíciós reakciónál nem ismert, nevezetesen az a mechanizmus, amikor az elektrofil és a nukleofil reagensek egyszerre lépnek ki. Ezeket a reakciókat nevezik **E2 eliminációs reakcióknak**.



E2 eliminációs reakció

Szén-szén kötések kialakítása. A szén-szén kötések kialakítását lehetővé tevő reakciók olyan átalakulások, amelyekben **elektrofil** és **nukleofil** szénatomok reagálnak egymással.



Mivel a fenti típusú átalakulásokban mindkét reagáló centrum szénatom, önkényes választás kérdése lenne az, hogy melyik molekulát tekintjük kiindulási vegyületnek, és melyiket reagensnek. Ezért a szén-szén kötések kialakulásához vezető reakciókat külön alapreakciónak szokás tekinteni.

(IV) Az ionos reakciók alapmechanizmusai. A fentiek alapján az ionos jellegű szerves kémiai reakciók esetében az alábbi alapmechanizmusokat szokás tekintetbe venni:

Nukleofil szubsztitúció

Elektrofil szubsztitúció

Nukleofil addíció

Elektrofil addíció

E1 elimináció

E2 elimináció

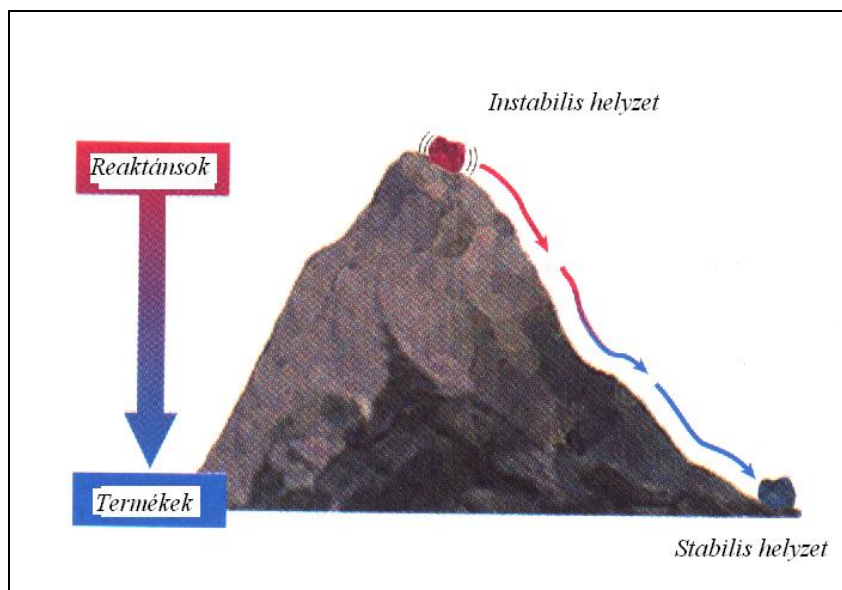
C-C kötések kialakítása

5.5. Az egyensúlyi állandó

Ha A és B reaktánsokat összeöntjük, megindulhat az átalakulás, és a reaktánsok egy része terméké (C és D) alakulhat át.



Az átalakulás akkor áll le, amikor a rendszer eléri az egyensúlyi állapotot. Egy kémiai reakció ebből a szempontból hasonló módon viselkedik, mint a hegytetőn elhelyezkedő kődarab.



A hegytetőn elhelyezkedő kődarab (a reaktánsokhoz hasonlóan) instabil helyzetben van. A hegyoldalon legördülve viszont stabil állapotba kerül (a termékekhez hasonlóan), miközben energia szabadul fel.

Az egyensúlyi állapotot az egyensúlyi állandóval (K_e) szokás jellemezni. Az egyensúlyi állandó az egyensúlyi állapot összetételének ismeretében úgy számítható ki, hogy a termékek egyensúlyi koncentrációjának szorzatát osztjuk a kiindulási anyagok egyensúlyi koncentrációjának szorzatával.

$$K_e = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

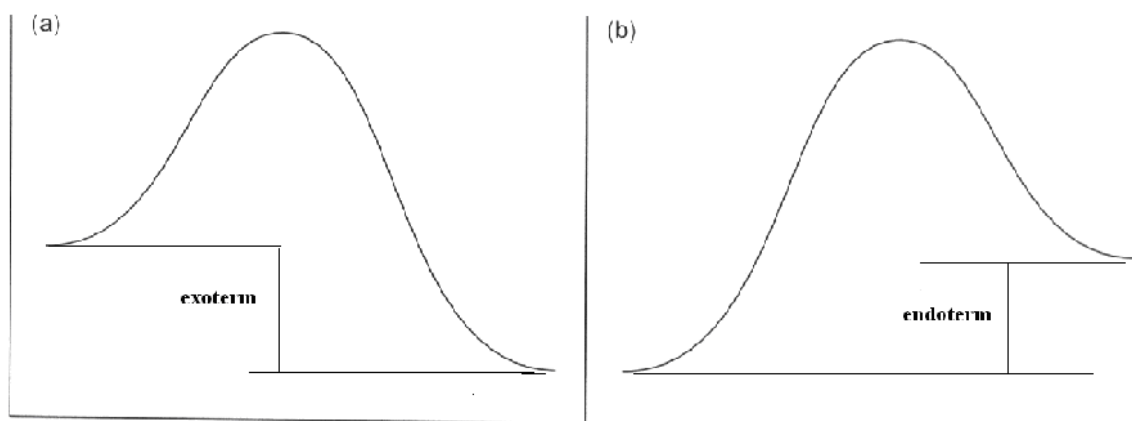
Az egyensúlyi állandó meghatározza azt, hogy milyen irányban játszódhat le egy adott kémiai átalakulás. Ha a fenti reakció esetében a kiindulási elegyben A és B koncentrációjának szorzata nagyobb, mint az egyensúlyi állandó által meghatározott egyensúlyi koncentráció, a reakció a felső nyíl irányában, ellenkező esetben viszont az alsó nyíl irányában játszódik le. Az A és B reaktánsok tehát annál nagyobb mértékben alakulnak át termékké, minél nagyobb a fenti reakció egyensúlyi állandója.

5.6. Az energiadiagramok és az egyensúlyi állandó

Az energiadiagramok a reaktánsok energiaszintjéről indulnak, és a termékek energiaszintjével fejeződnek be. A két energiaszint viszonya adja meg a reakció során bekövetkező energiatranszformáció előjelét és nagyságát.

Az ábrán a bal oldali görbe (a) esetében a termékek energiaszintje alacsonyabb, mint a reaktánsoké, emiatt a reakció során energia szabadul fel (exoterm reakció). A jobb oldali görbe (b) esetében viszont a helyzet fordított (endoterm reakció).

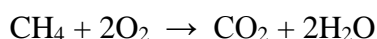
Az egyensúlyi állandó és a reakciót kísérő energiatranszformáció kapcsolatban van egymással. A K_e értéke nagyobb egynél, ha a termékek belső energiája kisebb, mint a kiindulási anyagoké, és annál nagyobb, minél nagyobb a reakciót kísérő energiacsökkenés („a” görbe). Ha az energiacsökkenés elég nagy, a reaktánsok gyakorlatilag teljes mértékben át tudnak alakulni termékké. Ha viszont a termékek belső energiája nagyobb, mint a kiindulási anyagoké, a K_e kisebb egynél, és annál kisebb, minél nagyobb az energianövekedés („b” görbe). Ilyen esetekben a kiindulási anyagok csak nagyon kis mértékben alakulhatnak át termékké.



5.7. A reakciósebesség

Az egyensúlyi állandó csak azt mondja meg, hogy milyen lesz az egyensúlyi elegy összetétele, de semmit nem mond arról, hogy milyen gyorsan éri el a rendszer az egyensúlyi állapotot. Gyors reakciók esetében rövid idő alatt eléri a rendszer az egyensúlyi állapotot, míg lassú reakciók esetében ehhez hosszú idő kell. A reakciók sebességét az egységnyi idő alatt bekövetkező koncentrációcsökkenéssel (a reakciósebességgel) szokás jellemezni.

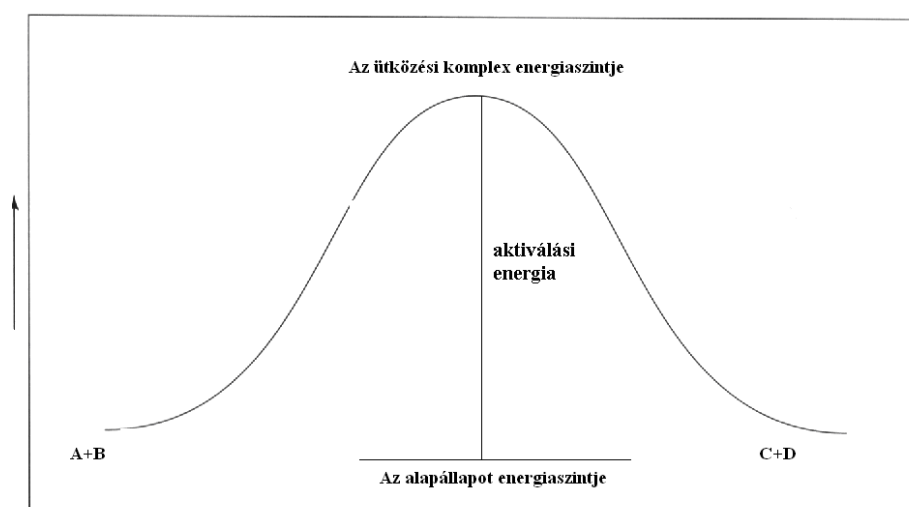
Egyes reakciók sebessége olyan kicsi is lehet, hogy a reaktánsok gyakorlatilag egyáltalán nem alakulnak át, annak ellenére sem, hogy az egyensúlyi állandó akár a teljes mértékű átalakulást is lehetővé tenné. A metán oxigénnel történő reakciójának egyensúlyi állandója például lehetővé teszi azt, hogy a reaktánsok teljes mértékben átalakuljanak szén-dioxidra és vízre.



Szobahőmérsékleten azonban az átalakulás sebessége olyan kicsi, hogy a metán hosszú ideig eltartható, átalakulás nélkül. Magasabb hőmérsékleten (például egy gyufa lángjának hatására) azonban az átalakulás gyorsan végbemegy. A reakciót kísérő energiaváltozások vizsgálata ad választ arra a kérdésre, miért is mennek végbe az egyes reakciók eltérő sebességekkel.

5.8. Az aktiválási energia

Az A és a B molekulák közötti reakció lejátszódásához arra van szükség, hogy a reaktánsmolekulák ütközzenek egymással, és az ütközés következtében végbemenjenek azok a változások, amelyek szükségesek ahhoz, hogy a reaktánsok termékke legyenek képesek átalakulni. Az ütközés során bekövetkező energiaváltozásokat energiadiagramon szokás ábrázolni.



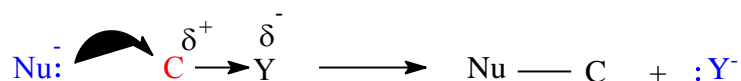
A tapasztalat szerint az átalakulások csak akkor mennek végbe, ha az ütközési komplex megfelelő mennyiségű energiátöbblettel rendelkezik. Azt az energiátöbbletet, amellyel egy átmeneti komplexnek feltétlenül rendelkeznie kell ahhoz, hogy egy adott reakció le tudjon játszódni, **aktiválási energiának** nevezik.

Egy reakció tehát csak akkor mehet végbe, ha az ütköző molekulák kellő mennyiségű energiátöbblettel rendelkeznek ahhoz, hogy fedezni tudják a aktiválási energiának megfelelő energiátöbbletet.

Ha az aktiválási energia kicsi, sok reaktánsmolekula fog rendelkezni ezzel az energiátöbblettel, ezért nagy lesz a reakció sebessége. Nagy aktiválási energia esetében viszont csak kevés reaktánsmolekula fog rendelkezni a megfelelő energiátöbblettel, ezért lassú lesz a reakció. A hőmérséklet növelése viszont megnöveli a megfelelő energiátöbblettel rendelkező molekulák számát, ami a sebesség növekedését fogja eredményezni.

5.9. A nukleofil szubsztitúció energiadiagramjai

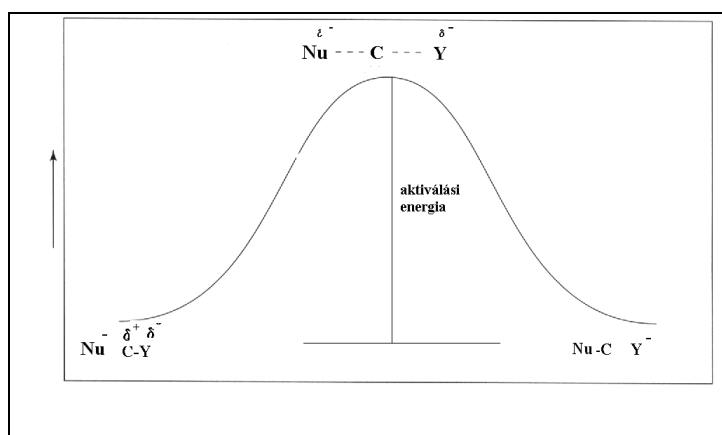
(I) Az egy lépéses nukleofil szubsztitúció. Ebben a reakcióban egy nukleofil reagens helyettesíti a leszakadó aniont egy elektrofil szénatomon.



A reakció során bekövetkező energiaváltozás az ábrán látható energiadiagramokon követhető nyomon. A vízszintes tengelyen a reakció előrehaladása, míg a függőlegesen az ehhez tartozó energiaváltozás látható.

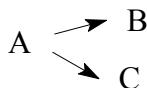
A kiindulási állapot a reaktások energiaszintjének felel meg. Egy nukleofil szubsztitúciós reakció során a nukleofil reagens közelít az elektrofil szénatomhoz, és elkezdődik a régi kötés elbomlása és az új kötés kialakulása. A reakció kezdetén a kötéshasadás dominál, ami energiabefektetést igényel, azaz a rendszer belső energiája nő.

A reakció előrehaladása során a C-Y kötés egyre nagyobb mértékben bomlik el, ugyanakkor pedig egyre nagyobb mértékben kezd kialakulni az Nu-C kötés. Az új kötés kialakulása viszont energialeadással jár, ami csökkenteni fogja a rendszer belső energiáját. Emiatt az energianövekedés csak addig tart, ameddig ez a két hatás ki nem egyenlíti egymást. Ekkor a rendszer belső energiája eléri maximális értékét, mert a reakció további előrehaladása során már a kötéskialakulás fog dominálni, ami az energia csökkenését eredményezi.

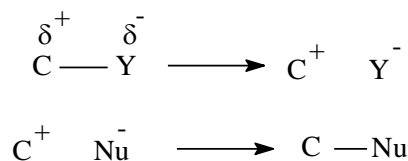


Az energiadiagram maximumát **átmeneti állapotnak** nevezzük. Ebben az állapotban a C-Y kötés hasadásának és a C-Nu kötés kialakulásának energiaváltozásai kiegyenlítik egymást. Mivel az átmeneti állapothoz az energiagörbe maximuma tartozik, az aktiválási energia úgy definiálható, mint az átmeneti állapot és a kiindulási állapot közötti energiakülönbség.

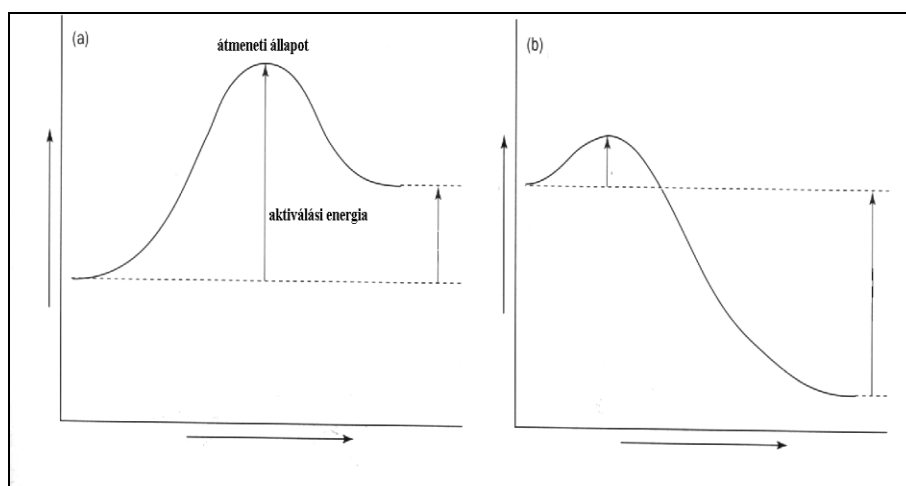
Mivel a reagáló elegyben különböző energiájú molekulák találhatók, csak egy részüknek lesz nagyobb az energiája, mint az aktiválási energia, és csak ezek képesek átjutni az energiagáton. Minél kisebb az aktiválási energia, annál több molekula képes ilyen átalakulásra, így a szubsztitúciós reakció is annál gyorsabb, minél kisebb az aktiválási energia. Ezért ha egy reakcióban két termék kialakulására van lehetőség, az a termék fog nagyobb mennyiségben képződni, amelyikhez vezető reakcióút aktiválási energiája kisebb.



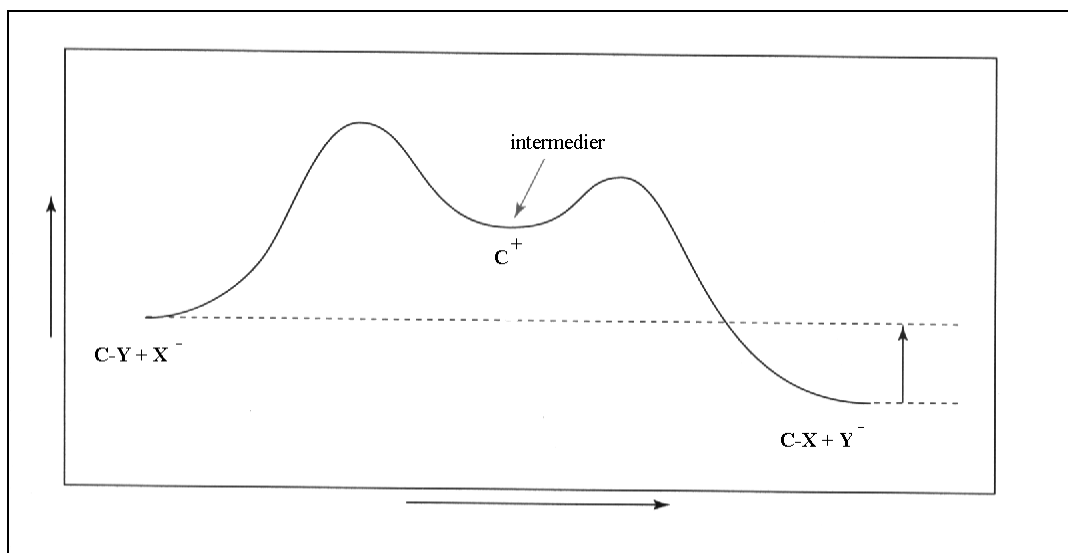
(II) A kétlépéses nukleofil szubsztitúció. A nukleofil szubsztitúciós reakció kétlépéses mechanizmussal is végbemehet. A kétlépéses reakcióban először elhasad a C-Y kötés, majd a képződő kation reagál a nukleofil reagenssel.



A karbokation kialakulása a kötéshasadás miatt nagy aktiválási energiát igényel.



A második lépés aktiválási energiája sokkal kisebb, mint az első lépésé, mert ebben a reakcióban nem hasadnak el kötések, hanem csak kötéskialakulás megy végbe két ionos molekula között. A kis aktiválási energia miatt mindazok a molekulák, amelyek átjutottak az első energiagáton, könnyen átjutnak a másodikon is. A teljes energiadiagramban a karbokation helyi energiaminimumot jelent. Az energiaminimumhoz tartozó vegyületet **intermedierek** (átmeneti terméknek) nevezzük.



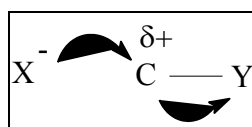
A karbokation, mint intermedier természetesen csak az átmeneti állapothoz képest jelent relatív energiaminimumot, valójában nagyon reaktív, és nehezen izolálható. Mivel pedig sokkal nagyobb a belső energiája, mint a reaktánsoknak, az egyensúlyi állandó kedvezőtlen volta miatt csak kis koncentrációban képződik.

Az intermedier kialakulása a közös jellemzője a kétlépéses reakciómechanizmusoknak. Az ilyen kétlépéses reakciók sebességét a nagyobb aktiválási energiájú lépés szabja meg, ezért ezt a lépést szokás **sebességmeghatározó lépésnek** nevezni. Ha egy ilyen reakció sebességét növelni akarjuk, a sebességmeghatározó lépés aktiválási energiáját kell csökkenteni.

Mivel az átmeneti állapot szerkezete nagyon hasonló az intermedier szerkezetéhez, minden olyan hatás, amely csökkenti az intermedier belső energiáját, csökkenti fogja az átmeneti állapot belső energiáját is, és ez az aktiválási energia csökkenését eredményezi.

Mivel egy semleges molekula mindig stabilabb, mint a hozzá hasonló, de töltéssel rendelkező molekula, egy intermedier belső energiája annál kisebb, minél kisebb a töltése. Minden olyan tényező tehát, amely csökkenti az intermedier töltését, csökkenti fogja az aktiválási energiát is, azaz gyorsítja a reakciót.

A nukleofil szubsztitúciós reakcióknál a régi kötés elbomlása növeli a szénatom pozitív töltését, az új kialakulása viszont csökkenti.

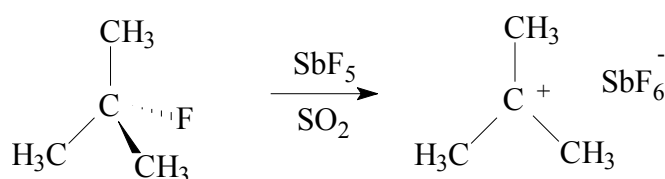


Ezért, ha az új kötés kialakulása, és a régi kötés elbomlása közel egyidejűleg megy végbe, az átmeneti állapotban sokkal kisebb töltés található a szénen, mint a karbokation esetében.

Az ilyen, közel egyidőben végbemenő átalakulásokat nevezik **koncertikus mechanizmusú** reakcióknak. Az egy lépéses szubsztitúciós reakció ilyen átalakulás, ezért általában kisebb aktiválási energiát igényel, mint a kétlépéses.

5.10. A karbokationok kimutatása

A karbokationok létezését Meerwein német kémikus már 1922-ben feltételezte, mert ezzel a feltevással lehetett jól értelmezni bizonyos reakciók lefutását. Mivel azonban a karbokation koncentrációja a reakciók során nagyon kicsi, kimutatására nem volt lehetőség. Ez csak akkor vált lehetségessé, amikor sikerült, megfelelő körülmények között, stabil karbokationokat előállítani. Az antimon-pentafluorid például olyan erős sav, hogy folyékony kén-dioxidban stabil vegyületet tud képezni a karbokationnal.



A fenti módon stabilizált karbokationt azután már ki lehetett mutatni, így létezése ma már nemcsak hipotézis, hanem bizonyított tény. Főleg ezért a felfedezésért kapta Oláh György 1994-ben a kémiai Nobel-díjat.

Oláh György

Oláh György Budapesten született, 1927-ben. A Budapesti Műszaki Egyetemen szerzett vegyészmérnöki diplomát, majd ugyanott 1949-ben doktori fokozatot.

Az egyetemen az akkor legismertebb magyar szerves kémikus, Zemplén Géza laboratóriumában dolgozott. Ekkor kezdte el úttörő jellegű kutatásait a szerves fluorvegyületek kémiájának területén. 1954-ben egy szerves kémiai kutatócsoportot szervezett a Magyar Tudományos Akadémia akkor létrehozott Központi Kémiai Kutatóintézetében.

1956-ban Kanadába távozott, ahol a Dow Chemical Company kutatólaboratóriumában helyezkedett el, és a Friedel-Crafts reakció mechanizmusának vizsgálatához kapcsolódóan elkezdte a stabil karbokationok tanulmányozását.

1965 meghívták Clevelandbe, az Egyesült Államokba, ahol a Western Reserve University professzoraként dolgozott. Tudományos munkásságának sok fontos eredménye kapcsolódik ehhez a periódushoz.

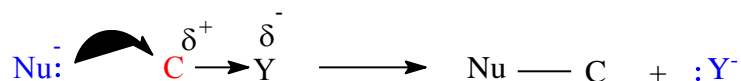
1977-ben települt át Los Angelesbe, ahol a University of Southern California professzora lett, és megalapította szénhidrogén-kutatásokkal foglalkozó Loker Intézetet.

A szupersavak előállítása, valamint a karbokationok kimutatása és tulajdonságaik tanulmányozása terén végzett munkássága elismeréseként kapta meg 1994-ben kémiai Nobel-díjat.

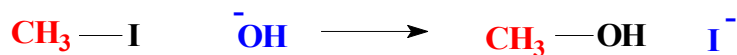
Oláh György professzor a Magyar Tudományos Akadémia tiszteleti tagja, és a Szegedi Tudományegyetem díszdoktora.

5.11. Az egylépéses nukleofil szubsztitúció és a sav-bázis reakciók

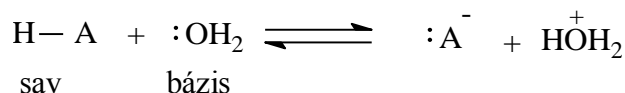
Az egylépéses nukleofil szubsztitúciós reakciók a szerves kémia legfontosabb átalakulásai. Ezekben a reakciókban a nukleofil reagens egyetlen lépésben helyettesíti az Y-csoportot az elektrofil szénatomon.



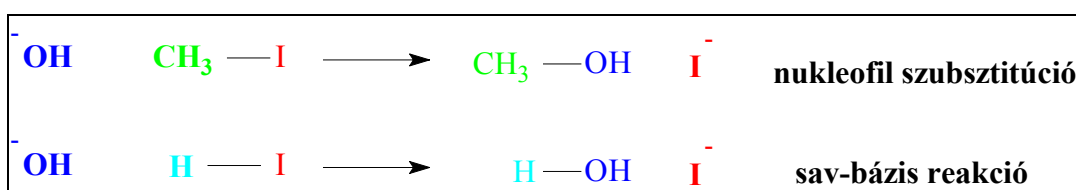
Ilyen átalakulás például az alábbi reakció is, amelyben a nukleofil hidroxidanion helyettesíti a jodidaniont az elektrofil szénatomon.



A Lewis-féle definíció szerint egy sav-bázis reakcióban savak azok a vegyületek, amelyek elektrópárt vesznek fel, és bázisok azok, amelyek az elektrópárt szolgáltatják. Emellett a definíció mellett azonban egy szűkebb (a Brönsted-féle) értelmezést is alkalmazni szokták a savak definiálására. A Brönsted-féle értelemben a savak azok a vegyületek, amelyek protont adnak le, a bázisok pedig protont vesznek fel.

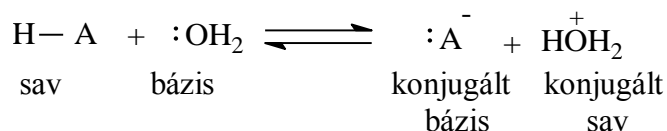


Az egy lépéses nukleofil szubsztitúciós reakció nagyon hasonlít egy Brönsted-féle sav-bázis reakcióhoz.



Az egyetlen különbség az, hogy míg a nukleofil szubsztitúciós reakcióban a **hidroxidánion** a **széne**n helyettesíti a **jodidániont**, addig a sav-bázis reakcióban a **hidrogéne**n. A nagy hasonlóság azt eredményezi, hogy a nukleofil szubsztitúciós reakciók lejátszódását ugyanazok a törvényszerűségek határozzák meg, mint a Brönsted-savak és a bázisok közötti reakciókat.

A Brönsted-savak és bázisok erőssége. Ha egy Brönsted-sav sav protont ad le, konjugált bázissá alakul, a protont felvevő bázisból pedig konjugált sav lesz.



Egy sav erősségének megállapításához először az adott sav és a víz közötti reakció egyensúlyi állandóját kell megmérni.

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HA}]}$$

Híg oldatok esetében a víz koncentrációja állandónak tekinthető, ezért két állandó szorzataként a savállandó definiálható ($K_s = K [\text{H}_2\text{O}]$).

$$K_s = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

A savak erősségének jellemzésére azonban nem magát a savállandót, hanem az abból a pH fogalom mintájára kiszámítható **pK** értékeket használják.

$$\text{pK} = -\log K_s$$

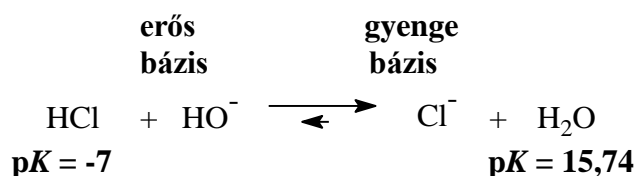
Erős savak esetében nagy a $[H_3O^+]$ értéke, azaz nagy a K_S is. A negatív előjel miatt azonban minél nagyobb K_S , annál kisebb a pK értéke. Így az erős savak esetében a pK értéke kicsi, sőt nagyon erős savaknál negatív is lehet.

Sav	Bázis	pK
CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2O^-$	16,0
H_2O	HO^-	15,7
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	4,72
HCl	Cl^-	- 7

A bázis erősségét a megfelelő sav pK értékével szokás jellemezni oly módon, hogy annál erősebb bázisról van szó, minél gyengébb a megfelelő sav, azaz minél nagyobb pK értékkel rendelkezik a szóban forgó bázis protonált formája.

A báziserősségek felhasználhatók arra, hogy megítélhessük egy Brønsted-sav és egy bázis közötti reakció lejtátszódásának irányát. A tapasztalat szerint az ilyen reakciók egyensúlya mindig a gyenge bázis képződésének irányában van eltolódva.

Mivel a HCl sokkal erősebb sav, mint a víz, a hidroxidanion is jóval erősebb bázis, mint a kloridanion. Ennek megfelelően az alábbi reakció a felső nyíl irányában játszódik le, vagy más szóval az erős bázis (HO^-) kiszorítja a gyenge bázist (Cl^-) a sójából (HCl).



A fentiekhez hasonló módon használhatók a pK értékek a nukleofil szubsztitúciós reakciók esetében is, ugyanis ezek a reakciók is a gyengébb bázis képződésének irányában játszódnak le.

Itt azért meg kell említeni azt is, hogy a pK értékek vizes oldatokra vonatkoznak, míg a szerves reakciók szerves oldószerekben mennek végbe. Ennek ellenére a tapasztalat szerint a pK értékek mégis jól használhatók a szubsztitúciós reakciók egyensúlyi viszonyainak jellemzésére is.

6.fejezet

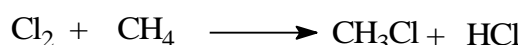
A szénhidrogének reakciói

6.1. A szénhidrogének jellemző átalakulásai

C—H (I) Az alkánok reakciói

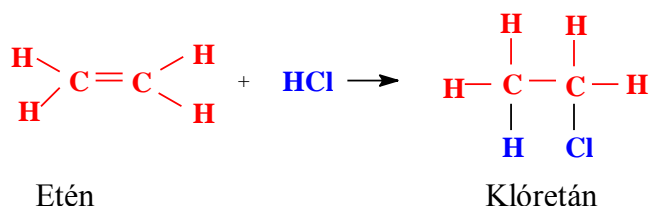
Az alkánok csak szén-szén és szén-hidrogén *szigma*-kötéseket tartalmaznak, amelyek apoláris kötések, és emiatt az alkánok nem reaktív vegyületek. Éppen kis reaktivitásuk miatt szokás ezeket a vegyületeket a szerves kémia alapvegyületeinek tekinteni.

Az alkánok apoláris jellege miatt a gyökös reakció a jellemző átalakulásuk. A klór például egy ilyen **gyökös szubsztitúciós** reakcióban képes helyettesíteni az alkán egyik hidrogénatomját.

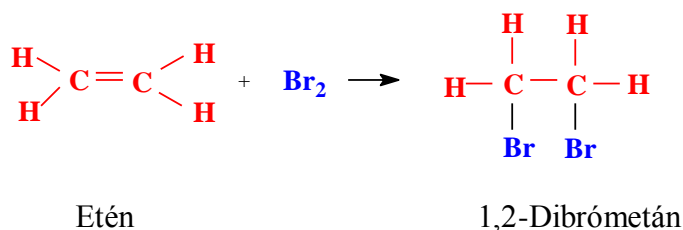


C=C (II) Az alkének reakciói

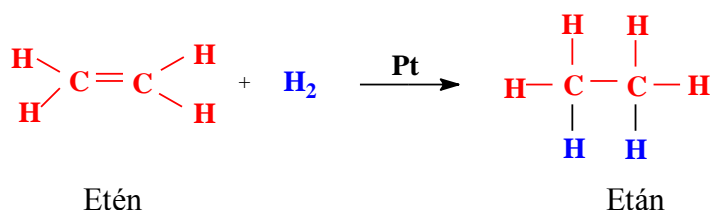
A szén-szén kettős kötések tartalmazó alkénekre, telítetlenségük miatt, az addíciós reakció a jellemző átalakulás. A *pí*-elektronpár következtében az alkén nukleofil molekulaként viselkedik, és elektrofil reagensekkel (savakkal) tud reagálni. Mivel a reakció első lépésében az **elektrofil reagens** reagál a **nukleofil alkénnel**, **elektrofil addíciós reakciónak** nevezik ezeket az átalakulásokat. A reakció során a *pí*-kötés felhasad, és helyette két *szigma*-kötés alakul ki a termékben. Hidrogén-kloriddal reagáltatva például alkil-kloridok keletkeznek.



Hasonló módon megy végbe a bróm addíciója is az alkének a szén-szén kettős kötéseire, di-bromalkánokat hozva létre.

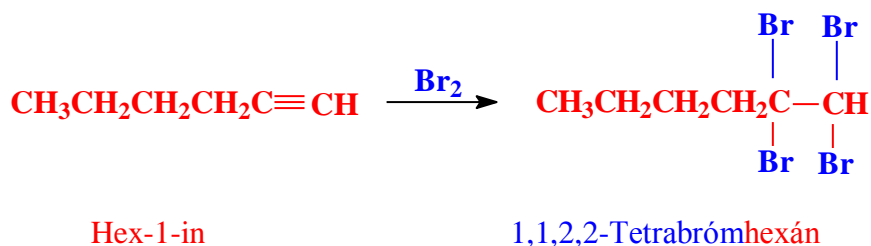


Platinakatalizátor jelenlétében a hidrogénmolekula is addicionálódni tud egy alkén kettős kötésére egy atomos jellegű átalakulásban.



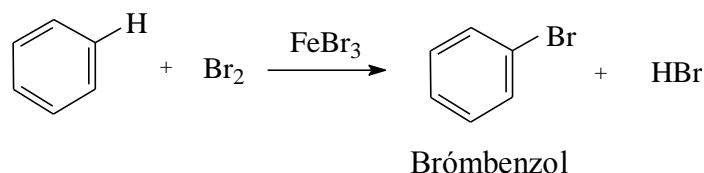
C≡C (III) Az alkinek reakciói

A szén-szén hármas kötéseket tartalmazó alkinek is telítetlen vegyületek, ezért az alkénekhez hasonló addíciós reakciókat adnak.



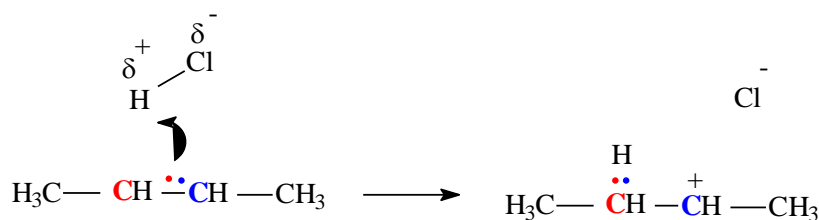
(IV) Az aromás vegyületek reakciói

A benzol formálisan három szén-szén kettős kötést tartalmaz. A képletből következő nagymértékű telítetlenség ellenére azonban a benzol nem reagál a brómmal. Vas vagy FeBr₃ hatására megindul ugyan a reakció, de ekkor sem addíció játszódik le, helyette szubsztitúció megy végbe. A reakció, az alkénekhez hasonlóan, az **elektrofil reagens** támadásával indul, ezért **elektrofil szubsztitúciós reakcióknak** nevezik ezeket az átalakulásokat.

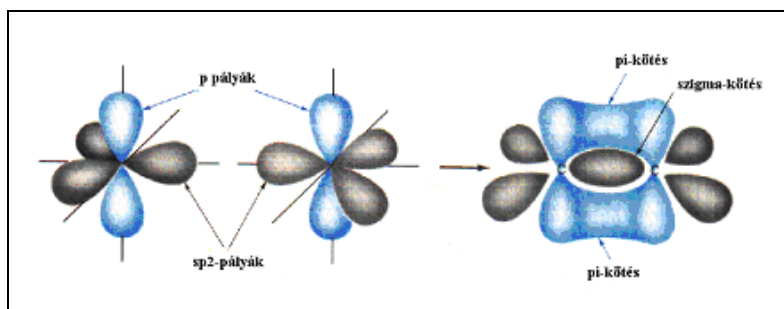


6.2. Az alkének elektrofil addíciós reakciója

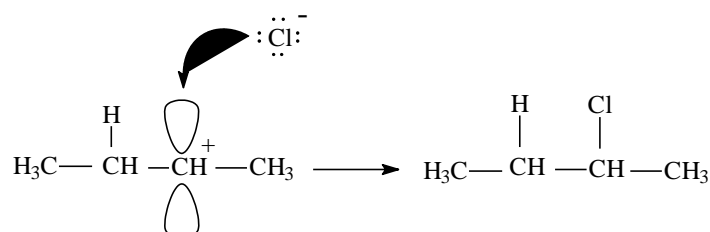
A reakció első lépésében az alkén *pi*-elektronpárja, bázisként viselkedve, kötést létesít a poláris kötést tartalmazó HCl elektronhiányos hidrogénatomjával. Mivel az egyik *pi*-elektron eredetileg a **szomszédos szénatomhoz** tartozott, ez a **szénatom** pozitív töltésűvé válik.



Egy alkén azért tud bázisként reagálni, mert *pi*-elektronpárja viszonylag távol van a pozitív töltésű atomtörzstől, ezáltal kevésbé erősen kötött, mint a *sigma*-elektronok, és ennek következtében viszonylag könnyen tud elektronhiányos molekulákkal kötést létesíteni. Mivel azonban elég gyenge bázis, csak erős savakkal (például HCl) tud reagálni.

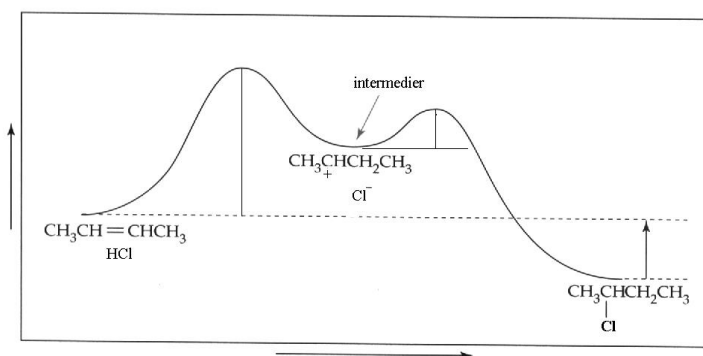


Az első lépés után kialakuló pozitív töltésű szénatomot **karbokationnak** nevezzük. Az addíciós reakció második lépésében a klorid-anion létesít kötést az elektronhiányos karbokationnal.



6.3. Az elektrofil addíció energiadiagramja

A but-2-én és a HCl addíciós reakciója során végbemenő energiaváltozások az alábbi ábrán láthatók.



A reakció azzal indul, hogy a poláros kötés miatt pozitív töltésű hidrogén az alkén *pi*-elektronjai felé közeledik. A közeledés hatására megindul mind a *pi*-kötés, mind pedig a H-Cl kötés hasadása, ugyanakkor egy új C-H kötés is elkezd kialakulni. A folyamat kezdetén a kötéshasadás dominál, ami energiabefektetést igényel, ezért a rendszer belső energiája nő. A kezdeti növekedés után az energia eléri az energiadiagram maximumának, az átmeneti állapotnak megfelelő energiakülönbséget, az aktiválási energiát. Ebben az állapotban a *pi*-kötés részlegesen már elhasadt, a C-H kötés pedig részlegesen már kialakult. A maximum elérése után a rendszer belső energiája csökken, mert ekkor már a C-H kötés kialakulása dominál, ami energialeadással jár, és egy karbokation alakul ki.

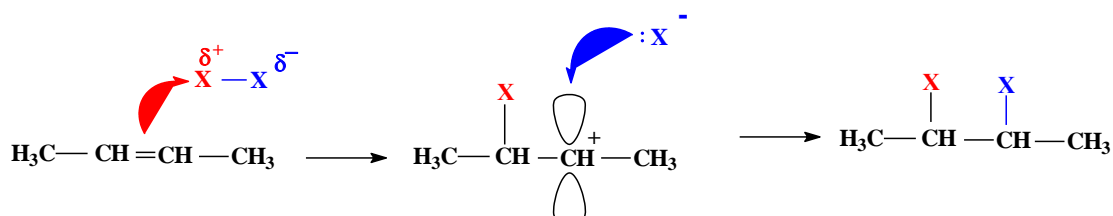
A karbokation egy második átmeneti állapoton keresztül reagál a kloridionnal, és 2-klórbutánná alakul. Mivel ez a második lépés egy pozitív töltésű kation és egy anion közötti reakció, aktiválási energiája is sokkal kisebb, mint az első lépésé. A kis aktiválási energia miatt mindazok a molekulák, amelyek átjutottak az első energiagáton, könnyen átjutnak a másodikon is. A teljes energiadiagramban a karbokation helyi energiaminimumot jelent, azaz

a karbokation ebben a reakcióban is intermediér. Nagy belső energiája miatt csak kis koncentrációban képződik.

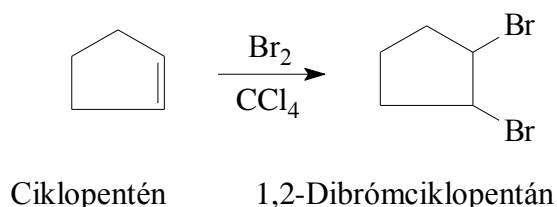
A teljes diagram szerint ugyanakkor a termékek belső energiája kisebb, mint a kiindulási anyagoké, azaz az egyensúlyi állandó elég nagy, így a kiindulási anyagok döntő része termék-ké tud alakulni.

6.4. A halogének addíciója

A tapasztalat szerint a fluor túl hevesen reagál az alkénnel, a jód addíciója után képződő dijódvegyület viszont nem stabil, és jódvesztéssel könnyen visszaalakul alkénné. A klór vagy a bróm viszont egyszerű módon addicionálódik az alkénekre. Egy halogénmolekulában azonos két, azonos elektronegativitású atom kapcsolódik egymáshoz, ezért ez a kötés nem polarizált. Amikor azonban a halogénmolekula közeledik egy alkénhez, az alkén *pi*-elektronjai tasztítják a kötés elektronjait, ezért a molekula polarizálódik, és az alkénhez közelebbi fele pozitív töltésre tesz szert. Ez összességében egy olyan addíciós reakciót eredményez, mintha a reakció első lépésében az elektrofil X^+ kation reagálna az alkénnel.



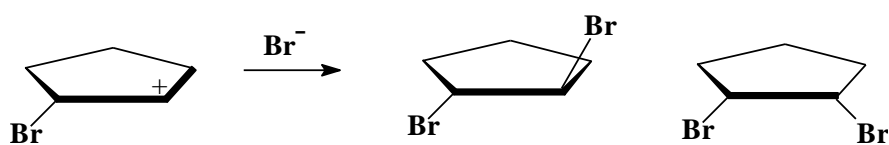
A második lépésben a karbokation a halogenid-anionnal reagál, és 1,2-dihalogénszármazék jön létre. Így például 1,2-dibrómciklopentán képződik a ciklopentén szén-tetrakloridban végzett brómadddíciójának eredményeként.



A brómadddíció felhasználható a szén-szén kettős kötés jelenlétének kimutatására is. A szerves vegyületet szén-tetrakloridban oldják, majd néhány csepp brómot adnak hozzá. Ha a bróm vörös színe azonnal eltűnik, a vizsgált molekula alkén.

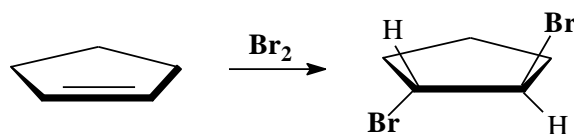
6.5. Az addíció sztereokémiája

A bróm addíciója. A ciklopentén brómadddíciójának terméke az 1,2-dibrómciklopentán. Ennek a molekulának azonban két térizomerje létezik, a *cisz*- és a *transz*-1,2-dibrómciklopentán. Ha a ciklopentén brómadddíciójánál a szokásos karbokation alakulna ki, a bromidanion mindkét oldalról támadhatna, azaz a *cisz*- és a *transz*-izomer is képződhetne.

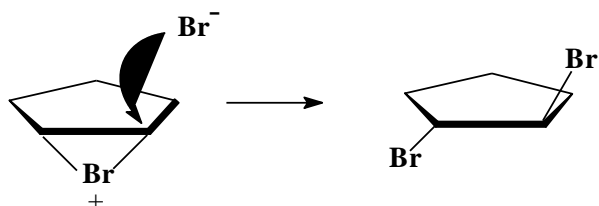


A tapasztalat szerint azonban a ciklopentén brómadddíciója szelektív reakció, mert csak az egyik izomer, a *transz*-1,2-dibrómciklopentán képződik. Az olyan szelektív reakciókat, ahol

a lehetséges téniszomerek közül csak az egyik képződik, **sztereoszелеktív** reakciónak nevezük.

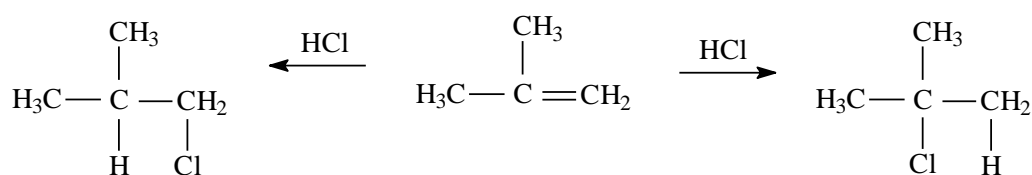


A *transz*-1,2-dibrómciklopentán szelektív képződését egy gyűrűs bromóniumion feltételezésével értelmezzük. A bromóniumion brómatomja lezárja a gyűrű egyik oldalát, emiatt a bromidion csak az ellentétes oldalról támadhat, és így csak a *transz*-izomer tud kialakulni.

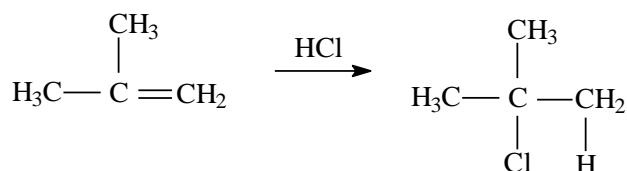


6.6. A Markovnyikov-szabály

Szimmetrikus alkének, például az etén vagy a but-2-én esetében a HX addíció egyetlen termék kialakulásához vezet. Ha azonban a HX molekula egy nem szimmetrikus alkénnel (például a 2-metilpropénnel) reagál, már két termék kialakulására van lehetőség.

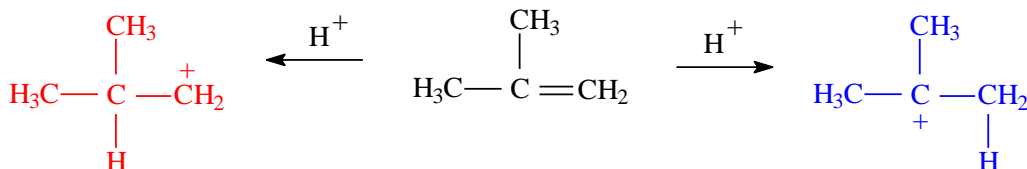


A fenti vegyületek azonos összegképletű, de eltérő kötéseket tartalmazó molekulák (szerkezeti izomerek), amelyekben a kialakuló kötések két helyen is létrejöhetnek. A bal oldali molekulában a klór a primer, míg a jobb oldaliban a terciér szénatomhoz kapcsolódik. A kísérleti tapasztalat szerint a HX elektrofil addíciós reakciójában csak az egyik izomer képződik, mégpedig az, amelyikben a halogén a kettős kötés azon szénatomjához kötődik, amelyikhez a legkevesebb hidrogén kapcsolódik (Markovnyikov-szabály).

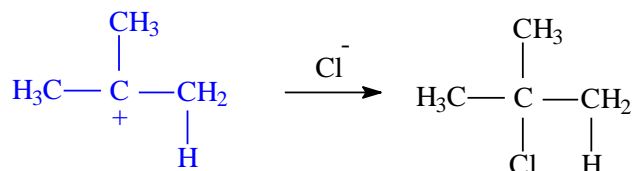


6.7. A Markovnyikov-szabály értelmezése

A HX addíciós reakciónál a két lehetséges termékhez vezető reakcióút versenyez egymással, és azért szelektív az átalakulás, mert az egyik termékhez vezető reakció sokkal gyorsabb, mint a másik. A két lehetséges reakció közül természetesen az a gyorsabb, amelyiknek kisebb az aktiválási energiája. A két reakcióút abban különbözik, hogy az első lépésben **primer**, vagy **tercier** karbokation alakul-e ki.

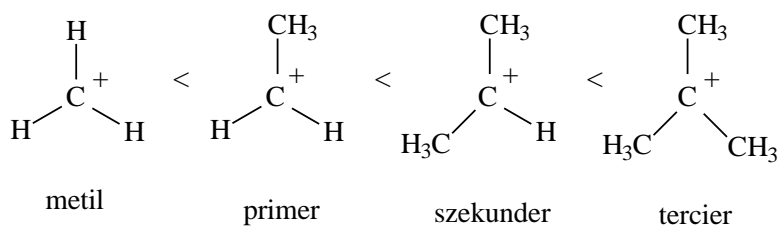


A Markovnyikov-szabálynak megfelelő termék azonban csak a **tercier** karbokationból képződhet.

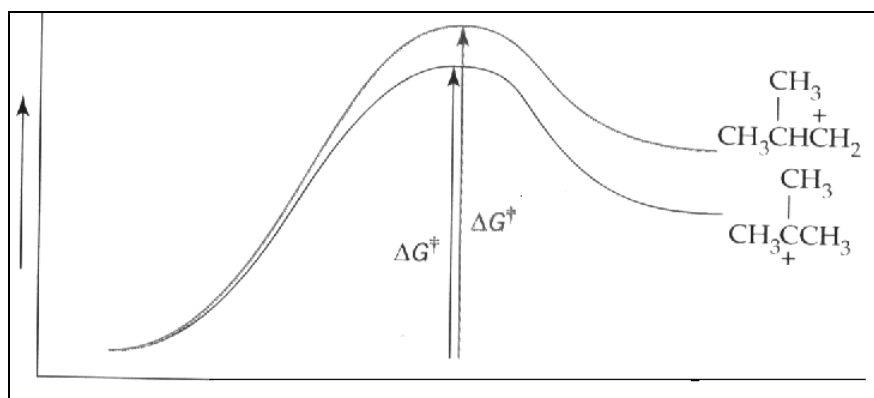


Az észlelt szelektivitásból tehát az következik, hogy a reakció során csak egyetlen intermedier, a terciér karbokation alakul ki, így a halogenidion is csak ezzel a karbokationnal tud reagálni.

Egy karbokation belső energiája annál kisebb, minél kisebb a pozitív töltés a szénatomon (azaz minél közelebb van a molekula a semleges állapothoz). Mivel egy alkilcsoportból több elektront tud a pozitív töltéssel rendelkező karbokation magához vonzani, mint egy hidrogénből, ezért minél több szénatom kapcsolódik egy pozitív szénatomhoz, annál kisebb lesz a szénatom pozitív töltése, és ezáltal a molekula belső energiája.



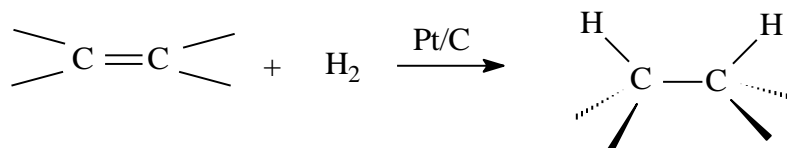
Ennek megfelelően a metilkation a legkevésbé stabilis, és a terciér karbokation a legstabilabb alkil-karbokation. Az alkilcsoportok tehát a hidrogénhez viszonyítva elektronküldő csoportként viselkednek.



A karbokationokhoz vezető reakciók átmeneti állapotai az intermedierekhez hasonló szerkezetűek. Ez azt eredményezi, hogy a stabilabb intermedierhez stabilabb átmeneti állapot is tartozik. A stabilabb átmeneti állapot a terciér karbokation esetében kisebb aktiválási energiát, és ezáltal gyorsabb reakciót eredményez.

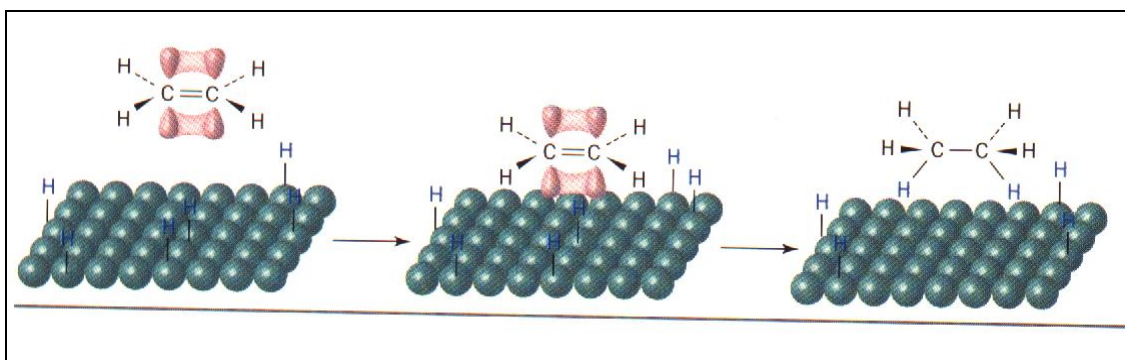
6.8. A hidrogén addíciója

Az alkének telítetlen vegyületek, ezért hidrogénmolekulát is képesek addicionálni. A hidrogénmolekula azonban csak katalizátor jelenlétében képes reagálni egy alkénnel (katalitikus hidrogénezés). A laboratóriumi gyakorlatban többnyire palládiumot vagy platínát használnak katalizátorként. A reakcióhoz nagy felületre van szükség, ezért a fém nagy felületű hordozóra (például aktív szénre) szokás felvinni (Pt/C).



A katalitikus hidrogénezés, a brómaddíciótól eltérően, nem elektrofil addíciós reakció, hanem egy atomos (gyökös) jellegű átalakulás. Első lépésként a hidrogénmolekula adszorbeálódik a katalizátor felületén. Ennek során a H-H kötések elszakadnak, és helyettük fém-hidrogén kötések alakulnak ki. Az így képződött adszorbeált hidrogénatomok reagálnak azután a felületen adszorbeálódott alkénnel.

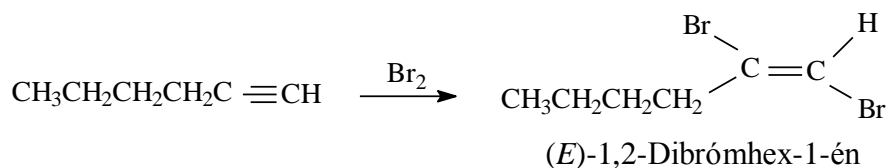
A tapasztalat szerint a hidrogénezési reakció is sztereoszelektív átalakulás, de ebben az esetben az addíciós reakció a *cisz*-termék kialakulásához vezet.



A *cisz*-termék kialakulása az ábra alapján értelmezhető. A katalizátor felületén történő megkötődés során a H₂ molekula hidrogénatomokra bomlik. Az alkén a felületi hidrogénatomokkal reagál, és eközben mindkét hidrogénatom csak a felület irányából, azaz ugyanarról az oldalról tudja megközelíteni az alként, így azonos oldalról lépnek be a molekulába.

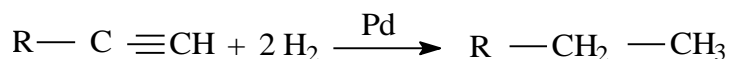
6.9. Az alkinek elektrofil addíciós reakciói

Az alkinek két *pi*-kötést tartalmaznak, ezért ugyanúgy nukleofil reagenseknek tekinthetők, mint az alkének. Ennek megfelelően hasonló elektrofil addíciós reakciókra képesek mint az alkének. A hármas kötés telítéséhez azonban két brómmolekula addíciójára van szükség. A telítéshez szükséges brómmennyiség felének hozzáadására viszont a megfelelő (*E*)-dibrómal-kén képződik.

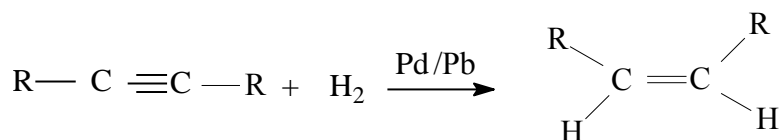


6.10. Az alkinek hidrogénezése

Az alkinek (az alkénekhez hasonlóan) katalitikus hidrogénezéssel alkánná alakíthatók.



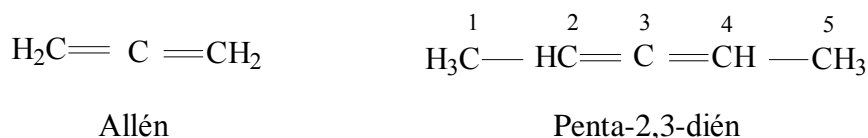
Sokkal fontosabb átalakulás azonban a alkinek alkénné történő hidrogénezése. Az ólommal mérgezett palládiumkatalizátor (a Lindlar-katalizátor) csak a $\text{C}\equiv\text{C}$ kötés hidrogénezésére képes, de nem telíti a $\text{C}=\text{C}$ kötések, ezért ezzel a katalizátorral az alkinek alkénné alakíthatók. A reakció ebben az esetben is sztereoszelektív *szűn*-addíció, ami megfelelő szerkezetű vegyületek esetében (*Z*)-alkén képződéséhez vezet.



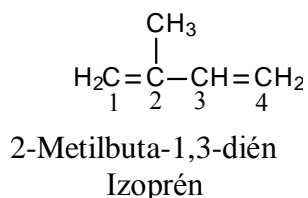
6.11. A diének

A diének két kettős kötést tartalmazó vegyületek. Három típusuk ismert, a kumulált, a konjugált, és a nem konjugált diének.

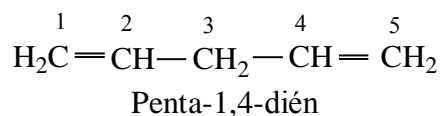
(I) Kumulált diének. A kumulált diénekben az egyik szénatom mindkét kettős kötésben részt vesz. Ezen vegyületek körében a nevezéktan megengedi a triviális allén név használatát.



(II) Konjugált diének. Konjugált diéneknek nevezzük azokat a molekulákat, amelyek változva tartalmaznak egyes és kettős kötések.

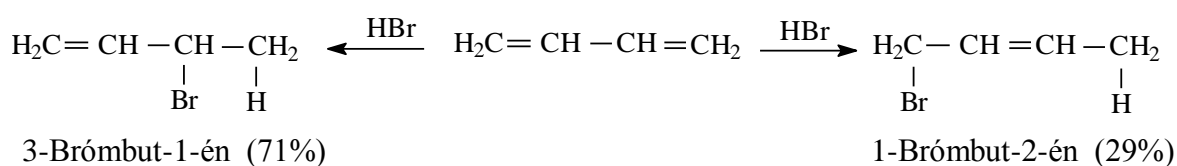


(III) Nem konjugált diének. Ezekben a vegyületekben legalább két egyes kötés található a kettős kötések között.



6.12. Addíció konjugált diénekre

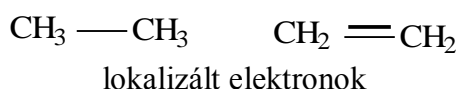
Ha egy diénben a kettős kötések legalább két egyes kötés választja el egymástól, a vegyület az alkénekhez hasonló átalakulásokra képes. A konjugált diének azonban, az alkénekre jellemző reakciók mellett, speciális átalakulásokra is képesek. A buta-1,3-dién például hidrogénbromiddal reagálva két terméket ad.



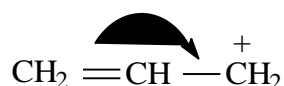
A 3-brómbut-1-én képződéséhez vezető reakció megegyezik az alkének esetén szokásos addícióval. A két atom a két szomszédos szénatomra lép be, ezért ezt az átalakulást 1,2-addíciónak nevezik. A különlegesség az 1-brómbut-2-én képződése, mert ennél a reakciónál a két atom az 1-es és a 4-es szénatomokra lép be (1,4-addíció). Az 1,4-addíció a konjugált diének sajátossága.

6.13. A delokalizált elektronok

A *szigma*-kötésekben az elektronpár a kötésben résztvevő két atom között található (lokalizált elektronok). Hasonló módon lokalizáltak a *pi*-elektronok is az alkénekben.

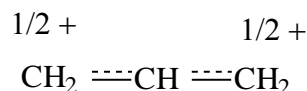


Egyes esetekben azonban az elektronok elmozdulhatnak a molekulán belül. Ha például egy pozitív töltésű szénatomot 1 *szigma*-kötés választ el egy *pi*-kötéstől (ezt nevezzük allil-helyzetnek), a *pi*-elektronok a pozitív töltés felé áramlanak.



Az elektronáramlás következtében a korábban két szénatom között elhelyezkedő (lokalizált) elektronok három szénatom körül fognak elhelyezkedni. Az ilyen elektronokat nevezzük **delokalizált** elektronoknak. Delokalizációra általában a könnyen elmozduló elektronok (a *pi*-elektronok és a nemkötő elektronpárok) képesek, olyan esetekben, amikor ezeket az elektronokat 1 *szigma*-kötés választja el a pozitív töltéssel rendelkező atomtól.

Az elektronáramlás miatt a karbokation pozitív töltése csökken, míg a másik szélső szénatom pozitív töltésűvé válik (a középső szénatom változatlan marad). A kialakuló szimmetrikus szerkezet miatt mindkét szélső szénatomon $\frac{1}{2}$ pozitív töltés jelenik meg.



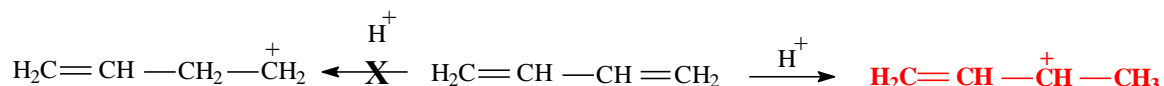
Mivel egy semleges atom stabilisabb, mint a töltéssel rendelkező, és a delokalizáció csökkenti a szénatomok parciális töltését, egy delokalizált molekula annál stabilisabb, minél több atom vesz részt a delokalizációban. A delokalizált elektronokat tartalmazó molekulák szerkezetének leírására jól alkalmazhatók a fentebb is használt, szaggatott vegyértékvonalakat felhasználó képletek. Az ilyen ábrázolások előnye, hogy jól mutatja a molekula szimmetrikus szerkezetét, és azt is, hogy a két szén-szén kötés átmenetet képez az egyes és a kettős kötések között. Az ilyen képletekből azonban nehezen állapítható meg a delokalizációban résztvevő elektronok száma, ezért nem szerencsés az alkalmazásuk olyan esetekben, amikor egy delokalizált molekula reakcióit akarjuk leírni. Ilyen esetekben szerencsésebb a klasszikus képletek alkalmazása, viszont a delokalizált molekulák szerkezetét nem lehet egyetlen klasszikus képlettel leírni. Ehelyett például az allil-kation esetében két képletet kell felírni, és a kettő együtt írja le a molekula szerkezetét.



Ha azonban nem a molekula szerkezetét, hanem a reakcióit akarjuk leírni, az allil-kation esetében bármelyik klasszikus képlet alkalmas erre a célra, mert az allil-kation szimmetrikus molekula.

6.14. A konjugált addíció értelmezése

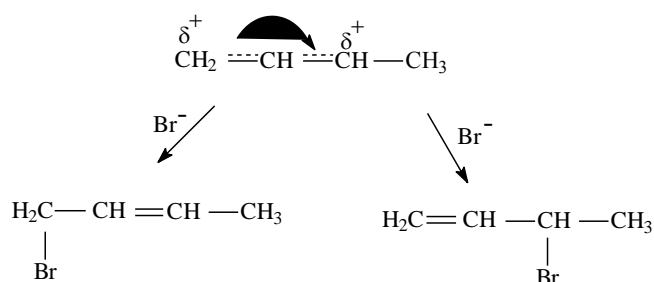
A diénre történő addíció első lépése ugyanaz, mint az alkének esetében. A Markovnyikov-szabálynak megfelelően a két lehetséges karbokation közül a szekunder fog kialakulni, mert ez a stabilabb.



Ebben a karbokationban a pozitív töltés konjugált helyzetben van egy *pi*-elektronpárral (allil-helyzet), ezért a *pi*-elektronok elmozdulhatnak a pozitív töltés irányába, és ezáltal két, pozitív töltésű szénatom alakul ki a molekulában.



A fenti karbokation nem szimmetrikus, és a **szekunder szénatomon** nagyobb a pozitív töltés, mint a primer szénen, mert egy szekunder karbokation stabilabb, mint egy primer. A két reaktív szénatom jelenléte miatt a bromidanion két helyen támadhat. A jobb oldali reakcióirány az 1,2-addíciónak (71%), a bal oldali pedig az 1,4-addíciónak (29%) felel meg.

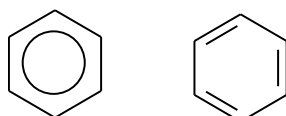


A szekunder karbokation nagyobb stabilitásával értelmezhető az, hogy az 1,2-addíció megy végbe nagyobb mértékben.

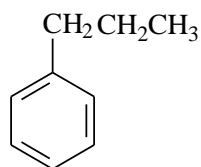
6.15. Az aromás szénhidrogének

Az aromás vegyületek eredetileg az illatukról kapták a nevüket, de ma már ez a név azokat a gyűrűs vegyületeket jelöli, amelyek a benzolhoz hasonló szerkezettel rendelkeznek.

A benzolban formálisan három szén-szén kettős kötés és három C-C *sigma*-kötés kötés található. A tapasztalat szerint azonban a benzol hat szén-szén kötése teljesen egyforma. Ezt a szimmetrikus szerkezetet a hatszögbe írt körrel szokás kifejezni. Ez az ábrázolás jól írja le a benzol szimmetrikus szerkezetét, de nem adja meg a delokalizációban résztvevő elektronok számát. Ezért a benzol kémiai átalakulásainak leírásánál, ahol szükség van az elektronok számának ismeretére, inkább a klasszikus képletet szokás alkalmazni.

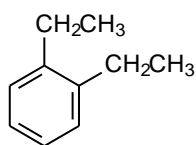


A nevezéktan a benzolt alapvegyületnek tekinti, így származékait is szubsztituált benzolként nevezi el.

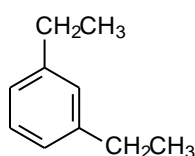


Propilbenzol

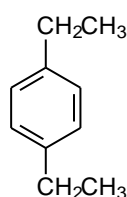
A több szubsztituenst tartalmazó benzolszármazékok elnevezése a helyzetszámok segítségével történik. A szabály szerint a lehető legkisebb helyzetszámokat kell alkalmazni, és az előtagban a szubsztituenseket betűrendben kell felsorolni.



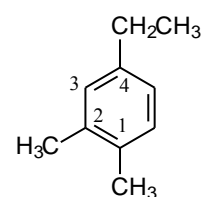
1,2-Dietilbenzol



1,3-Dietilbenzol

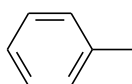


1,4-Dietilbenzol



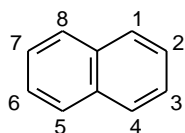
4-Etil-1,2-dimetilbenzol

Az aromás vegyületekből egy hidrogénatom elvonásával képezhető csoportokat általánosságban arilcsoportoknak (Ar) nevezzük. A benzolból képezhető csoportot **fenil**csoportnak hívjuk.

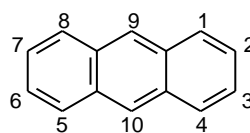


Fenilcsoport

A több aromás gyűrűt tartalmazó vegyületek közül a kondenzáltvázas aromás vegyületek a legismertebbek. Ezekben a vegyületekben minden szomszédos gyűrűnek két közös szénatomja van. A két legegyszerűbb ilyen vegyület a naftalin és az antracén.

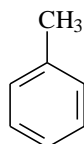


Naftalin

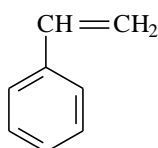


Antracén

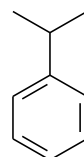
Az aromás vegyületek régóta ismertek, ezért a nevezéktan megengedi több esetben is a tradicionális nevek használatát.



Toluol

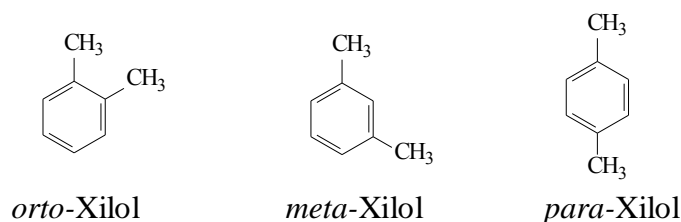


Sztírol

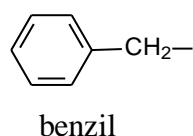


Kumol

A tradicionális nevű diszubsztituált vegyületek esetében a szintén tradicionális *orto*, *meta* és *para* előtagok fejezik ki a szubsztituensek egymáshoz viszonyított elhelyezkedését.

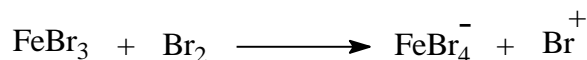


A benzilcsoport is ismert a szerves kémiában, ez azonban nem a benzolból, hanem a toluolból képezhető csoportot jelöli.

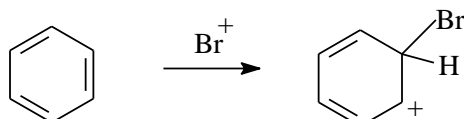


6.16. A benzol reakciója brómmal

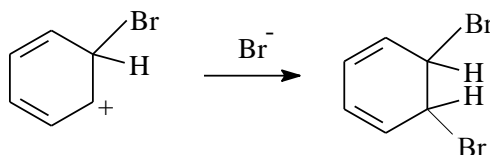
Telítetlensége ellenére a benzol nem reagál a brómmal. Csak vas vagy FeBr_3 hatására indul meg egy reakció, de ekkor sem addíció, hanem szubsztitúció megy végbe, és brómbenzol keletkezik. Az aromás vegyületek különleges viselkedésének oka az, hogy delokalizált kettős kötések tartalmazznak, és a π -elektronok delokalizálódása révén egy nagyon stabil rendszer alakul ki. Ez a stabil rendszer csak nagyon reaktív elektrofil reagensekkel bontható meg. A brómmolekula viszont nem elég reaktív elektrofil reagens ehhez a reakcióhoz. A vas(III)-bromid és bróm közötti reakció révén kialakuló brómkation viszont már elég reaktív elektrofil reagens ahhoz, hogy a benzollal is reagálni tudjon.



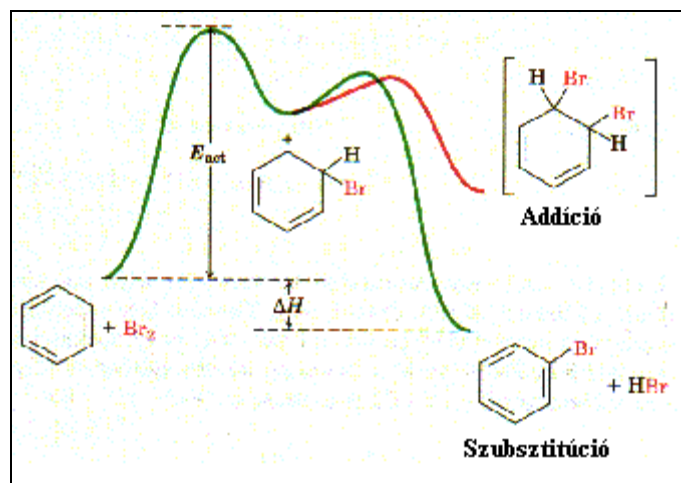
A reakció első lépésében ez az elektrofil brómkation reagál a benzol egyik π -elektron-párjával, és egy karbokation intermedier jön létre.



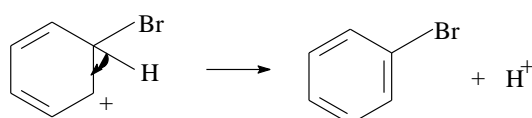
A reakció első lépése tehát ugyanaz, mint az elektrofil addíciós reakció első lépése. Egy karbokation intermedier nagyon könnyen tud reagálni anionokkal, ezért egy addíciós reakció második lépése gyorsan játszódik le.



Az addíciós reakció terméke azonban ebben az esetben egy szubsztituált dién, amely nem aromás vegyület, és ezért jóval magasabb energiaállapotot képvisel, mint az aromás kiindulási vegyület. Emiatt ennek a reakciónak nagyon kicsi az egyensúlyi állandója, így már nagyon kis átalakulás után eléri az egyensúlyi állapotot, és a további átalakulás leáll.



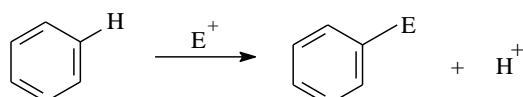
Ugyanakkor abban az esetben, ha proton hasad le az intermedierből, szubsztitúció játszódik le, és egy olyan aromás vegyület képződik, amelynek kisebb a belső energiája, mint a kiindulási molekulának.



Ennek következtében a kiindulási anyag teljes egészében terméké tud átalakulni, annak ellenére, hogy a proton leszakadása nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a karbokation és az anion közötti reakció.

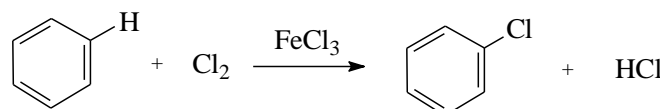
6.17. A benzol elektrofil szubsztitúciós reakciói

Megfelelően reaktív elektrofil reagensekkel a benzol szubsztitúciós reakcióra képes. Az általános fogalmazás szerint az elektrofil reagens (E^+) helyettesíti a protont a szénatomon.



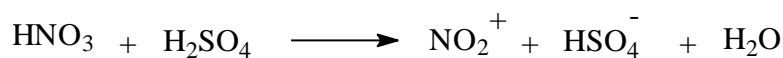
(I) halogénezés

A benzol $FeBr_3$ jelenlétében reagál a brómmal. Hasonló módon reagál a benzol a klórral is $FeCl_3$ hatására.

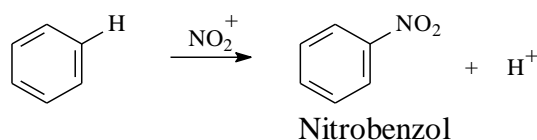


(II) nitrálás

Az aromás vegyületeket nitrálásavval (tömény salétromsav és tömény kénsav elegye) szokás nitrálni. A kénsav protonálni tudja a salétromsavat, és ennek révén egy nagyon reaktív elektrofil reagens (a nitrilkation) jön létre.

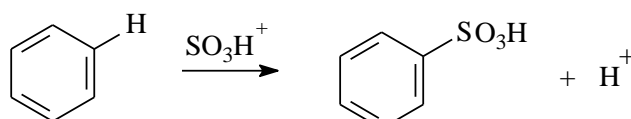
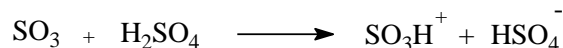


Ezt követően a nitrilkation reagál az aromás vegyülettel.



(III) szulfonálás

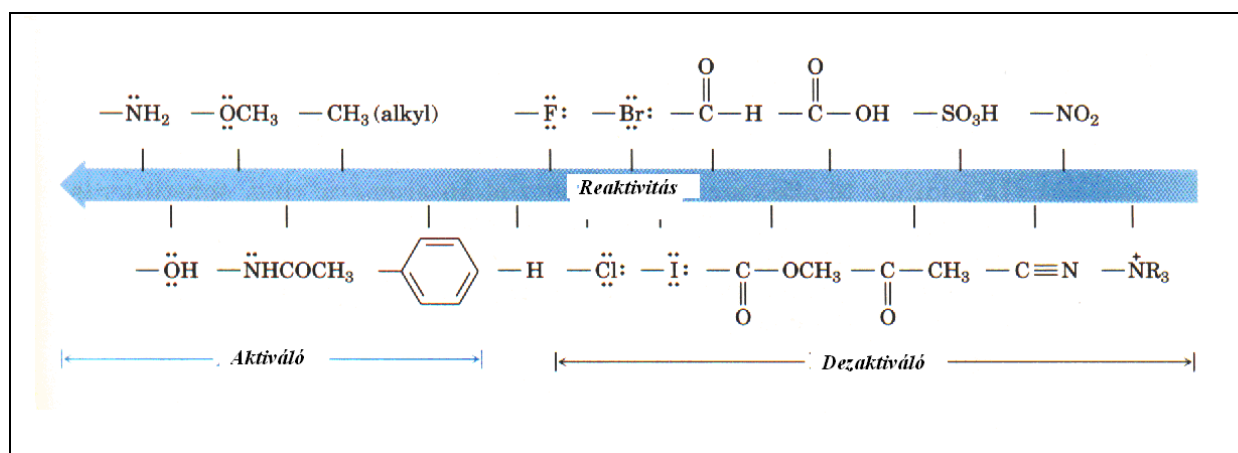
A szulfonálást füstölgő kénsavval (kén-trioxidot tartalmazó tömény kénsav) végzik. Ebben az esetben a HSO_3^+ az elektrofil reagens.



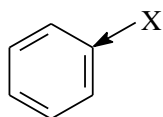
Benzolszulfonsav

6.18. A szubsztituált származékok reaktivitása

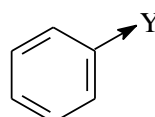
Az aromás gyűrűbe belépő szubsztituensek befolyást gyakorolnak a másodikkal belépő szubsztituens belépésének sebességére. A szubsztituensek két csoportba oszthatók. Aktiváló szubsztituensek esetén a szubsztituált származék gyorsabban reagál, mint a benzol, míg a dezaktiváló szubsztituensek jelenlétében lassabban.



A dezaktiváló szubsztituensek két további csoportba oszthatók. A gyengén dezaktiváló halogének tartoznak az egyik, a többi dezaktiváló szubsztituens pedig a másik csoportba. A szubsztituensek hatása azzal értelmezhető, hogy az aktiváló szubsztituensek növelik a gyűrű elektronsűrűségét, míg a dezaktiválók csökkentik azt. Az elektronsűrűség növekedése növeli, csökkenése pedig csökkenti a gyűrű reaktivitását egy elektrofil reagenssel szemben.



X elektronküldő

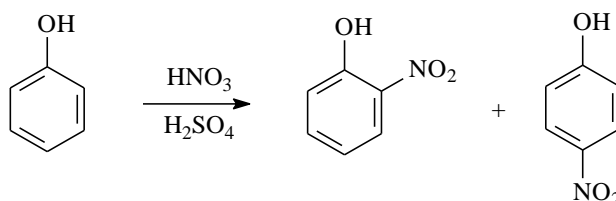


Y elektronvonzó

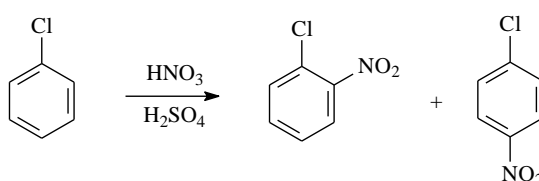
6.19. Az irányítási szabályok

Az első belépő szubsztituens nemcsak a reaktivitást befolyásolja, de hatással van a másodiknak belépő szubsztituens belépésének helyére is. A tapasztalat szerint:

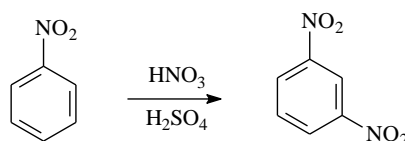
1. az aktiváló szubsztituensek 1,2- és 1,4-helyzetbe irányítanak



2. szintén 1,2- és 1,4-helyzetbe irányítanak a gyengén dezaktiváló halogének

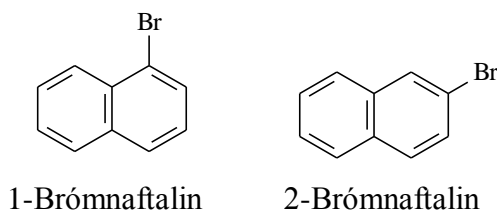


3. a többi dezaktiváló szubsztituens 1,3-helyzetbe irányít

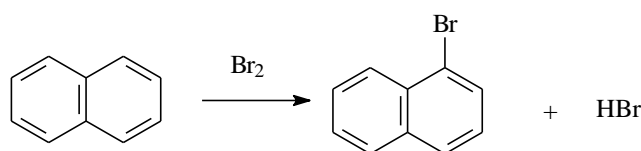


6.20. A kondenzáltvázás szénhidrogének reakciói

A kondenzáltvázás aromás szénhidrogének a benzolhoz hasonló reakciókat adnak. Minél több gyűrűből áll a vegyület, annál könnyebben mennek végbe a reakciók. A szimmetria megszűnése miatt már a naftalin esetében is két szubsztitúciós termék kialakulására van lehetőség.



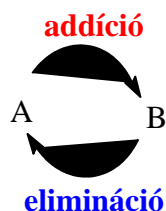
A tapasztalat szerint a naftalin katalizátor nélkül is reagál a brómmal, és 1-brómnaftalin képződik.



6.21. A szerves vegyületek előállítása

Egy szerves vegyület előállításánál azt az általános stratégiát lehet követni, hogy megvizsgáljuk, melyek az előállítani szándékozott vegyület jellemző kémiai átalakulásai, és azok milyen termékekhez vezetnek.

Ezt követően ezekből a termékekből próbáljuk meg előállítani a kiindulási vegyületet az eredeti reakció megfordításával. Ha például A molekulát akarjuk előállítani, és erre a molekulára a B termékhez vezető addíciós reakció a jellemző, a B molekulából kiinduló eliminációs reakció jó eséllyel az A molekulához vezet.



Az alkének jellemző átalakulása az elektrofil addíciós reakció. Az alkénekből HX addícióval alkil-halogenidek állíthatók elő. Ennek megfelelően várható, hogy ezen vegyületekből eliminációs reakciók révén alkéneket lehet előállítani.

Az alkil-halogenidek alkénné történő átalakítása lúgos közegben megy végbe. Így például a brómciklohexán alkoholos KOH oldatban ciklohexénné alakul.



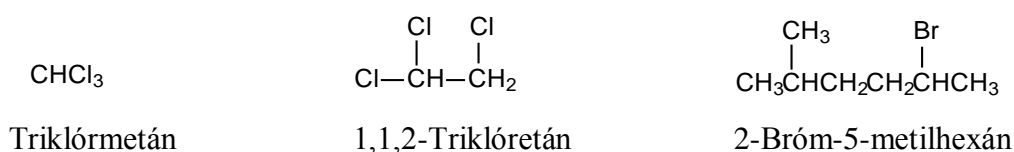
A reakció során HBr hasad ki a molekulából, de ez a lúggal reagálva kálium-bromiddá alakul.

7.fejezet

Az alkil-halogenidek és reakcióik

7.1. A halogénezett szénhidrogének

A halogénezett szénhidrogének úgy származtathatók, hogy egy szénhidrogén hidrogénjeit halogénatomokkal helyettesítjük. Szubsztitúciós neveik képzésénél a halogéneket ugyanolyan szubsztituenseknek tekintjük, mint az alkilcsoportokat, és ennek megfelelően először kiválasztjuk a leghosszabb szénláncot, és azt szénhidrogénként nevezzük el. Ezt követően az előtagban felsoroljuk a molekulában található halogénatomokat, az alkánoknál ismert szabályoknak megfelelően. Azonos helyezetszámok esetén itt is a betűrendben előrébb álló szubsztituens kapja a kisebb számot.

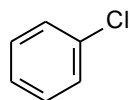


Néhány triviális név használata is megengedett. Így például a triklórmetán szokásos neve **kloroform**, a tribrómmetáné **bromoform**, a trijódmetáné pedig **jodoform**, míg a tetraklórmetánt (CCl_4) **szén-tetrakloridnak** hívjuk.

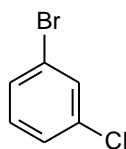
A szisztematikus nevezéktan a szubsztitúciós név mellett a csoportfunkciós nevek használatát is megengedi. Ilyen típusú név például az **alkil-halogenidek** közös neve is. Az egyes alkil-halogenidek elnevezésénél a megfelelő halogenid nevét írjuk az alkilcsoport neve után. Ezek az elnevezések nagyon könnyen képezhetők olyankor, ha a molekula egyszerű alkilcsoportot tartalmaz. Az egyszerűbb alkil-halogenidek esetében ezért a szubsztitúciós név helyett inkább ezeket a csoportfunkciós neveket alkalmazzuk.

Vegyület	Szubsztitúciós név	Csoportfunkciós név
CH_3I	Jódmetán	Metil-jodid
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$	2-Brómpropán	Izopropil-bromid
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	1,2-Diklóretán	Etilén-diklorid

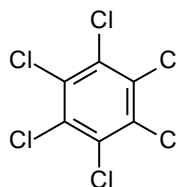
Nem csak az alkánok, de az alkének és az aromás vegyületek hidrogénjei is helyettesíthetők halogénnel. A halogénezett aromás szénhidrogének (az aril-halogenidek) szubsztitúciós neveinek képzése a halogénezett alkánokhoz hasonlóan megy végbe.



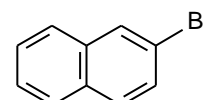
Klórbenzol



1-Bróm-3-klórbenzol

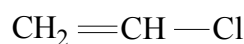


Hexaklórbenzol

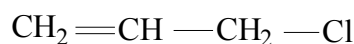


2-Brómnaftalin

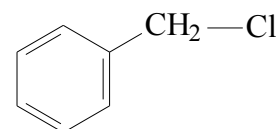
Egyes esetekben a telítetlen halogénvegyületek elnevezésére is a csoportfunkciós neveket használjuk.



Vinil-klorid



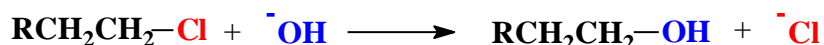
Allil-klorid



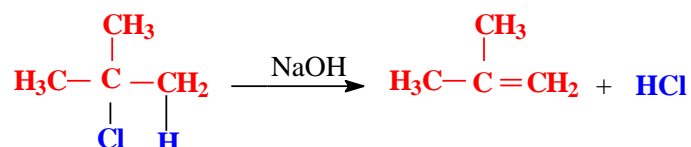
Benzil-klorid

C-X 7.2. Az alkil-halogenidek reakciói

A szerves vegyületek többségében a szénhez elektronegatív atom kapcsolódik. Közülük a szén-halogén kötést tartalmazó vegyületek (az alkil-halogenidek) a legreaktívabbak. Az alkil-halogenidek jellegzetes átalakulása a **nukleofil szubsztitúciós reakció**, amelynél egy bázis reagál az elektrofil szénatommal, és helyettesíti az arról leváló csoportot. Ilyen átalakulás például az alkil-halogenidek átalakulása alkohollá lúg hatására.

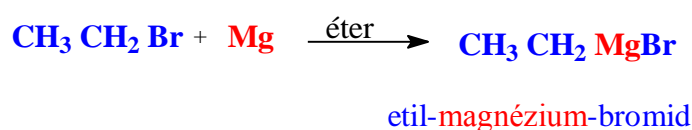


A szubsztitúciós reakciók mellett azonban eliminációs reakciók is lejátszódhatnak a lúgos közegben.



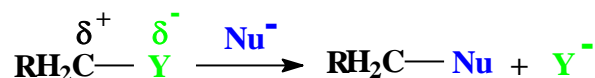
A szubsztitúciós és eliminációs reakciók aránya a kiindulási vegyület szerkezetétől és a reakció körülményeitől függ.

Az alkil-halogenidek speciális átalakulása reakciójuk éteres közegben magnéziummal, amelynek során Grignard-vegyületté (például etil-magnézium-bromiddá) alakulnak át.



7.3. Az alkil-halogenidek nukleofil szubsztitúciós reakciói

Az alkil-halogenidek legfontosabb átalakulása a **nukleofil szubsztitúciós** reakció, amelynek során egy nukleofil reagens (Nu) helyettesíti a halogénatomot (Y) az elektrofil szénatomon.



A nukleofil reagenst szokás **belépő csoportnak**, a molekulából lehasadó Y-csoportot pedig **kilépő** (vagy távozó) **csoportnak** nevezni.

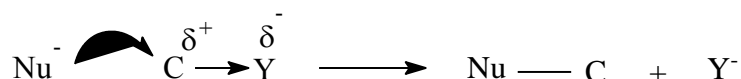
Az alkil-halogenidekben található szén-halogén kötés erősen poláris, ezért ezek a vegyületek általában reaktív molekulák, és nukleofil szubsztitúciós reakcióik is könnyen végbemennek. Ezért szokás a nukleofil szubsztitúciós reakciók általános törvényszerűségeit éppen az alkil-halogenidekkel kapcsolatosan tárgyalni.

Az alkil-halogenidekkel reagáló nukleofil reagensok általában anionok (Nu⁻), de egyes esetekben nemkötő elektronnal rendelkező semleges molekulák is lehetnek.

7.4. Az S_N2 és az S_N1 reakciók

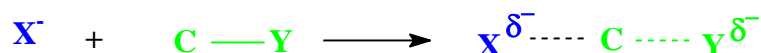
A nukleofil szubsztitúciós reakciók jelölésére az S_N szimbólumot használják, ahol az „S” a szubsztitúciót jelöli, az „N” pedig a reagens nukleofil jellegére utal.

Egy nukleofil szubsztitúciós reakció akkor megy végbe a legkönnyebben, ha az új kötés kialakulása és a régi kötés elbomlása egyidejűleg játszódik le. Ez azt jelenti, hogy a reakció egy lépésben megy végbe.



Az új kötés kialakulásának és a régi kötés elbomlásának egyidejűsége azt jelenti, hogy a reakció egy olyan átmeneti komplexen keresztül megy végbe, amelyben a régi kötés még nem hasadt el teljesen, az új viszont már részben kialakult. Ennek megfelelően az alkil-halogenid

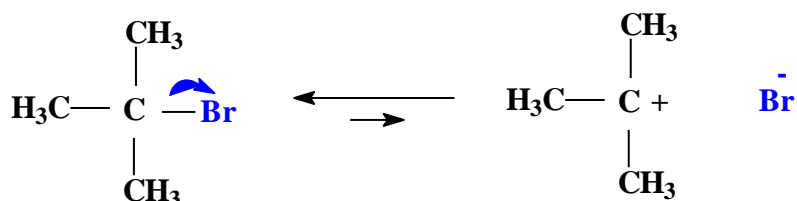
és a nukleofil reagens is részt vesz az átmeneti komplexben, azaz az átmeneti komplex **két molekulából áll**.



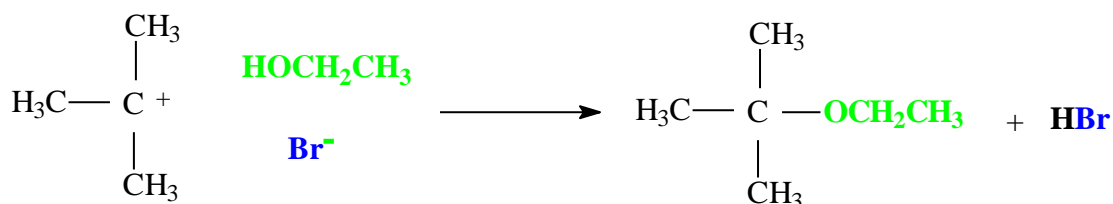
A két molekulából kialakuló átmeneti komplex miatt nevezik az egy lépésben végbemenő nukleofil szubsztitúciós átalakulásokat **bimolekulás nukleofil szubsztitúciós reakcióknak**. Jelölésükre pedig az S_N2 szimbólumot használják.

A 2-es szám tehát nem azt jelenti, hogy a reakció két lépésben megy végbe, hanem azt, hogy az átmeneti komplex két molekulából áll.

Az S_N2 mechanizmus elsősorban a primer alkil-halogenidekre jellemző. Ha azonban egy primer alkil-halogenidet csak alkoholban oldva melegítünk, nem megy végbe semmilyen reakció. Ha ellenben tercier alkil-halogeniddel végezzük el ugyanezt, a szubsztitúciós reakció végbemegy, ráadásul nagyon gyorsan megy vége. Mivel ebben a reakcióban a tercier alkil-halogenid a legreaktívabb, a reakció biztosan nem lehet S_N2 mechanizmusú átalakulás. Ehelyett az történik, hogy az oldatban a tercier alkil-halogenid heterolitikus bomlása megy végbe, és ezáltal az alkil-halogenid részben karbokationná és halogenid-anionná alakul.



A képződő karbokation nagyon reaktív intermedier, emiatt könnyen tud reagálni a jelen lévő nukleofil reagensekkel, a halogenid-anionnal vagy az alkohollal.



A karbokation főleg az alkohollal fog reagálni, elsősorban azért, mert az alkohol sokkal nagyobb koncentrációban van jelen, mint a bromidanion. A reakció végeredményeként szubsztitúció játszódott le a szénatomon. Mivel pedig az alkohol nukleofil reagens, **nukleofil szubsztitúciós reakcióról** van szó. Az intermedierben azonban csak egyetlen kiindulási molekula, az alkil-halogenid van jelen, ezért az ilyen reakciókat **monomolekulás nukleofil szubsztitúciós reakciónak** nevezik. Az ilyen, karbokationon keresztül végbemenő átalakulásokat az S_N1 szimbólummal szokás jelölni.

Az 1-es szám ebben az esetben sem azt jelenti, hogy a reakció egy lépésben megy végbe, hanem azt, hogy az átmeneti komplex egyetlen molekulából áll.

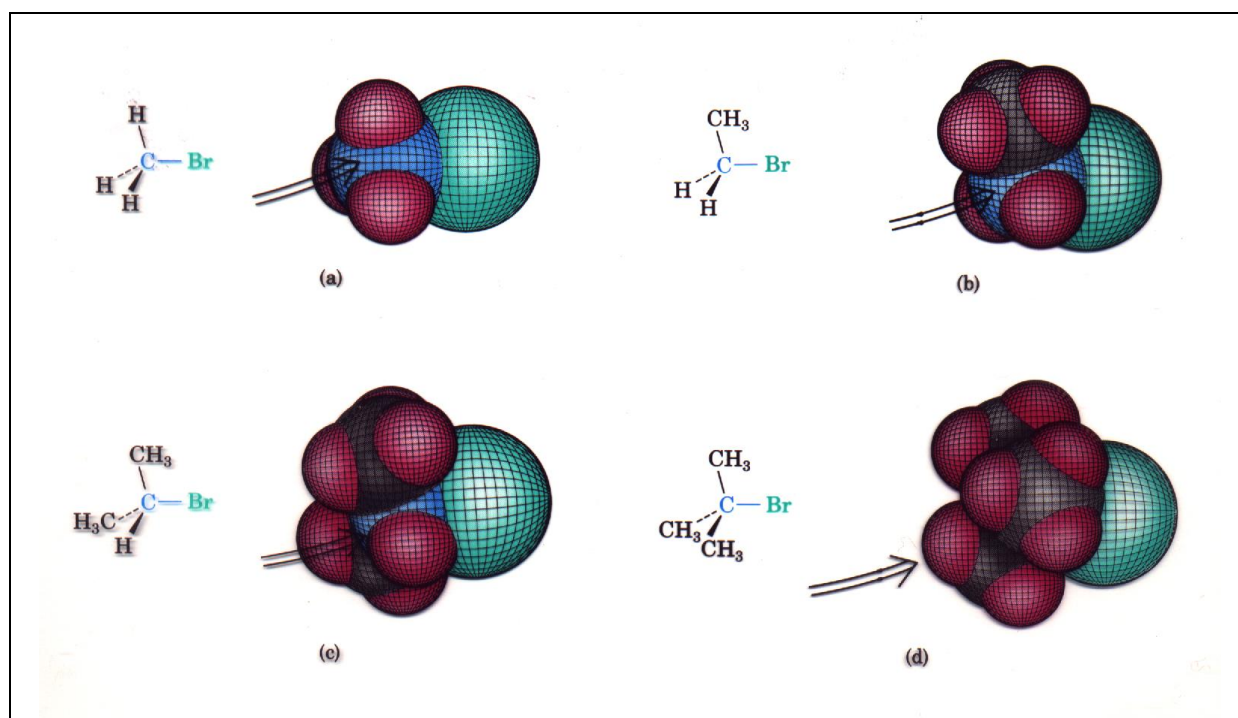
Egy karbokation annál könnyebben képződik, minél stabilabb. Egy tercier karbokation pedig sokkal stabilabb, mint egy primer, így az S_N1 mechanizmus is sokkal gyorsabb a tercier alkil-halogenideknél, mint a primer származékoknál.

7.5. Sztérikus hatások az S_N2 reakciókban

Az S_N2 reakciók a metil-halogenidek esetében mennek a leggyorsabban végbe. A sebesség a szénatom rendűségének növekedésével rohamosan csökken. Így például a metil-bromid S_N2 reakciójának sebessége három milliószor nagyobb, mint a tercier alkil-bromid átalakulási sebessége.

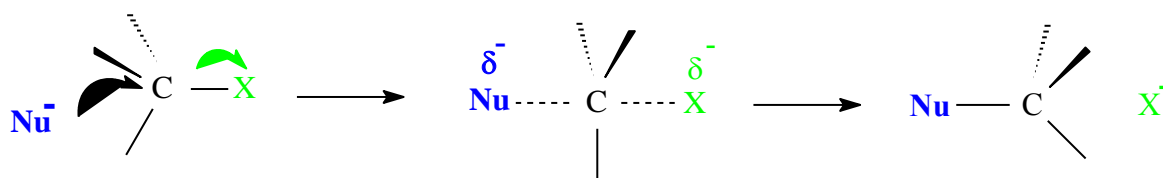
3000000	100000	2500	1
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

A sztérikus effektus azzal értelmezhető, hogy a rendűség növekedésével egyre több alkil-csoport található a szénatom körül, és emiatt egyre nehezebben tudja a nukleofil reagens megközelíteni a szénatomot.

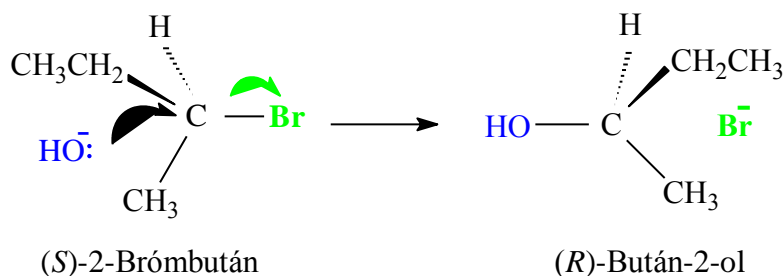


7.6. A nukleofil szubsztitúciós reakciók sztereokémiája

Az S_N2 reakció sztereokémiája. Egy S_N2 reakció során az új kötés kialakulása és a régi kötés elbomlása egyidejűleg megy végbe, de ez csak bizonyos térkémiiai feltételek teljesülése esetén történhet meg. A folyamatos elektronátmenet ugyanis csak akkor mehet végbe, ha a nukleofil reagens a szén-halogen kötéssel ellentétes oldalról közelíti meg a szénatomot.

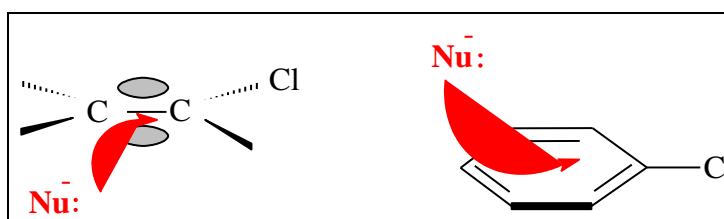


Ennek a mechanizmusnak azután az lesz a sztereokémiai következménye, hogy a nukleofil reagens az eredeti kötéssel ellentétes oldalon alakul ki, azaz például az *(S)*-2-brómbután *(R)*-bután-2-ollá alakul át.

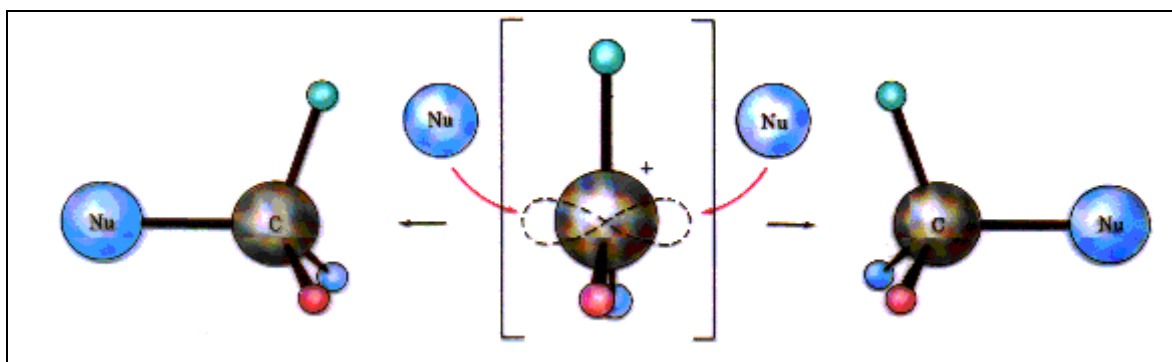


A szénatom konfigurációjának ilyen jellegű megváltozását **inverzió**nak nevezzük. Egy S_N2 mechanizmussal végbemenő átalakulás tehát sztereoszелеktív reakció, mert csak egy izomer képződéséhez vezet, és a reakció sztereokémiája az **inverzióval** jellemezhető.

Az ellentétes oldalról szükséges támadás okozza azt is, hogy a vinil- és az aril-halogenidek esetében az S_N2 -mechanizmusú átalakulás nem megy végbe, mert a nukleofil reagens nehezen tud a halogénnel ellentétes oldalról támadni, mert ott nagy az elektronsűrűség.



Az S_N1 reakciók sztereokémiája. Az S_N1 reakció során kialakuló karbokation planáris molekula. Mivel a nukleofil reagens azonos valószínűséggel támadhat mindkét oldalról, 50-50 %-ban képződik a két lehetséges ténizomer. Királis szénatom esetében ez azt eredményezi, hogy racém elegy jön létre.



Az S_N1 reakció tehát nem sztereoszелеktív átalakulás, mert mindkét ténizomer kialakul a reakció során, aminek azután az lesz a sztereokémiai következménye, hogy a reakció során **racém**

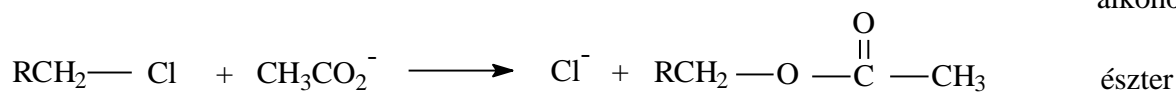
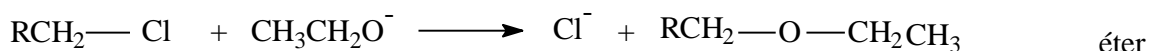
elegy alakul ki.

7.7. A nukleofil szubsztitúció és a báziserősség

Az S_N2 reakciók egyetlen átmeneti komplexen keresztül játszódhatnak le, és az ilyen reakciók nagyon hasonlítanak egy Brönsted-sav és egy bázis közötti reakcióhoz. Ennek megfelelően egy alkil-halogenid nukleofil szubsztitúciós reakciója is csak akkor játszódhat le, ha a belépő csoport (a nukleofil reagens) erősebb bázis, mint a kilépő csoport.

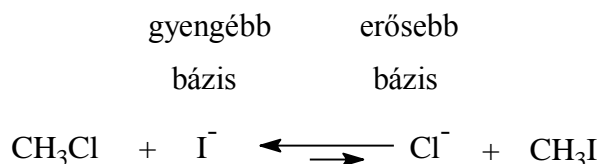
Sav	Konjugált bázis	pK_a
CH_3CH_2OH	$CH_3CH_2O^-$	16,0
H_2O	HO^-	15,74
CH_3CO_2H	$CH_3CO_2^-$	4,72
HCl	Cl^-	- 7
HI	I^-	- 10

Mivel a táblázat szerint az acetát-, a hidroxid- és az etoxidanionok erősebb bázisok, mint a kloridanion, mindhárom anion alkalmas arra, hogy egy alkil-kloridban helyettesíteni tudja a klórt. A fenti reakciókban rendre éter, alkohol vagy észter képződik.



7.8. Nukleofil szubsztitúció gyengébb bázissal

A fentiek szerint egy nukleofil szubsztitúciós reakció csak akkor játszódhat le, ha a belépő csoport erősebb bázis, mint a kilépő csoport. Ennek megfelelően egy alkil-kloridban elvileg a klór nem cserélhető ki jódra, mert a jodidanion gyengébb bázis, mint a kloridanion, és ezért az egyensúly a jodid irányában van eltolódva.

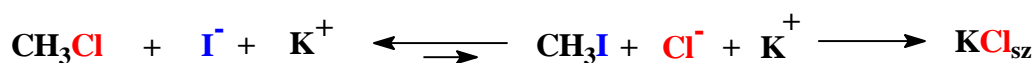


Azok a reakciók, amelyeknél az egyensúly a kiindulási anyagok felé van eltolódva, csak akkor játszódhatnak le, ha az egyensúlyi lépést egy olyan lépés követi, amelynek az egyensúlya a termékek felé van eltolódva. Ha az egyensúlyi állandó elég nagy, az ilyen reakciókat irreverzibilis átalakulásnak nevezik, és egyirányú nyílal jelölik.



Egy ilyen reakciósorban az „A” molekula teljes mértékben át tud C terméké alakulni, annak ellenére, hogy B koncentrációja az átalakulás során végig nagyon kicsi marad.

A gyakorlati megvalósítás egyik módja az, hogy olyan oldószert választunk, amelyben a kiindulási anyagok oldódnak, a termékek valamelyike viszont nem. Az acetonban például a kálium-jodid viszonylag jól oldódik, a kálium-klorid viszont nagyon rosszul. Ezért aztán a KCl legnagyobb része szilárd anyag formájában folyamatosan kiválik a rendszerből.



Ennek következtében a metil-klorid metil-jodiddá alakul, az egyensúly kedvezőtlen volta ellenére is.

7.9. A reagens nukleofilitása és az S_N2 reakció

Egy S_N2 reakció sebessége nagy mértékben függ attól, milyen nukleofil reagenst használunk a reakcióhoz. Az alkalmazott nukleofil reagensek hatékonyságát a **nukleofilítással** szokás jellemezni. Minél gyorsabb egy S_N2 reakció, annál nagyobb a nukleofil reagens nukleofilitása. A nukleofil reagensek bázisok. A bázikusság azt jelenti, milyen mértékben képesek az elektrofil protont megkötni, a nukleofilitás pedig azt, hogy milyen gyorsan képesek az elektrofil szénatommal reagálni. A két fogalom tehát nem azonos, de van köztük kapcsolat. A táblázatban néhány nukleofil reagens metil-bromiddal történő reakciójának relatív sebességei, és a konjugált savak p*K* értékei láthatók (a nagyobb érték nagyobb bázikusságot jelent).

nukleofil reagens	HS ⁻	I ⁻	HO ⁻	Cl ⁻	NH ₃	H ₂ O
relatív sebesség	125	100	16	1,0	0,7	0,001
bázikusság	11	-10	15,7	-7	9,25	-1,7

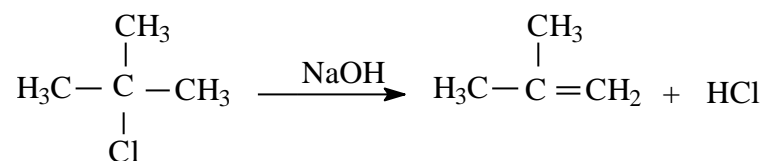
Azonos, vagy közel azonos méretű támadó atomok esetében (víz, ammónia, hidroxidanion) az erősebb bázis gyorsabban is reagál. A nagyobb méretű atom viszont akkor is gyorsabban reagál, ha gyengébb bázis. Így a tiolátanion sokkal jobb nukleofil reagens, mint a hidroxidanion, a jodid pedig sokkal jobb, mint a klorid, annak ellenére, hogy gyengébb bázisok.

Ez főleg azzal értelmezhető, hogy a kisebb atomok erősebb hidrogénkötéseket alakítanak ki az oldószerekkel, mint a nagyobbak. A szubsztitúciós reakció viszont csak akkor mehet végbe, ha ezek a hidrogénkötések is elbomlanak. Az erősebb kötések elbontása viszont lassabban megy végbe, és ez lassítja a szubsztitúciós reakciót.

Ezek alapján a nagy nukleofilítással bíró vegyületek két csoportba oszthatók. Az egyikbe tartoznak az erős bázisok (például a hidroxidanion), míg a másikba a nagy nukleofilításu gyenge bázisok (például a jodidanion).

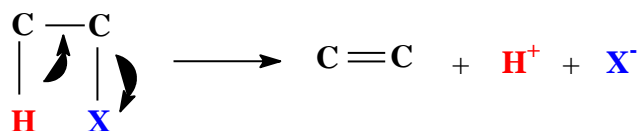
7.10. Az alkil-halogenidek eliminációs reakciói

Az alkil-halogenidek szubsztitúciós reakcióinál alkalmazott nukleofil reagensek gyakran erős bázisok. Ilyen körülmények között az alkil-halogenidek nagyon könnyen alkénné is átalakulhatnak.

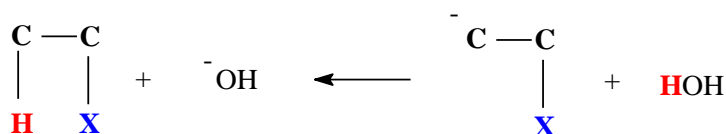


A bázikus közegben az eliminációs reakció során képződő HCl természetesen reagál a nátrium-hidroxiddal. Az eliminációs reakciók alapvetően kétféle módon, E₂, illetve E₁ mechanizmussal mehetnek végbe.

Eliminációs reakciók E2 mechanizmussal. Az általános megfogalmazás szerint az E2 mechanizmusú eliminációs reakció egy olyan átalakulás, amelyben az elektrofil és a nukleofil reagensek egyszerre lépnek ki a kiindulási molekulából. Az alkil-halogenidek ilyen típusú eliminációs reakciója során a halogenid-anion kilépésével egyidőben egy proton is leszakad a szomszédos szénatomról.



A proton természetesen nem hasad le spontán egy szénatomról, lehasításához erős bázisra van szükség. A NaOH erős bázis, ezért elvben alkalmas lehetne ennek a feladatnak a végrehajtására.



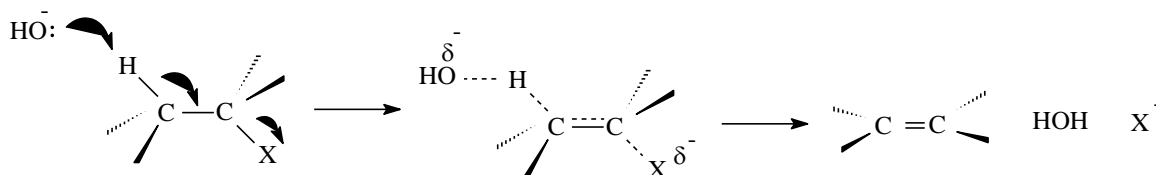
A proton leszakításának a terméke egy karbanion, és a reakció lefolyása a két bázis, a karbanion és a hidroxid-anion báziserősségétől függ.

Sav	Konjugált bázis	pK
CH ₃ CH ₂ —H	CH ₃ CH ₂ ⁻	~ 55
HO—H	HO ⁻	15,7
HCl	Cl ⁻	- 7

Mivel a táblázat szerint a karbanion sokkal erősebb bázis, mint a hidroxid-anion, és a sav-bázis reakciók egyensúlya mindig a gyenge bázis képződésének irányában van eltolódva, a fenti reakció egyensúlya olyan nagy mértékben van balra eltolódva, hogy a proton leszakítása nátrium-hidroxiddal egy szénatomról elvileg nem is mehetne végbe.

Ez általában így is van, azonban abban az esetben, ha a szomszédos szénatomon egy halogénatom található, lúgos közegben mégis végbemegy a proton lehasadása.

Ebben az esetben ugyanis lehetőség van arra, hogy a régi kötések hasadása és az új kötések kialakulása egyszerre menjen végbe, és ezáltal a reakció egyetlen átmeneti állapoton keresztül, intermedier kialakulása nélkül, jusson el a kiindulási állapotból a végállapotba.



Az átalakulás úgy kezdődik, hogy a bázis kezdi leszakítani a protont, és a C-H kötést létrehozó elektronpár kezd a szénatomhoz kapcsolódni, azaz kezdene kialakulni a nagyon bázikus karbanion. Ezzel egyidőben azonban ugyanez az elektronpár elkezd kialakítani a *pi*-kötést, ami viszont azt eredményezi, hogy (egy molekulán belüli nukleofil szubsztitúciós reakciónak tekinthető átalakulással) a C-X kötés kezd elhasadni, és egy halogenid-anion kezd kialakulni. Ennek azután az lesz az eredménye, hogy a proton leszakítása nem karbaniont, hanem halo-

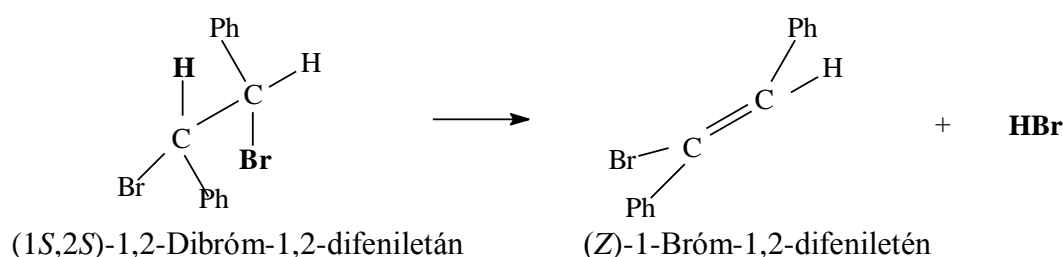
genid-aniont hoz létre. Mivel pedig egy halogenid-anion sokkal gyengébb bázis, mint a hidroxid-anion, a fenti reakció egyensúly jobbra van eltolódva.

Az átmeneti komplex két molekulából áll, ezért az ilyen mechanizmusú átalakulásokat E2 reakcióknak nevezik.

A 2-es szám tehát ebben az esetben is arra utal, hogy az átmeneti komplex két molekulából áll, és nem arra, hogy a reakció két lépésben megy végbe.

Egy E2 reakció során az elektronátmeneteknek közel egyidőben kell végbemenniük, és ez csak akkor lehetséges, ha az átalakulásban érintett atomok (H,C,C,X) egy síkban helyezkednek el, és a H és az X ellentétes oldalon (*anti*-helyzetben) található.

Ez a térbeli elhelyezkedés a képződő alkén térszerkezetét is meghatározza. Így például az (1*S*,2*S*)-1,2-dibróm-1,2-difeniletán E2 mechanizmusú átalakulása során a fenti sztereokémiai követelmények miatt csak az egyik térizomer, a (*Z*)-1-bróm-1,2-difeniletén képződhet.



7.11. Az S_N2 és az E2 reakciók reakciók lejátszódása egymás mellett.

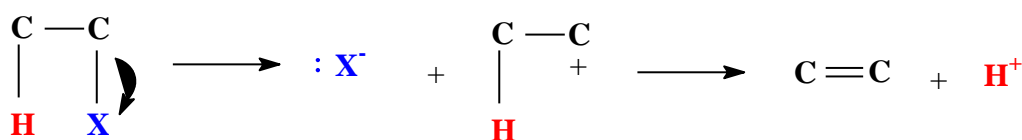
Az S_N2 és az E2 reakciók hasonló körülmények között mennek végbe, ezért egymás versenytársai. A szubsztitúció és az elimináció aránya elsősorban az alkil-halogenid szerkezetétől és a nukleofil reagens tulajdonságaitól függ.

A rendűség növekedése az eliminációnak kedvez. Tercier alkil-halogenideknél az E2 elimináció, primer alkil-halogenideknél főleg az S_N2 reakció játszódik le.

A nukleofil reagenseket két csoportba osztottuk. Az egyikbe tartoznak az erős bázisok, a másikba pedig a nagy nukleofilitású gyenge bázisok. Az erős bázisok (például a hidroxid-anion) az eliminációs reakciót, míg a nagy nukleofilitású gyenge bázisok (például a jodid-anion) az S_N2 reakciót részesítik előnyben.

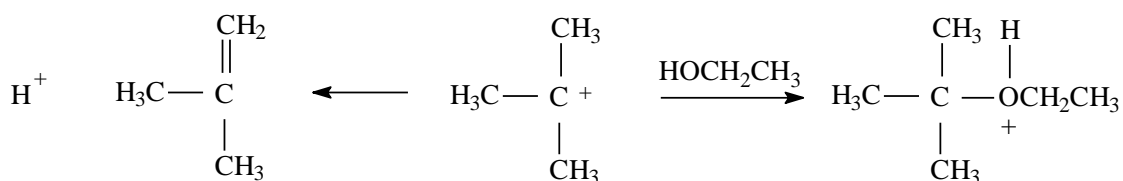
7.12. Eliminációs reakciók E1 mechanizmusal.

Az E1 mechanizmusú eliminációs reakciók olyan átalakulások, ahol az elimináció két lépésben megy végbe. Az alkil-halogenideknél a halogenid-anion lép ki először, majd ezt követi a proton kilépése a második lépésben.



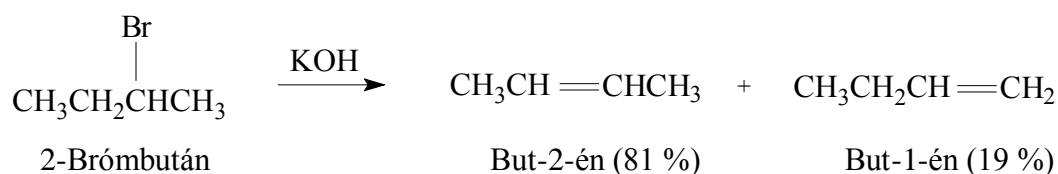
A reakció első lépése tehát az, hogy egy karbokation intermedier alakul ki. Ugyanilyen karbokation intermedier alakul ki azonban az S_N1 mechanizmusú reakciók során is. Ha a karbo-

kation a nukleofil reagenssel reagál, szubsztitúció megy végbe, ha azonban proton hasad le róla, alkénné alakul át.



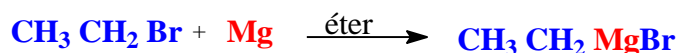
Olyan esetekben, amikor a karbokation könnyen ki tud alakulni (például a terciér alkil-halogenideknél), az S_N1 és az E1 reakciók egymás versenytársai, ezért termékelegy szokott képződni. A termékelegy összetételét a körülmények változtatásával lehet befolyásolni. Így például az eliminációnak kedvez a magasabb hőmérséklet, ugyanakkor az erősen savas közeg visszaszorítja az eliminációt, mert csökkenti a proton leszakadásának valószínűségét.

Ha az eliminációs reakció során két alkén kialakulására van lehetőség, akkor a szubsztituáltabb alkén (az, amelyikben több alkilcsoport kapcsolódik a kettős kötéshez) képződik nagyobb mennyiségben (Zajcev-szabály).



7.13. A Grignard-reagens képződése

Az alkil-halogenidek éteres közegben reagálnak a magnéziummal, és Grignard-vegyületté alakulnak át.



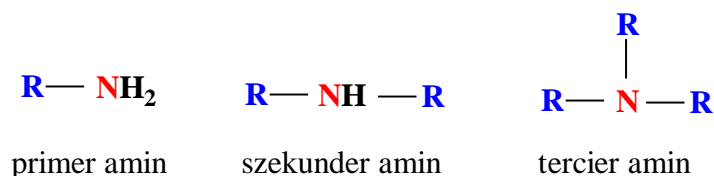
A reakció összetett mechanizmusú átalakulás de alapvetően egy gyökös mechanizmusú folyamat megy végbe a magnézium felületén. Az éter nemcsak oldószer a reakcióban, hanem stabilizálja is a képződő Grignard-reagenst. A reagens nagyon könnyen bomlik, ezért általában közvetlenül a felhasználás előtt állítják elő.

8.fejezet

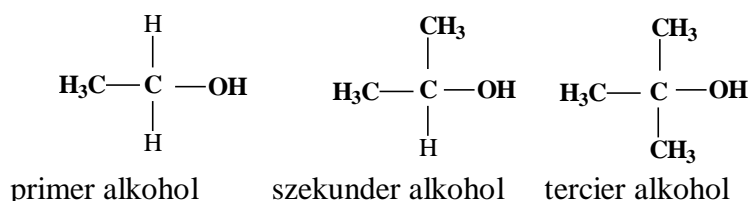
Az alkoholok és az aminok

Az alkoholok, a fenolok és az éterek C-O kötést tartalmazó vegyületek. Az alkoholokban az OH-csoport *sp*³-szénatomhoz, míg a fenolokban *sp*²-szénatomhoz kapcsolódik. Az éterek pedig C-O-C kötést tartalmazó vegyületek.

Az aminok viszont olyan vegyületek, amelyekben a nitrogén egy, kettő vagy három szénatomhoz kapcsolódik *szigma*-kötéssel. A nitrogénehez kapcsolódó alkilcsoportok száma alapján szokás primer, szerunder és terciér aminokat megkülönböztetni.



Az alkoholokat is szokás hasonló módon csoportosítani, de ez aszerint történik, hogy az OH-csoport primer, szekunder vagy terciér szénatomhoz kötődik-e ?

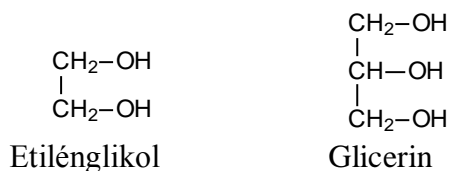


8.1. Az alkoholok és az aminok elnevezése

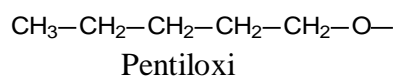
Az alkoholok elnevezése. Az alkoholok esetében az OH-csoport jelenlétét az alkán neve után írt **ol** végződés fejezi ki. Egyszerűbb alkoholok esetében azonban általában a csoportfunkciós neveket használjuk. Az ilyen típusú nevekben az alkilcsoport neve után írt **-alkohol** csoportnév utal a vegyülettípusra és a funkciós csoportra.

Vegyület	Szubsztitúciós név	Csoportfunkciós név
CH ₃ OH	Metanol	Metil-alkohol
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	Etil-alkohol
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Propán-2-ol	Izopropil-alkohol

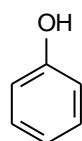
Néhány triviális név alkalmazását is megengedi a szabályzat.



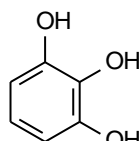
Ha az alkoholok OH-csoportjának hidrogénjét eltávolítjuk, RO-csoportok jönnek létre. Egy RO-csoport nevét úgy képezzük, hogy az alkilcsoport nevéhez az **oxi** végződést illesztjük. Az egyszerűbb alkoholok esetében a rövidített forma (metoxi, etoxi) is használható.



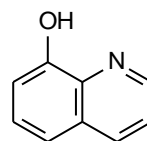
A fenolok nevei. A benzolgyűrűhöz kapcsolódó OH-csoportot tartalmazó alapvegyület elnevezésére a tradicionális fenol nevet használjuk. A több funkciós csoportot tartalmazó származékokat a szubsztitúciós nevezéktan szerint, valamelyik aromás alapvegyület származékaként nevezzük el.



Fenol

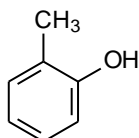


Benzol-1,2,3-triol

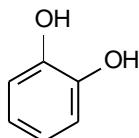


Kinolin-8-ol

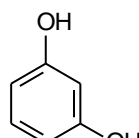
Egyszerűbb származékok esetében azonban néhány triviális név ma is megengedett.



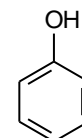
o-Krezol



Pirokatechin



Rezorcín



Hidrokinon

Az éterek nevei. A C–O–C kötést funkciós csoportnak szokás tekinteni, és az ilyen csoportot tartalmazó molekulákat éternek nevezzük. A szubsztitúciós nevezéktan az RO-csoportokat (a halogénekhez hasonlóan) szubsztituenseknek tekinti, és előtagként nevezi meg. Az éterek elnevezésére azonban leggyakrabban a csoportfunkciós nevüket használjuk. A funkciós csoportra utaló **-éter** kifejezés előtt betűrendben soroljuk fel az oxigénhez kapcsolódó alkilcsoportokat.

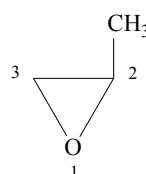


Etil-metil-éter

A gyűrűs éterek egy vagy több oxigénatomot tartalmazó cikloalkánok. A gyűrűs éterek közül a háromtagú oxiránok a legfontosabbak. Számozásnál mindig a heteroatom kapja a legkisebb számot.

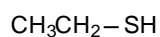


Oxirán

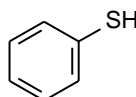


2-Metiloxirán

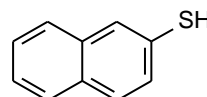
Az alkoholok kéntartalmú megfelelőit a nevezéktan az alkoholok **ol** végződésének alapján **tioloknak** nevezi.



Etántiol

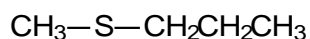


Benzoltiol



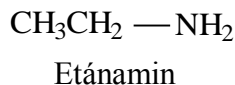
Naftalin-2-tiol

A C–S–C kötést tartalmazó vegyületek (az éterek kéntartalmú megfelelői) elnevezésére többnyire a csoportfunkciós neveket használjuk, és az ilyen nevekben ezeket a vegyületeket **-szulfidoknak** hívjuk.

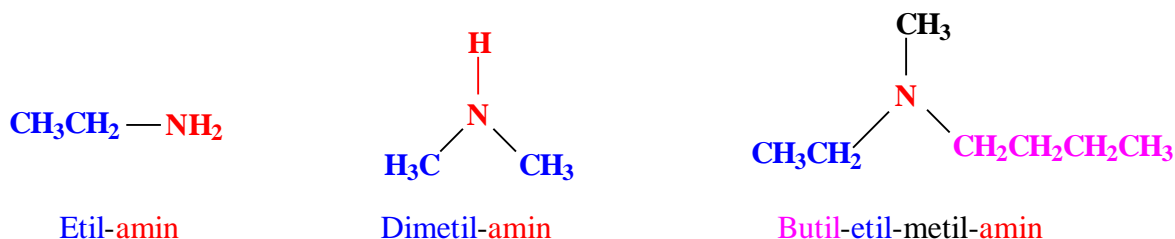


Metil-propil-szulfid

Az aminok nevei. A primer aminok szubsztitúciós nevében az -amin utótag utal az NH₂-funkciós csoport jelenlétére a molekulában.

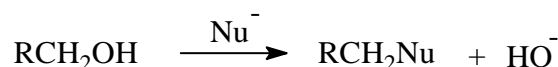


Az egyszerűbb aminok elnevezésére gyakran a csoportfunkciós neveket használják. Az alkil-csoportok felsorolása itt is alfabetikus sorrendben történik.



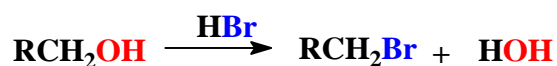
8.2. Az alkoholok reakciói

C-OH Szubsztitúciós és eliminációs reakciók. Egy alkil-halogenidben a szénhez elektronegatív halogénatom kapcsolódik. Az alkoholokban is a szénél elektronatívabb atom, az oxigén kötődik *sigma*-kötéssel a szénhez. Ennek megfelelően az lenne várható, hogy az alkoholok szén-oxigén kötése hasonló reakciókra képes, mint az alkil-halogenidek szén-halogén kötése, azaz egy nukleofil reagens elvben helyettesíteni tudná az OH-csoportot.

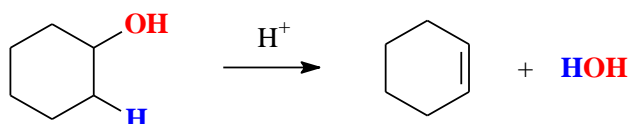


A nukleofil szubsztitúciós reakciók azonban akkor mehetnek végbe, ha a belépő csoport erősebb bázis, mint a kilépő csoport. A kilépő hidroxidion azonban nagyon erős bázis, ezért nehéz találni olyan reagenst, amellyel ezt a reakciót végre lehetne hajtani.

Ezzel szemben savas közegben végbemegy a nukleofil szubsztitúciós reakció az alkoholok esetében is. Ilyen reakció például egy primer alkohol átalakítása alkil-bromiddá.

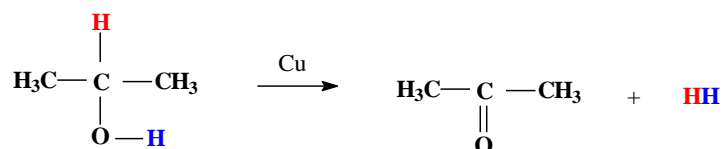


Az alkil-halogenidekhez hasonlóan a szubsztitúciós reakciók mellett eliminációs reakciók is végbemehetnek az alkoholok savas közegben végbemenő átalakulásainál.

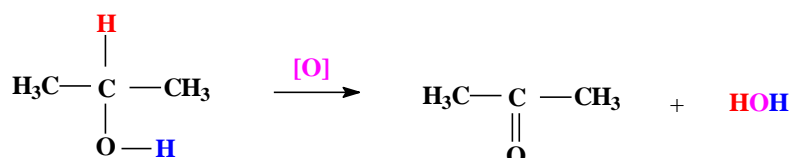


Mivel víz a reakció mellékterméke, dehidratálásnak nevezik az ilyen típusú eliminációs reakciókat.

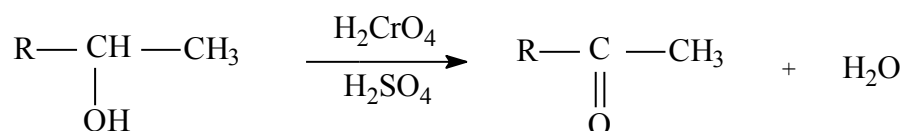
O-H Dehidrogénezés és oxidáció. Az alkoholokban azonban, az alkil-halogenidekkel ellentétben, olyan eliminációs reakciók is lejátszódhatnak, amelyekben az alkohol O-H kötésének hasadása megy végbe. A propán-2-ol például magas hőmérsékleten acetonná alakítható.



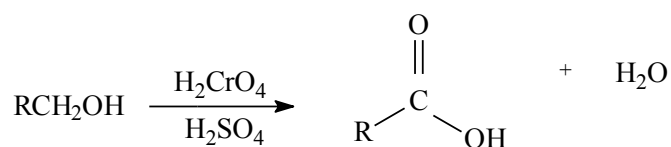
Mivel H_2 a reakció mellékterméke, **dehidrogénezésnek** nevezik az ilyen típusú eliminációs reakciókat. A dehidrogénezés csak elegendően magas hőmérsékleten megy végbe. Enyhébb körülmények között is végrehajthatók azonban az olyan eliminációs reakciók, amelyeknél a víz a melléktermék. Az ilyen átalakulások oxidálószer hatására mennek végbe, ezért oxidációs reakcióknak szokás nevezni ezeket az átalakulásokat.



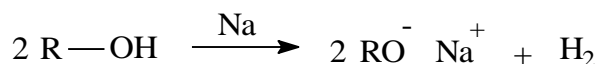
Az alkoholok oxidációja. Gyakran használt oxidálószer az alkoholok esetében a krómsav (H_2CrO_4). Az alkoholok oxidálhatósága rendűségüktől függ. A terciér alkoholok általában nem oxidálódnak, mert nincs hidrogén az OH-csoport szénatomján. A szekunderek alkoholt viszont a krómsav könnyen oxidálja ketonná.



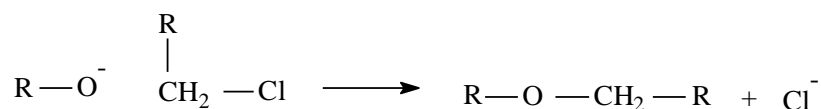
A primer alkoholok ugyanakkor a krómsav hatására nem aldehiddé oxidálódnak, hanem karbonsavvá alakulnak át.



Átalakulás éterre. Az O-H kötés jelenléte miatt az alkoholok gyenge savként viselkednek, és erős bázisokkal alkoholát-anionná alakíthatók. Így például nátriummal reagálva hidrogénfejlődés közben az alkohol nátriumsójává (nátrium-alkoholáttá) alakulnak át.



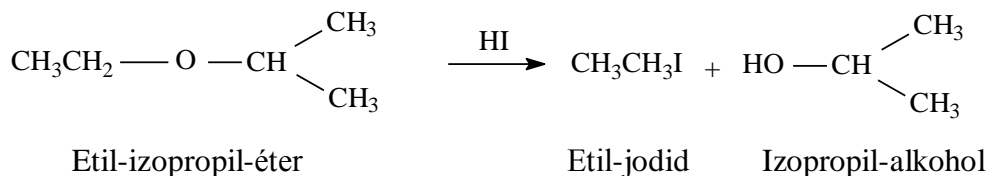
Az így képződő alkoholát-anion, mint reaktív nukleofil reagens, alkil-halogenidekkel reagálva éterre alakul át.



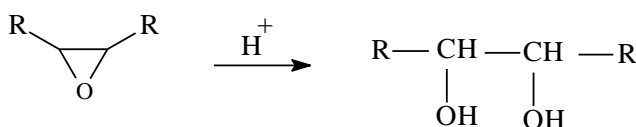
8.3. Az éterek reakciói

C-O-C Az éterek nem reakcióképes vegyületek, éppen ezért alkalmasak oldószereknek. A dietil-éter (vagy röviden csak éter) az egyik leggyakrabban használt oldószer. Forráspontja

alacsony (35 °C), ezért nagyon tűzveszélyes. Kis reaktivitása miatt az éterek C-O kötése csak hidrogén-jodiddal hasítható el. A szubsztitúciós reakció a kevésbé térgátolt primer szénatomon megy végbe.



Eltérő viselkedést mutatnak a háromtagú gyűrűs éterek (oxiránok). A feszült gyűrűt tartalmazó oxiránok ugyanis sokkal reaktívabbak, mint az éterek általában. A gyűrű híg savakkal is felnyitható, már szobahőmérsékleten is, és 1,2-diolok képződnek (az 1,2-jelölés nem azt jelenti, hogy az OH-csoportok az 1-es és a 2-es szénatomokhoz kötődnek, hanem azt, hogy szomszédos szénatomokhoz).

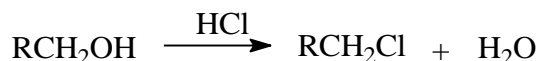


8.4. Az alkoholok S_N2 mechanizmusú reakciói

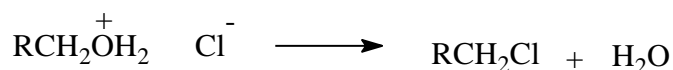
Mivel a hidroxidanion nagyon erős bázis, nehezen lehetne találni olyan, a hidroxid-anionnál erősebb bázist, amelyik alkalmas lenne nukleofil reagensnek egy nukleofil szubsztitúciós reakcióban.

Sav	Konjugált bázis	pK
NH ₃	NH ₂ ⁻	35
H ₂ O	HO ⁻	15,7
H ₃ O ⁺	H ₂ O	- 1,7
HCl	Cl ⁻	- 7

Savas közegben azonban végbemegy a nukleofil szubsztitúciós reakció az alkoholok esetében is, és alkil-halogenid képződik.



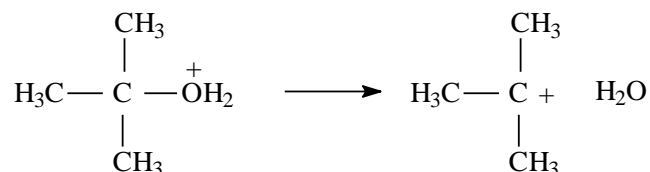
A reakció mechanizmusát vizsgálva azt állapították meg, hogy a reakció első lépésében a savas közeg hatására az alkohol protonálódik. Ilyen körülmények között viszont a víz lesz a kilépő csoport.



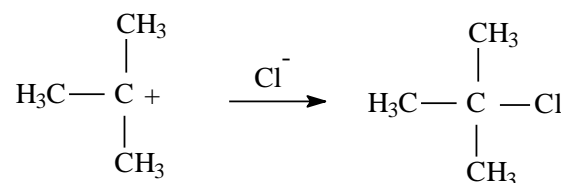
A víz már sokkal jobb kilépő csoport, mint a hidroxid-anion, mert nem sokkal erősebb bázis, mint a klorid-anion, ezért az egyensúly sokkal inkább a termékek irányában van eltolódva, mint lúgos közegben. Ráadásul a képződő alkil-halogenid nem oldódik vízben, ezért külön fázist képez, és ez lehetővé teszi az egyensúly további eltolódását az alkil-halogenid irányába.

8.5. Az alkoholok S_N1 és E1 reakciói

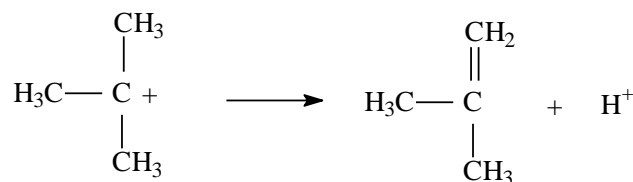
A tercier alkoholok savas közegben nagyon könnyen átalakulnak alkil-halogeniddé vagy alkénné. Az első lépés a karbokation kialakulása, amely savas közegben könnyen megy végbe, mert a víz a kilépő csoport.



A további reakció a körülményektől függ. Ha egy tercier alkoholt tömény sósavval reagáltatunk szobahőmérsékleten, alkil-klorid képződik.



Kis mennyiségű sav és magasabb hőmérséklet esetén az elimináció válik a fő reakcióvá.



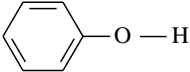
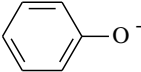
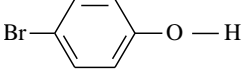

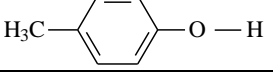
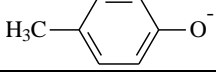
Tömény savban ugyanis nehezen szakad le a proton, ezért a szubsztitúció kerül előtérbe. Ezt az alacsonyabb hőmérséklet is elősegíti, ugyanis az eliminációhoz a C-H kötés hasadására van szükség, és ez annál könnyebb, minél magasabb a hőmérséklet.

8.6. Brönsted-savak a szerves kémiában

A szerves vegyületek döntő többsége tartalmaz hidrogént, így elvileg Brönsted-savként viselkedhetnek. A hidrogéntartalmú szerves vegyületek p*K* értékei az alábbi táblázatban találhatóak.

Sav	Konjugált bázis	p <i>K</i>
CH ₃ CH ₂ —H	CH ₃ CH ₂ ⁻	~55
RNH—H	RNH ⁻	35
CH ₃ CH ₂ O—H	CH ₃ CH ₂ O ⁻	16,0

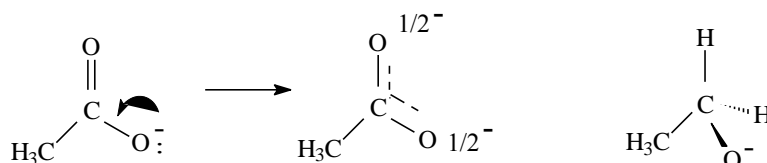
A C-H kötés heterolitikus hasadása révén azonban olyan erős bázis jönne létre, hogy ez a folyamat gyakorlatilag egyáltalán nem megy végbe. Hasonló okokból az aminok is csak nagyon gyenge savnak tekinthetők.

Sav	Konjugált bázis	pK
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	16,0
H_2O	HO^-	15,74
		10,0
		9,35
		10,26
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	4,72
$\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$	0,70

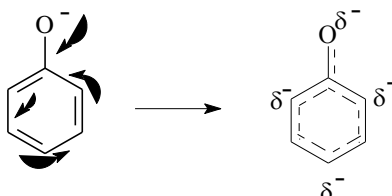
Ennek megfelelően a szerves kémiában az O-H kötést tartalmazó vegyületek viselkednek savként. Az O-H kötést tartalmazó vegyületek közül az alkoholok a leggyengébb és a karbonsavak a legerősebb savak, míg a fenolok középen foglalnak helyet. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy az acetát-anion sokkal gyengébb bázis, mint az etoxid-anion (az etoxi-csoportnak megfelelő anion neve etoxid, mint ahogy a hidroxí-csoportnak megfelelőé a hidroxid).

A táblázatban szereplő anionok annál nagyobb mértékben képesek a protont megkötni (azaz annál erősebb bázisok), minél negatívabb az oxigén. Minden olyan hatás tehát, amely csökkenti a negatív töltést az oxigéneken, a bázikusságot is csökkenti. Emiatt elektronvonzó szubsztituensek (bróm) csökkentik, elektronküldő szubsztituensek (metil) viszont növelik a bázikusságot.

A negatív töltés azáltal is csökkenhet az oxigéneken, ha a töltés delokalizálódik a molekulában. Az acetátanionban a proton leszakadása miatt visszamaradó elektrópárt egy *sigma*-kötés választja el a kettős kötéstől, ezért a nemkötő elektrópár és a *pi*-kötés 4 elektrónja delokalizálódik a molekulában. A szimmetrikus szerkezet miatt $\frac{1}{2}$ töltés alakul ki a két oxigéneken.

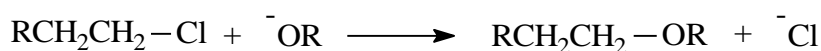


A delokalizáció okozza az acetátanion stabilitását, és ezáltal az ecetsav nagyobb savasságát is, mert hasonló stabilizáció az alkoksidanionoknál nem fordul elő. A delokalizáció miatt savasabbak a fenolok is az alkoholoknál.

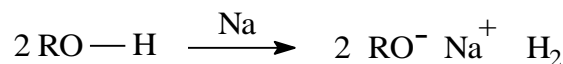


8.7. A savasság szerepe az éterképzési reakciókban

A kiindulási molekula savassága fontos szerepet játszik az éterképzési reakciókban is. Az éterképződés szubsztitúciós reakció, amelyben az alkoksidanion helyettesíti a halogént az alkilhalogénidben.



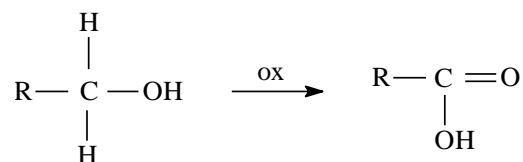
Az alkohol gyenge sav, ezért erős bázisra van szükség a proton leszakításához. Mivel az etoxid-anion valamivel erősebb bázis, mint a hidroxidanion, a NaOH nem elég erős bázis a proton leszakításához. Ezért az alkoholokat nátriummal reagáltatják. A nátrium elektront ad le és a képződő hidrogén eltávozik a rendszerből.



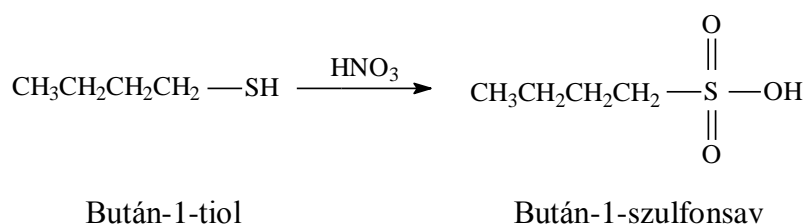
A fenol erősebb sav mint egy alkohol, ezért a fenolok már nátrium-hidroxiddal is teljes mértékben fenolátionná alakíthatók. Sőt, mivel elektronvonzó szubsztituensek növelik a savaságot, a 2-nitrofenol esetében már a kálium-karbonát is elég erős bázis az anionná alakításhoz.

8.8. A tiolok és a szulfidok reakciói

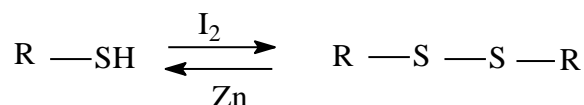
A tiolok az alkoholokhoz hasonló vegyületek, így reakcióik is hasonlítanak. Oxidációs reakcióik azonban nagyon különböznek egymástól. Amint arról már az alkoholoknál szó volt, a primer alkoholok erős oxidálószerrel az OH-csoporthoz kapcsolódó szénatomon oxidálódnak, és karbonsavvá alakulnak.



A tiolok esetében viszont a kénatom oxidálódik és szulfonsav keletkezik.



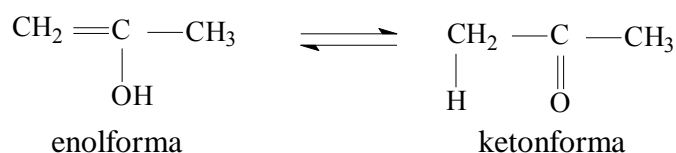
Gyenge oxidálószerrel a tiolok diszulfidokká oxidálódnak, amelyek azután könnyen visszaredukálhatók tiolokká.



A diszulfidhidak fontos szerepet játszanak a fehérjék háromdimenziós szerkezetének kialakításában.

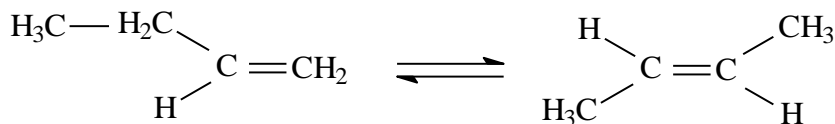
8.9. Az enolok

Enoloknak (*en-ol*) nevezzük azokat a vegyületeket, amelyekben a hidroxilcsoport egy alkén sp^2 -szénatomjához kapcsolódik. Az enolok azonban a kettős kötés eltolódása és egy hidrogén áthelyeződése révén nagyon könnyen át tudnak alakulni ketonná.



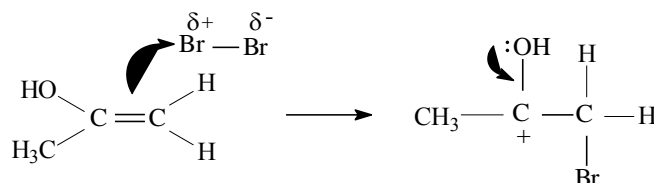
Az egyensúlyi elegyben mindkét forma jelen van, de az enol koncentrációja általában nagyon kicsi. Az acetone esetében például 0,000001 % az enolforma aránya.

A karbonilforma és az enolforma gyorsan egymásba tud alakulni. Az olyan egyensúlyokat, amelyekben a két forma gyorsan egymásba tud alakulni, **tautomer** egyensúlyoknak, a két formát pedig tautomereknek nevezik. A gyors egymásba alakulás alapvető feltétele a tautomériának. A but-1-én és a but-2-én például nem tautomerek, mert nem alakulnak könnyen egymásba.

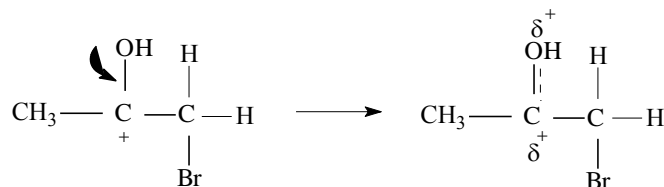


8.10. Az enolforma átalakulása

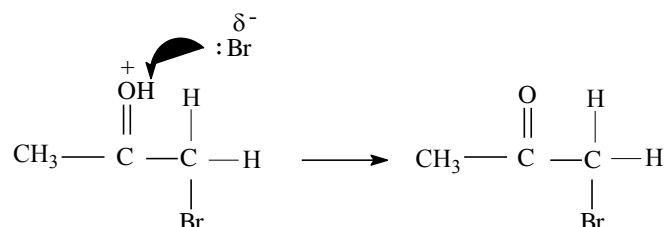
Az enol C=C kötést tartalmaz, ezért reagálni tud halogénnel, például a brómmal. Az első lépés ebben az esetben is a karbokation kialakulása. Az enoloknál az a karbokation alakul ki, amelyben a OH-csoport a pozitív szénatomhoz kapcsolódik.



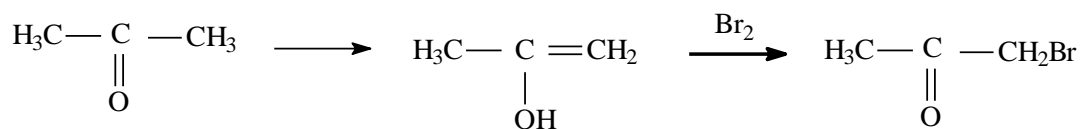
Ebben az intermedierben ugyanis az oxigén nemkötő elektronpárját egy *sigma*-kötés választja el a karbokationtól, ezért a delokalizáció stabilizálja ezt az intermediert.



Az aromás vegyületekhez hasonlóan a reakció befejező lépése a proton lehasadása, mert itt is ebben az esetben alakult ki stabil termék. Ezért a bromidion nem a pozitív szénnel reagál, hanem protont szakít le az oxigénről.

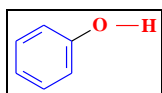


A reakció végeredménye a bróm szubsztitúciója a karbonilcsoport melletti szénatomon, az úgynevezett *alfa*-szénatomon. A brómozási reakció elfogyasztja az egyensúlyban található kis mennyiségű enolt, ezért a karbonilvegyület egy része enollá alakul, hogy az egyensúly ismét beálljon. Végeredményben a keton teljes mennyisége, az enolon keresztül, brómozott ketonná alakul át.



A fenti tautomer egyensúlyban tehát az enol az aktív forma és a karbonilvegyület az enolon keresztül alakul át. Általában igaz a tautomer egyensúlyokra az, ha a kis mennyiségű, de reaktív komponenst egy gyors reakció folyamatosan elfogyasztja, a fő komponens a reaktív formán keresztül teljes mértékben át tud alakulni. Hasonlóképpen, ha egy reakció során az enolforma képződik, a tautomer egyensúly miatt mégis azt észleljük, hogy keton keletkezett.

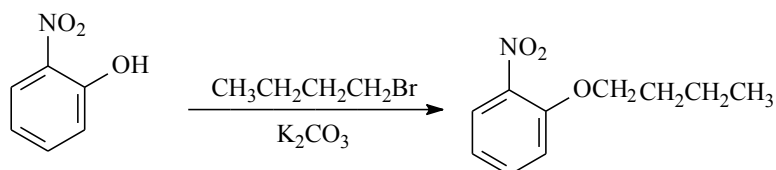
8.11. A fenolok reakciói



A fenolokban két funkciós csoport található, az **OH-csoport** és az **aromás gyűrű**. A fenolokban lévő OH-csoport C-O kötésének hasadása azonban nehezen megy végbe, ezért a fenolos OH-csoport nem adja azokat az alkoholreakciókat, amelyekben a C-O kötésnek kellene elhasadnia. Emiatt a fenoloknál nem mennek végbe az alkoholokra jellemző szubsztitúciós és eliminációs reakciók.

Végbemennek viszont azok az átalakulások, amelyek az O-H kötés hasadását eredményezik, azaz az éterképződés és az oxidációs reakció.

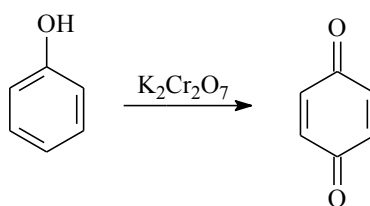
A 2-nitrofenol például kálium-karbonát jelenlétében butil-bromiddal reagálva a megfelelő fenoléterré alakul át.



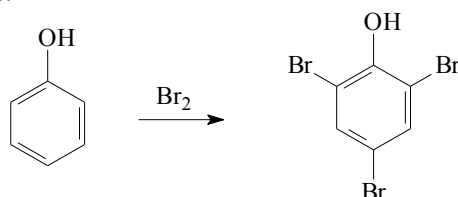
2-Nitrofenol

Butil-(2-nitrofenil)-éter

A fenol erős oxidálószerekkel (ilyen például a kálium-dikromát) 1,4-benzokinonná oxidálható.



Az OH-csoport aktiváló szubsztituens, ezért a fenolok esetében sokkal könnyebben mennek végbe az elektrofil szubsztitúciós reakciók, mint a benzol esetében. Így például addig, amíg a benzol brómozása csak FeBr_3 hatására megy végbe, a fenol gyorsan reagál a brómmal és 2,4,6-tribrómfenollá alakul át.

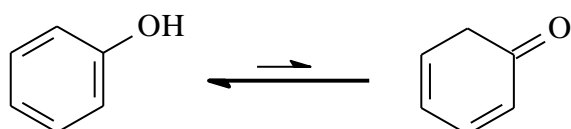


2,4,6-Tribrómfenol

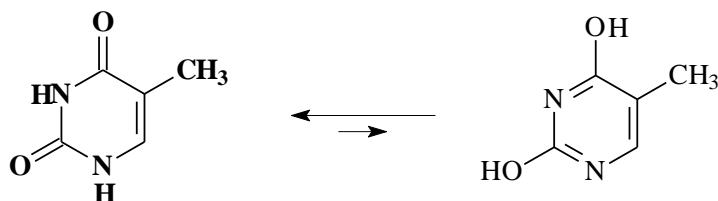
8.12. A fenol és a nukleinsav-bázisok

Egy karbonilvegyület elsősorban azért stabilabb az enolformájánál, mert a C=O kötés jóval erősebb a C=C kötésnél. Ha azonban az enolformát valamilyen szerkezeti tényező stabilizálni tudja, az egyensúly az enolforma irányába tolódhat el.

A fenolok esetében ez a stabilizáló tényező az aromás rendszer kialakulása. A ketonforma ugyanis nem aromás vegyület, és az aromás rendszer kialakulása sokkal nagyobb energia-csökkenést eredményez, mint amilyen energianövekedéssel a C=O kettős kötés megszűnése jár. Emiatt a fenolok enolformában léteznek.

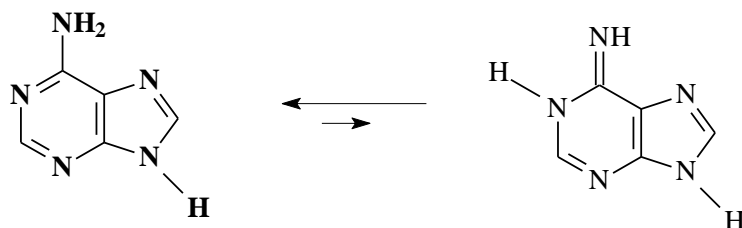


A nukleinsavakat felépítő heterociklusos bázisok (az adenin kivételével) szén-oxigén kötést is tartalmaznak, és ennek megfelelően ketonformában és enolformában is létezhetnek. A timin esetében például az alábbi két forma létezhet:



A fenolok analógiájára korábban azt tételezték fel, hogy az enolforma a stabil, mert ebben alakul ki az aromás rendszer. A kristallográfiai vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy ezeknél a vegyületeknél a ketonforma a stabilabb. Ez azzal értelmezhető, hogy a ketonforma esetében is kialakul egy kiterjedt konjugált rendszer, és a C=O kötéssel együtt ez stabilabb molekulát eredményez, mint az aromás gyűrű.

A ketonforma stabilitását nagyrészt a C=O kötés jelenléte biztosítja. Ezért az adenin, ahol csak C=N kötés alakulhat ki, az aromás formában stabil.



8.13. Az aminok reakciói

Az amid-anion még a hidroxid-anionnál is erősebb bázis, ezért nukleofil szubsztitúciós reakciókra az aminok már egyáltalán nem alkalmasak. Az aminok legjellemzőbb kémiai tulajdonsága viszont az, hogy nitrogénjük nemkötő elektronpárja elektronhiányos atomokkal kötést tud létesíteni. Emiatt az aminok bázikus vegyületek, és nitrogénjük protont tud megkötni. Ennek során az aminok ammóniumvegyületté alakulnak át.

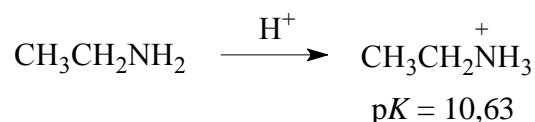


Minél erősebben kötődnek a nemkötő elektronpárok az atomtörzshöz (azaz minél elektronegatívabb atomról van szó), annál kevésbé alkalmasak a proton megkötésére.

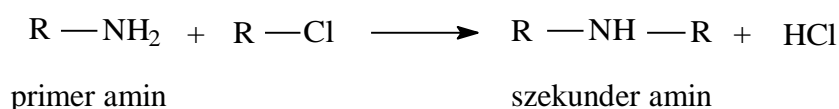
A halogének elektronegativitása nagy, ezáltal erősen kötik elektronpárjaikat, így nem hajlamosak arra, hogy egy elektronpárjukat megosztva megkössék a protont, ezért aztán nem bázikus vegyületek.

Az oxigén elektronegativitása kisebb, mint a halogéneké, ezért az oxigéntartalmú vegyületek gyenge bázisnak tekinthetők.

A nitrogén elektronegativitása még kisebb, ezért az aminok bázikusabbak az oxigéntartalmú vegyületeknél.

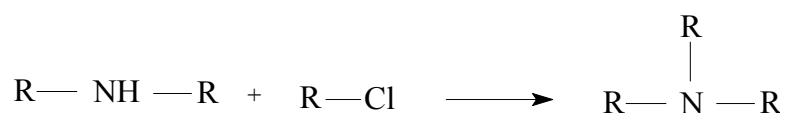


Az aminok nitrogénje eléggé bázikus ahhoz is, hogy semleges molekula létére az anionokhoz hasonló reakciókra legyen képes, és ezért nukleofil szubsztitúciós reakciókban is részt vehetnek, mint nukleofil reagensek. Így például alkil-halogenidekben helyettesíteni tudják a halogént.



Mivel a termék eggyel több alkilcsoportot tartalmaz, mint a kiindulási molekula, a reakciót alkilezésnek nevezzük. A szekunder amin reagál a reakcióban képződő savval, ezért a reakció végen bázissal fel kell szabadítani a sójából.

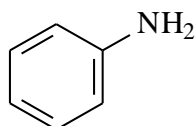
Egy primer amin az alkilezési reakcióban szekunder aminná alakítható. Azonban a szekunder amin is reagálni tud az alkil-halogeniddel és tercier aminná alakul.



Ezért az alkilezési reakció szintetikus szempontból nem kedvező, mert több komponenst is tartalmazó termékelegyhez vezet.

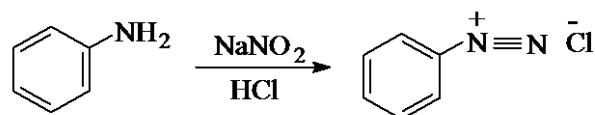
8.14. Az aromás aminok reakciói

Az aromás aminok alapvegyülete az anilin. Az aromás aminok is bázikus vegyületek, de gyengébb bázisok, mint az alkil-aminok.



Anilin

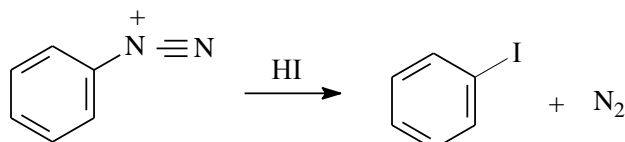
Minden primer aminra jellemző, hogy salétromossavval diazóniumsót képeznek. Az alifás diazóniumsók azonban nagyon bomlékonyak. Ezzel szemben az aromás diazóniumvegyületek viszonylag stabilak, így jeges hűtést alkalmazva előállíthatók. A salétromossavat a reakcióelegyen állítják elő nátrium-nitrit és sósav reakciójával.



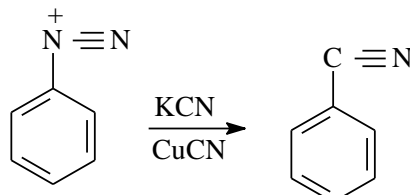
Benzoldiazónium-klorid

Az aromás diazóniumvegyületek fontossága abban rejlik, hogy a nitrogénmolekula könnyen kihasad ezekből a vegyületekből. Emiatt sokféle szubsztitúciós reakcióra képesek, így többféle irányban is továbbalakíthatók.

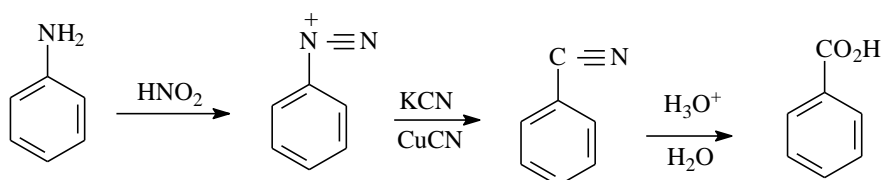
Hidrogén-jodiddal reagáltatva például jódbenzol képződik. Ez a vegyület a benzol közvetlen jódozásával (a klórozással és a brómozással ellentétben) nem állítható elő.



A fenti átalakulás gyökös reakció, és általában Cu(I)-sók szükségesek ahhoz, hogy kellő sebességgel menjenek végbe (Sandmeyer-reakciók). A diazóniumvegyületek például aromás nitrilekké alakulhatnak át, ha CuCN jelenlétében kálium-cianiddal reagálnak.



Mivel a nitrilek hidrolízise karbonsavhoz vezet, az alábbi reakciósor kitűnő módszer az aromás aminok karbonsavvá való átalakítására.



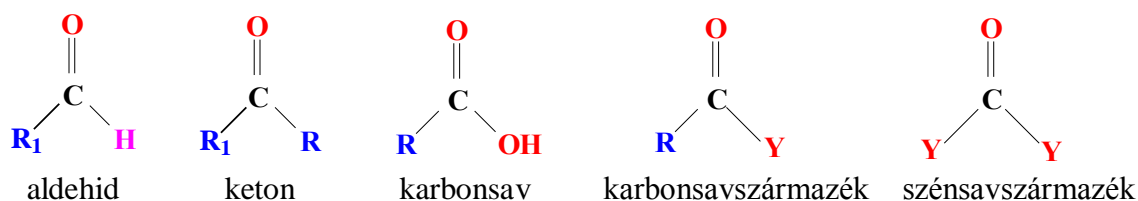
9.fejezet

A karbonilvegyületek és reakcióik

A C=O kettős kötést tartalmazó vegyületeket karbonilvegyületeknek nevezik. Az aldehidekben és a ketonokban a **kettős kötésű oxigénen** kívül nem kapcsolódik **elektronegatív** atom a karbonilszénhez, mivel az **R₁-csoport** (ami általában alkil- vagy arilcsoport) mellett az aldehidekben **H**, míg a ketonokban egy második alkil- vagy arilcsoport kötődik a karbonilszénhez.

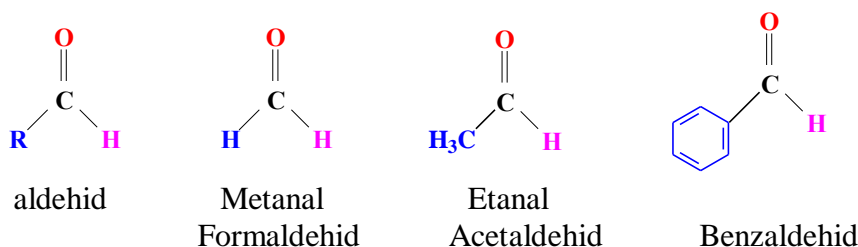
A karbonsavakban viszont az **R-csoport** mellett egy **OH-csoport** kapcsolódik a szénhez, az elektronegatív oxigénen keresztül. Nagyon hasonlítanak a karbonsavakhoz azok a vegyületek (a karbonsavszármazékok), amelyekben egy csoport szintén a szénnél elektronegatívabb atomon (általában **O** vagy **N**) keresztül kapcsolódik a karbonilszénhez (**Y** jelöli az ilyen

csoportokat). A szén-savszármazékokban pedig csak elektronegatív atomok kapcsolódnak a karbonilszénhez.

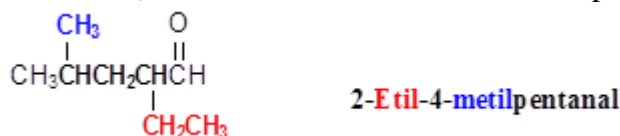


9.1. Az aldehidek és a ketonok

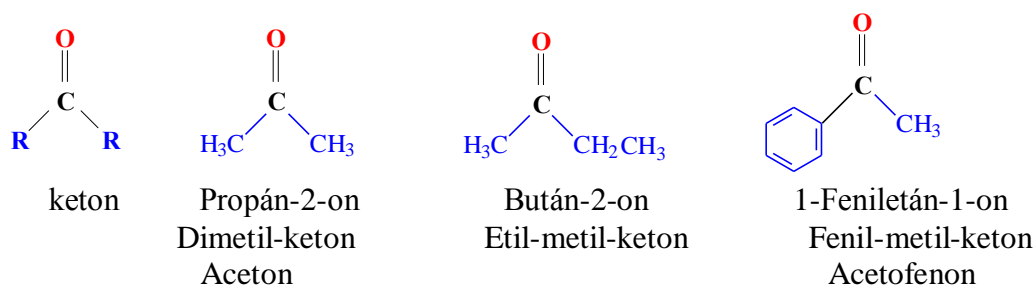
Az aldehidekben az **R-csoport** mellett egy **H** kapcsolódik a karbonilszénhez. Az **R** az esetek többségében alkil- vagy arilcsoportot jelöl, de hidrogén is lehet. Az aldehideknél az **al** (kiejtése ál) végződés utal a funkciós csoportra, triviális névvel történő elnevezésükkor pedig a megfelelő karbonsav latin nevének szótövéhez illesztjük az **aldehid** végződést. Hasonló módon szokás elnevezni az aromás aldehideket is.



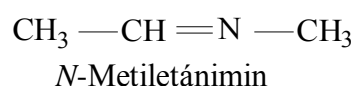
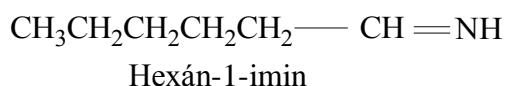
Összetettebb vegyületek esetében itt is azt a leghosszabb láncot kell kiválasztani, amelyik tartalmazza a funkciós csoportot. Az alábbi vegyület esetében például a leghosszabb lánc hat szénatomból áll, de ez nem tartalmazza a CHO-csoportot.



A ketonokban viszont az **R-csoportok** csak alkil- vagy arilcsoportok lehetnek. Szubsztitúciós nevükben az **on** végződés utal a funkciós csoportra, de az egyszerűbb ketonok esetében inkább az alkil-keton típusú csoportfunkciós neveket szokás alkalmazni. A ketonok körében is meggedett néhány tradicionális név használata.

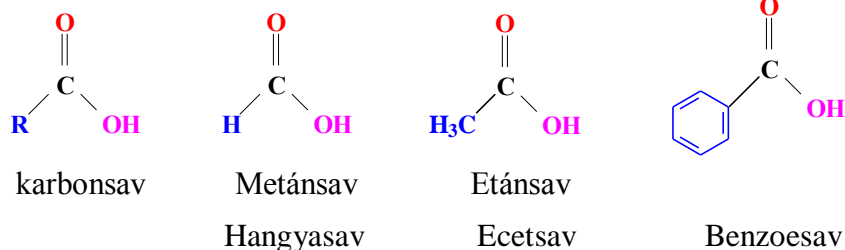


Iminek. Ha egy aldehid vagy keton oxigénatomját nitrogénre cseréljük, iminek jönnek létre. Elnevezésükre az **imin** utótagot használjuk.

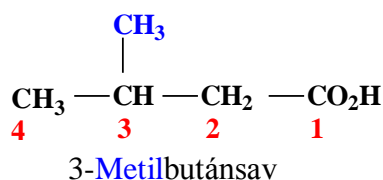


9.2. A karbonsavak

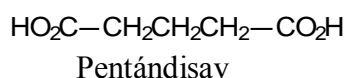
A karbonsavakban az **R-csoport** mellett egy **OH**-csoport kapcsolódik a karbonilszénhez. Az **R** az esetek többségében itt is alkilcsoport, de hidrogén is lehet. Neveiket úgy képezzük, hogy a karbonilcsoport szénatomját is hozzászámítjuk az alkilcsoportozhoz, és az így létrejött alkán neve után a **sav** szót írjuk. A szabályosan képzett név helyett az egyszerűbb karbonsavaknál azonban inkább a triviális neveket használjuk.



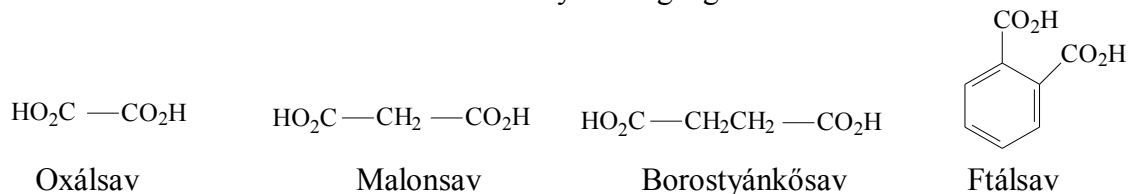
A számozásnál fontos, hogy mindig a karbonilszén kapja az 1-es számot.



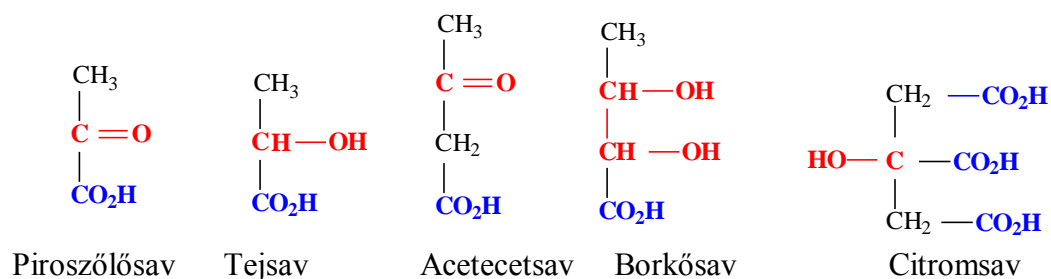
A dikarbonsavak szabályos neveit az alapvegyület neve után írt **disav** utótaggal képezzük.



Az ismertebb dikarbonsavak esetében a szabályzat megengedi a triviális nevek használatát.

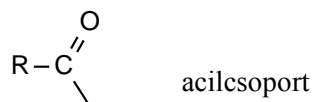


A **karboxilcsoport** mellett egyéb **funkciós csoportokat** is tartalmazó karbonsavak körében sok esetben a triviális neveket használják.

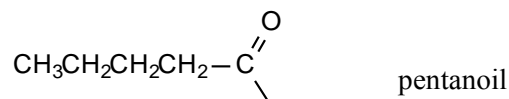


9.3. A karbonsavakból képezhető csoportok nevei

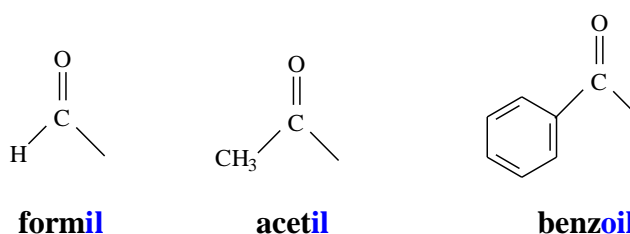
A karbonsavak OH-csoportjának eltávolításával kialakuló csoportokat **acilcsoportoknak** nevezzük.



Az egyes acilcsoportok elnevezésénél a karbonsav **sav** utótagját **oil** végződésre változtatjuk.

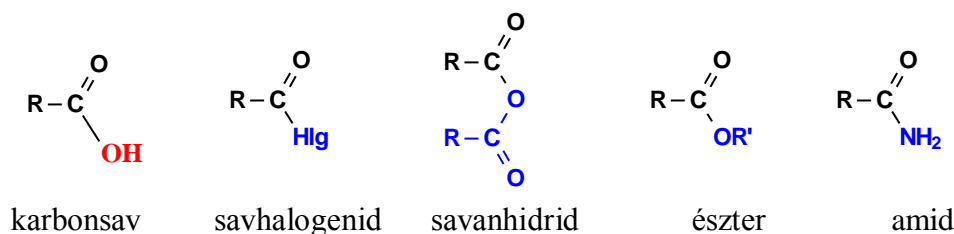


A triviális nevű karbonsavaknál viszont a sav latin nevének tövéhez illesztjük az **il** vagy az **oil** végződést.

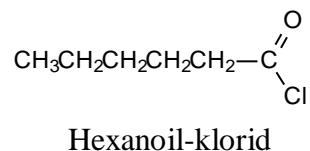


9.4. A karbonsavszármazékok nevei

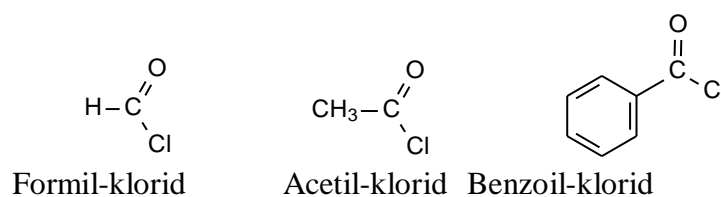
A karbonsavszármazékok a karbonsavak OH-csoportjának helyettesítésével származtathatók.



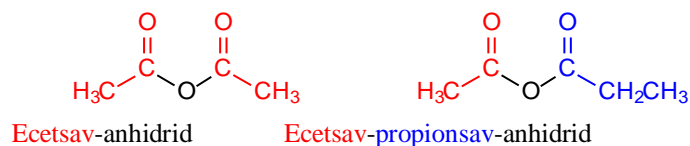
Savhalogenidek. A savhalogenidek neveit úgy képezzük, hogy az acilcsoport neve után a megfelelő halogenid nevét írjuk.



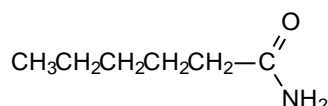
A triviális nevű karbonsavak esetében az il vagy oil végződésű neveket használjuk.



Savanhidridek. Az anhidridek neveit úgy képezzük, hogy a **sav** utótag helyére a kötőjellel írt **sav-anhidrid** név kerül. A vegyes anhidrideknél az összetevő karbonsavak nevét betűrendben, kötőjellel elválasztva soroljuk fel.

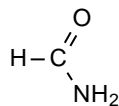


Amidok. A primer amidok esetében a karbonsav **sav** utótagja helyett az amid nevében az **amid** utótagot használjuk.

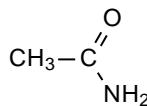


Hexánamid

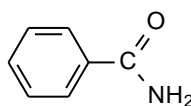
A triviális nevű karbonsavak esetében a latin név tövéhez illesztjük az **amid** végződést.



Formamid

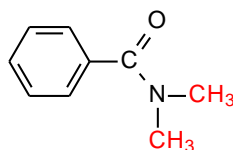


Acetamid

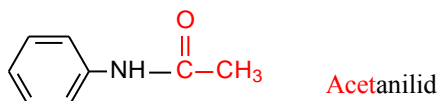


Benzamid

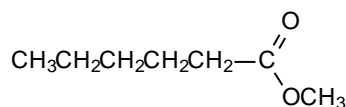
A nitrogénen szubsztituált amidokat a szubsztituálatlan amid *N*-szubsztituált származékként nevezzük el.

*N,N*-Dimetilbenzamid

A primer amidok *N*-fenilszármazékainak elnevezésére azonban az **amid** utótag helyett az **anilid** utótagot használjuk.

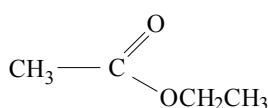


Észterek. A karbonsavak észtereit a sókkal megegyező módon nevezzük el, azzal az eltéréssel, hogy az alkilcsoport neve kerül a fém nevének helyére.

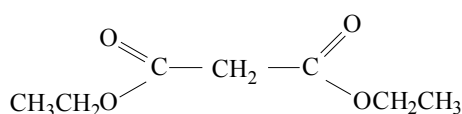


Metil-hexanoát

A triviális nevű savak észtereinél itt is a latin szótóhoz illesztjük a megfelelő végződést.



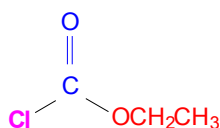
Etil-acetát



Dietil-malonát

9.5. A szénsavszármazékok

A szénsavszármazékokban hasonló csoportok kapcsolódnak a karbonilszénhez, mint a karbonsavszármazékokban, azzal az eltéréssel, hogy ezekben a vegyületekben két elektronegatív atom is kapcsolódik a karbonilszénhez.



Etoxikarbonil-klorid

9.6. A $C\equiv N$ kötést tartalmazó vegyületek

A $C\equiv N$ kötést tartalmazó vegyületek elnevezésében a **nitril** utótag utal a funkciós csoportra.

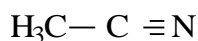


Pentánnitril



Pentándinitril

A triviális nevű karbonsavakból levezethető nitrileknél a triviális neveket szokás használni.



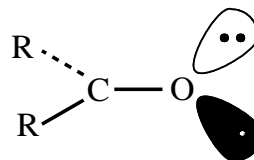
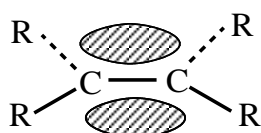
Acetonitril

A nitrilek a karbonsavszármazékokhoz hasonló módon alakulnak át, ezért szokás ezt a vegyületcsoportot a karbonilvegyületekkel együtt tárgyalni.

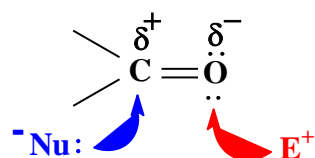
9.7. A karbonilcsoport szerkezete és tulajdonságai

A $C=O$ kettős kötés hasonló módon jön létre, mint a $C=C$ kettős kötés. A karbonilcsoport sp^2 -szénatomja ugyanúgy három *sigma*-kötést alakít ki, mint az alkének esetében, és az így kialakuló szigmaváz itt is planáris elrendeződést biztosít a molekulának. A különbség az alkénekhez képest az, hogy az oxigén két nemkötő elektronpárja helyezkedik el ott, ahol az alkénekben két szigma-kötés volt található.

A *pi*-kötés a karbonilvegyületekben úgy jön létre, hogy a karbonilcsoport szénatomjának *p*-pályája lapolódik át az oxigén egyik *p*-pályájával. A *pi*-pálya ebben az esetben is a szigmaváz által kialakított sík alatt és felett található.



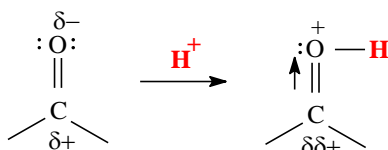
A kettős kötés miatt a karbonilvegyületnél is le tudnak játszódni az addíciós reakciók. A karbonilvegyületekben azonban nem a *pi*-elektronpár, hanem az oxigén jóval bázikusabb nemkötő elektronpárja reagál az elektrofil reagensekkel. Emellett a karbonilcsoportban eltérő elektronegativitású atomok kapcsolódnak egymáshoz, így az elektronok a nagyobb elektronegativitású oxigén felé tolódnak el.



A polarizáció teszi azt lehetővé, hogy a karbonilcsoport **elektrofil** és **nukleofil** reagensekkel is reagálni tud.

9.8. A karbonilvegyületek reakciói elektrofil reagensekkel

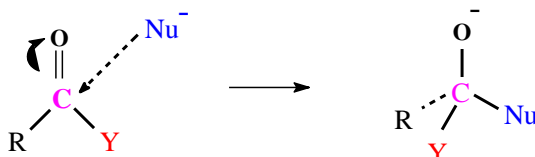
A karbonilvegyületek az oxigén nemkötő elektronpárja révén tudnak reagálni elektrofil reagensekkel. Az ilyen átalakulások közül az oxigén savas közegben végbemenő protonálódása a legfontosabb átalakulás.



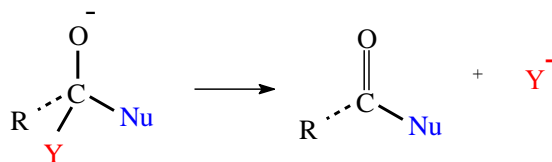
A protonálódás miatt erősen elektronvonzóvá vált pozitív töltésű oxigénatom hatására a már eredetileg is részlegesen pozitív töltésű szénatom sokkal pozitívabbá válik, ezért könnyebben reagál nukleofil reagensekkel.

9.9. A karbonilvegyületek reakciói nukleofil reagensekkel

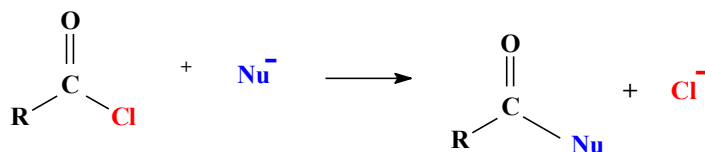
A karbonilcsoport legfontosabb átalakulásai azonban azok a reakciók, amelyekben a karbonilcsoport elektrofil szénatomja nukleofil reagensekkel reagál. Az átalakulás azzal indul, hogy a **nukleofil reagens kötést létesít az elektrofil szénatommal**, miközben a π -elektronpár az oxigénre vándorol, és az ezáltal negatív töltésűvé válik.



Az átalakulás révén egy olyan intermedier alakul ki, amelyben a karbonilvegyület sp^2 -szénatomja sp^3 -szénatommá, azaz tetraéderez szénatommá alakul át. Ezért ezt az intermediert **tetraéderez intermediernek** szokás nevezni. Az intermedier stabilizálódásának a legegyszerűbb módja az, ha egy anion hasad le a molekulából.

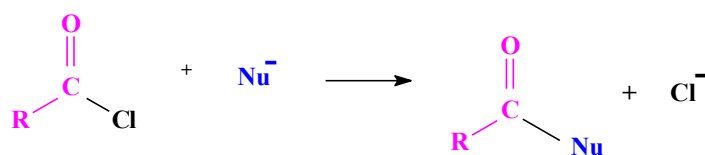


Így összességében az történik, hogy egy **nukleofil szubsztitúciós reakció** játszódik le a karbonilszénen.

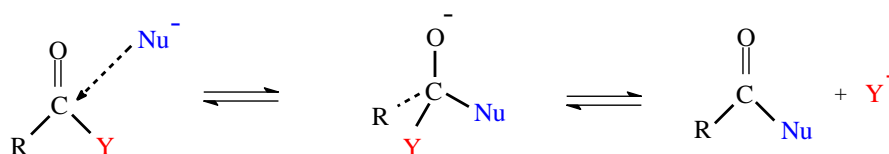


A karbonilvegyületek nukleofil szubsztitúciós reakciói során **acilcsoport** kapcsolódik a **nukleofil reagenshez**, azaz a nukleofil molekula acilezése megy végbe. Ezért azokat a karbonil-

vegyületeket, amelyek alkalmasak a fenti típusú reakciók végrehajtására, **acilezőszereknek** is nevezik.

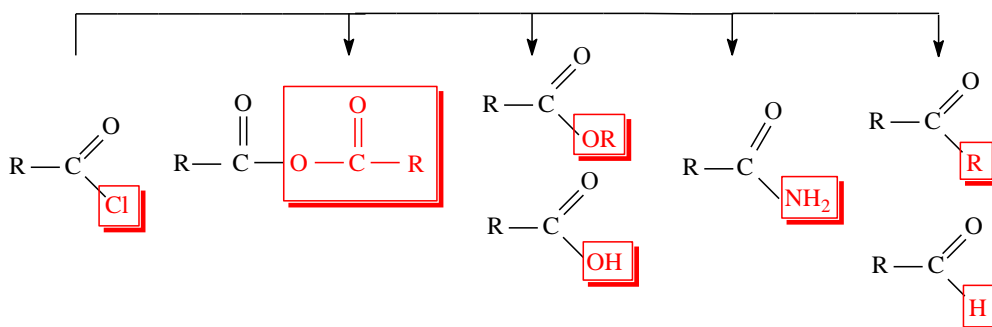


A karbonilvegyületek nukleofil szubsztitúciós reakciója nagyon hasonlít az alkil-halogenidek $\text{S}_{\text{N}}2$ típusú reakciójához, azzal az eltéréssel, hogy az $\text{S}_{\text{N}}2$ reakció egy lépéses átalakulás, a karbonilvegyületek viszont két lépésben alakulnak át. A reakciók egyensúlya azonban csak a kezdeti és végállapot viszonyától függ, és ebből a szempontból nincs különbség a két reakció-típus között. A tetraédes intermedierből ugyanis a **belépő** és a **kilépő** csoport is lehasadhat, ezért az egyensúly helyzete a belépő és a kilépő csoportok bázikusságának viszonyától függ.

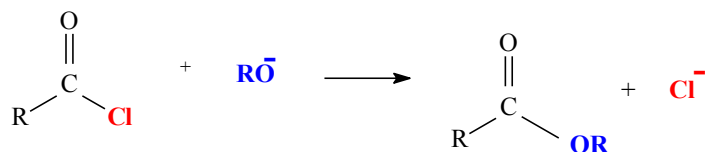


Ennek megfelelően a karbonilvegyületek nukleofil szubsztitúciós reakciója is csak akkor játszódik le, ha a **belépő csoport erősebb bázis**, mint a **kilépő csoport**.

Az alábbi sémán szereplő karbonilvegyületek úgy alakíthatók át egymásba, hogy **kilépő csoportjukat** egy másik karbonilvegyület **kilépő csoportja** helyettesíti **belépő csoportként**.



Egy savklorid például úgy alakítható észterre, hogy az észter kilépő csoportja (**RO^-**) helyettesíti belépő csoportként a savklorid kilépő csoportját (**Cl^-**).

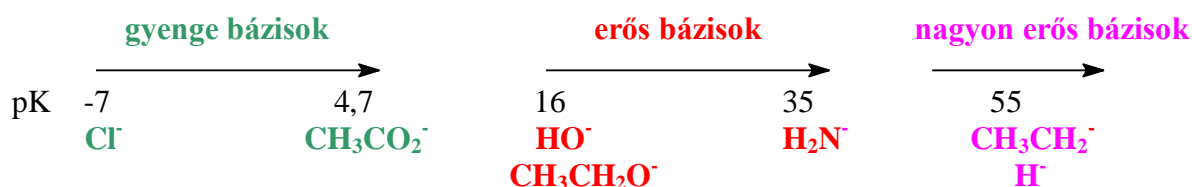


A sémán szereplő karbonilvegyületek kilépő csoportjainak bázikussági viszonyai a táblázat alapján ítéltethők meg.

Konjugált sav	Bázis	pK
H_2	H^-	nagyon nagy
CH_3CH_3	CH_3CH_2^-	~55
NH_3	H_2N^-	35

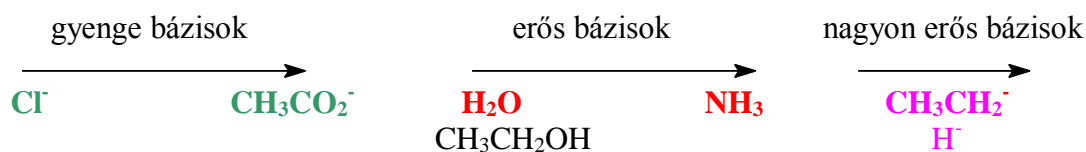
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻	16,0
H ₂ O	HO ⁻	15,7
CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,7
HCl	Cl ⁻	-7

Mivel a táblázat adatai szerint a kilépő csoportok bázikussága a sémában balról jobbra haladva növekszik, az egyensúly azt teszi lehetővé, hogy minden vegyület átalakítható legyen a tőle jobbra eső származékká, mert ebben az esetben lesznek a **belépő** csoportok erősebb bázisok, mint a **kilépő** csoportok. Fordított átalakulást viszont, amikor a **belépő** csoport gyengébb bázis, mint a **kilépő** csoport, az egyensúly nem tesz lehetővé. A bázikusság nemcsak az egyensúly helyzetét, hanem a belépő csoportok reaktivitását is meghatározza. Minél erősebb bázis ugyanis a belépő csoport, annál reaktívabb nukleofil reagensként tud reagálni. Ezek alapján a csoportokat az alább séma szerint rendezhetjük el. A **gyenge bázisok** nagyon jó kilépő, de gyenge belépő csoportok. A **nagyon erős bázisok** viszont rossz kilépő, de nagyon reaktív belépő csoportok. Az **erős bázisok** viszont mindkét szempontból közepes viselkedést mutatnak.



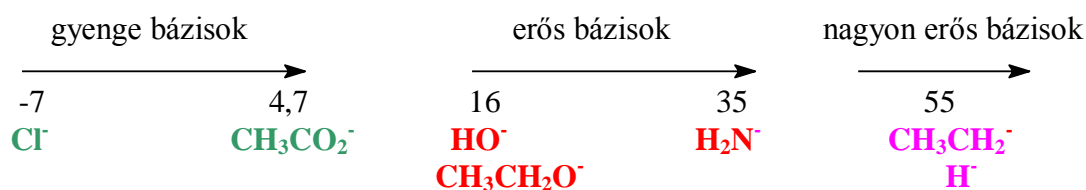
A jobb szélén elhelyezkedő aldehidek és ketonok **kilépő csoportjai** a nagyon erős bázisok közé tartoznak, ezért nincs erősebb bázis, amelyik ezeket helyettesíteni tudná, így a nukleofil szubsztitúciós reakciók sem játszódhatnak le ezeknél a vegyületeknél.

A bázisok a nemkötő elektrópárjuk révén reagálnak az elektrofil szénatommal. Az aldehidek és a ketonok kilépő csoportjai csak anionként rendelkeznek nemkötő elektrópárral, az oxigént vagy nitrogént tartalmazó kilépő csoportok azonban semleges molekulaként is. Ennek megfelelően az erős bázisok semleges molekulái (víz, alkohol, ammónia és aminok) is elég erős bázisok ahhoz, hogy a gyenge bázisokat leszorítsák a karbonilszénről.



9.10. Nukleofil szubsztitúció a karbonilszénen

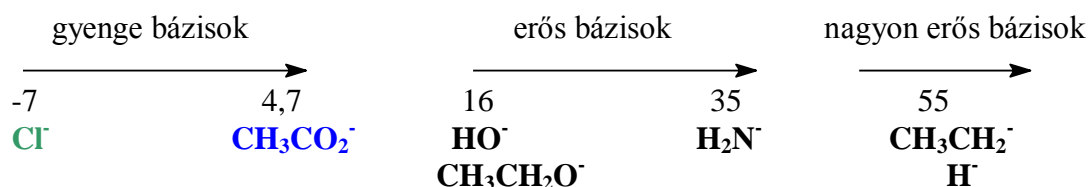
Az általános elvnek megfelelően minden karbonilvegyület kilépő csoportja leszorítható egy bázikusabb (azaz sémán tőle jobbra elhelyezkedő) csoporttal.



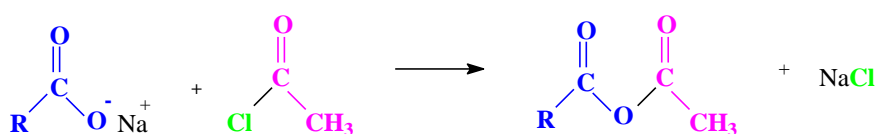
(I) A savhalogenidek

Mivel a **halogenidek** a leggyengébb bázisok, hozzájuk képest valamennyi kilépő csoport erősebb bázis, ezért a savhalogenidek minden kilépő csoporttal leszoríthatók.

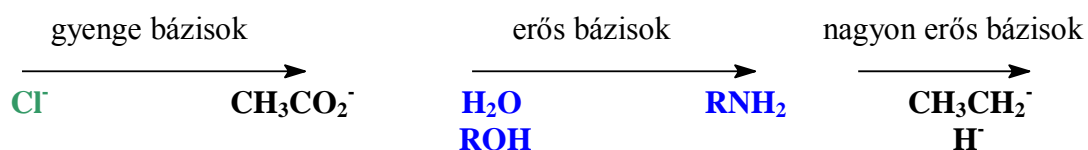
Reakció gyenge bázisokkal. A halogenidekhez viszonyítva még, az egyébként gyenge bázisként viselkedő **karboxilátanion** is erősebb bázis, ezért a savhalogenidek könnyen átalakíthatók savanhidridekké.



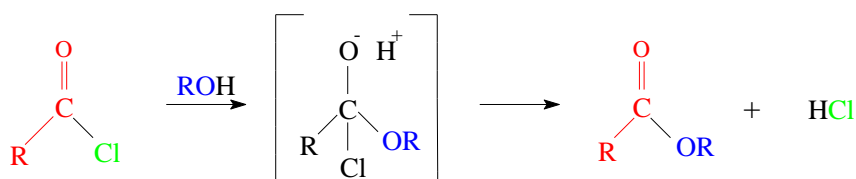
A fentieknek megfelelő átalakulás, egy savklorid reakciója egy karbonsav sójával, a legjobb módszer vegyes savanhidridek előállítására.



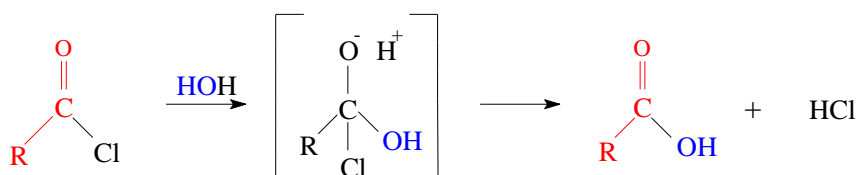
Reakció az erős bázisok semleges formáival. Az erős bázisokkal a savhalogenidek természetesen még könnyebben reagálnak, sőt az erős bázisoknak megfelelő semleges molekulák is már elég bázikusak ahhoz, hogy a savhalogenidekkel reagálni tudjanak.



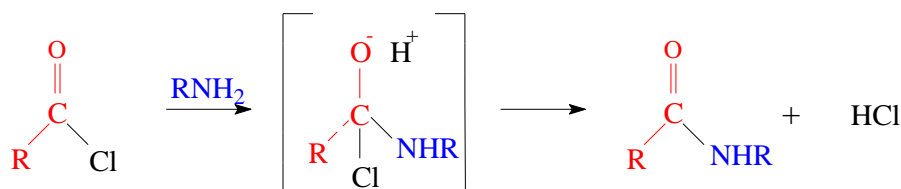
Igy például **alkohollokkal** reagálva a savhalogenidek észterekké alakulnak át. A reakció során az **alkohol** oxigénjéhez **acilcsoport** kapcsolódik (**O-acilezés**).



Hasonló átalakulás megy végbe **víz** hatására is. Ennek során a savhalogenid karbonsavvá alakul, ami azt jelenti, hogy a savhalogenidek csak teljesen vízmentes körülmények között tárolhatók.

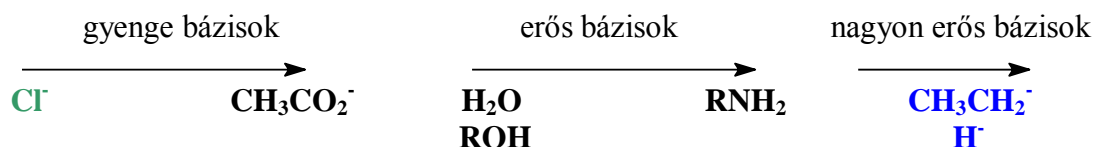


A nitrogén nagyobb bázikussága miatt aminokkal a savhalogenidek még könnyebben reagálnak és savamidokat képeznek (**N-acilezés**).

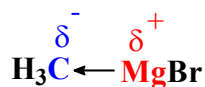


A reakció mellékterméke a HCl, és ez reagálni tud az aminnal. Ezért ezekhez a reakciókhoz piridint szokás oldószernek választani, mert ez a bázikus oldószer megköti a képződő savat.

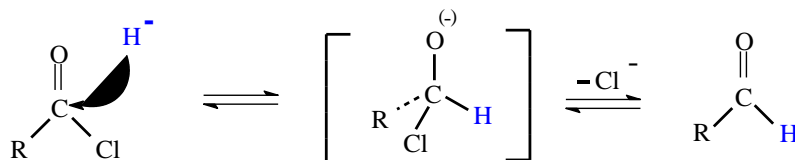
Reakció a nagyon erős bázisokkal. A **hidridanion** és a **karbanion** nagyon erős bázisok, ezért könnyen tudnak reagálni a savhalogenidekkel.



Mivel a hidridanion és a karbanion nagyon erős bázis, szabad bázisként nem is fordulnak elő. **Hidridanion** átadására képesek azonban az olyan vegyületek, amelyekben a hidrogén elektro-pozitív atomhoz kapcsolódik. A reaktív lítium-alumínium-hidrid (LiAlH_4) és a kisebb reaktivitású nátrium-bór-hidrid (NaBH_4) a két, leggyakrabban alkalmazott, hidridaniont szolgáltatni képes reagens. **Karbanionként** pedig azok a vegyületek tudnak reagálni, amelyekben a szén elektro-pozitív atomhoz kapcsolódik (fémorganikus vegyületek). A legismertebb ilyen típusú vegyület a szén-magnézium kötést tartalmazó Grignard-reagens.

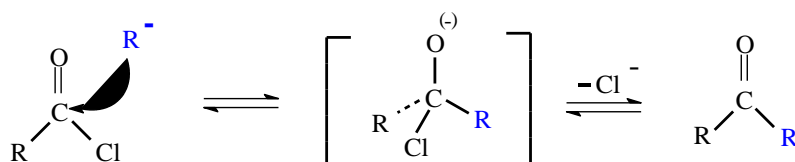


Hidridanionnal reagálva a savhalogenidek nukleofil szubsztitúciós reakcióban aldehidekké alakulnak át.

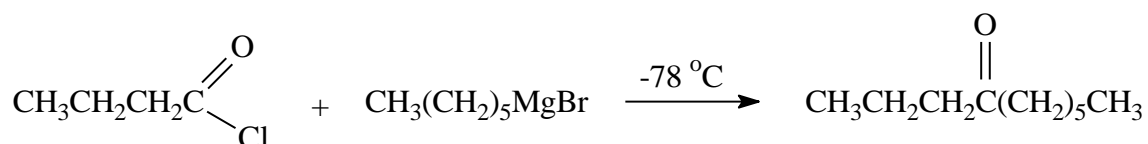


A képződő aldehyd azonban nem végtermék, mert az aldehyd is reagálni tud a hidridanionnal, és nukleofil addíciós reakció révén alkohollá alakul át (ezzel a reakcióval a következő fejezetben foglalkozunk).

Karbanionokkal a savhalogenidek hasonló módon reagálnak, de ebben az esetben ketonok képződnek.

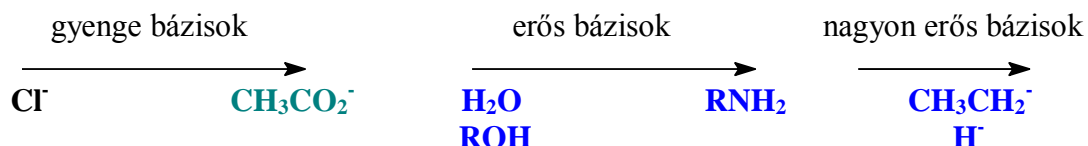


A nukleofil szubsztitúciós reakcióban képződő ketonok elvileg szintén alkohollá alakulhatnak, de kis reaktivitásuk miatt alacsony hőmérsékleten a ketonok nem alakulnak tovább.

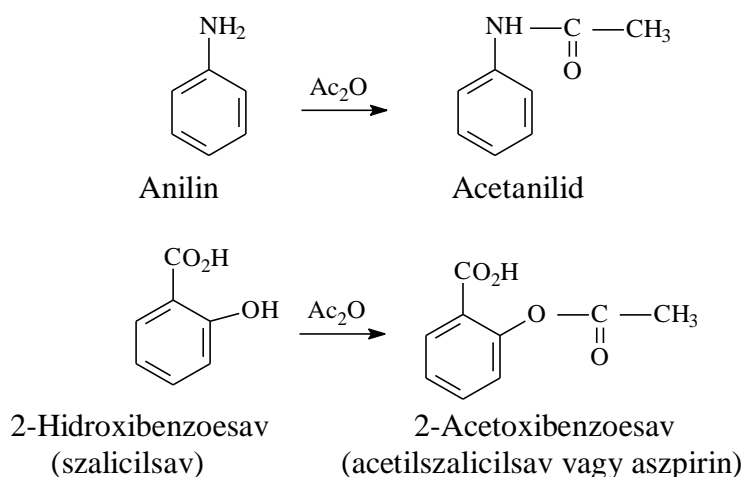


(II) A savanhidridek

A savanhidridek a balra elhelyezkedő savhalogenideké nem alakíthatók át, a tőlük jobbra található származékokká viszont átalakíthatók.

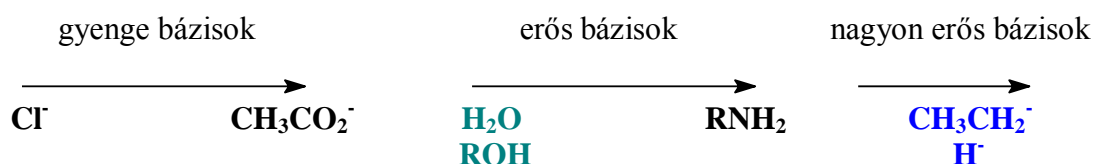


Reaktivitásuk valamivel kisebb ugyan, mint a savhalogenideké, de elég nagy ahhoz, hogy az erős bázisoknak megfelelő semleges molekulákkal is reagálni tudjanak. Nagy előnyük viszont az, hogy melléktermékként nem HCl, hanem karbonsav képződik, így nem kell savmegkötő bázist alkalmazni. Ezért az ecetsav-anhidridet (Ac₂O) gyakran használják az oxigén- vagy a nitrogénatomok acetilezésére.

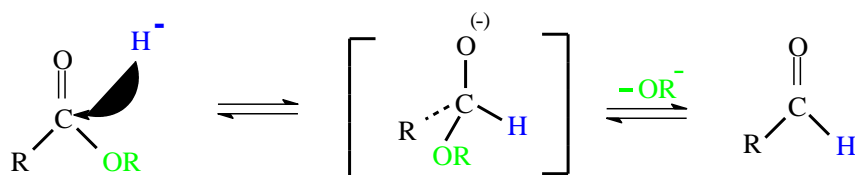


(III) Az észterek és a karbonsavak

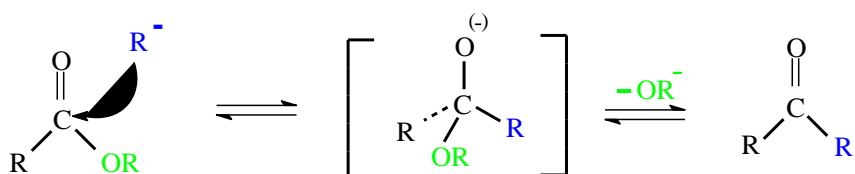
Az átalakíthatósági sornak megfelelően az észterek elvben savamidokká is átalakíthatók, kis reaktivitásuk miatt azonban csak a nagyon erős bázisokkal megy végbe megfelelő sebességgel az átalakulás.



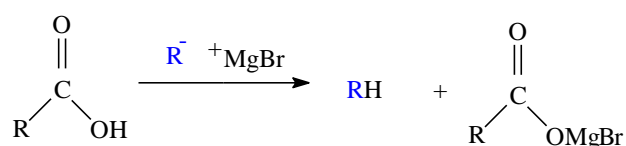
A **hidridanion** például nagyon reaktív nukleofil reagens, ezért még az észterek is megfelelő sebességgel reagálnak vele.



A képződő aldehyd azonban itt sem végtermék, mert az reagálni tud a hidridanionnal és alkohollá alakul át. **Karbanionnal** is hasonló átalakulás megy végbe, és a képződő keton is alkohollá alakulhat tovább.

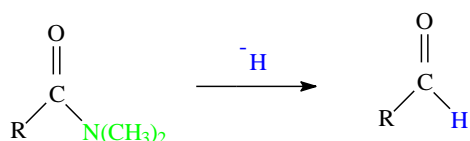


A kilépő csoportok hasonló bázikussága miatt elvben a karbonsavak az észterekhez hasonló reaktivitással bírnak a nukleofil szubsztitúciós reakciókban. Különbséget jelent azonban az, hogy a karbonsavak, az észterekkel ellentétben, savként is reagálhatnak. Így például a Grignard-reagenssel reagálva alkán képződik.

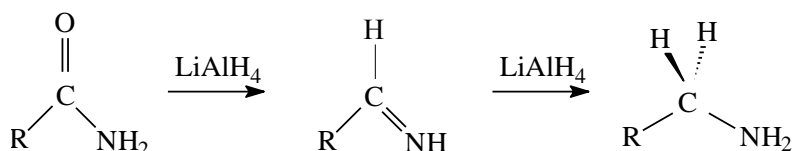


(IV) A savamidok

A reaktivitási sorrend szerint a savamidok csak a nagyon erős bázisokkal tudnak reagálni. De még ez a reakció is csak a hidridanionnal megy végbe megfelelő mértékben. Azonban itt is csak akkor képződik a várt aldehyd, ha alkilcsoportokkal szubsztituált amidokat reagáltatunk megfelelő reagensekkel.



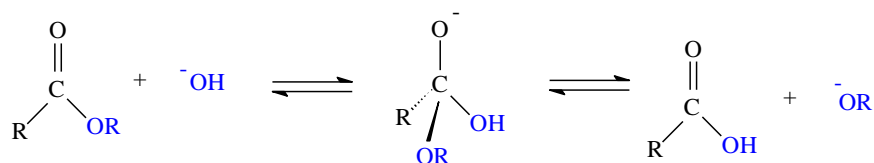
A szokásos redukálószer (LiAlH₄) alkalmazása esetén ugyanis a reakció során az oxigéntartalmú csoport lesz a kilépő csoport, és emiatt a reakció során imin képződik, ami azután aminná alakul át.



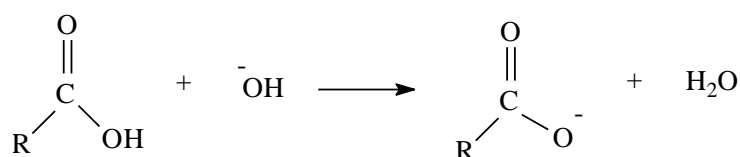
(V) Az észterek lúgos hidrolízise

A karbonsavak és az észterek egymás alatt szerepelnek a sémán, mert hasonló bázikusságú kilépő csoportokat tartalmaznak. Ezért nemcsak a jobbra eső származékokká, hanem egymásba

is átalakíthatók. A hasonló bázikusságú csoportok miatt egyensúlyi elegy kialakulása lenne várható.

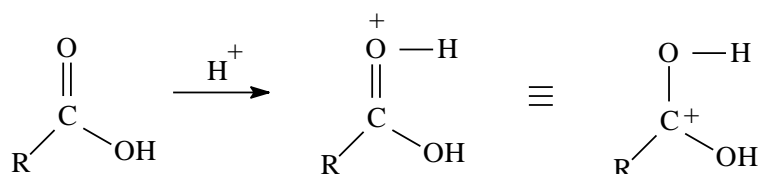


A karbonsavak azonban, az észterekkel szemben, savként tudnak viselkedni, ezért a lúgos közegben karboxilátanionná alakulnak át. Mivel pedig a karboxilát-anion jóval gyengébb bázis, mint a hidroxidion, a befejező lépés irreverzibilis átalakulásnak tekinthető, azaz a karbonsav teljes mértékben karboxilát-anionná alakul át.

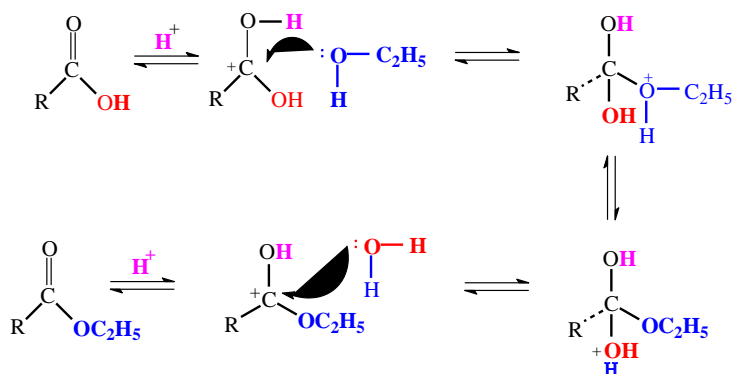


A reakció végén erős sav hozzáadására a karboxilát-anionból karbonsav képződik, így az észter teljes mértékben karbonsavvá alakítható át. Ezért az észterek karbonsavvá alakítása lúgos közegben fontos szintetikus reakció.

(VI) Észteresítés savas közegben. Az észterek lúgos hidrolízisének megfordításaként elvben a karbonsavak észterré lennének átalakíthatók, az egyensúlyi viszonyok azonban ennek nem kedveznek. Az észterképzés legegyszerűbb módja az lenne, ha a karbonsavakat semleges nukleofil reagensekkel, az alkoholokkal tudnánk reagáltatni. A karbonsavak azonban nem elég reaktívak ahhoz, hogy olyan gyenge nukleofil reagensekkel is reagálni tudjanak, mint az alkoholok. Savas közegben azonban a karbonsavak protonálódni tudnak.



A protonált karbonsav karbokationként tud reagálni, emiatt már elég reaktív ahhoz, hogy a gyengén nukleofil alkohollal is reagálni tudjon.



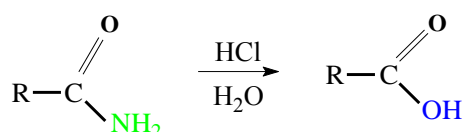
Ráadásul a savas közegben a protonálódás miatt a víz lesz a kilépő csoport (HOH), és ez sokkal gyorsabban hasadhat le, mint a sokkal bázikusabb OH⁻. A reakció végterméke az észter. Az észter azonban a savhoz hasonlóan képes protonálódni, és a protonált észter a

vízzel tud reagálni. Ekkor viszont az alkohol lesz a kilépő csoport, és az észter visszaalakul savvá. Mivel a víz és az alkohol hasonló bázikusságú kilépő csoportok, az egyensúly egyik irányban sem tolódik el, és egy egyensúlyi elegy fog képződni.

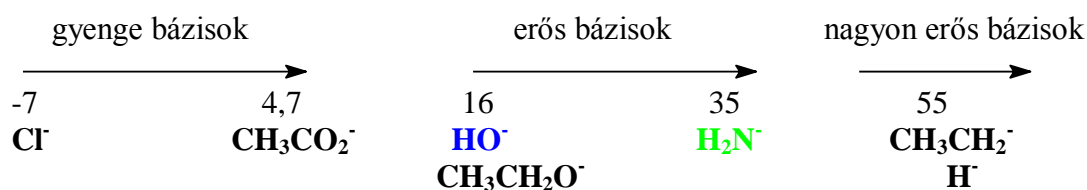
Az ilyen, úgynevezett egyensúlyi reakciók úgy tehetők teljessé, ha az egyik kiindulási anyagot feleslegben alkalmazzuk. Az észterképzési reakciónál vagy az alkoholt, vagy a karbonsavat használják feleslegben, míg a savas észterhidrolízishez nagy vízfelesleget alkalmaznak. Egyes esetekben fordítva járnak el, és az egyik terméket vonják ki az egyensúlyi elegyből. Az észterképződést például sokszor azzal teszik teljessé, hogy a képződő vizet távolítják el.

(VII) A savamidok átalakítása karbonsavvá

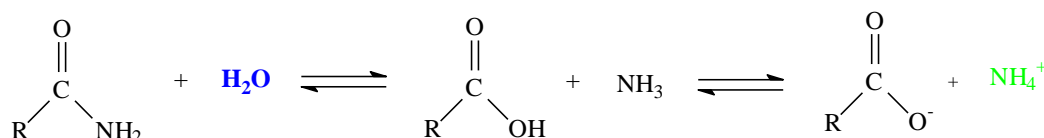
A savamidok kis reaktivitású karbonilvegyületek. Ez az oka a peptidkötés nagy stabilitásának is. Kis reaktivitásuk ellenére erőlyes körülmények között a savamidok savas közegben mégis karbonsavvá hidrolizálhatók.



A reakció ellentmondani látszik az általános trendnek. Ez ugyanis egy olyan átalakulásnak tűnik, amelyben a hidroxid-anion **belépő csoport** gyengébb bázis, mint a **kilépő amid-anion**.



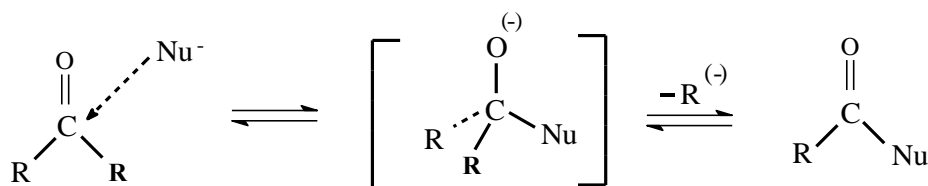
A reakció terméke azonban ebben az esetben sem a karbonsav, mert az protonálni fogja a képződő ammóniát, így ammónium-ion képződik.



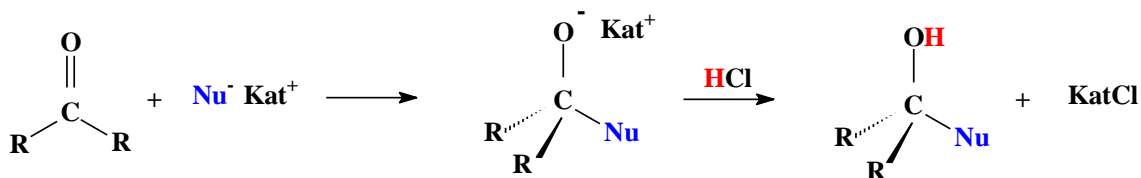
A víz viszont erősebb bázis, mint az ammónium-ion, így ténylegesen az erősebb bázis szorítja le a gyengébb bázist. A reakció végrehajtásához erősen savas közegre van szükség, hogy kellőképpen aktiválni tudja a savamidot ahhoz, hogy az már a vízzel is reagálni tudjon.

9.11. Nukleofil addíció a karbonilszénen

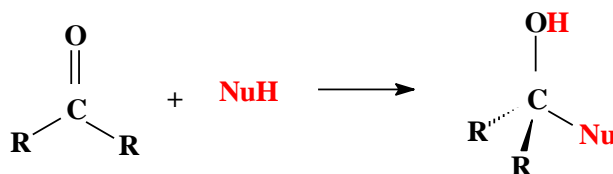
A ketonok és az aldehidek is úgy reagálnak a nukleofil reagensekkel, hogy az első lépésben tetraédres intermedierré alakulnak át. A ketonok esetében a karbanion, az aldehidekben pedig a hidridanion lenne a kilépő csoport ezekből az intermedierekből.



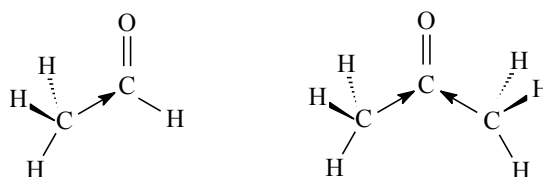
Azonban mindkét kilépő csoport nagyon erős bázis, ezért nincs olyan erős bázis, amelyik erősebb bázisként belépő csoport lehetne, ezért ezek a vegyületek nukleofil szubsztitúciós reakciókra nem képesek. Ehelyett az történik, hogy a negatív töltésű nukleofil reagens kationja sót képez az intermedierrel, és az átalakulás ebben a fázisban megáll. Ha ezt követően a sós híg savban oldják, az intermedier protont vesz fel, és OH-csoporttá alakul.



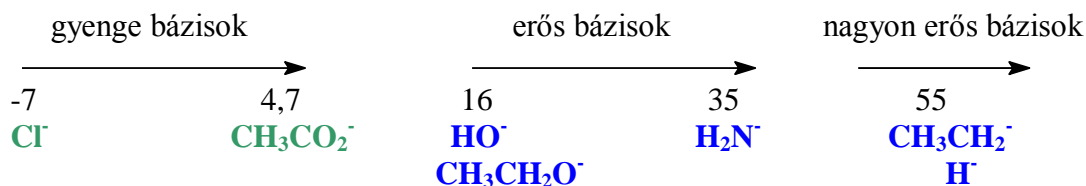
A fenti reakcióséma szerint az kettős kötésre a második lépésben addicionálódó hidrogén egyértelműen a savból származik. Ha azonban eltekintünk a mechanizmustól, és csak a reakció kiindulási és végállapotát vesszük tekintetbe, akkor azt állapíthatjuk meg, hogy a reakció során formálisan a nukleofil reagens (**NuH**) addicionálódik a C=O kettős kötésre. Ezért szokás ezeket az átalakulásokat **nukleofil addíciós** reakcióknak nevezni.



A nukleofil addíciós reakciók az aldehidek és a ketonok jellemző reakciói, és az aldehidek jóval reaktívabbak, mint a ketonok.

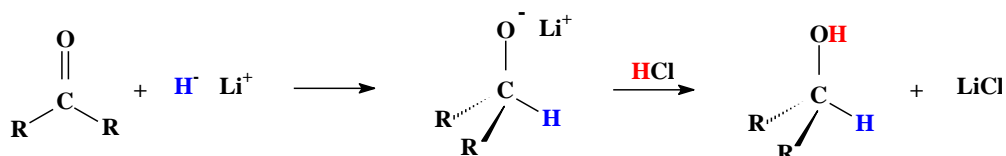


A ketonokban ugyanis egyrészt a két alkilcsoport nagyobb térigénye gátolja a nukleofil reagens támadását, másrészt a két elektronszívó alkilcsoport jelenléte nagyobb mértékben csökkenti a szén pozitív töltését, mint az aldehid esetében az egy alkilcsoport.



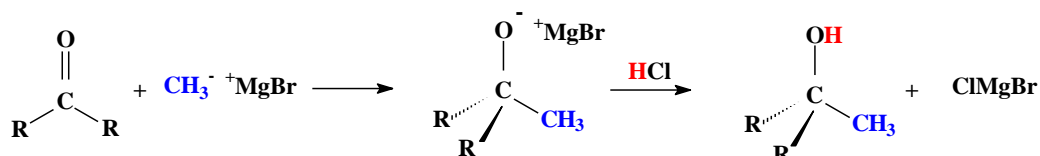
A gyenge bázisok nem elég reaktívak ahhoz, hogy az aldehidek vagy a ketonok karbonilszén-atomjával reagálni tudjanak, az erős és a nagyon erős bázisok viszont igen.

Reakció a nagyon erős bázisokkal. Az aldehidek és a ketonok esetében is a LiAlH₄ vagy a NaBH₄ az alkalmas reagens arra, hogy **hidridanionként** reagáljon a karbonilszénnel.



Formálisan H₂ addicionálódik a kettős kötésre, és az aldehidek és a ketonok alkohollá alakulnak. A valóságban azonban csak az első **H** az, amit a reagens ad, a második **H** már a savból származik.

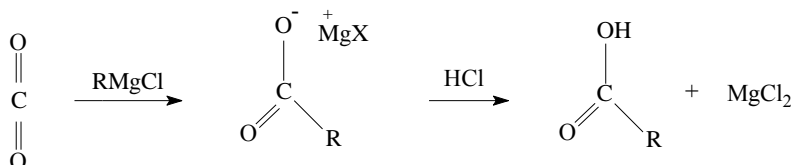
Karbanionként reagáló reagensként ebben az esetben is Grignard-reagenset szokás alkalmazni.



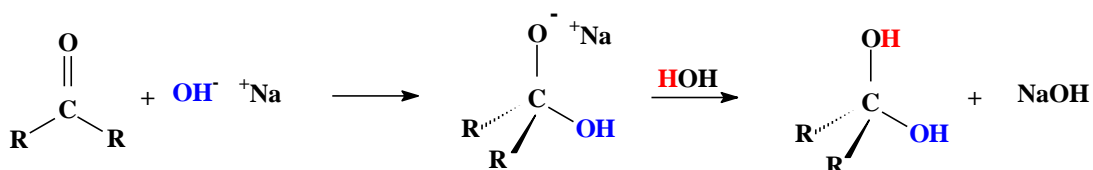
A Grignard-reakció során új szén-szén kötés alakul ki a molekulában. Ezért a formaldehid primer alkoholt ad, a többi aldehyd Grignard-reakciója viszont szekunder alkoholhoz vezet. A ketonok pedig terciér alkohollá alakulnak a Grignard-reakcióban.

A fenti nukleofil addíciós reakciók következménye az, hogy azokban a nukleofil szubsztitúciós reakciókban, amelyeknek aldehyd vagy keton lenne a terméke, a reakció tovább megy és alkoholok képződnek.

A szén-dioxid is tartalmaz karbonilcsoportot, ezért a Grignard-reagenssel is reagálni tud, és ennek során karbonsav képződik.



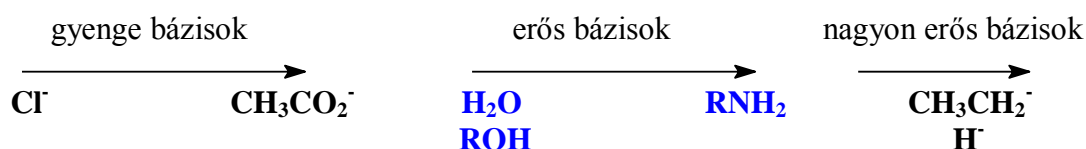
Reakció erős bázisokkal. Az erős bázisok is alkalmasak arra, hogy aldehidekkel vagy ketonokkal reagáljanak, de szintetikus jelentősége csak a hidroxid-anion reakciójának van, mert az aldehidek és ketonok reakciója egy lúg vizes oldatával nagyon könnyen kivitelezhető átalakulás.



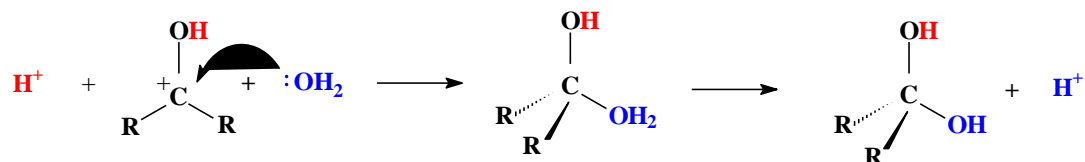
A reakció során formálisan a víz addíciója megy végbe. Valójában a hidroxid-anion hozza létre a intermediert, majd ez az intermedier szakít le egy protont a vízből. A reakció terméke egy 1,1-diol, amit geminális diolnak szokás nevezni.

Az egyensúly helyzete a szerkezettől függ. Ketonoknál az egyensúly a karbonilvegyület felé tolódik el. Így például az acetonban csak 0,1 % geminális diol van jelen. Egyszerű aldehideknél a helyzet fordított. A formaldehyd vizes oldata (a formalin) például 99,9 % geminális diolt tartalmaz.

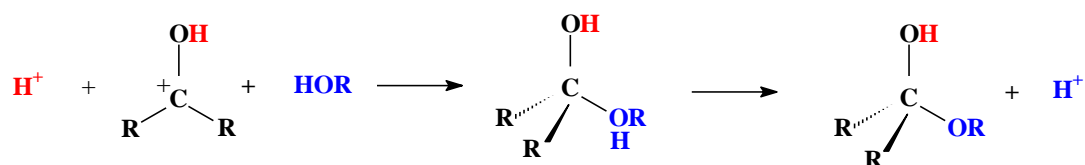
Reakció az erős bázisok semleges formáival. Az észterekhez hasonlóan savas közegben az aldehidek és a ketonok karbonilcsoportjai is olyan mértékben aktiválódnak, hogy már az erős bázisok semleges formáival is reagálni tudnak.



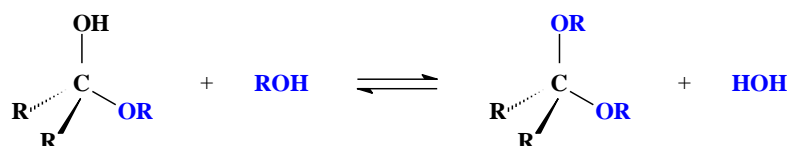
Reakció vízzel. Az oxigén kis bázikussága miatt a reakció erősen savas közegben megy végbe. Habár az OH-csoport hidrogénje itt is a savból származik, a reakció formálisan savas közegű vízáddíció, amely itt is geminális diolhoz vezet.



Reakció alkoholokkal. A vízhez hasonló módon reagálnak az alkoholok is, és a reakció során a geminális diol monoétere (**félacetál**) képződik.



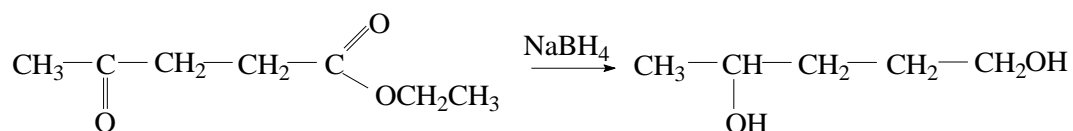
A félacetál a savas közegben egy újabb alkoholmolekulával reagálva a geminális diol diéterévé, **acetállá** alakul át.



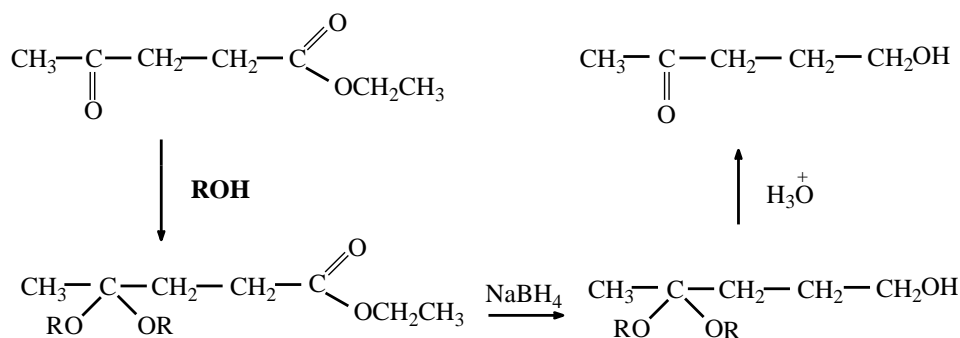
A folyamat egyensúlyi lépésekből áll, ezért alkoholfeleslegben az acetál kialakulása, vízfeleslegben az acetál hidrolízise megy végbe.

Acetál védőcsoportok. Egy acetál csak éteres C-O kötések tartalmaz, míg a félacetálban van egy alkoholos OH-csoport is. Ezért a félacetálok reaktivitása az alkoholokhoz, míg az acetáloké az éterekhez hasonlít. Ennek megfelelően az acetálok sokkal kevésbé reaktívak, mint a félacetálok.

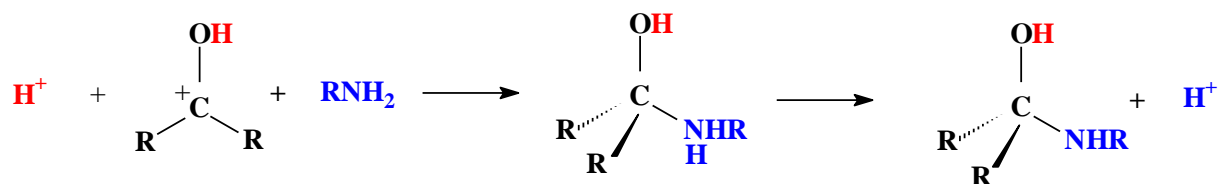
Kis reaktivitásuk miatt az acetálok védőcsoportként is alkalmazhatók. Így például az 5-hidroxipentán-2-on az etil-(4-oxopentanoát) közvetlen redukciójával nem állítható elő, mert egy keton gyorsabban redukálódik, mint egy észter, és így pentán-1,4-diol képződik.



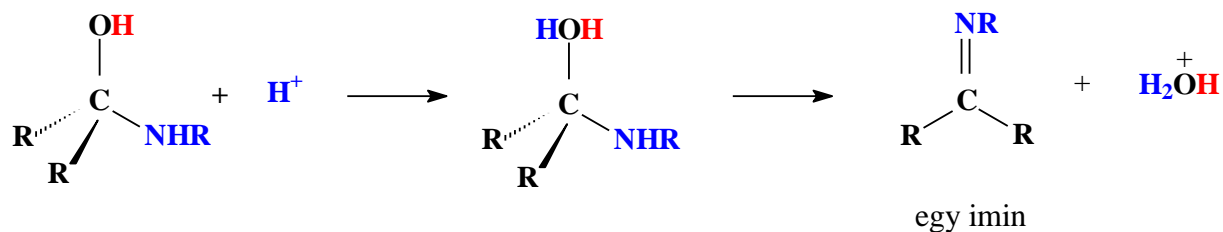
Ha azonban a ketont acetállá alakítjuk, az acetál a redukció alatt változatlan marad, majd a redukció után könnyen eltávolítható.



Reakció aminokkal. Az aminok az oxigéntartalmú vegyületekhez hasonlóan reagálnak, csak a nitrogén nagyobb bázikussága miatt az átalakulások gyengébben savas közegben is végbe mennek. A reakció terméke egy geminális aminoalkohol.



Az aminoalkohol savas közegben az oxigénen is protonálódhat, és víz lehasadása után **iminné** alakul át.



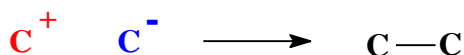
A savas közeg szükséges a jó kilépő csoport kialakulásához, a nagyon savas közeg viszont hátrányos, mert a kiindulási amin is protonálódik, és ezáltal elveszti nukleofilitását. Emiatt a reakció csak egy szűk pH tartományban (pH= 4-5) megy végbe megfelelő sebességgel.

10.fejezet

A szénváz kialakítása

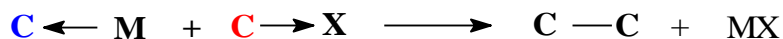
A szerves vegyületek előállításának fontos része a megfelelő funkciós csoportok kialakítása a molekulában. Nem kevésbé fontos azonban a megfelelő hosszúságú szénváz kialakítása sem. Amennyiben egy nagyobb méretű molekulát kisebb molekulákból szándékozunk felépíteni, alapvető fontosságúvá válnak a szén-szén kötések kialakulását eredményező reakciók, amelyek segítségével lehetővé válik az ilyen típusú reakciók végrehajtása.

Egy szén-szén kötés kialakulása egy ionos jellegű reakcióban úgy képzelhető el, hogy ennek során elektrofil és nukleofil szénatomok reagálnak egymással.

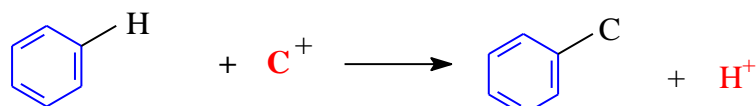


Ez természetesen nem azt jelenti, hogy a fenti reakcióban **karbokationok** és **karbanionok** reagálnának egymással. Egy karbokation kialakulásához ugyanis erősen savas, a karbanion kialakításához pedig erősen bázikus közegre van szükség, emiatt ez a két intermedier ugyanabban a reakcióelegyben nem állítható elő. A karbokationok és karbanionok közvetlen reakciója helyett az átalakulás végrehajtására az alábbi három elvi lehetőség áll rendelkezésre:

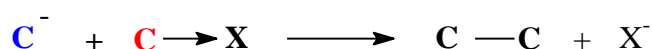
(I) **nukleofil** és **elektrofil** szénatomokat tartalmazó poláris molekulák reakciója egymással



(II) **karbokation** előállítása és reakciója **nukleofil szénatomot** tartalmazó molekulával



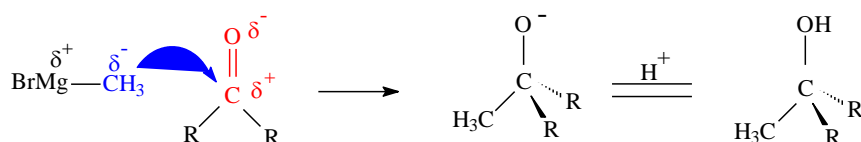
(III) **karbanion** előállítása és reakciója **elektrofil szénatomot** tartalmazó molekulákkal



10.1. A Grignard-reakció

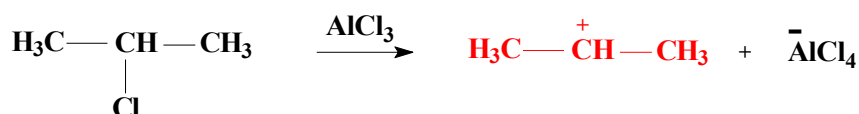
A szén-szén kötések kialakításának egyik elvi lehetősége az, hogy **nukleofil** és **elektrofil** szénatomokat tartalmazó poláris molekulákat reagáltatunk egymással. Nukleofil szénatomokat tartalmaznak a fémorganikus vegyületek, amelyekben a szénatom az elektropozitív fématomhoz kapcsolódik. A fémorganikus vegyületek közül a szén-magnézium kötést tartalmazó Grignard-reagens a legismertebb.

A Grignard-reagens karbanionként tud reagálni elektrofil szénatomokat tartalmazó vegyületekkel, például a karbonilvegyületekkel. Aldehydekekkel, illetve ketonokkal reagálva például nukleofil addíciós reakciók mennek végbe, és ennek során alkoholok képződnek.

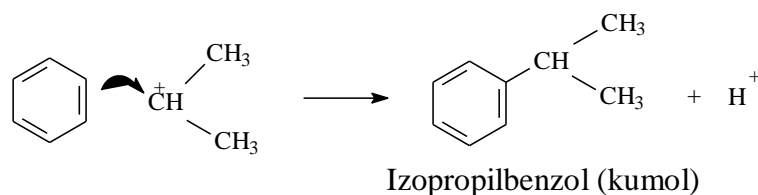


10.2. A Friedel-Crafts reakciók

A szén-szén kötés kialakításának egy másik módja az, hogy **karbokationt** állítunk elő, és ezt reagáltatjuk egy nukleofil szénatomot tartalmazó vegyülettel. A karbokationok előállításához erősen savas közegre van szükség. Az alumínium-triklorid nagyon hatékony Lewis-sav, és alkil-halogenidekkel reagálva halogenidaniont szakít le a molekulából, és így karbokation alakul ki.

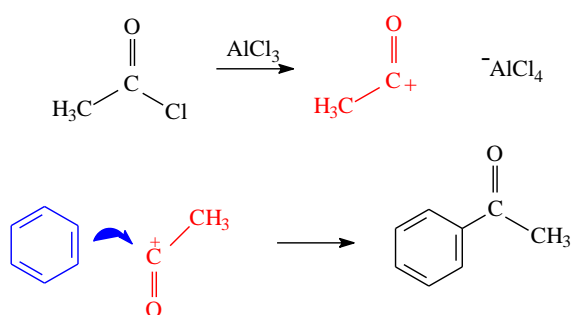


A szén-szén kettős kötéseket tartalmazó vegyületek nukleofil reagensek, ezért reagálni tudnak a karbokationokkal. Sőt a karbokation annyira reaktív, hogy még a gyengén nukleofil aromás vegyületekkel is reagálni tud.



Az ilyen átalakulásokat **Friedel-Crafts reakcióknak** nevezik, és különösen az aromás vegyületek esetén bírnak szintetikus jelentőséggel, mert az aromás vegyületek még a Friedel-Crafts reakciót jellemző erősen savas közegben sem polimerizálódnak.

A kumul előállításánál a benzol alkilezése megy végbe, ezért az ilyen típusú reakciókat Friedel-Crafts alkilezésnek nevezik.

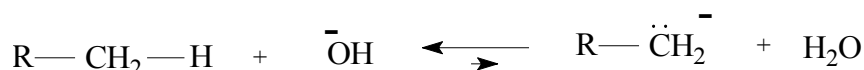


Karbokationok azonban a savkloridokból is előállíthatók AlCl_3 segítségével. Az így előállított acilkationok és az aromás vegyületek reakciójában az aromás vegyület acileződik (Friedel-Crafts acilezés), és aromás ketonok képződnek.

10.3. A karbanionok előállítása

A szén-szén kötések kialakításának harmadik módja az, ha **karbanionokat** állítunk elő, és ezeket reagáltatjuk **elektrofil szénatomot** tartalmazó poláris vegyületekkel.

Egy alkánból elvben úgy lehetne karbaniont előállítani, hogy protont szakítunk le egy C-H kötésből.



Proton leszakítása egy alkán C-H kötéséből azonban nagyon nehéz, mert a karbanion sokkal erősebb bázis, mint a nagyon erős bázisnak tekintett hidroxid-anion vagy amid-anion, így az egyensúly az alkán felé van eltolódva.

Konjugált sav	Bázis	pK
CH_3CH_3	CH_3CH_2^-	~55
NH_3	NH_2^-	35
H_2O	HO^-	15,7

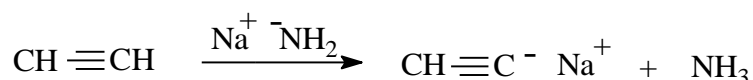
A karbanion azonban a protont a nemkötő elektronpárja segítségével köti meg. Ha valamilyen hatás csökkenti az elektronsűrűséget a karbanion szénatomján, ezzel csökkenti bázikusságát is, mert a kisebb elektronsűrűség miatt gyengébben fogja megkötni a protont. Ezért karbani-

onok kialakítása csak olyan vegyületek esetében remélhető, amelyekben valamilyen hatás lényegesen csökkenti a negatív töltés nagyságát a szénatomon.

Egy kötés *s*-jellegének növekedése az elektronok erősebb kötődését is jelenti. Egy anion tehát annál gyengébb bázis (és a megfelelő konjugált sav annál erősebb sav), minél nagyobb az anion szénatomjának *s*-jellege.

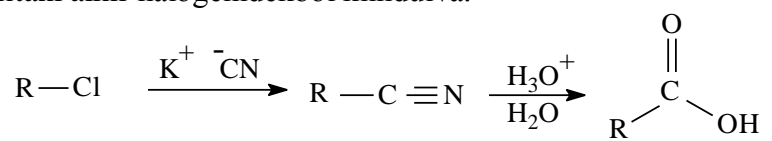
Konjugált sav	Bázis	p <i>K</i>
CH ₃ CH ₃ <i>sp</i> ³	CH ₃ CH ₂ ⁻	~55
CH ₂ =CH ₂ <i>sp</i> ²	CH ₂ =CH ⁻	42
NH ₃	NH ₂ ⁻	35
CH≡CH <i>sp</i>	CH≡C ⁻	25
H—C≡N	⁻ C≡N	9,4

Az *s*-jelleg növekedése azt eredményezi, hogy az *sp*-hibridállapotú acetilid-anion már gyengébb bázis, mint az amid-anion. Ezért nátrium-amiddal az acetilén hidrogénje leszakítható (az oldószer cseppfolyós ammónia).

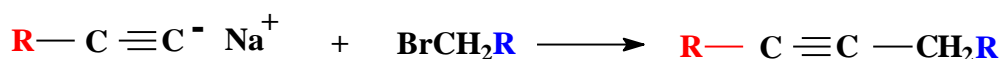


A cianid-anionban az *sp*-hibridállapotú szénatomhoz még egy elektronegatív nitrogén is kapcsolódik, ezért ez az anion már olyan gyenge bázis, hogy a cianid-anionok már a KCN vízben való oldásával is előállíthatók.

A karbanionok nagyon reaktív nukleofil reagensek, ezért jó kilépő csoportokat tartalmazó vegyületekkel, például az alkil-halogenidekkel, nukleofil szubsztitúciós reakciókat adnak. Ennek során például a cianid-anion helyettesíti a halogént az alkil-halogenidben, és nitril jön létre. A nitrilek a karbonilvegyületekhez hasonló reakciókat adnak, savas közegben például, a savamidokhoz hasonlóan, karbonsavvá hidrolizálhatók. Ezzel a reakcióssal tehát karbonsavakat lehet előállítani alkil-halogenidekből kiindulva.

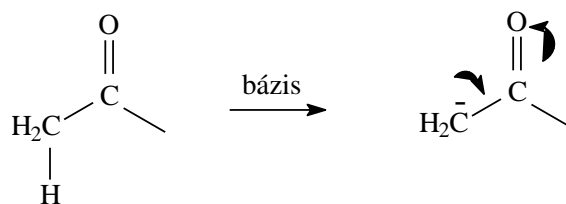


Az acetilénből előállított anionok szintén nagyon reaktívak, és hasonló módon reagálnak alkil-halogenidekkel. Ezzel a reakcióval szubsztituált alkinek állíthatók elő.



10.4. Az enolátok

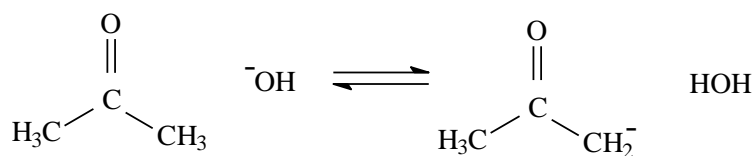
Ha egy karbanionban a negatív töltés delokalizálódik, ez ugyanúgy csökkenti fogja a negatív töltés nagyságát a szénatomon, mint az *s*-jelleg növekedése, ami azt jelenti, hogy a bázikussága is csökkenni fog. Így például, ha egy karbonilcsoport melletti hidrogén (ez az *alfa*-hidrogén) hasad le protonként egy molekulából, a képződő karbanionban a szén elektrónpárja és a *pi*-elektronok az oxigén felé mozdulnak el.



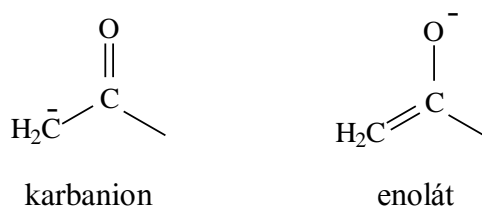
Ezáltal a negatív töltés delokalizálódik a molekulában, és ez stabilizálja az aniont. A stabilizáció azt eredményezi, hogy egy *alfa*-hidrogént sokkal könnyebb bázissal leszakítani, mint általában egy hidrogént egy szénhidrogénből. Más szóval az *alfa*-hidrogének sokkal savasabbak a szénhidrogének hidrogénjeinél.

Konjugált sav	Bázis	pK
CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₂ ⁻	~55
CH≡CH	CH≡C ⁻	25
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ ^-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	25
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ ^-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	19
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ ^-\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	17
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻	16,0
H ₂ O	⁻ OH	15,7

A táblázat szerint az észterek savassága az acetilén savasságával egyezik meg, az aldehideké és a ketonoké pedig még meg is haladja azt. Emiatt a hidroxid- (⁻OH) vagy az etoxid-anionok (⁻OEt) is elég erős bázisok a proton részleges leszakításához.



A delokalizálódott anionban a negatív töltés részben a szénen, részben pedig az oxigénen jelenik meg, ezért az anion szerkezete két formulával írható le.



A bal oldali formulát karbanionnak, a jobb oldalit pedig enolátnak nevezzük, mert az utóbbi forma úgy származtatható, hogy egy enolból protont szakítunk le.

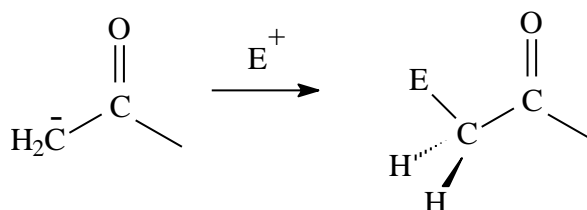
Az oxigén nagyobb elektronegativitása miatt a negatív töltés nagyobbik része az oxigénen, kisebb része pedig a szénen található, így a molekula valóságos szerkezete az enoláthoz áll közelebb. Ennek megfelelően az enolátformának megfelelő formulát célszerű használni a molekula jelölésére, ha az anion szerkezetét szeretnénk leírni.

10.5. Az enolátok reaktivitása

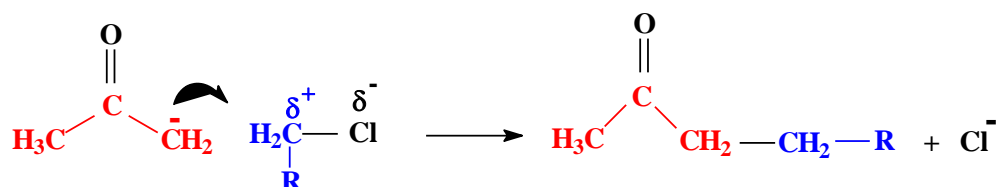
Az enolátokban a negatív töltés részben a szénen, részben pedig az oxigénen található. Ennek megfelelően ezek a vegyületek két nukleofil centrummal rendelkeznek.



Mivel az oxigén az elektronegatívabb atom, a negatív töltés nagyobb részben található az oxigénen, mint a szénen. Mivel azonban egy karbanion sokkal bázikusabb, mint egy alkoholát-anion, az enolátok mégis elsősorban a szénen reagálnak az elektrofil reakciócentrumokkal. Ennek következtében olyan esetekben, amikor az ilyen típusú vegyületek reakcióit akarjuk leírni, a karbanionnak megfelelő formulát célszerű használni.

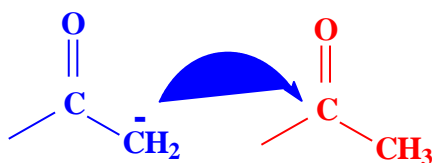


Az enolátok tehát karbanionként reagálnak alkil-halogenidekkel, és ennek során a karbanionok alkileződnek. Az ilyen, szén-szén kötés kialakításával járó reakciók legfontosabb közös jellemzője az, hogy az eredetinel hosszabb szénláncal rendelkező vegyületek alakulnak ki.



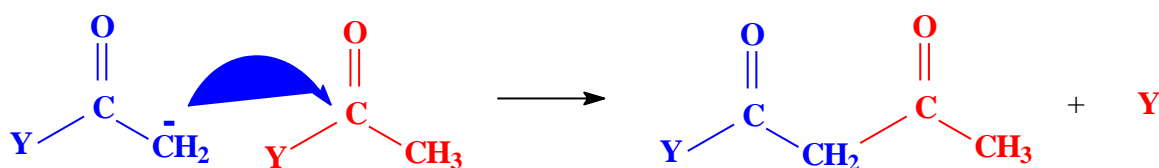
10.6. A karbonilvegyületek kondenzációs reakciói

Az enolátok nagyon reaktív nukleofil reagensek, ezért tudnak reagálni az elektrofil szénatomot tartalmazó alkil-halogenidekkel. Azonban a karbonilszénatom maga is elektrofil jellegű, ezért ha egy karbonilvegyületet csak részben alakítunk át enoláttá, az **enolát nukleofil szénatomja** reagálni tud az enoláttá át nem alakult **karbonilvegyület elektrofil szénatomjával**.

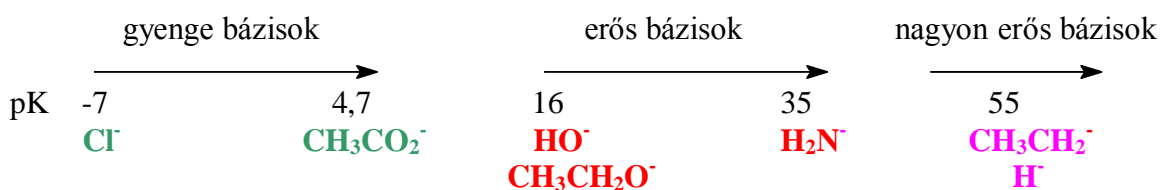


A reakció során új szén-szén kötés jön létre. Ezeket, a szén-szén kötés kialakulását eredményező átalakulásokat, amikor egy karbonilvegyület tulajdonképpen saját magával reagál, **kondenzációs** reakcióknak nevezik.

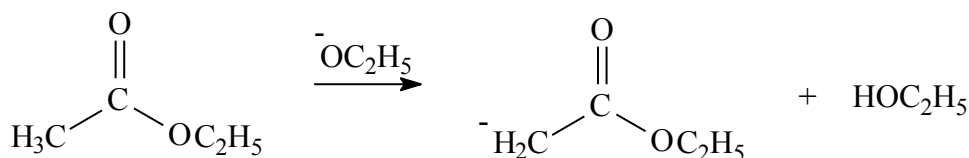
A kondenzációs reakciók két nagy csoportba oszthatók. Az első csoportba tartoznak azok a kondenzációs reakciók, amelyek során **nukleofil szubsztitúciós reakciók** mennek végbe. Az ilyen típusú reakciókat, amelyek során az **enolát karbanionformája acileződik**, **Claisen-kondenzációs reakcióknak** nevezik.



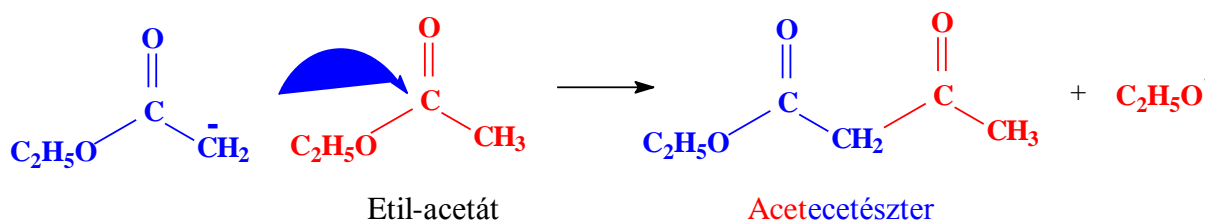
A karbonilvegyületek közül a **reaktív karbonilvegyületek** nem alkalmasak erre az átalakulásra, mert inkább a hidroxidaniónnal reagálnak, és nem a karbanionnal. Nem jók a karbonsavak sem, mert a lúggal sót képeznek, és nem alkalmasak az amidok sem, mert az **amid-anion** erősebb bázis, mint az enolát. Ennek megfelelően csak az észterek azok a karbonilvegyületek, amelyek alkalmasak arra, hogy Claisen-kondenzációs reakciókban vegyenek részt.



Ezért a legtipikusabb Claisen-kondenzációs reakció az etil-acetát átalakulása bázikus közegben acetecetészterré. Az első lépésben az etoxid-anion protont hasít le az etil-acetát *alfa*-szénatomjáról.

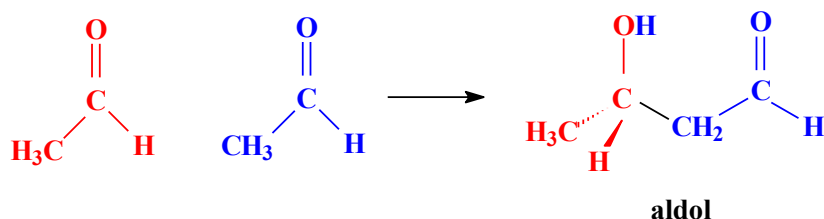


Mivel a képződő karbanion erősebb bázis mint az etoxid-anion, az észter csak kis részben alakul át karbanionná, nagy része változatlanul karbonilvegyület formájában lesz jelen. Így a karbanion reagálni tud egy másik észtermolekula karbonilcsoportjának elektrofil szénatomjával. Mivel a kialakuló intermedierben van jó kilépő csoport, ezért az intermedier ennek a lehasadása révén stabilizálódik, és így két molekula etil-acetátból acetecetészter képződik.

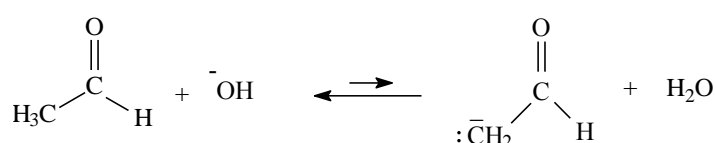


Mivel az enolátok a stabilizáció miatt jóval gyengébb bázisok, mint a szokásos karbanionok, az aldehidek és a ketonok az enolátokkal sem tudnak nukleofil szubsztitúciós reakciókat adni, hiszen az enolátoknál jóval bázikusabb kilépő csoportokat tartalmaznak. Azaz ebben az esetben is csak nukleofil addíciós reakciók játszódhatnak le. A nukleofil addíciós reakciónak megfelelő mechanizmussal lejátszódó kondenzációs reakciókat **aldolkondenzációs** reakciók-

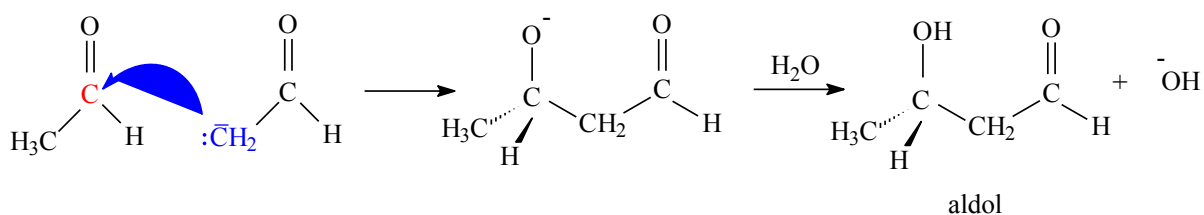
nak nevezik. Tipikus aldolkondenzáció az acetaldehid két molekulájának összekapcsolódása 3-hidroxialdehiddé (aldollá).



A reakció kezdő lépése itt is az, hogy a lúg protont hasít le az acetaldehid *alfa*-szénatomjáról, és enolátanion alakul ki.

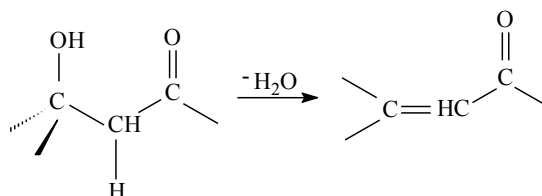


Mivel a képződő karbanion itt is erősebb bázis, mint a hidroxid-anion, az acetaldehidnek is csak egy része alakul át enolát-anionná. Így a karbanion **nukleofil szénatomja** reagálni tud a karbonilvegyület **elektrofil szénatomjával**.



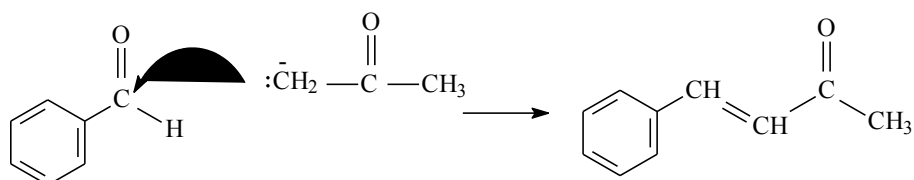
A képződő 3-hidroxialdehid triviális neve **aldol**. Általánosságban aldolnak nevezik az ilyen típusú vegyületeket, és **aldoldimerizáció** az aldolhoz vezető reakciókat. Ketonoknál sokkal lassabban megy az aldoldimerizáció, mint az aldehideknél, és az egyensúly is a keton felé van eltolódva.

Az aldolok nagyon könnyen veszítenek vizet és konjugált telítetlen karbonilvegyület (konjugált enon) képződik.



A dehidratálódás gyakran már a reakció körülményei között is végbemegy. Egy kis molekula (pl. a víz) kihasadását szokás kondenzációnak nevezni, ezért a kétlépéses reakciót **aldolkondenzáció**nak hívják.

Aldolkondenzáció két különböző molekula között is végbemehet (vegyes aldolkondenzáció). Ebben az esetben azonban négy termék kialakulására van lehetőség, ezért a körülményeket úgy kell megválasztani, hogy lehetőleg csak egy termék képződjön. Ilyen szempontból előnyös az aromás aldehidek reakciója ketonokkal. Az aromás aldehidekben ugyanis nincs hidrogén az α -szénen, emiatt csak a ketonból képződhet enolát-anion.



Mivel a ketonok aldolkondenzációja sokkal lassúbb, mint a fenti reakció, az adott körülmények között csak ez az egy átalakulás megy végbe.

10.7. A 1,3-dikarbonilvegyületek enolátjai

Különösen savassá válik az *alfa*-hidrogén az 1,3-dikarbonilvegyületekben, mert az ilyen molekulákban ezek a hidrogének két karbonilsoport között helyezkednek el.

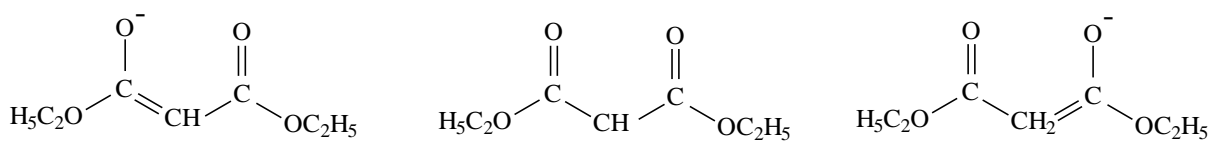


triviális név
szubsztitúciós név

acetecetészter
etil-acetoacetát

malonészter
dietil-malonát

Ezekben az esetekben nagyobb mértékű lesz a delokalizáció a molekulában, mert három szén és két oxigén vesz részt a benne, és ez stabilabbá teszi az aniont. Emiatt ezek a molekulák három formulával (két enoláttal és egy karbanionnal) írhatók le.

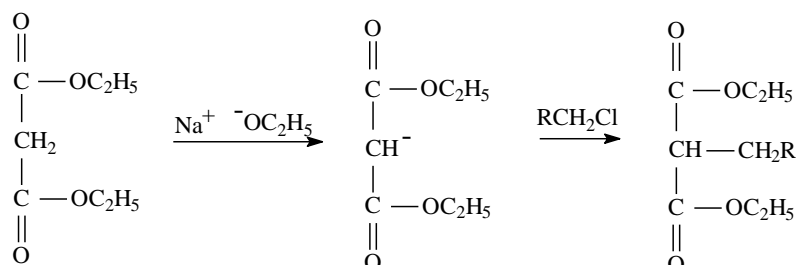


A nagyobb mértékű delokalizáció stabilizálja ezeket az anionokat, és ez megkönnyíti a hidrogén leszakadását. Ez a stabilizáló hatás olyan nagy mértékű, hogy az acetecetészter és a malonészter az alkoholoknál is savasabbá válik, azaz az 1,3-dikarbonilvegyületek C-H kötése könnyebben ad le protont, mint az alkoholok O-H kötése.

Ennek azután az a következménye, hogy az 1,3-dikarbonilvegyületek etoxid-anionnal teljes mértékben deprotonálhatók, részleges deprotonálásukhoz pedig már az aminok is elég bázikusak.

Konjugált sav	Bázis	pK
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₂ O ⁻	16,0
		13
		11
CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	10,63

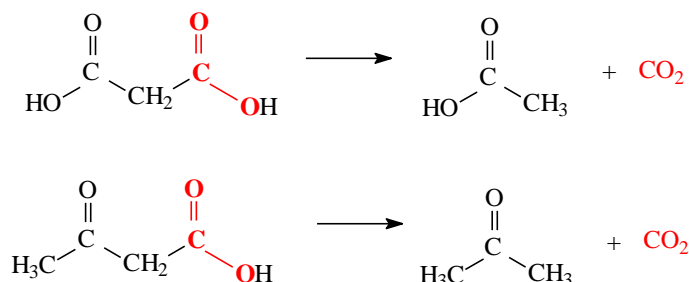
Egy karbanion nagyon erős bázis, ezért az enolátok is nagyon reaktív nukleofil reagensek. Tovább növeli egy enolát reakcióképességét az, ha minél nagyobb arányban alakul át a karbonilvegyület enoláttá, mert ennek következtében nagyobb lesz a nukleofil reagens koncentrációja is. Ezért nagyon alkalmas nukleofil reagensek az 1,3-dikarbonilvegyületek, mert ezek már az etoxiddal is csaknem teljes mértékben enoláttá alakíthatók, és így könnyen alkilezhetők, a malonészter esetében például az alábbi módon.



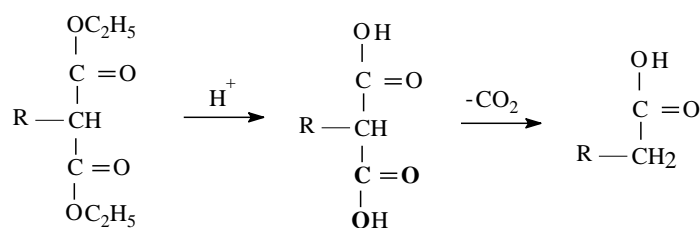
Az acetecetészter is két karbonilcsoport közötti CH₂-csoportot tartalmaz, ezért alkilezése is a malonészterhez teljesen hasonló módon megy végbe.

10.8. A malonészter és az acetecetészter szintetikus alkalmazása

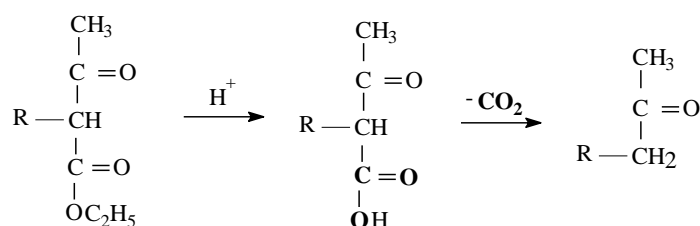
A malonészter és az acetecetészter szintetikus alkalmazása azon alapszik, hogy az 1,3-dikarbonsavak és az 1,3-ketokarbonsavak melegítés hatására könnyen veszítenek **szén-dioxidot** és a dikarbonsavak monokarbonsavvá, a ketokarbonsavak pedig ketonná alakulnak át.



Az alkilezett malonésztert savas közegben dikarbonsavvá hidrolizálják. A dikarbonsav a reakció körülményei között dekarboxileződik és monokarbonsavvá alakul.



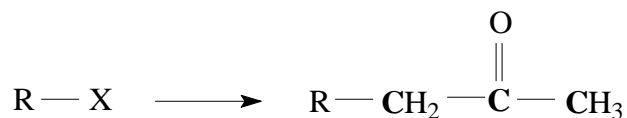
Az alkilezett acetecetészter is a malonsavhoz hasonló módon alakul át szubsztituált ketonná.



A malonészterrel végzett reakció igazi jelentősége nem az, hogy monokarbonsav előállítását teszi lehetővé, hanem az, hogy a reakció során az alkil-halogenid szénlánc két szénatommal hosszabb lesz.



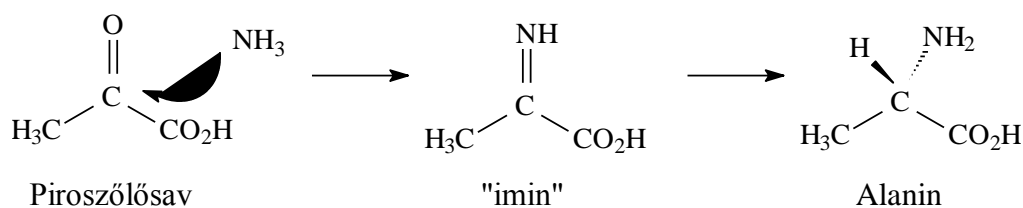
Az ilyen reakciók (lánchosszabbító szintézisek) teszik lehetővé a hosszú szénláncok kialakulását. Az acetecetészter segítségével a szénláncot három szénatommal lehet meghosszabbítani.



10.9. Nukleofil karbonilreakciók az élő szervezetekben

(I) Nukleofil addíciós reakciók

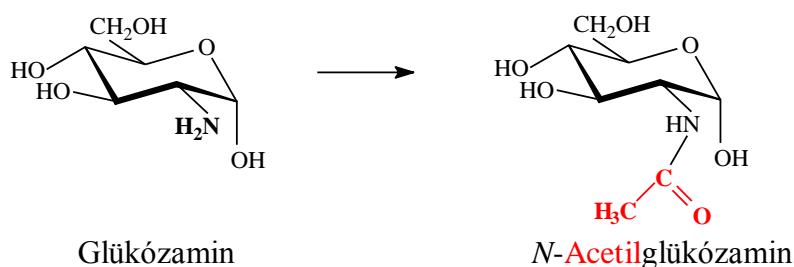
A nukleofil addíciós reakciók nagyon sok biokémiai folyamat egyik lépését képezik. Az aminosavak szintézisének egyik módja például az *alfa*-ketokarbonsavak nukleofil addíciós reakciója. Az alanin képződésének egyik lépésében az ammónia nukleofil addíciója megy végbe a piroszőlősav C=O kettős kötésére.



Az ammónia nukleofil addíciós reakciója során képződő imint egy redukáló enzim aminná alakítja át.

(II) Nukleofil szubsztitúciós reakciók

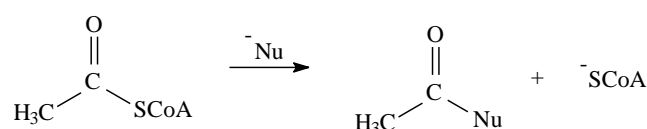
A karbonilvegyületek nukleofil szubsztitúciós reakciói során a nukleofil reagensek acileződése megy végbe. Acilezési reakciók az élő szervezetben is gyakran végbemennek. Ilyen reakcióban képződik például az *N*-acetilglükózamin a glükózaminból.



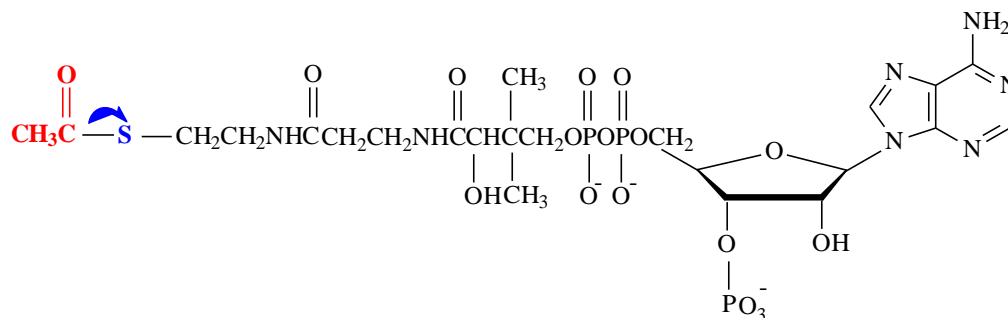
Az élő szervezetben az acilezési reakciók a tioészterek segítségével mennek végbe. A táblázat bázikussági adatai szerint ugyanis egy tiol erősebb sav, mint az alkohol, de gyengébb, mint a karbonsav. Ez azt jelenti, hogy a konjugált bázisok közül a karboxilát-anion a leggyengébb bázis, azaz a legjobb kilépő csoport.

		pK	konjugált bázis
alkohol	ROH	16	RO ⁻
tiol	RSH	10	RS ⁻
karbonsav	RCO ₂ H	5	RCO ₂ ⁻

A táblázat adatainak megfelelően a savanhidridek a legreaktívabbak, míg az észterek a legkevésbé reaktívak a három acilezőszer közül. A tioészter viszont közepes reaktivitású. Az észternél nagyobb reaktivitása teszi alkalmassá az *N*-acilezésre, ugyanakkor az anhidridnél kisebb reaktivitása miatt a vizes közegben sem megy végbe a tioészter hidrolízise (a víz *O*-acilezése). Az acetil-koenzim-A a leggyakoribb tioészter a természetben. A reaktív centrum szerkezetét tekintve tioészterről van szó.



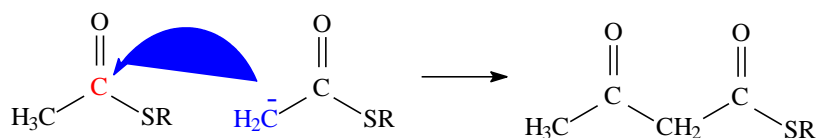
A reakció lényege az, hogy a tiolát-anion jó kilépő csoportként lehasad, és a nukleofil reagens acileződik. Kémiai szempontból ugyanaz történik, mint a többi acilezési reakciónál, annak ellenére, hogy a teljes molekula jóval bonyolultabb, mint egy szokásos szerves reagens.



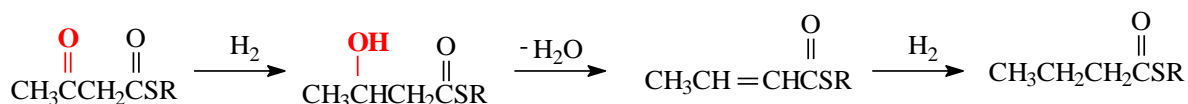
Acetil-koenzim-A

(III) Kondenzációs reakciók

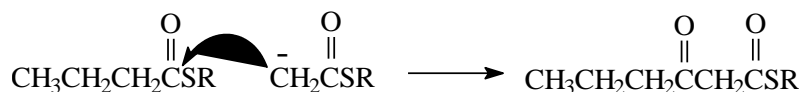
Az élő szervezet a bonyolult molekulákat egyszerűbb molekulákból építi fel. Ennek során szükség van szén-szén kötések kialakítására is. A kondenzációs reakciók alkalmasak szén-szén kötések létrehozására, ezért igen gyakran kulcslépései sok molekula bioszintézisének. A zsírsavak bioszintézise során például a szénlánc kialakulása két tioészter között végbemenő Claisen-kondenzáció segítségével megy végbe.



A termék hidrogéneződés, dehidratálódás, majd ismételt hidrogéneződés után telített szénlánccá alakul.



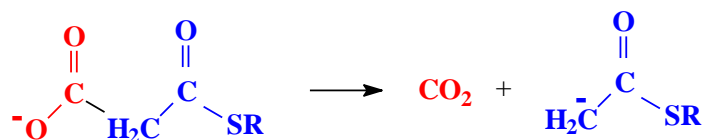
Ez a molekula egy újabb karbanionnal reagálva hat szénatomos vegyületté tud átalakulni.



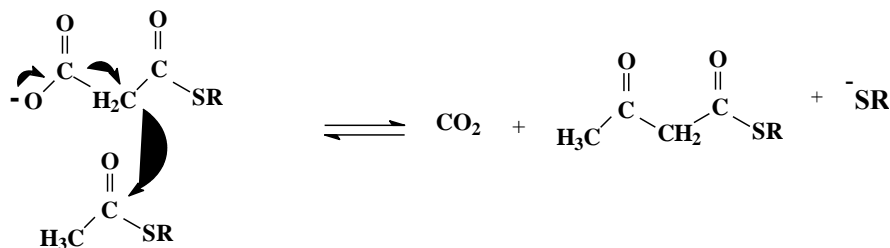
A reakció során mindig két szénatom beépülése megy végbe, ezért az ilyen módon kialakuló szénláncok csak páros számú szénatomból állhatnak.

A karbanionok kialakításához erős bázisra (például alkoholát-anionra) van szükség. Az élő szervezetben azonban a közeg a semlegeshez van közel, így a rendszerben erős bázis nincs jelen.

A szén-dioxid kihaladása a malonsav származékaiból azonban könnyen végbemenő átalakulás. Ha a szén-dioxid a malonil-tioészterből hasad ki, karbanion jön létre, és ez reagálni tud az acetil-tioészter karbonilcsoportjával.



Az ilyen reakciók lefolyását az is elősegíti, hogy a nukleofil szubsztitúció és a szén-dioxid kihaladása egyszerre (koncertikus mechanizmussal) megy végbe, mert ekkor a nagyon bázikus karbanion ki sem alakul a reakció során, és ez lényegesen csökkenti az aktiválási energiát. Az egyensúly a felső nyíl irányában van eltolódva, mert az egyik termék, a szén-dioxid, eltávozhat a rendszerből.



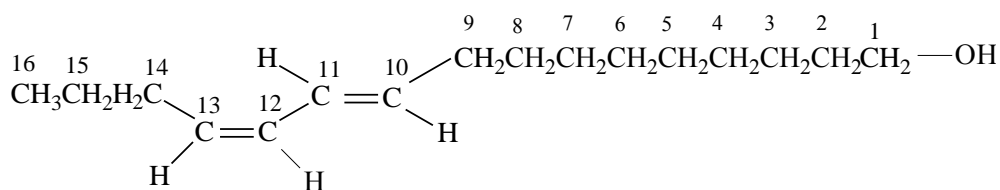
11.fejezet

A természetes szénvegyületek

A jegyzet harmadik része egyrészt a természetben előforduló fontosabb szerves vegyületeket ismerteti, másrészt pedig azt tárgyalja, hogyan lehet értelmezni az élő szervezetben lejátszódó folyamatokat a szerves kémia alapelvei alapján.

11.1. A feromonok

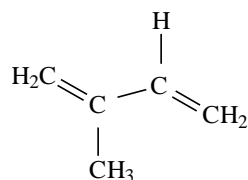
Egyes rovarok illatanyagok (feromonok) segítségével végzik az információátvitelt. Ezek a feromonok gyakran konjugált diének. Ilyen konjugált dién például a nőstény selyemlepke csalogató anyaga is, amely még 10^{-15} g/l koncentrációban is hatásos.

(10*E*,12*Z*)-Hexadeka-10,12-dién-1-ol

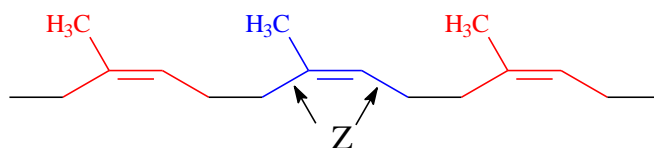
A feromonok esetében a molekula geometriája meghatározó jelentőségű, és a fenti esetben is csak az adott térszerkezetű vegyület hatásos.

11.2. Az izoprénvázas vegyületek

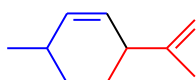
Azokat a vegyületeket, amelyek szénváza izoprén (2-metilbuta-1,3-dién) alapegységekből épül fel, izoprénvázas vegyületeknek nevezzük.



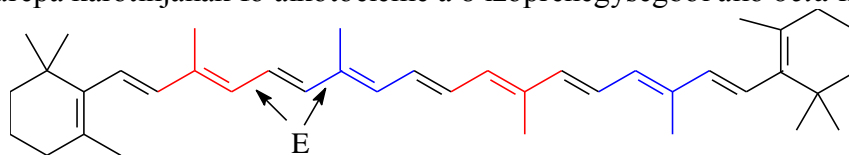
A gumi. A természetes gumi az izoprén polimerje, amelyben átlagosan 5000 monomer kapcsolódik össze *Z*-geometriával.



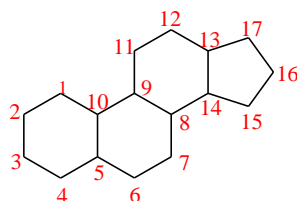
A terpének. A terpének szintén izoprénegységekből felépülő molekulák. A monoterpének, amelyek a növényi illóolajok alapvető komponensei és a kozmetikai ipar fontos illatanyagai, két izoprénmolekulát tartalmazó vegyületek. Ilyen vegyület például a narancshéjban található limonén.



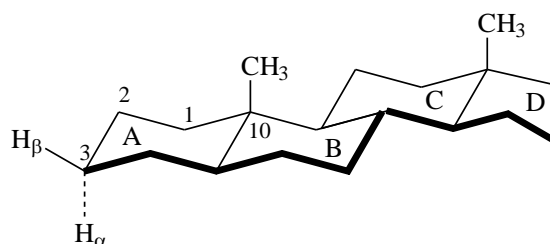
A karotinoidok. A karotinoidok olyan izoprénvázas vegyületek, amelyekben a konjugált kettős kötésű rendszer a molekula jelentős részére kiterjed. Ennek köszönhető ezen vegyületek színe. A sárgarépa karotinjának fő alkotóeleme a 8 izoprénegységből álló *béta*-karotin.



A szteroidok. A szteroidok hormonhatású vegyületek. Alapvázuk egy négy telített gyűrűből álló rendszer.

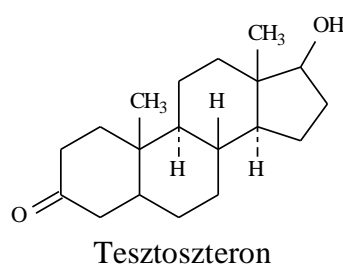
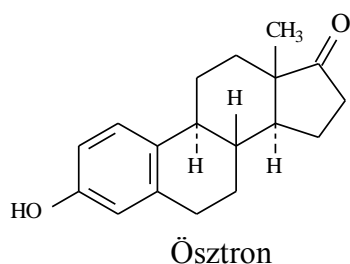


A szteroidok azonban természetesen nem planáris molekulák, és a hattagú gyűrűk szék-konformációjuk ezekben a vegyületekben.



A szubsztituensek térállását a C10-metilhez viszonyítják. Az *alfa*-szubsztituensek a metillel ellentétes, míg a *béta*-szubsztituensek a metillel azonos oldalon található. Nagyon gyakori szteroid a koleszterin, amely a gerincesek minden szövetében megtalálható. A koleszterinben 8 királis szénatom található, ezért 256 sztereoizomer alakulhat ki. Ezekből azonban csak egy fordul elő a természetben, a 42. oldalon ábrázolt sztereoizomer.

Az élő szervezetben a koleszterin a 6 izoprénegységből álló szkvalénből képződik, de a bioszintézis során 3 szénatom lehasad, ezért a koleszterin már nem egész számú izoprénegységből felépülő molekula. A szteroidok között sok hormonhatású vegyület található. Az egyik női nemi hormon az ösztron, a férfi nemi hormonokat (például a tesztoszteront) pedig androgéneknek nevezik.



Az androgének az izmok felépülését is elősegítik, azaz anabolikus hatást is mutatnak. Ezért olyan származékokat is előállítottak, amelyeknél ez az anabolikus hatás az uralkodó (anabolikus szteroidok).

11.3. A heteroaromás vegyületek

A szénlánc egyes szénatomjait egy másik atommal is helyettesíthetjük. A helyettesítő atomokat heteroatomoknak nevezzük. A nitrogén és az oxigén a leggyakoribb heteroatom. Ha a heteroatom egy aromás vegyület szénatomját helyettesíti, heteroaromás vegyületek jönnek létre. A nitrogén jelölésére az **aza**, az oxigénre pedig az **oxa** előtagot használjuk, míg az **ol** végződés az öttagú, az **in** pedig a hattagú gyűrűket jelöli. A számozás és a felsorolás prioritási sorrend szerint történik, amelyben az oxigén megelőzi a nitrogént.



1,3-ox(a)az(a)ol
1,3-oxazol

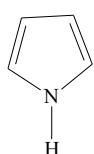


1,2,5-oxadiazol

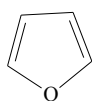


1,3,5-triazin

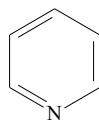
A heteroaromás vegyületek nagyon elterjedtek, ezért sok alapváz rendelkezik triviális névvel. Az egy heteroatomos vegyületek közül a pirrol, a furán és a piridin a legismertebbek, míg a pirán csak vegyületeiben fordul elő.



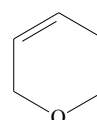
Pirrol



Furán

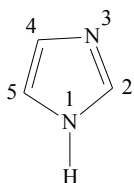


Piridin

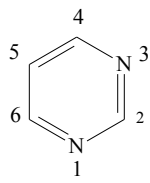


Pirán

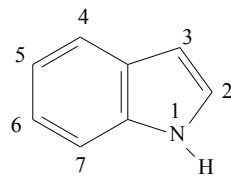
Két heteroatomot tartalmaz az imidazol és a pirimidin. A pirrol benzolgyűrűvel kondenzált származéka az indol, a piridiné a kinolin és az izokinolin.



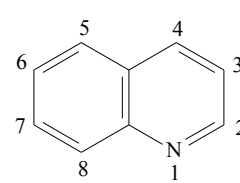
Imidazol



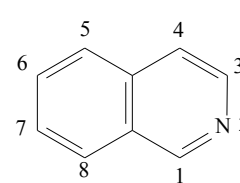
Pirimidin



Indol

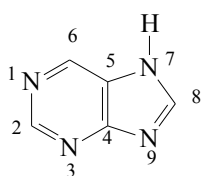


Kinolin

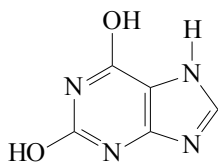


Izokinolin

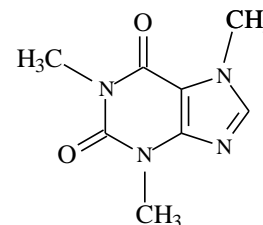
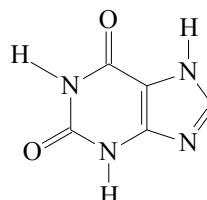
Végül a pirimidin és az imidazol kondenzáltvázis származéka a rendhagyó számozású purin. A 2,6-dihidroxipurin (a xantin) tautomer vegyület, amely azonban túlnyomórészt a karbonilformában van jelen. A koffein a 2,6-dihidroxipurin trimetilszármazéka.



Purin



2,6-Dihidroxipurin (xantin)

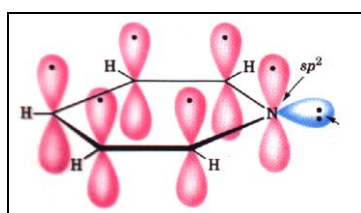


Koffein

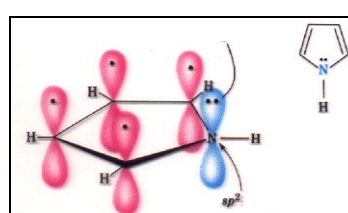
11.4. A heteroaromás vegyületek bázikussága

A piridin esetében az aromás rendszer kialakulásában a nitrogén nemkötő elektronpárja nem vesz részt, így protont tud megkötni, és ezáltal a piridin bázikus molekulaként tud viselkedni. A pirrolnál azonban az aromás rendszer kialakításához szükség van a nitrogén nemkötő elektronpárjára is, ezért a pirrol, a nitrogéntartalmú vegyületek többségétől eltérően, nem bázikus molekula.

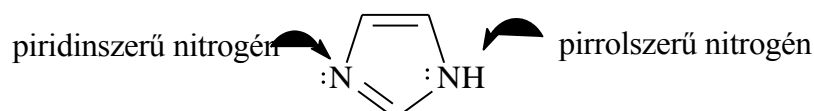
A piridin elektronszerkezete



A pirrol elektronszerkezete

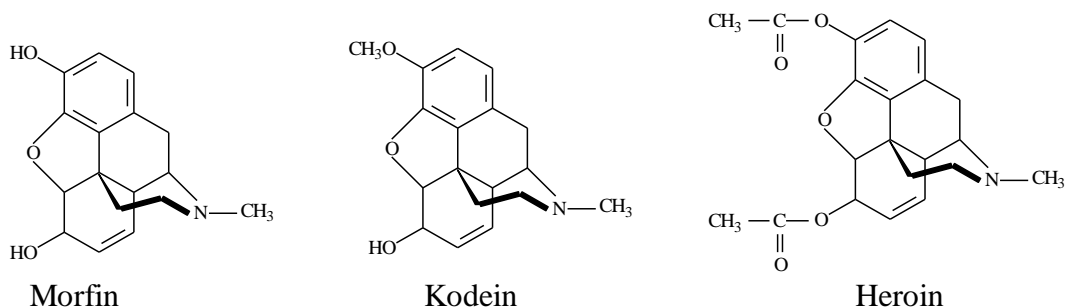


Az imidazolban két nitrogénatom is található. Az egyik olyan, mint a piridin nitrogénje, a másik pedig a pirrolban található nitrogénhez hasonlít. A pirrolszerű nitrogén nemkötő elektronpárjára szükség van az aromás rendszer kialakításához, ezért ez a nitrogén nem bázikus. Ugyanakkor a piridinszerű nitrogén bázikus marad.



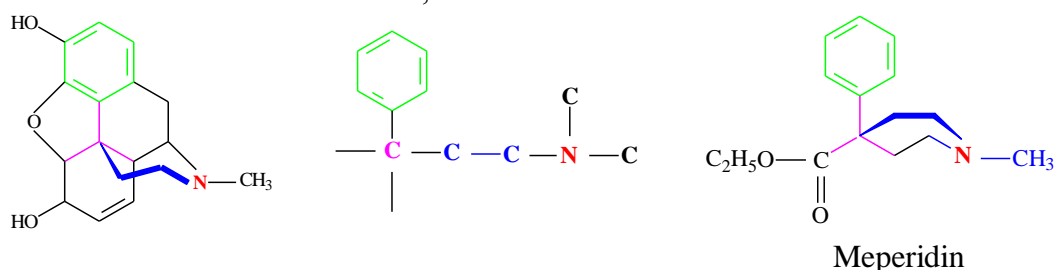
11.5. Az alkaloidok

Az alkaloidok növényi eredetű, jellegzetes fiziológiai hatással bíró, nitrogéntartalmú szerves bázisok. Az alkaloid elnevezés is a vegyületek bázikus (alkalikus) tulajdonságára utal. Szerkezetüket tekintve az egyes alkaloidok nagyon eltérő típusú vegyületek lehetnek. Az alkaloidok többségében a bázikus nitrogén gyűrűben található.

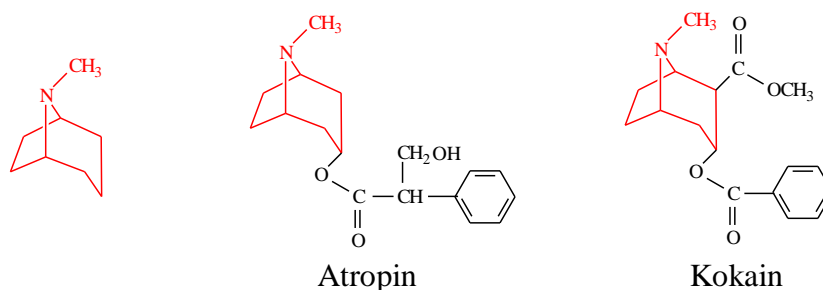


A morfin és származékai. A mákból izolált morfin a legrégebben ismert alkaloid. Erős fájdalomcsillapító hatása van. Az ópium 10 % morfint tartalmaz. A természetben szintén előforduló kodein, amelyet köhögéscsillapító gyógyszerként használnak, a morfin éterszármazéka, míg a morfin diacetilezett származéka, a heroin, a természetben nem fordul elő.

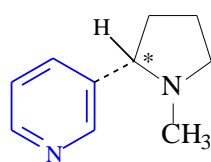
A vizsgálatok szerint a biológiai hatás eléréséhez nem szükséges a morfin teljes molekulája. Elég az is, ha a molekula tartalmaz egy olyan szerkezeti elemet, amelyben egy **benzolgyűrű kvaterner szénatomhoz** kapcsolódik és ezt a szénatomot legalább **két szénatom** választja el egy **tercier nitrogéntől**. Az ilyen szerkezeti elemeket tartalmazó vegyületek szintézise és tesztelése révén olyan fájdalomcsillapítók (például a meperidin) állíthatók elő, amelyek kevesebb mellékhatással rendelkeznek, mint a morfin.



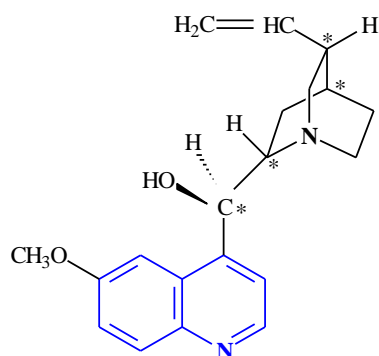
A tropánvázis alkaloidok. Ezek az alkaloidok a tropán szubsztituált származékai. A tropánvázis alkaloidok közé tartozik az atropin és a kokain.



Heteroaromás alkaloidok. Az alkaloidok egy része heteroaromás gyűrűt tartalmaz. A dohány fő alkaloidja, a nikotin például a piridin származéka, míg a kinin, a kínafa kérgéből nyerhető maláriaellenes gyógyszer, egy kinolinvázis alkaloid.

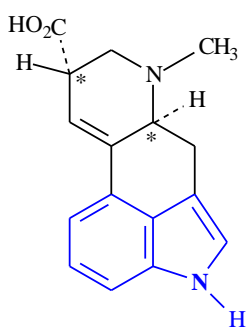


Nikotin

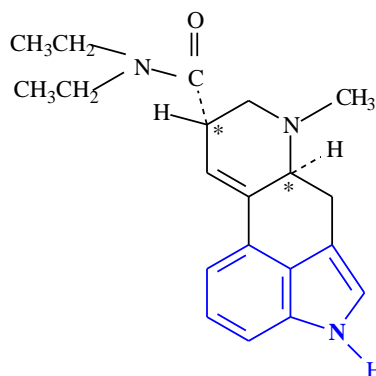


Kinin

A lizergsav dietilamidja, a hallucinogén hatású LSD, pedig egy indolvázat tartalmazó alkaloid.



Lizergsav



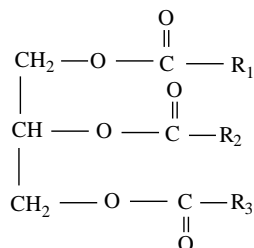
LSD

11.5. A lipidek

A lipidek a sejtekből apoláris oldószerekkel kinyerhető vegyületek. Mivel a csoportosítás alapja az előfordulási hely és az oldékonyság, kémiai szempontból nagyon különböző vegyületek tartoznak ebbe a csoportba.

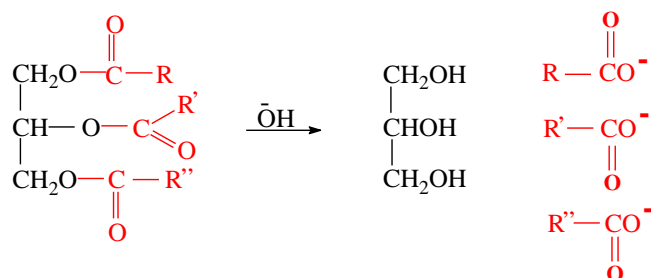
A zsírok és az olajok.

A zsírok és az olajok a legelterjedtebb lipidek. Kémiaiilag a glicerín három zsírsavval alkotott észterei. A zsírokból és olajokból szereplő zsírsavak 12-18 szénatomból álló, el nem ágazó láncú, páros szénatomszámú karbonsavak. A molekulán belül a három zsírsav különböző is lehet.

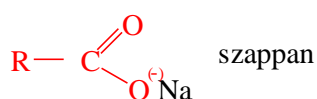


A telített zsírsavak mellett telítetlen alkiláncú zsírsavak is kapcsolódhatnak a glicerínhez. A telítetlen zsírsavak olvadáspontja alacsonyabb, ezért a sok telítetlen zsírsavat tartalmazó, ilyen típusú vegyületek folyadék halmazállapotúak (olajok). A kettős kötések hidrogénnel való telítése révén az olajok szilárdra tehetők (margarin).

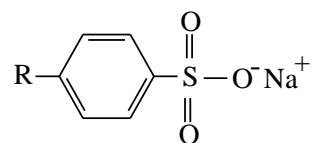
A szappanok. Lúgos közegben az észterek hidrolízist szenvednek. Ennek megfelelően ilyen körülmények között a zsírok és az olajok is hidrolizálnak, és glicerin és a megfelelő zsírsavak sói képződnek.



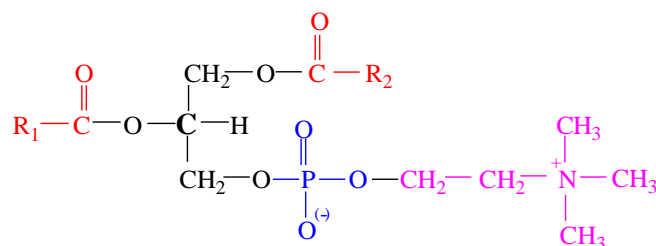
Mivel a zsírsavak sóit szappanoknak hívják, a zsírok lúgos hidrolízisét elszappanosításnak is nevezik. A szappanok kettős típusú vegyületek. Poláris jellegű ionos részük poláris oldószerben (például vízben) oldódik, a hosszú alkillánc viszont apoláris oldószerben lenne képes oldódni.



A két ellentétes hatás miatt a szappanok egyszerre képesek poláris és apoláris molekulákhoz is kapcsolódni. A szappanok Ca- és Mg-sói vízben oldhatatlanok, ezért kemény vízben kicsapódnak. A szintetikus detergensek (például az alkilbenzolszulfonsavak sói) viszont nem csapódnak ki kemény vízben sem.



A foszfolipidek. A foszfolipidek a foszforsav észterei. Leggyakrabban a **glicerin** az alkoholkomponens, ahol két OH-csoporttal **zsírsav** (az egyik általában telítetlen), a harmadikkal pedig a **foszforsav** egyik OH-csoportja képez észtert. Fontos foszfolipid a lecitin, amelyben a foszforsav másik OH-csoportja a **kolinnal** képez észtert.



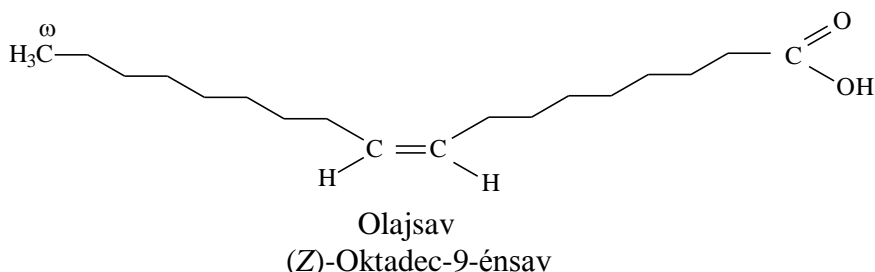
11.6. A zsírsavak

A zsírsavak elnevezésére a szabályos és a triviális nevek egyaránt használatosak. A telített zsírsavak leggyakoribb képviselői a palmitinsav (hexadekánsav) és a sztearinsav (oktadekánsav).



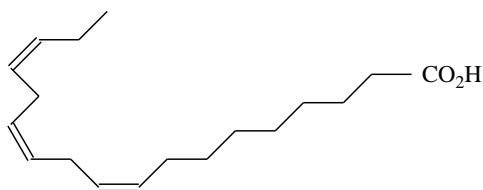
Sztearinsav

A telített zsírsavak alkiláncjai szorosan egymás mellé tudnak rendeződni, és az apoláris molekulák között gyenge vonzó kölcsönhatások alakulhatnak ki. Ezt a gyenge kölcsönhatást erősíti, hogy hosszú apoláris láncok tudnak egymás mellett elhelyezkedni. Ezért elbontásukhoz magasabb hőmérsékletre van szükség, így a telített zsírsavakat tartalmazó, ilyen típusú molekulák (a zsírok) szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak. A telítetlen karbonsavak alkiláncában szén-szén kettős kötések találhatók. A szabályos nevek mellett itt is használják a triviális neveket is.



A kettős kötések helyének alternatív jelölési módja az, amikor azt adják meg, hogy az első kettős kötés milyen pozícióban helyezkedik el a legtávolabbi (*omega*) szénatomhoz képest. Ennek megfelelően az olajsav az *omega*-9 típusú zsírsavak csoportjába tartozik.

A térbeli elrendeződést illetően a természetes zsírsavak általában *Z*-geometriájúak, ezért a régebbi szokásnak megfelelően *cisz*-zsírsavaknak nevezik ezeket a vegyületeket. A *Z*-geometriájú kettős kötésnél a lánc megtörik, és annál inkább meghajlik a molekula, minél több kettős kötetet tartalmaz.

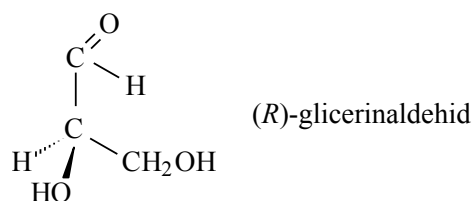


Linolénsav
(9Z,12Z,15E)-Oktadeka-9,12,15-triénsav

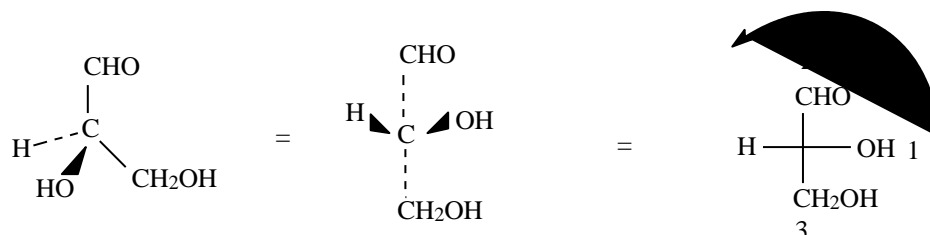
A lánc megtörése miatt a telítetlen zsírsavak sokkal nehezebben tudnak egymás mellé rendeződni, mint a telített zsírsavak. Kisebb mennyiségben *E*-térhelyzetű zsírsavak is előfordulnak a természetben (*transz*-zsírsavak). Nagyobb mennyiségben az olajok keményítése során keletkeznek, mert a kettős kötések hidrogéneződése mellett a *Z* → *E* izomerizációs reakció is végbemegy.

11.7. A szénhidrátok

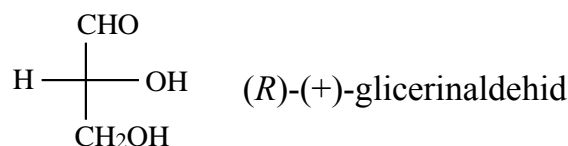
A szénhidrátok nagyon gyakoriak a természetben (cukrok, keményítő, cellulóz). A szénhidrát elnevezés onnan származik, hogy például a glükóz tapasztalati képlete CH_2O . Ez a képlet azt a benyomást keltette, hogy itt a szén vízzel alkotott vegyületéről, azaz a szén hidrátjáról, van szó. Később kiderült, hogy a glükóz molekulaképlete $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, tehát nem a szén hidrátjáról van szó. Ennek ellenére ma is ezt az elnevezést használják. A szénhidrátok alapegységei a monoszacharidok. A monoszacharidok szénlánc négy, öt vagy hat szénatomból áll. Tartalmaznak egy aldehyd-, vagy pedig egy ketocsoportot, míg a többi szénatomhoz OH-csoportok kapcsolódnak. A monoszacharidok konfigurációja. A legegyszerűbb monoszacharid, a glicerinalehid, egy királis szénatomot tartalmaz, ennek megfelelően (*R*)- vagy (*S*)-konfigurációjú.



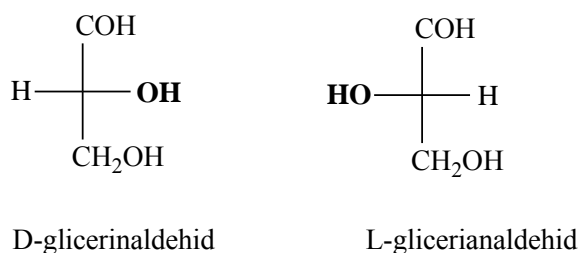
A monoszacharidokat általában kétdimenziós formában ábrázolják. A szokásos ábrázolási forma az, hogy a karbonilcsoport kerül a függőleges tengely tetejére, és a CH₂OH-csoport az aljára. Ennek megfelelően az (*R*)-glicerinaldehyd az alábbi módon ábrázolható kétdimenziós formában:



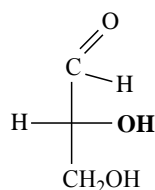
Ezért egy monoszacharid *R*-konfigurációjú, ha az OH-csoport a függőleges tengely jobb oldalán, *S*-konfigurációjú, ha a bal oldalán található. Az 1→2→3 körüljárási irány a kétdimenziós képletnél ellentétes ugyan az óramutató járásával, azonban a hidrogén a vízszintes tengelyen található, ezért a konfiguráció *R*. A forgatás és a konfiguráció közötti kapcsolat vizsgálata arra az eredményre vezetett, hogy a (+)-glicerinaldehyd az (*R*)-konfigurációjú enantiomer.



A szerves kémikusok azonban az (*R*)-(+)-glicerinaldehydet történeti okokból D-glicerinaldehydnek nevezik. Tükröképe az L-glicerinaldehyd.

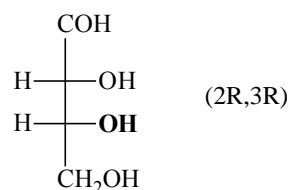


A D- és az L-monoszacharidok. A monoszacharidok alapvegyülete a D-glicerinaldehyd. A glicerinaldehyd reaktív csoportja az aldehidcsoport, ezért a lánchosszabbító reakció is az aldehidcsoport szénatomján megy végbe.

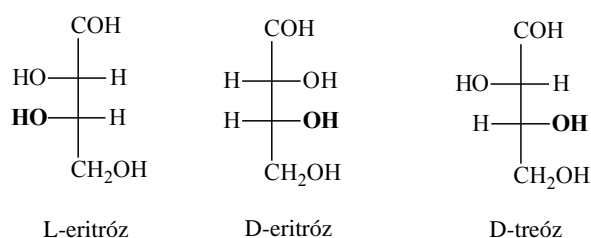


Ha a D-glicerinaldehydet az aldehidcsoportnál egy szénatommal meghosszabbítjuk, a glicerinaldehyd eredeti aldehidcsoportja redukálódik, és egy új királis szénatom alakul ki a moleku-

lában. A két királis szénatomot tartalmazó vegyületek szabályos elnevezése szerint mindkét királis szénatom konfigurációját meg kellene adni, például az alábbi módon:

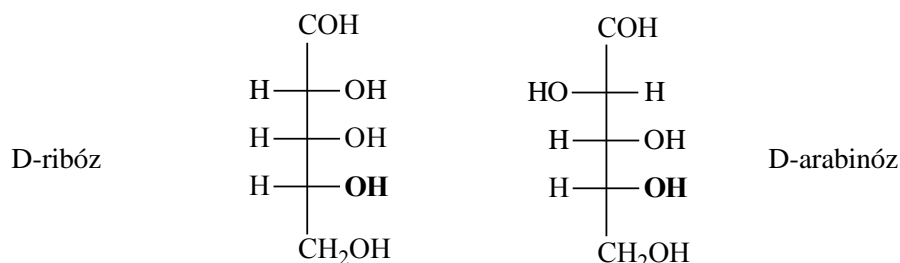


Ehelyett azonban itt is a tradicionális elnevezéseket használják, és D-eritróznak nevezik azt a sztereoizomert, amelyikben a két királis szénatom konfigurációja azonos, D-treóznak pedig azt, amelyikben ellentétes. A D-eritróz és az L-eritróz enantiomerek, míg a D-eritróz és a D-treóz diasztereomerek.

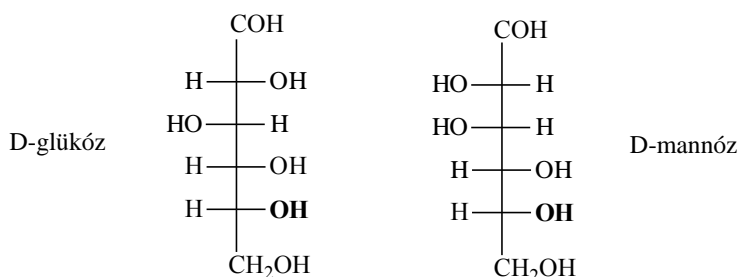


Mivel a lánchosszabbítás az aldehidcsoportnál történik, a glicerin-aldehid eredeti királis szénatomjának a konfigurációja változatlan marad, azaz minden D-monoszacharid esetében a karbonilcsoporttól legtávolabb lévő királis szénatom konfigurációja ugyanaz, mint a D-glicerin-aldehidben.

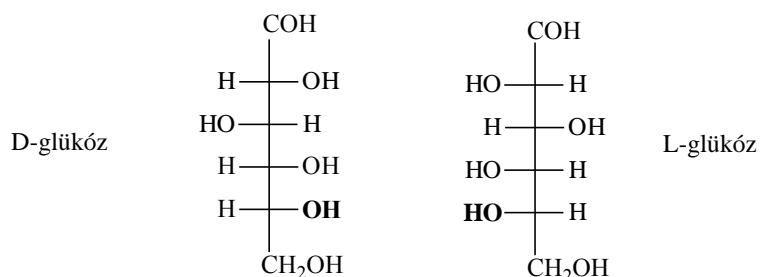
A tetrozok szénlánc ismét meghosszabbítható egy további szénatommal, és ennek során mindkét fenti aldotetróz lánchosszabbításakor két-két aldopentóz keletkezhet. A D-eritrózból például az alábbi két diasztereomer jön létre:



Hasonlóképpen mindkét aldopentózból két-két aldohexóz származtatható; a D-arabinózból például a következők:

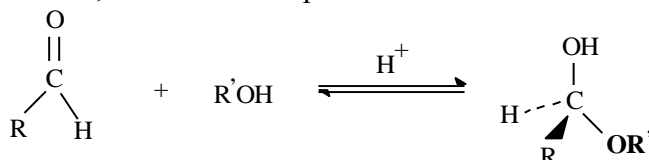


A D-glükóz és a D-mannóz egy királis szénatom konfigurációjában eltérnek egymástól, azaz diasztereomerek, míg a D-glükóz és az L-glükóz egymás tükörképei, azaz enantiomerek.

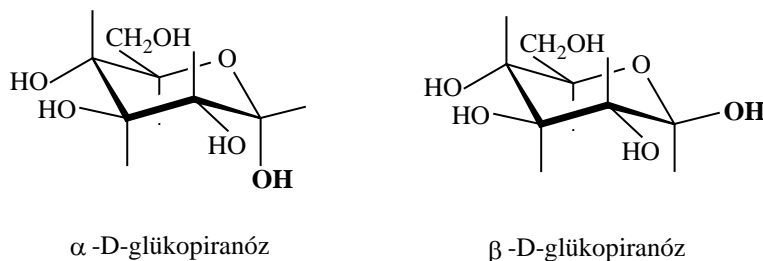


Általánosságban tehát a D- és az L-előtag utal a karbonilcsoporttól legtávolabb lévő (azaz a gliceraldehidnek megfelelő) királis szénatom konfigurációjára, míg az ezt követő triviális név (például a glükóz) adja meg a további királis szénatomok konfigurációjának viszonyát ehhez a szénatomhoz (azaz a királis szénatomok relatív konfigurációját). A tradicionális nevek nagy előnye a rövidség, hátrányuk viszont az, hogy minden vegyület külön triviális nevet kap.

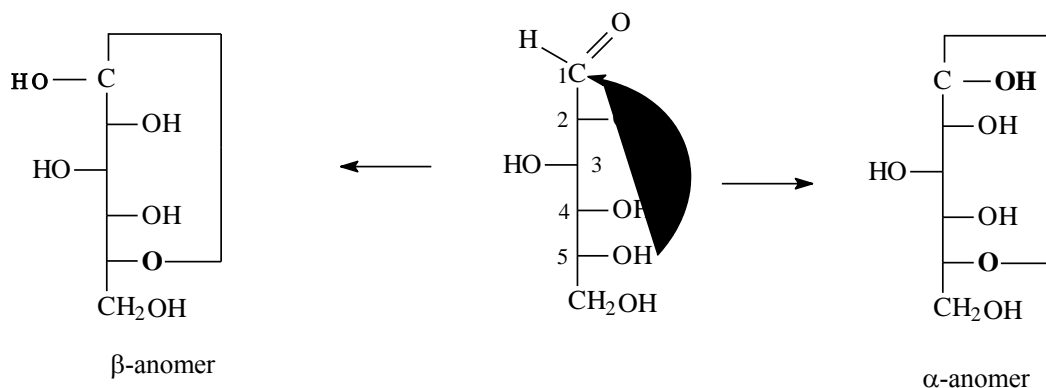
A monoszacharidok gyűrűs formája. Az alkoholok savkatalízis hatására reagálnak az aldehidekkel és a ketonokkal, és félacetált képeznek.



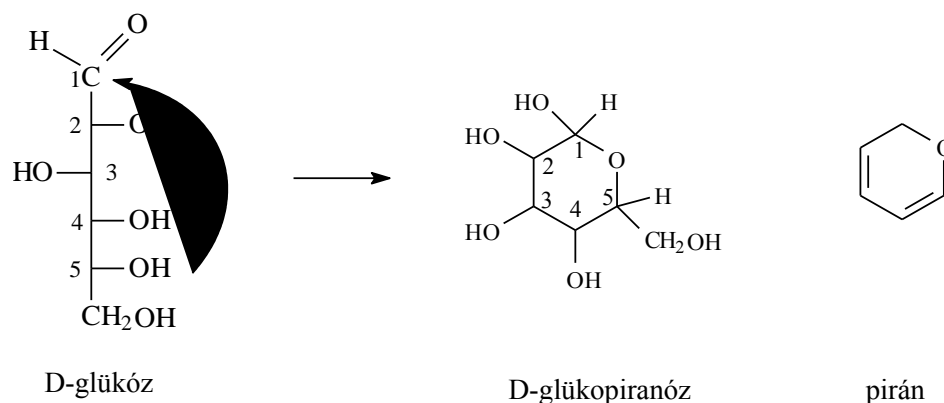
A félacetál kialakulása során a karbonilcsoport szénatomja királissá válik. A félacetál képződése egy olyan molekula esetében, amelyik karbonilcsoportot és OH-csoportot is tartalmaz, a molekulán belül is végbemehet, és gyűrűs acetál jön létre. A D-glükóz nyíltláncú formájának gyűrűbe záródása során két sztereoizomer képződik, az α -D-glükopiranoz és a β -D-glükopiranoz.



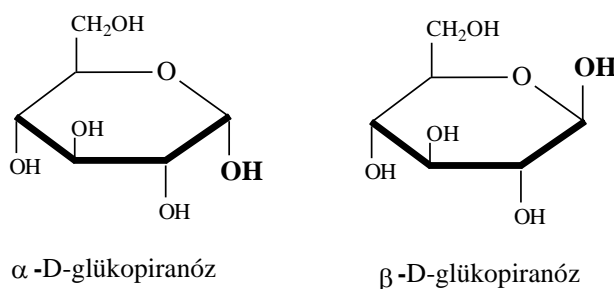
A monoszacharidok gyűrűs formájának kialakulása. Az öt- és a hattagú gyűrűk elég stabilak ahhoz, hogy a monoszacharidok gyűrűzáródása során kialakulhassanak. Ha mindkét gyűrű kialakulhat, a stabilabb hattagú gyűrű jön létre. Ez a D-glükóz esetében azt jelenti, hogy az 5-ös szénatom oxigénje lesz a nukleofil reagens.



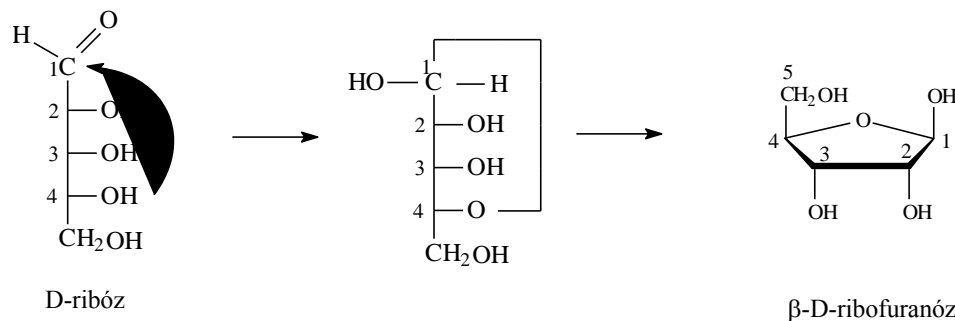
A D-glükóz vizes oldatban csaknem teljes mértékben a gyűrűs formává alakul át. A gyűrűs forma képződése egy új királis szénatomot hoz létre a molekulában. Ezt az új királis szénatomot **anomer szénatomnak**, a királis szénatom kialakulásával létrejövő két új sztereoizomert pedig **anomereknek** nevezik. Az anomereket α - és β - előtaggal különböztetik meg. Az α -anomerben az új királis szénatom ugyanolyan konfigurációjú (az OH-csoport ugyanazon az oldalon található), mint a CH_2OH -csoport melletti szénatom (ennek a konfigurációjára vonatkozik a D-jelölés), míg a β -anomerben ez a két szénatom ellentétes konfigurációjú. A gyűrű kialakulása révén egy hattagú, egy oxigént tartalmazó heterociklus jön létre, amelyet piránóz-formának neveznek.



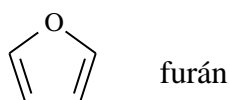
A piránóz-formát az alábbi módon szokás ábrázolni:



Ebben az ábrázolásban a nyítláncú formában jobb oldalon elhelyezkedő OH-csoportok a sík alatt, a bal oldaliak pedig a sík fölött helyezkednek el. A CH_2OH -csoport a D-monoszacharidoknál mindig a sík fölött található. Amennyiben a gyűrűzárás során hattagú gyűrű nem alakulhat ki, öttagú gyűrűk is létrejöhetnek.

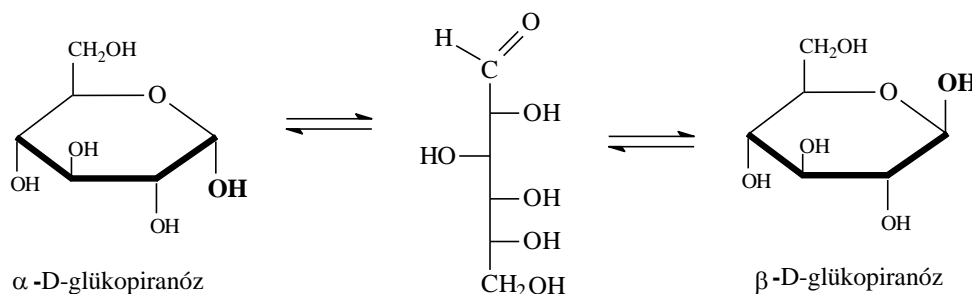


Az öttagú gyűrű furánóz elnevezése a furán nevéből származik.

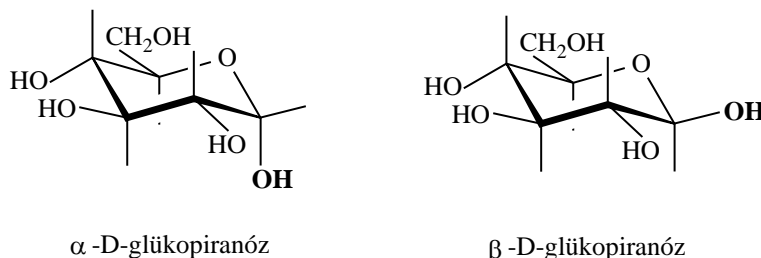


A mutarotáció. Az anomerek csak az egyik szénatom konfigurációjában különböznek egymástól, azaz diasztereomerek. Ennek megfelelően fizikai állandóik is különböznek. Így a D-glükóz esetében az α -anomer fajlagos forgatása $+112,2^\circ$, míg a β -anomeré $+18,7^\circ$. Vízben oldva az α -anomer fajlagos forgatási értéke csökken, a β -anomeré viszont nő. A jelenség neve mutarotáció. A mutarotáció során mindkét irányból egy $+52,6^\circ$ -os forgatási értékű egyensúlyi elegyhez lehet eljutni. Ebből a forgatási értékből az következik, hogy az egyensúlyi elegyben 36 % α -anomer és 64 % β -anomer található.

A mutarotáció azzal értelmezhető, hogy kis mennyiségben (0,02 %) a nyílt láncú forma is jelen van az oldatban, és a nyílt láncú formán keresztül a két anomer egymásba tud alakulni.

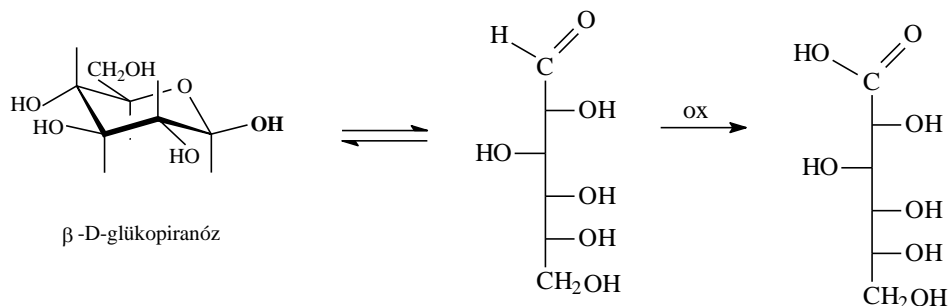


A glükóz fenti ábrázolása megadja a királis szénatomok relatív konfigurációját, de nem írja le a molekula valóságos geometriáját, hiszen egy hattagú gyűrű legstabilabb térizomerje a székkonformáció. Ebben a konformációban az anomer szénatom OH-csoportja az α -D-glükopiranozban axiális, a β -D-glükopiranozban pedig ekvatoriális lesz.



Ezért stabilabb a β -anomer, mint az α -anomer. A β -D-glükopiranoz egyúttal a legstabilabb aldohexóz is, mert ebben az izomerben az összes nagy térkitöltésű csoport ekvatoriális helyzetben található.

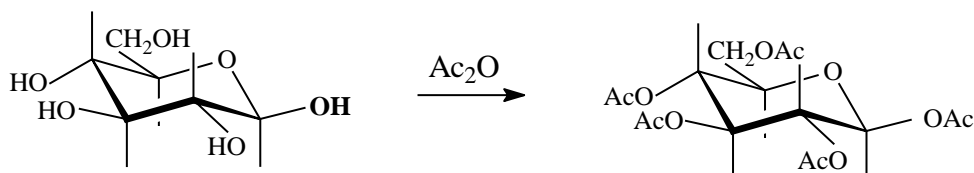
A monoszacharidok oxidációja. A gyűrűs és a nyítláncú forma közötti egyensúly miatt az aldohexózok oldatában kis mennyiségben mindig jelen van az aldehidcsoport. Ez a forma az aldehidekre jellemző reakciókat adja. Így például enyhe oxidálószerrel az aldehidcsoport karboxilcsoporttá oxidálható (erősebb oxidálószerrel az OH-csoportokat is oxidálják). Az egyensúly miatt az oxidálódott molekulák pótlására a gyűrűs forma egy része nyítláncú formává alakul, így a nyítláncú formán keresztül a gyűrűs forma teljes mennyisége oxidálható.



A Tollens-reagens (Ag^+ -ionok ammóniás oldatban) vagy a Fehling-oldat (Cu^{2+} -ionok vizes nátrium-tartarát oldatban) ilyen enyhe oxidálószer. Az oxidáció során a fémionok redukálódnak és a Tollens-reagens esetén fémézüst válik ki (ezüsttükör), míg a Fehling-oldatból sárgás-vörös színű réz(I)oxid keletkezik.

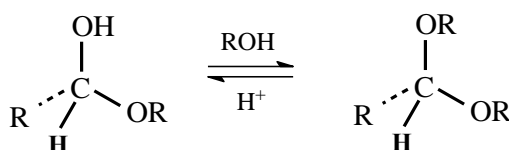
Az olyan cukrokat, amelyek egyensúlyban vannak a nyítláncú formával és ezáltal a fenti oxidálószereket redukálni tudják, **redukáló cukroknak** nevezik. Mivel az acetálok nem alakulnak át a nyítláncú formává, a glikozidok **nemredukáló cukrok**. A fenti reagensekkel a redukáló cukrok a vizeletben is kimutathatók (cukorbetegség).

Az észterképzési reakció. Az alkoholok egyik jellegzetes reakciója az észterképződés. Ennek megfelelően egy monoszacharid valamennyi OH-csoportja észteresíthető.

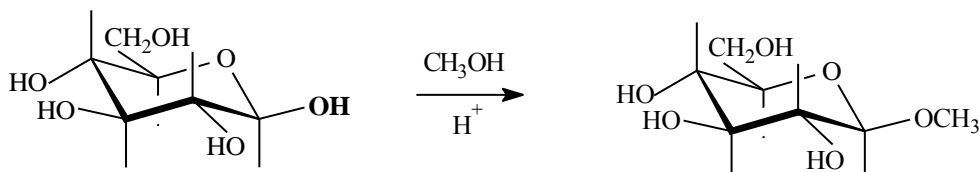


A glükóz érzékeny molekula, ezért a reakciót $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hajtják végre. Egy glükózmolekula öt acetilcsoportot tartalmaz, azaz a molekulában öt OH-csoport található.

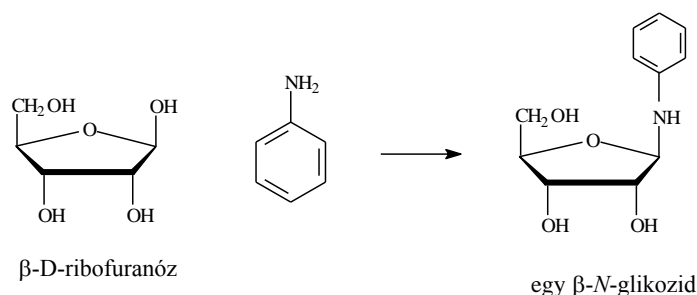
Glikozidok képződése. A félacetálok savas közegben reagálni tudnak alkoholokkal, és ennek során teljes acetálokká alakulnak át.



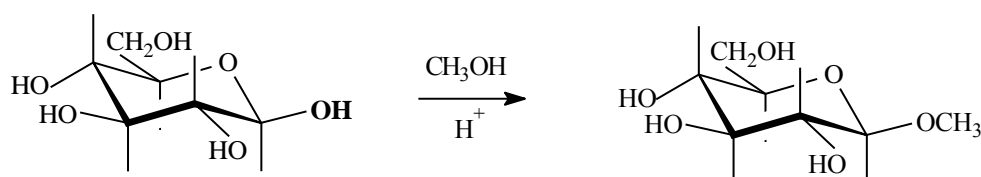
A monoszacharidok gyűrűs formája is félacetál, ennek megfelelően savas közegben ezek a molekulák is teljes acetállá tudnak átalakulni.



Ezeket a teljes acetálokat **glikozidoknak** nevezik. A fenti reakcióban csak az anomer szénatom hidroxilcsoportja vett részt, a többi OH-csoport változatlan maradt. Speciális reaktivitása miatt ezt az OH-csoportot **glikozidos OH-csoportnak** nevezik. A glikozidok, a teljes acetálokhöz hasonlóan, stabil vegyületek, nincsenek egyensúlyban a nyítláncú formájukkal, így mutarotációt sem mutatnak. Egy monoszacharid aminokkal is reagálni tud, és ennek során *N*-glikozidok képződnek.



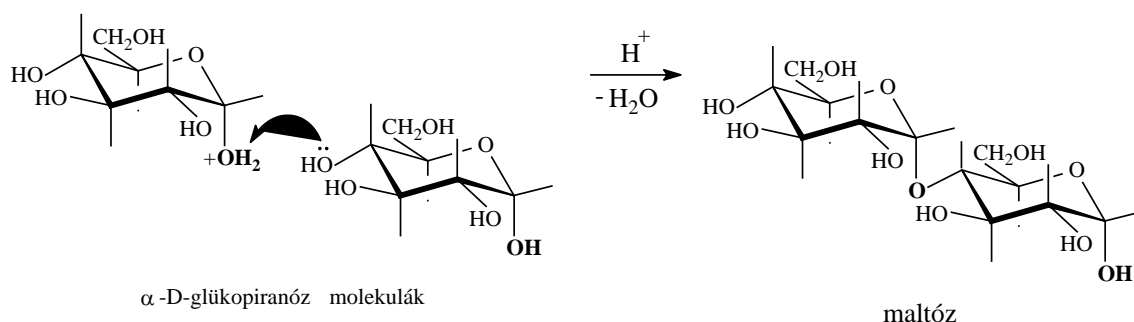
A diszacharidok. A monoszacharidok jellegzetes reakciója az, hogy gyűrűs formájuk savas közegben alkoholokkal reagálva teljes acetállá tud átalakulni.



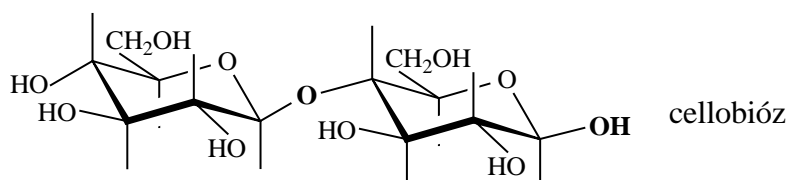
Mivel a monoszacharidok több alkoholos OH-csoportot is tartalmaznak, az alkohol szerepét egy másik monoszacharid is betöltheti. A két monoszacharid reakciója során diszacharid képződik.

A glikozidos OH elvben a másik molekula bármelyik alkoholos OH-csoportjával reagálhat, a leggyakrabban azonban a C4 szénatom OH-csoportjával reagál. Az így kialakuló kötést 1,4'-kötésnek nevezik, amely arra utal, hogy az első monoszacharid C1 (glikozidos) OH-csoportja reagál a másik monoszacharid C4 szénatomjának alkoholos OH-csoportjával.

Ha az α -D-glükopiranoz glikozidos OH-csoportja reagál egy másik ilyen molekula C4-szénatomjának OH-csoportjával, a képződő diszacharidot maltóznak nevezik.

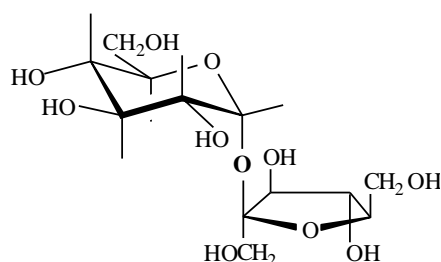


Két β -D-glükopiranoz molekula összekapcsolódásával alakul ki a cellobióz.

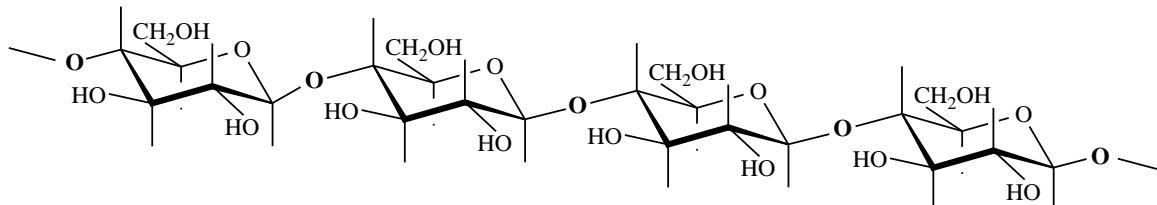


A cellobiózban a glikozidos oxigén a stabilabb ekvatoriális helyzetben, míg a maltózban axiális helyzetben található. A fenti diszacharidokban az egyik glikozidos OH-csoport félacetál formában marad, ezért ezek a vegyületek redukáló cukrok.

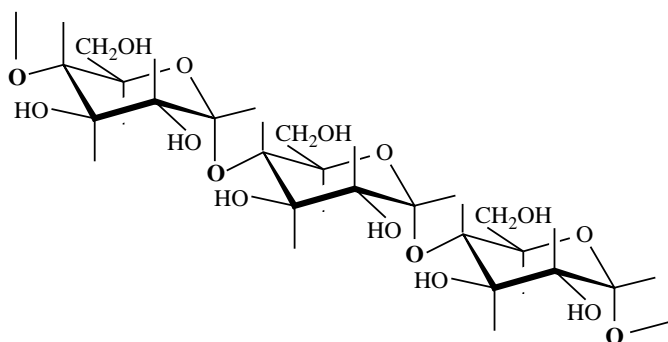
A diszacharid kialakulása azonban úgy is végbemehet, hogy a két monoszacharid glikozidos OH-csoportjai vesznek részt a kötés kialakításában. Ilyen molekula például a szacharóz (répacukor), amelyben a D-glükóz és a D-fruktóz glikozidos OH-csoportjai vesznek részt a diszacharid kialakításában. Ebben a molekulában nincs félacetál, ezért ez egy nem redukáló cukor.



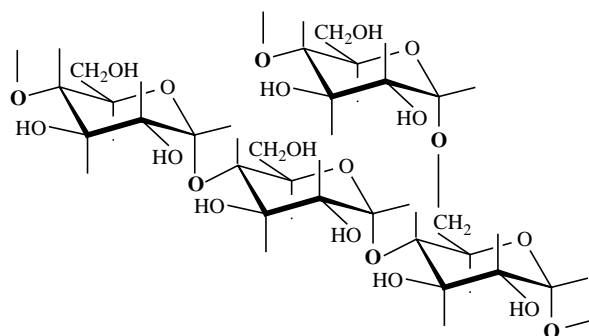
A poliszacharidok. A poliszacharidok néhány száz, vagy néhány ezer monoszacharid összekapcsolódásával jönnek létre. Mivel ezekben a vegyületekben csak a lánc végén található félacetál, a poliszacharidok nem redukáló tulajdonságú vegyületek. A cellulóz a cellobiózra jellemző 1,4'- β -glikozidos kötésekből álló, mintegy 3000 glükózmolekulát tartalmazó poliszacharid.



A keményítő a maltózra jellemző 1,4'- α -glikozidos kötésekből álló poliszacharid. A keményítő 20%-át alkotó amilóz néhány száz, ilyen módon összekapcsolt glükózmolekulából áll.

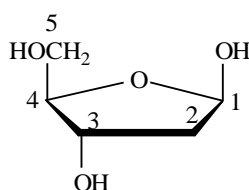


A keményítő nagyobb részét kitevő amilopektinben a polimer láncok 1,6'- α -glikozid kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Átlagosan minden 25. glükózmolekula vesz részt ilyen kötés kialakításában.

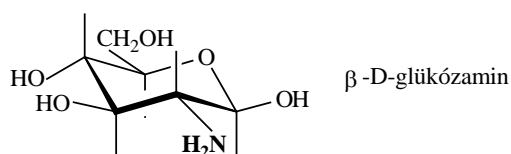


Az emberi szervezet enzimjei specifikusan csak az α -glikozidos kötéseket bontják, így csak a keményítőt tartalmazó burgonya és a gabonafélék alkalmasak emberi fogyasztásra, a cellulózt tartalmazó anyagok (fa, fű) nem.

Dezoxi- és aminocukrok. A dezoxicukrok olyan monoszacharidok, amelyek molekulájában egy OH-csoport helyett hidrogén található. A legismertebb dezoxicukor a 2-dezoxi- β -D-ribofuranóz.

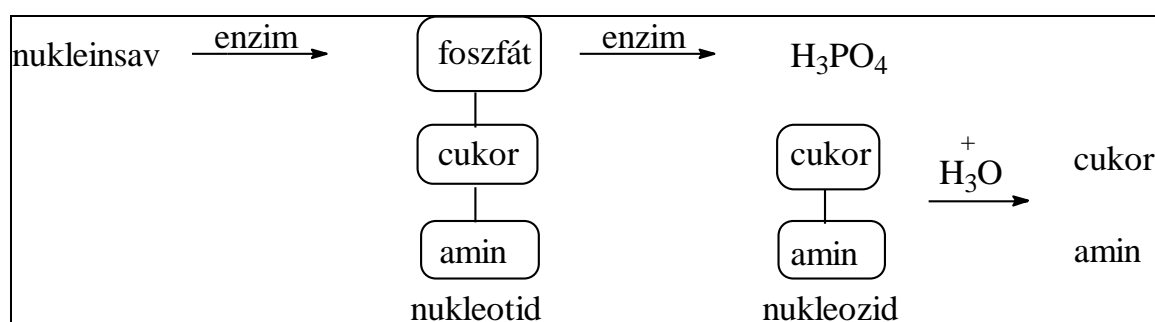


Az aminocukrokban az OH-csoportot NH₂-csoport helyettesíti. A β-D-glükózamin a monoszacharid komponense a kitinnek és a halak pikkelyének.

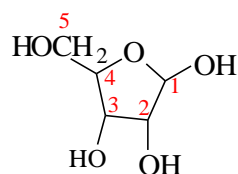


11.8. A nukleinsavak

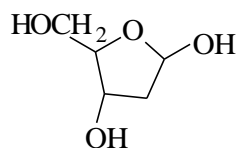
A nukleinsavak biopolimerek, amelyek nukleotidokból épülnek fel. Enzimekkel a nukleinsavak nukleotidokká alakulnak, majd ezek foszforsavra és nukleozidokra bomlanak.



A nukleozidok savas hidrolízise egy cukrot és egy ament eredményez. A cukorkomponens az RNS esetében a ribóz, míg a DNS cukorkomponense a 2-dezoxiribóz.

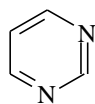


Ribóz

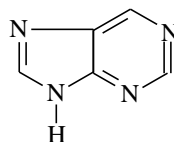


2-Dezoxiribóz

Az aminkomponensek heterociklusos bázisok. Ezek pirimidin- vagy purinvázis vegyületek.

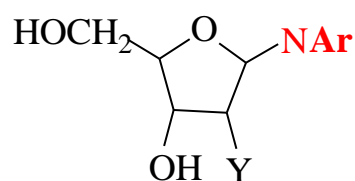


Pirimidin



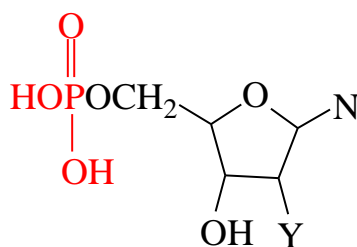
Purin

A nukleozidokban az amin bázikus nitrogénje a cukor glikozidos hidroxiljához kapcsolódik (*N*-glikozidok).

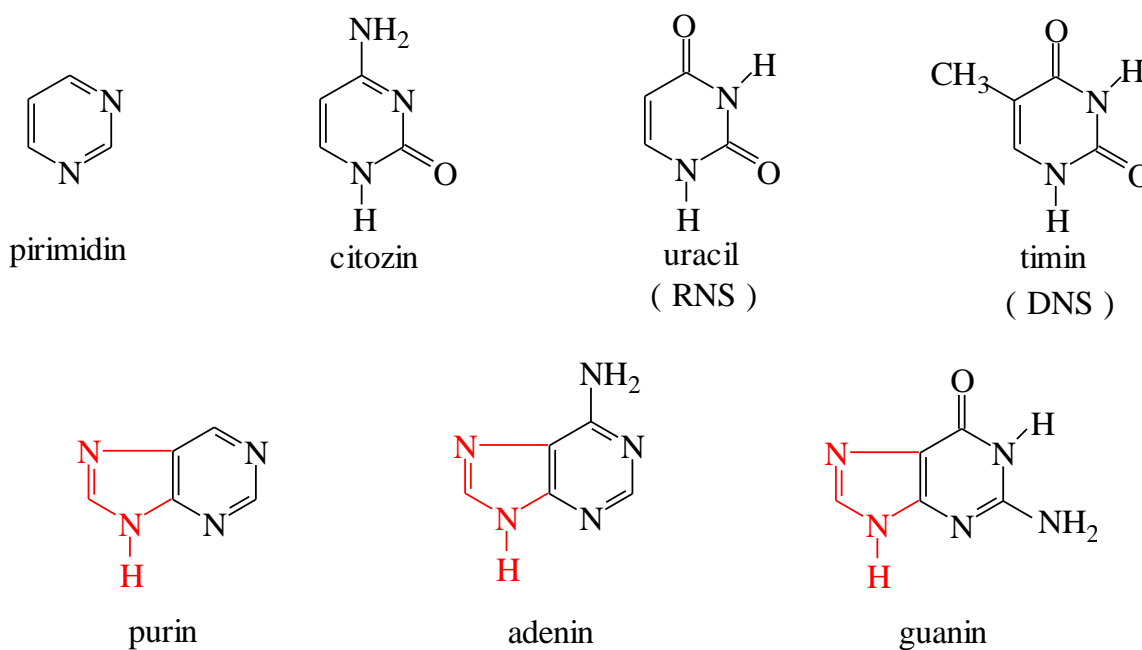


Y = OH vagy H

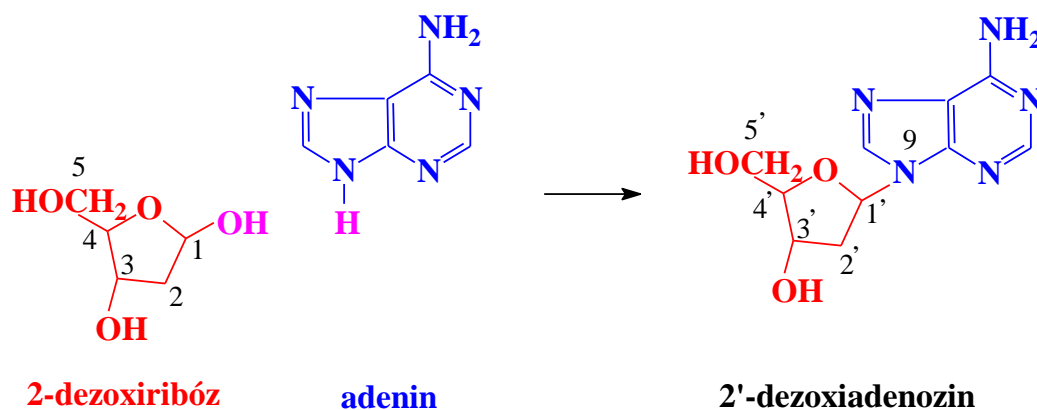
A nukleozid alkoholos OH-csoportja foszforsavval képez savakkal észtert, és nukleotiddá alakul.



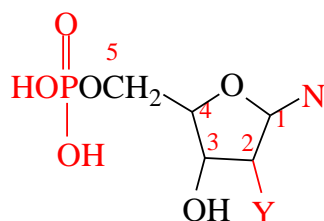
A nukleozidok és a nukleotidok. A nukleinsavak aminkomponensei pirimidin- vagy purin-vázis vegyületek. Az oxigéntartalmú gyűrűk esetében a tautomer egyensúlyban gyakorlatilag csak a ketonforma van jelen, míg az adenin esetében az aromás forma a stabilis.



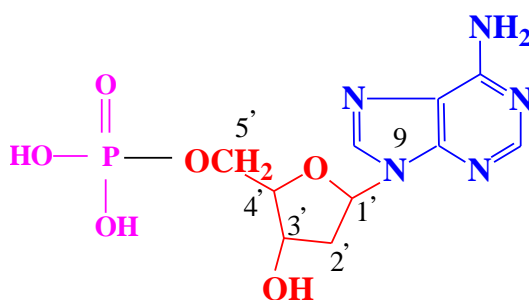
A nukleozidokban az amin a cukor glikozidos hidroxiljához kapcsolódik (*N*-glikozidok). Például az adeninnek a 2-dezoxiribózzal képzett nukleozidja a 2'-deoxiadenozin. Ebben a molekulában a helyzetszámok az adeninre, míg a vesszős helyzetszámok a ribózra vonatkoznak.



A nukleozid alkoholos OH-csoportja savakkal észtert tud képezni. Az észterképződés szerves savakkal is végbemegy. Foszforsavval például foszforsavészterek képződnek. A nukleozidban a cukor C5-hidroxilcsoportja képez szerves észtert a foszforsavval, és nukleotiddá alakul.

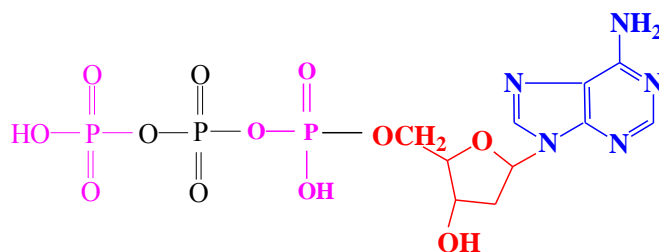


Ilyen nukleotid például a 2'-dezoxiadenozin és a foszforsav reakciójával képződő 2'-dezoxiadenozin-5'-foszfát (adenozin monofoszfát).

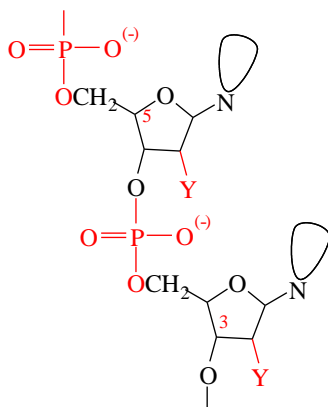


2'-Dezoxiadenozin-5'-foszfát

A foszforsavban több hidroxilcsoport is van, ezért több kötés kialakítására is képes. A foszforsav OH-csoportjához egy (adenozin difoszfát) vagy két (adenozin trifoszfát) további foszforsavmolekula kapcsolódhat. Az utóbbi két vegyület a foszforsav-észter (C-O-P) kötések mellett foszforsav-anhidrid (P-O-P) kötések is tartalmaz.

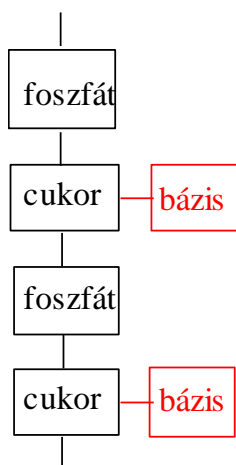


A 2'-dezoxiadenozin-5'-foszfát C3-hidroxilcsoportja egy újabb foszforsavészter-kötést tud képezni egy másik nukleotid foszforsav-csoportjával.

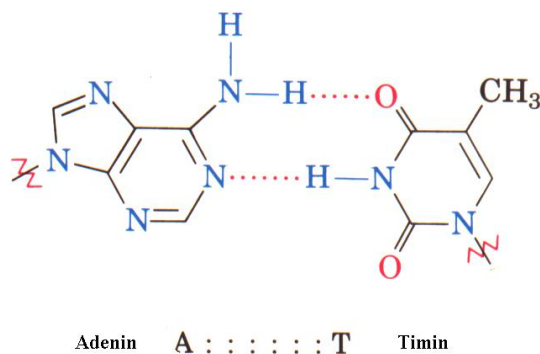
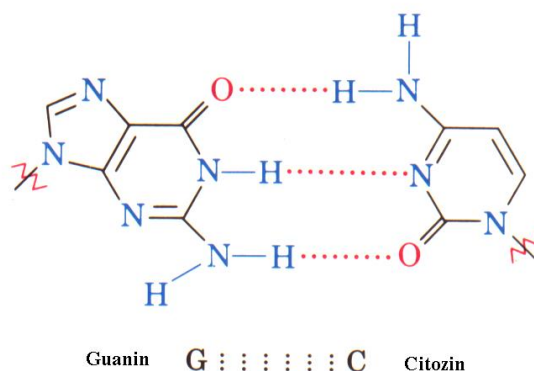


Ilyen módon sok molekula összekapcsolódása révén nagyon hosszú polimer láncok jöhetnek létre, amelyekben minden foszforsavmolekula két foszforsav-észter (C-O-P) kötést képez.

A foszforsav és a cukormolekulák által létrehozott hosszú lánchoz kapcsolódnak a heterociklusos bázisok.



A megfelelő bázispárok között hidrogénkötések alakulhatnak ki és ez meghatározott térbeli szerkezetet alakít ki (kettős spirál). A hidrogénkötések nem alakulhatnának ki, ha a guanin, a citozin vagy a timin enolformában lenne jelen.



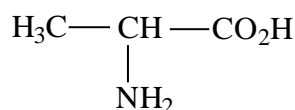
12.fejezet

Aminosavak és peptidek

Az aminosavak és a peptidek is természetes szénvegyületek, jelentőségüknél fogva azonban mégis külön fejezetben tárgyaljuk ezt a vegyületcsoportot.

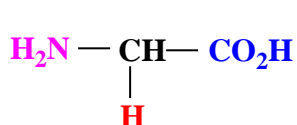
12.1. Az aminosavak

A fehérjék aminosavakból épülnek fel. Az aminosavak *alfa*-aminokarbonsavak, de szűkebb értelemben csak azt a 20 *alfa*-aminokarbonsavat tekintik aminosavnak, amelyek a fehérjékben előfordulnak. Az *alfa*-aminokarbonsavak szabályos elnevezése a szubsztituált karbonsavakra vonatkozó szabályok alapján történik. Az aminosavak azonban nagyon széles körben ismert vegyületek, ezért elnevezésükre inkább a tradicionális neveket használják. Ilyen tradicionális név például a 2-aminopropánsav triviális neve, az alanin is.

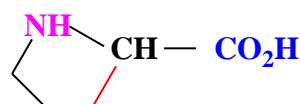


2-Aminopropánsav
Alanin

Két aminosav, a glicin és a prolin, a szokásostól eltérő szerkezetű. A glicin akirális molekula, míg a többi aminosav királis. A prolin pedig szekunder amin, míg a többi aminosav primer amin. A peptidek szerkezetének megadásánál az aminosavakat rövidítésekkel jelölik. Az egybetűs jelölések rövidebbek, a hárombetűsek egyértelműbbek.

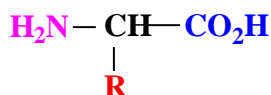


Glicin (Gly, G)



Prolin (Pro, P)

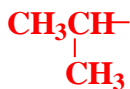
A többi 18 aminosav az alábbi általános képlettel írható le:



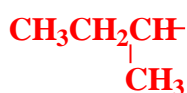
Az aminosavak az oldallánc (az R-csoport) szerkezetében különböznek egymástól. Négy aminosavban az oldallánc szénhidrogén:



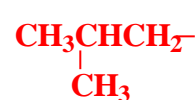
Alanin (Ala, A)



Valin (Val, V)



Izoleucin (Ile, I)



Leucin (Leu, L)

Két aminosav oldallánca tartalmaz alkoholos OH-csoportot:



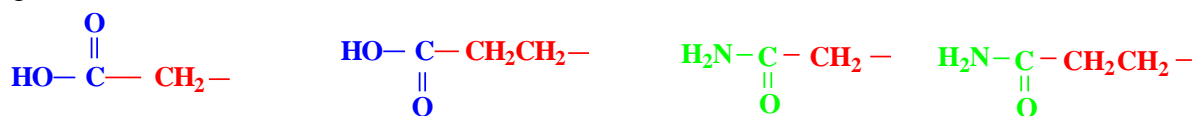
Szerin (Ser, S) Treonin (Thr, T)

Két aminosav tartalmaz az oldalláncban kénatomot:



Cisztein (Cys, C) Metionin (Met, M)

A savas aminosavak oldallánca savas karboxilcsoportot tartalmaz, savamidjaik viszont semleges aminosavak:



Aszparaginsav (Asp, D)

Glutaminsav (Glu, E)

Aszparagin (Asn, N)

Glutamin (Gln, Q)

A bázikus aminosavak oldallánca bázikus nitrogénatomot tartalmaz.

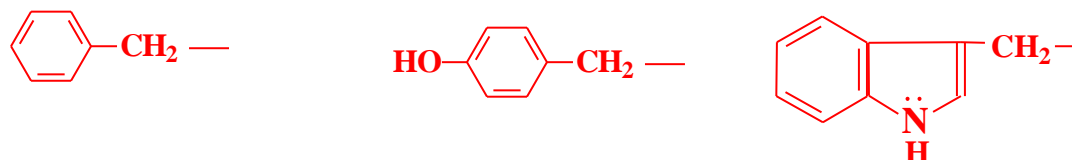


Lizin (Lys, K)

Arginin (Arg, R)

Hisztidin (His, H)

Az aromás aminosavak oldalláncai aromás gyűrűket tartalmaznak:



Fenilalanin (Phe, F)

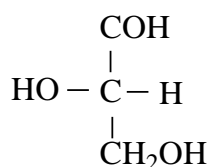
Tirozin (Tyr, Y)

Triptofán (Trp, Y)

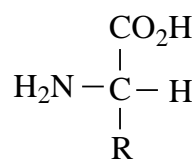
12.2. Az L-aminosavak és előállításuk

A glicin kivételével az aminosavak királis vegyületek. Amellett, hogy az aminosavak elnevezésére, történelmi okokból, a triviális neveket szokás használni, a konfiguráció jelölésére sem az *R/S*, hanem a *D/L* előtagokat alkalmazzuk.

A *D/L* előtagok itt is a glicerin-aldehidre visszavezetett konfigurációkat jelölik. A visszavezetést ebben az esetben úgy lehet megtenni, hogy az aminosav CO_2H -csoportját a glicerin-aldehid COH -csoportjának, az *R*-oldalláncot pedig CH_2OH -csoportjának feleltetik meg.



L-Glicerin-aldehid

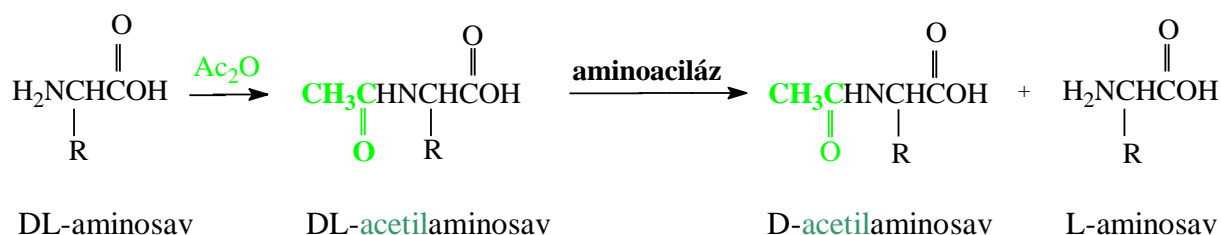


L-aminosav

Valamennyi természetes aminosav az L-glicerinaldehidre vezethető vissza, ezért ezeket az aminosavakat L-aminosavaknak szokás nevezni.

Ha az aminosavakat kémiai reakcióval állítják elő, racém elegyeket kapnak. Mivel azonban a peptidek csak L-aminosavakból épülnek fel, a racém elegyeket a peptidek előállítása előtt szét kell választani (rezolválás).

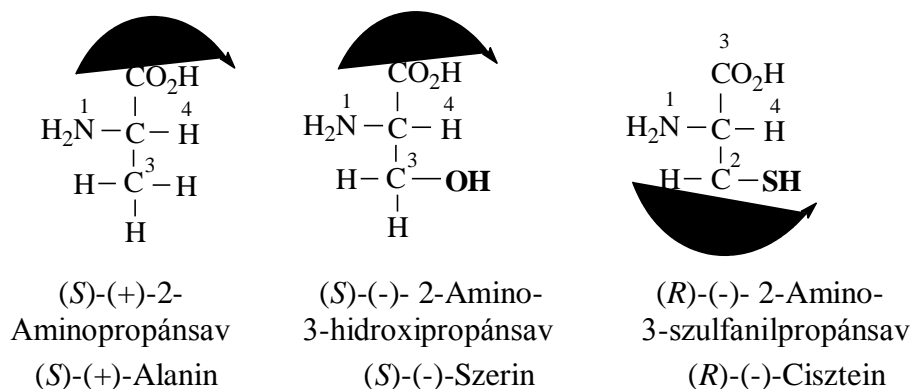
Erre a célra nagyon alkalmas az aminoaciláz enzim. A racém elegyet először ecetsav-anhidriddel acilezik, majd az aminoaciláz enzimmal reagáltatják. Ez az enzim csak a természetes L-aminosav nitrogénjéről távolítja el az acetilcsoportot, de nem reagál a D-aminosav acetilezett származékával.



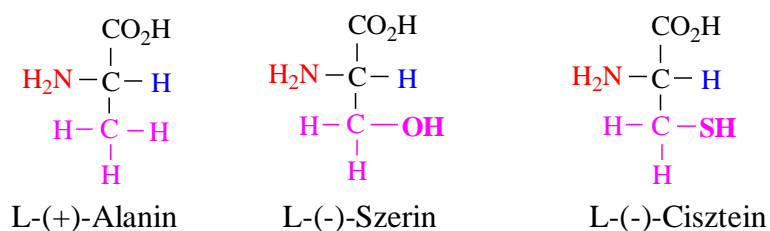
Mivel az L-aminosav és a D-acetilaminosav nem két enantiomer, hanem kémiaiilag különböző vegyületek, kémiai módszerekkel már könnyen szétválaszthatók.

12.3. Az aminosavak konfigurációja

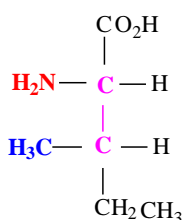
A tradicionális D/L jelölés mellett természetesen az R/S nevezéktan is alkalmazható az aminosavak konfigurációjának jelölésére. A természetes L-aminosavakban a királis szénatom S-konfigurációjú, kivéve a ciszteint, amelyben R a konfiguráció. A korábban már említetteknek megfelelően természetesen itt sincs összefüggés a konfiguráció és a forgatás iránya között.



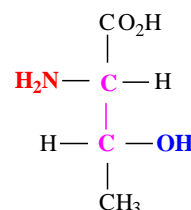
Az R-konfiguráció ellenére a cisztein is az L-glicerinaldehidre vezethető vissza, így a D/L jelölésmód alkalmazása esetén minden természetes aminosav ugyanabba a csoportba kerül.



Két aminosav, az izoleucin és a treonin, az oldalláncon is tartalmaz egy második királis szénatomot.

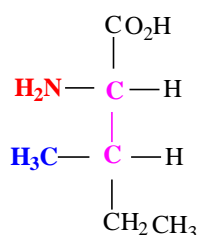


(2*S*,3*S*)-2-Amino-3-metilpentánsav
L-(+)-Izoleucin

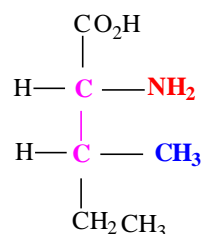


(2*S*,3*R*)-2-Amino-3-hidroxi-butánsav
L-(-)-Treonin

Az L-izoleucin enantiomerje (tükörképe) a D-izoleucin, amelyben mindkét királis szénatom konfigurációja különbözik az L-izoleucinétól.

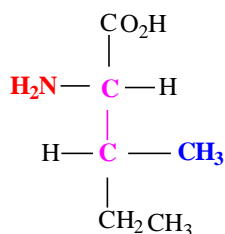


(2*S*,3*S*)-2-Amino-3-metilpentánsav
L-(+)-Izoleucin

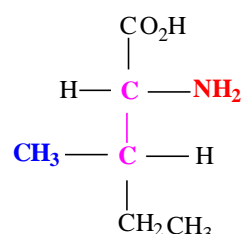


(2*R*,3*R*)-2-Amino-3-metilpentánsav
D-(-)-Izoleucin

Ha csak az egyik királis szénatom konfigurációja különbözik, az izoleucin diasztereomerje, az alloizoleucin jön létre. A D-alloizoleucin itt is az L-alloizoleucin tükörképe.



(2*S*,3*R*)-2-Amino-3-metilpentánsav
L-Alloizoleucin



(2*R*,3*S*)-2-Amino-3-metilpentánsav
D-Alloizoleucin

12.4. Az aminosavak ikerionos szerkezete

A savak erősségét a pK értékekkel szokás jellemezni.

$$pK = -\log K_S$$

$$K_S = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

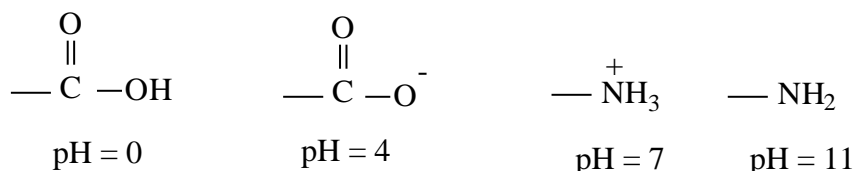
Ha a K_S egyenletében szereplő $[H_3O^+]$ helyébe a $pH = -\log [H_3O^+]$ kifejezést helyettesítjük, a következő összefüggéshez jutunk:

$$pK - pH = \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

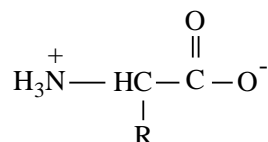
A fenti egyenletből kiszámítható, hogy egy adott pK értékkel jellemezhető csoport esetében milyen lesz a protonált (HA) és a deprotonált molekulák (A⁻) relatív koncentrációja különböző pH értékek mellett.

$$\begin{array}{ll} \text{ha } pH = pK & \text{akkor } [HA] = [A^-] \\ pH = pK - 2 & [HA] = 100 [A^-] \\ pH = pK + 2 & [HA] = 0.01 [A^-] \end{array}$$

Ez azt jelenti, hogy amennyiben a pH értéke kettővel kisebb, mint a pK, gyakorlatilag csak a protonált forma, míg kettővel nagyobb pH értéknél csak a deprotonált forma van jelen. Mivel a pK a karboxilcsoportra nézve 2 körüli, míg az aminocsoport vonatkozásában 9 körüli érték, a fentiek alapján a különböző pH értékeknél az alábbi formák fordulnak elő:



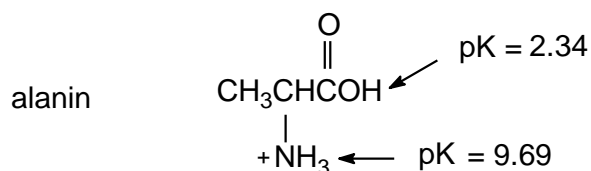
Ez azt jelenti, hogy fiziológiai körülmények között (pH = 7,2) döntően csak karboxilátanion és protonált amin van jelen.



Emiatt a semlegeshez közeli oldatokban a fenti képlet írja le az aminosavak szerkezetét. Az ikerionos szerkezet miatt az aminosavak belső sóknak tekinthetők, és ennek megfelelő fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, azaz magas olvadáspontú kristályos anyagok, vízben oldhatók, de nem oldódnak szénhidrogénekben.

12.5. Az izoelektromos pont

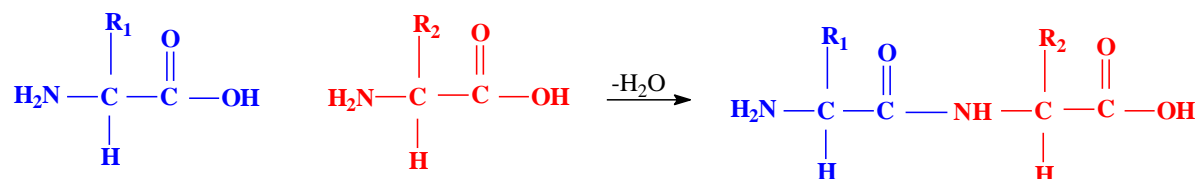
Az izoelektromos pont (pI) az a pH érték, amelynél a pozitív és a negatív töltések kiegyenlítik egymást, azaz az aminosav neutrális viselkedést mutat. Semleges aminosavaknál az izoelektromos pont a két pK érték összegének a fele.



$$pI = \frac{2.34 + 9.69}{2} = \frac{12.03}{2} = 6.02$$

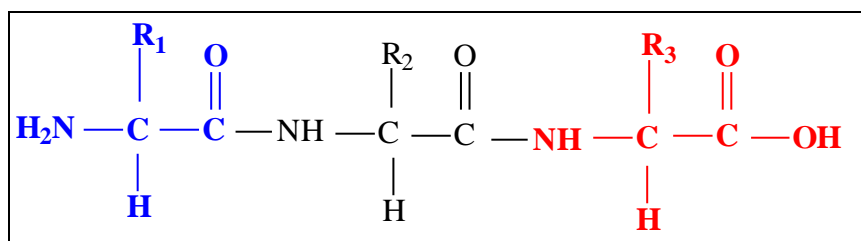
12.6. A peptidek

A peptidekben az aminosavak savamid kötésekkel (peptidkötés) kapcsolódnak egymáshoz.



A dipeptidek két, a tripeptidek három aminosavból állnak, míg 3-10 aminosavat tartalmaznak az oligopeptidek. Az ennél több aminosavból álló vegyületeket polipeptideknek nevezik.

A peptidkötések kialakulása után a lánc belsejében lévő aminosavak mindkét funkciós csoportja peptidkötésben vesz részt. Az egyik láncvégi aminosavnak azonban csak a $-\text{CO}_2\text{H}$ csoportja vesz részt a peptidkötésben, így NH_2 -csoportja szabad marad. Ezt az aminosavat nevezik **N-terminális** aminosavnak. A másik láncvégi aminosav esetében viszont a CO_2H -csoport marad szabad, és ezt nevezik **C-terminális** aminosavnak.



Ha ismert egy peptid aminosavösszetétele, de nem ismert az aminosavak kapcsolódási sorrendje (az aminosavszekvencia) a peptidet felépítő aminosavakat vesszővel választják el egymástól:

Gly, Gly, Leu, Phe, Tyr

Ha azonban a sorrend is ismert, a peptidet alkotó aminosavak közé kötőjelet tesznek. Szokás szerint az N-terminális aminosav kerül a bal, a C-terminális aminosav pedig a jobb oldalra.

Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu

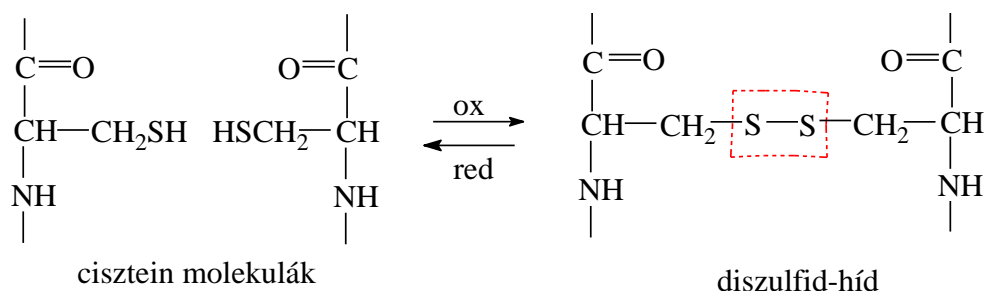
A számozást a bal oldalon kezdik. A Phe 4 jelölés arra utal, hogy a fenti pentapeptidben (a neve leucin enkefalin, és fájdalomcsökkentő hatású, mert ugyanazokon a receptorokon kötődik meg, mint a morfin) a fenilalanin a negyedik aminosav.

12.7. Diszulfid-hidak a peptidekben

A tiolok enyhe oxidálószerrel (például a bróm) hatására diszulfiddá alakulnak át. Redukálószer hatására a folyamat visszafelé játszódik le.

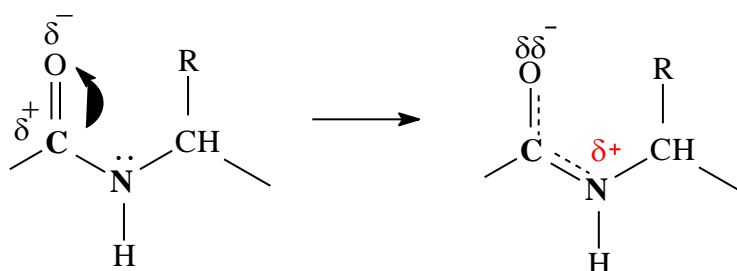


A cisztein tiol oldalláncot tartalmaz. A peptidekben két ciszteinmolekula tiolcsoportjai reagálhatnak egymással, és ezáltal kén-kén kötés alakul ki a ciszteinmolekulák között.

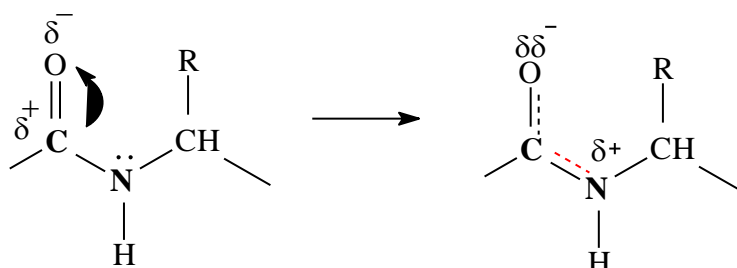


12.8. A peptidkötés

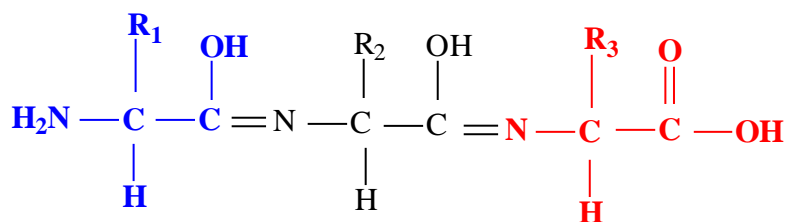
A karbonilcsoportban az oxigén elektronegatívabb mint a szén, ez tehát egy poláris kötés. A pozitív töltésű szénatom elektronvonzó hatása következtében a vele konjugált helyzetben lévő elektronpár a szén felé áramlik, emiatt a nitrogén pozitív töltésűvé válik, ezért elveszti bázisusságát.



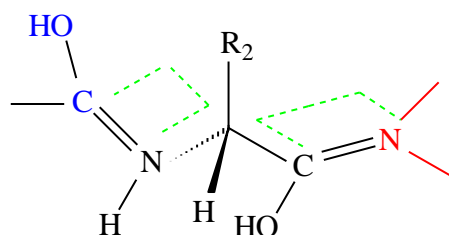
Ennek az eltolódásnak az a másik következménye, hogy a szén-nitrogén kötés részben (mintegy 40%-ban) kettős kötés jellegűvé válik, és ezáltal megszűnik a szabad rotáció a C-N kötés mentén.



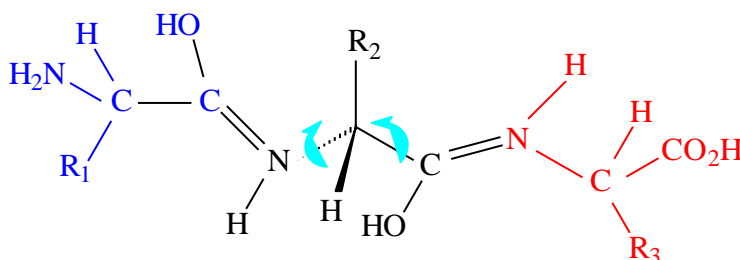
A kettős kötés jellegű C=N kötés kialakulása miatt az ehhez a kötéshez kapcsolódó csoportok (az alkéneknél tárgyaltnak megfelelően) egy síkban helyezkednek el. Ezt a síkot szokás amidsíknak nevezni. Az amidsíkot egy tripeptid térbeli elhelyezkedésének példáján keresztül mutatjuk be (a csak részlegesen kettős jellegű C=N kötések teljes kettős kötésként ábrázoljuk).



A tripeptidben két, kettős kötés jellegű C=N kötés alakul ki, és a kettős kötések által meghatározott **síkok** egymáshoz képest a tetraéderes vegyértékszögnek megfelelő szöget zárnak be.



A C=N kötések által meghatározott síkok *szigma*-kötésekkel kapcsolódnak a tetraéderes szénatomhoz. Mivel egy *szigma*-kötés esetében szabad az **elfordulás**, a tripeptidnek az lesz a legstabilabb konformációja, amelyben az R-csoportok a lehető legtávolabb helyezkednek el egymástól (*transz*-konformáció).



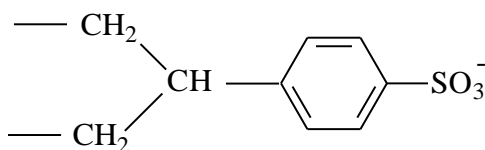
12.9. A peptidek aminosavösszetételének meghatározása

Egy peptid szerkezetének vizsgálata azzal kezdődik, hogy megállapítják, milyen aminosavak építik fel az adott peptidet, és az egyes aminosavak hányszor fordulnak elő a molekulában. Ehhez el kell bontani a peptidekben található kovalens kötések.

A savamidkötés nagyon stabil, de savas közegben el lehet bontani. A kis reaktivitás miatt azonban ehhez erőteljes körülményekre van szükség, ezért a peptideket 6 N sósavval hidrolizálják, 100 °C-on, 24 órán keresztül.

A hidrolízis során létrejövő aminosavelegy maximálisan 17 aminosavat tartalmazhat. Az indolgyűrű ugyanis a savas hidrolízis során elbomlik, ezért a triptofán mennyiségét lúgos hidrolízis után határozzák meg. A savas hidrolízis a glutamint és az aszparagint glutaminsavvá és aszparaginsavvá alakítja, ezért külön méréssel kell azt meghatározni, hogy a glutaminsav és az aszparaginsav mekkora része van savamid formában az eredeti fehérjében.

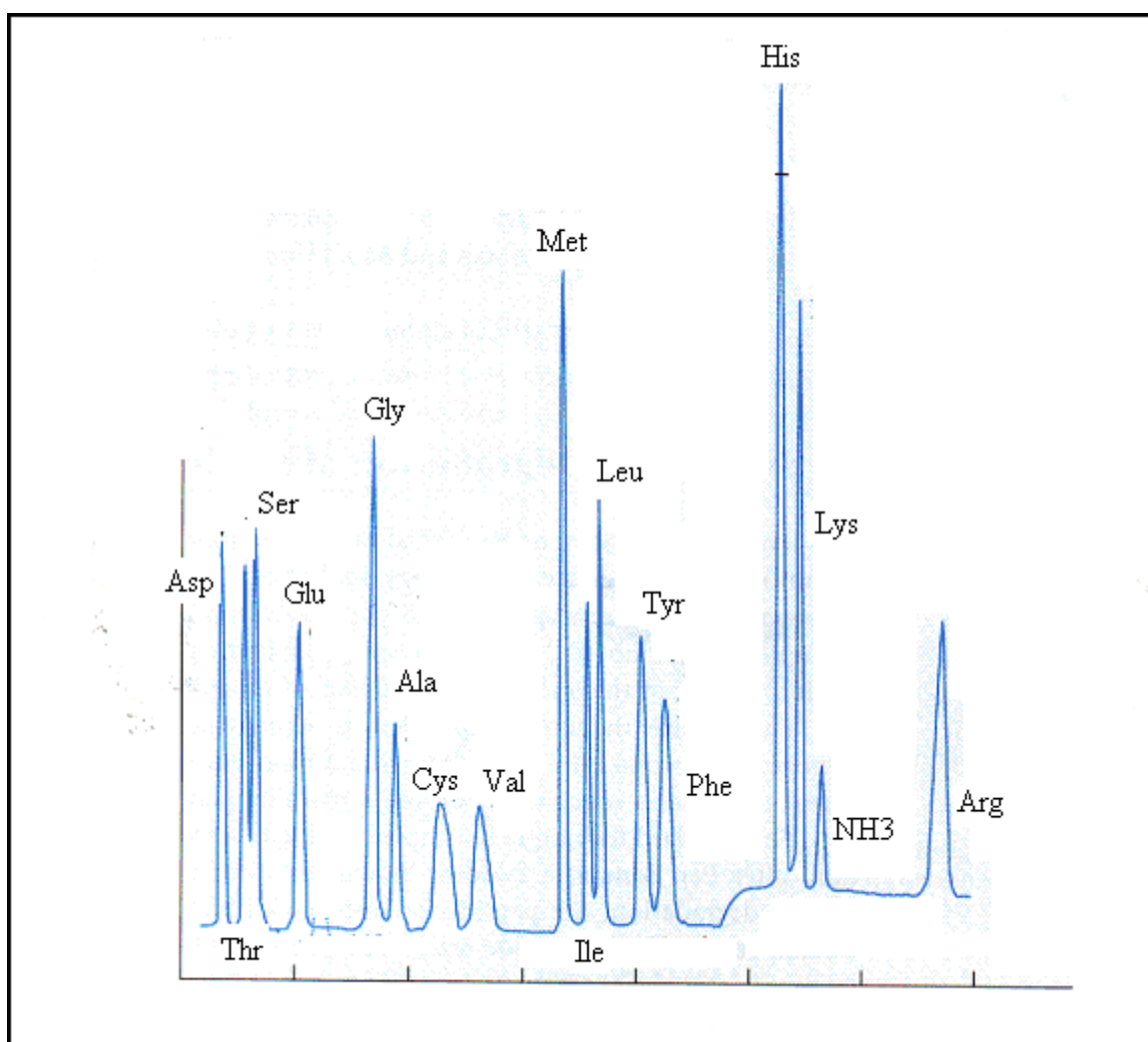
Az elegy analízisét végző aminosavanalizátor egy kationcserélő gyantával töltött oszlopot tartalmaz. Ez a gyanta benzolszulfonsav-oldalláncokat tartalmazó polimer.



A negatív töltésű SO_3^- -csoportok a szintén negatív töltésű savas aminosavakat taszítják, a pozitív töltésű bázikus aminosavakkal viszont ionos kötést létesítenek. Ezért először a savas aminosavak hagyják el az oszlopot, míg a legbázikusabb arginin utoljára.

Az oszlop tetején vezetik be az aminosavak elegyét. Egy pumpa folyamatosan mossa adott pH értékű oldatokkal az oszlopot. A megfelelő elválasztás elérése céljából háromféle pH értékű pufferoldatot használnak. A mérés elején használt pufferoldat pH értéke 3,25, a mérés végén azonban már 6,41. Ez azt a célt szolgálja, hogy csökkentsék a bázikus aminosavak kötődését.

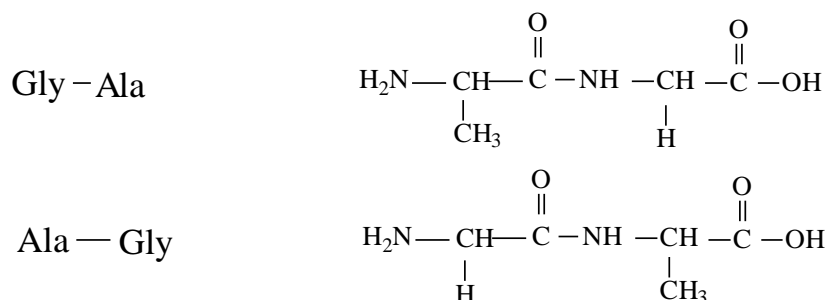
Az oszlopot elhagyó elegyhez folyamatosan ninhidrint kevernek. A ninhidrin az aminosavakkal színes vegyületet képez. Szín természetesen csak akkor jelenik meg, ha van aminosav az elegyben. Az elegyet spektrofotométerbe vezetik, és a színintenzitást mérik 570 nm hullámhosszon. A fotométer által szolgáltatott jelet egy írószerkezet jeleníti meg. Az aminosavak milyenségére a kromatogramban elfoglalt hely utal, míg egy adott aminosav mennyiségét a csúcs alatti terület adja meg. Az alábbi kromatogramon az aminosavelegy 16 aminosavjának kromatogramja látható. A hidrolízis során ammónia is képződik, ezért az ammónia is megjelenik a kromatogramban.



Az aminosavelegy 17. aminosavja, a prolin, szekunder amin, ezért a ninhidrinnel képzett színes vegyület színintenzitását 440 nm hullámhosszon szokás mérni.

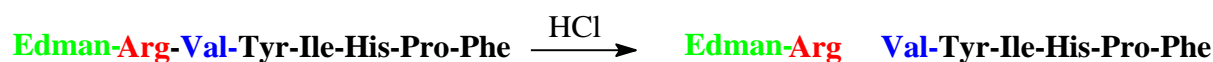
12.10. A peptidek aminosavsorrendjének meghatározása

Egy dipeptidben a két aminosav kétféle módon kapcsolódhat egymáshoz. Az első esetben a glicin az *N*-terminális és az alanin a *C*-terminális aminosav, míg a második esetben a helyzet fordított.



Egy tripeptidben hat, míg egy oktapeptidben már 40 000 a kapcsolódási lehetőségek száma. Alapvető fontosságú tehát a kapcsolódási sorrend, az aminosavszekvencia meghatározása. A karbopeptidáz A enzim specifikusan csak a *C*-terminális aminosavakat hasítja le, az arginint és a lizint kivéve. Ezek lehasítására alkalmas viszont a karbopeptidáz B.

Az *N*-terminális aminosav meghatározására a peptidet fenil-izotiocianáttal (Edman-reagens) reagáltatják. Ez a reagens az *N*-terminális aminosav NH_2 -csoportjaival reagál. A kapott terméket híg HCl-oldattal hidrolizálják. Ilyen körülmények között csak az *N*-terminális aminosav peptidkötése bomlik el, és az *N*-terminális aminosav és az Edman-reagens komplexe lehasad. Ismert összetételű minták kromatogramjaival összehasonlítva megállapítható, hogy mi volt az *N*-terminális aminosav.



A hidrolízis után az eredeti peptid második aminosavja válik *N*-terminális aminosavvá. Ez újra reagálhat az Edman-reagenssel. A folyamatot automatizálták, és egy ilyen berendezéssel a peptidek aminosavösszetételének meghatározása könnyen elvégezhető. 20-30 ciklus után azonban a melléktermékek felhalmozódása miatt a meghatározás már pontatlanná válik.

12.11. Hosszabb peptidláncok aminosavsorrendjének meghatározása

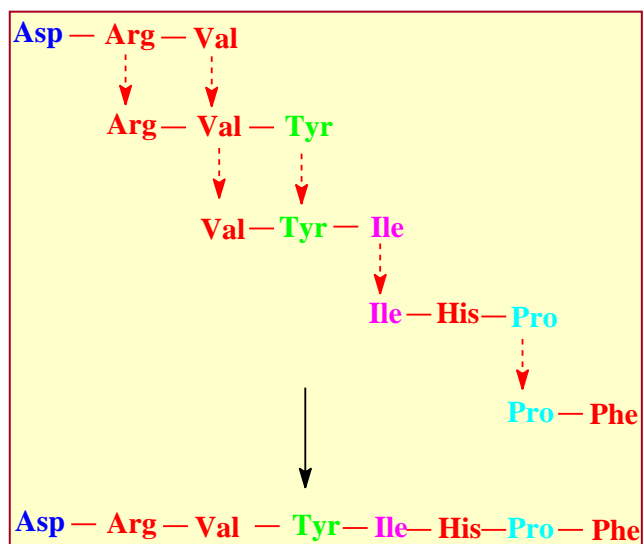
Az Edman-reagens alkalmazásakor 20-30 ciklus után a meghatározás már pontatlanná válik. Emiatt hosszabb polipeptidek esetében úgy járnak el, hogy részleges hidrolízist hajtanak végre, amelynek során az eredeti polipeptid kisebb részekre hasad, és a fragmensek szekvenciáit külön-külön határozzák meg.

Az egyes fragmensek aminosavsorrendjének meghatározása után ezeket megfelelő sorrendben össze kell illeszteni. Az összeillesztés az átfedések segítségével végezhető el. Ennek elvét egy oktapeptid, az angiotenzin II példáján keresztül mutatjuk be:

1. az aminosavanalízis szerint az angiotenzin II aminosavösszetétele a következő: Arg, Asp, His, Ile, Phe, Pro, Tyr, Val.
2. Az Edman-módszer szerint az Asp az *N*-terminális aminosav.
3. A peptid híg sósavval végzett részleges hidrolízise 5 fragmenset eredményezett. A fragmensek szerkezetét az Edman-módszerrel meghatározva a következő eredményeket kapták:

Asp-Arg-Val
 Ile-His-Pro
 Arg-Val-Tyr
 Pro-Phe
 Val-Tyr-Ile

A fragmenseket az átfedések révén összeillesztve megkapjuk az oktapeptid szerkezetét.



Egy oktapeptid szekvenciája természetesen közvetlenül is meghatározható lenne az Edman-módszer segítségével, de az összeillesztés elve egy egyszerűbb peptid esetében is ugyanaz, mint egy hosszabb peptid esetében.

12.12. A peptidek szintézise

Ha ismerjük egy peptidben az aminosavak sorrendjét, elvben lehetőség nyílik a peptid előállítására. Egy aminosav azonban bifunkciós molekula, és mindkét funkciós csoportja részt vehet a peptidkötés kialakításában. Így például a glicin és az alanin kétféle módon kapcsolódhat össze.

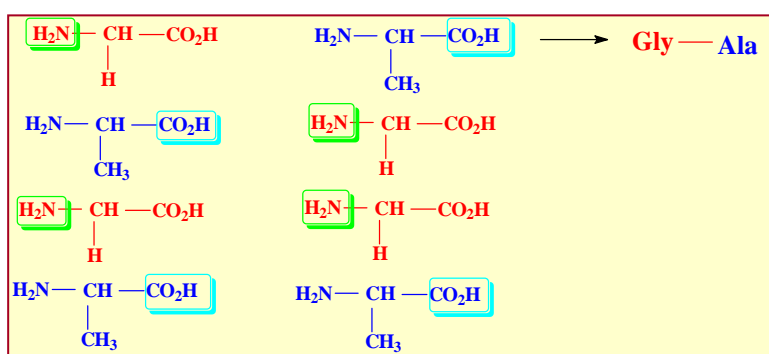


Ráadásul az aminosavak egymással is reagálhatnak, így négyféle termék kialakulására van lehetőség.

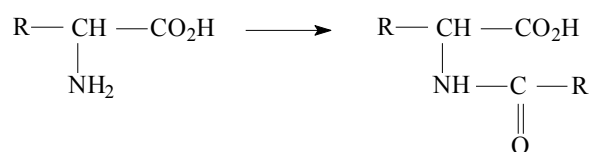


A megoldást a **védőcsoportok** alkalmazása jelenti. A védőcsoport egy olyan csoport, amelyik egy adott funkciós csoporthoz kapcsolódva dezaktiválja azt a reakció során, de a reakció végén könnyen el lehet távolítani.

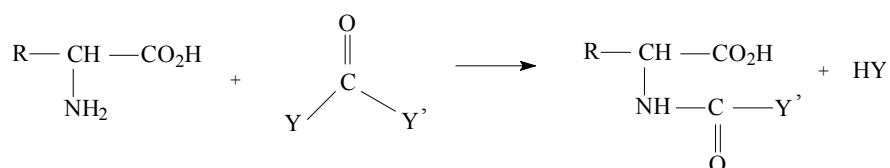
Ha egy reakció során csak azokat a funkciós csoportokat hagyjuk szabadon, amelyeket reagáltatni akarunk, míg az összes többi védőcsoporttal védjük, egyedül csak a kívánt termék fog képződni. Az alábbi sémán például csak a nitrogénen védett glicin karboxilcsoportja tud reagálni a védett karboxilcsoportot tartalmazó alanin nitrogénjével.



Az aminosocportokat például savamiddá lehet alakítani, a savamid pedig nem reakcióképes vegyület. A reakció végén azután a savamid aminná alakítható vissza.



Az aminosavak savamiddá alakítására szénsavszármazékokat használnak, mert ezekben a molekulákban két elektronegatív atom is kapcsolódik a karbonilszénhez, ezért nagyon reaktív vegyületek, és már enyhe körülmények között is képesek nukleofil szubsztitúciós reakciókban részt venni, az enyhe reakciókörülmények pedig nagyon fontosak a peptidszintézisek során, mert a képződő peptidek érzékeny vegyületek.

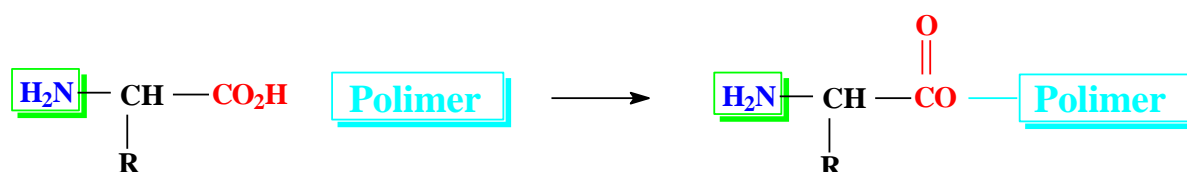


Az összes peptidkötés kialakítása után a tervezett peptid védett származékát kapjuk meg, ezért a szintézis befejező lépése a védőcsoportok eltávolítása. A nitrogén védőcsoportjait könnyen el lehet távolítani szén hordozóra felvitt palládiumkatalizátor (Pd/C) és hidrogén segítségével.

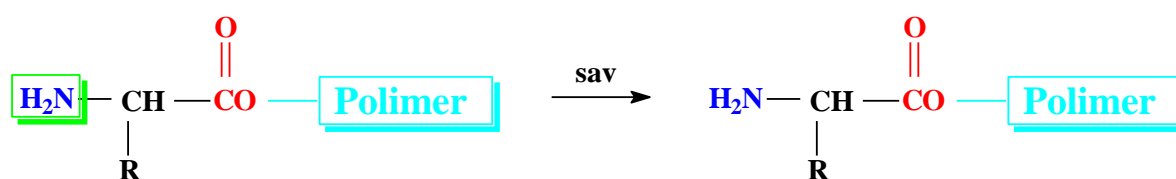
12.13. A szilárdfázisú-peptidszintézis

Egy peptidszintézis során nagyon fontos az, hogy az egyes lépések teljes mértékben végbe-menjenek. Ellenkező esetben a lánchosszúság növekedésével a hibás szekvenciák valószínűsége nagy mértékben megnő. Lényeges előrelépést jelentett a peptidszintézisben a szilárdfázisú-peptidszintézis kifejlesztése (Merrifield, 1969, Nobel-díj, 1984), mert sokkal gyorsabbá és egyszerűbbé tette a szintézist.

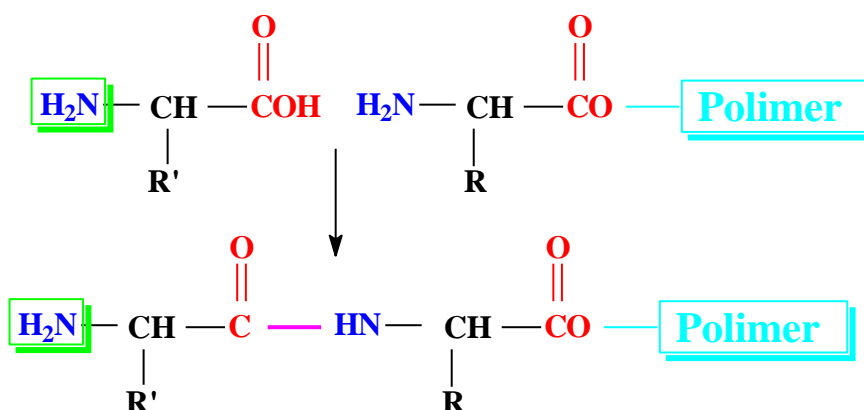
Ennél a módszernél a peptidszintézist egy oszlopban hajtják végre, amelyet megfelelő funkciós csoportokat tartalmazó polimerrel töltenek meg. Az első lépésben a nitrogénen védett aminosav **karboxilcsoportját** a polimer funkciós csoportjával reagáltatva az aminosavat a polimerhez kötik.



Ezt követően az aminosocport védőcsoportját savas mosással távolítják el.



A védőcsoport eltávolítása után a vázhoz kapcsolódó első aminosav szabad NH_2 -csoportja alkalmas arra, hogy egy nitrogénen védett második aminosav karboxilcsoportjával reagálni tudjon.



Az oszlopot elhagyó elegy analizálható, és a reakció addig végezhető, míg a második aminosav kapcsolódása teljes mértékben végbe nem megy. A melléktermékek az oszlop mosásával eltávolíthatók. A képződött dipeptidhez egy harmadik aminosav is hozzákapcsolható, és ezek a lépések sokszor ismételhetők. A szintézis befejezése után a vázhoz kötődő peptid enyhe savas hidrolízissel távolítható el.

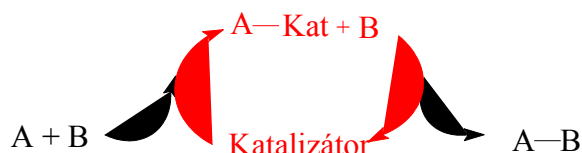
A folyamat automatizált, és 50 aminosavból álló polipeptidek szintézisére is alkalmas. Nagyobb molekulák esetén az egyes fragmenseket állítják elő ezzel a módszerrel, majd pedig ezeket a részeket a klasszikus módszerrel kapcsolják össze.

13.fejezet

Enzimreakciók

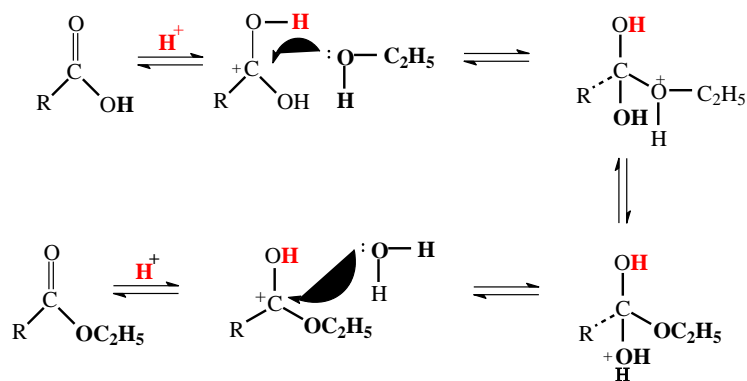
13.1. A katalizátorok

A katalizátor olyan anyag, amelyik megnöveli egy kémiai reakció sebességét, de nem befolyásolja a reakció egyensúlyát. Egy katalizátor általa képes egy reakció sebességét megnövelni, hogy csökkenti a folyamat aktiválási energiáját. A katalizátor komplexet képez a kiindulási molekulákkal, majd a katalitikus ciklus befejeződésekor a katalizátor visszaképződik, és egy újabb katalitikus ciklust indíthat el.



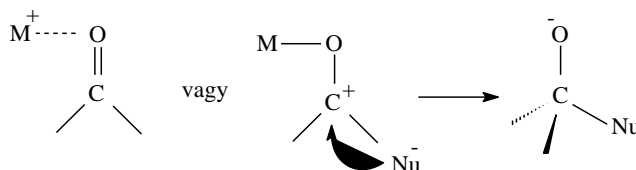
Csak olyan anyag tekinthető katalizátornak, amelyik legalább két katalitikus ciklusban vesz részt, de a jó katalizátorok természetesen ennél sokkal több ciklus katalizálására képesek.

(I) savkatalízis. Az észterek hidrolízise semleges közegben lassan megy végbe, mert a víz nem elég reaktív nukleofil reagens ehhez a reakcióhoz.



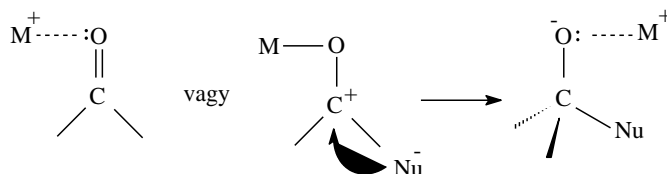
Egy erős sav azonban protonálja az észter karbonilcsoportját, és ezáltal elektrofilabbá teszi azt. Ez az elektrofil karbonilszén már elég reaktív ahhoz, hogy gyenge nukleofilokkal (például a víz) is reagálni tudjon. Egy további lassú lépés a kilépő csoport lehasadása, de a sav ennek a lépésnek a sebességét is növeli. A reakció befejező lépésében a protonált karbonsav leadja a protont. Ebben a lépésben visszaképződik az első lépésben elreagált proton, azaz valóban katalitikus ciklus megy végbe.

(II) katalízis fémionokkal. A fémionok elektrofil reagensek, ezért a protonhoz hasonló hatást képesek kifejteni. A protonhoz hasonló módon a karbonilcsoport oxigénjének nemkötő elektronpárjához kapcsolódik az elektrofil fémion.

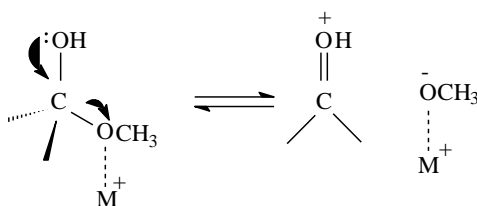


A kialakuló komplex szerkezete két képlettel írható le. A bal oldali a komplex kialakulását, jobb oldali pedig a komplex reaktivitását írja le jobban. Ennek megfelelően a karbonilszén pozitív töltése a komplex kialakulása miatt jelentősen megnő, és ezáltal gyenge nukleofil reagensekkel is reagálni tud.

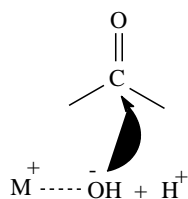
A fémionok természetesen nemcsak arra képesek, hogy megnöveljék a karbonilszén elektrofil jellegét, de a kialakuló tetraédes intermedier negatív oxigénjével is komplexet tudnak képezni, ezáltal pedig a kialakuló intermedier stabilizálásán keresztül csökkentik az aktiválási energiát.



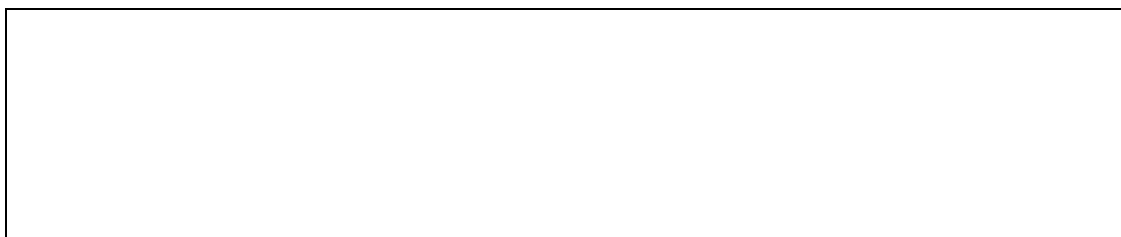
Másrészt egy fémion, a protonhoz hasonlóan, stabilizálni tudja a leszakadó csoportot is, és ezáltal jobb kilépő csoporttá alakítja azt.



A fémionok nemcsak a karbonilcsoport oxigénjéhez, de a víz oxigénjéhez is kapcsolódhatnak. A fémion itt is stabilizálja a képződő aniont, azaz megnöveli a víz savasságát.



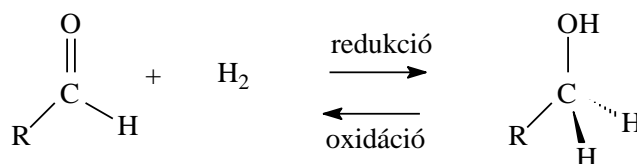
A nagyobb savasság egyúttal több hidroxidaniont is jelent, a hidroxidanion pedig hatékonyabb nukleofil reagens, mint a víz. Így például az észterhidrolízis cinkionokkal katalizálható. A $\text{Zn}^{2+} - \text{H}_2\text{O}$ komplex esetében ugyanis a $\text{pK} = 8,7$, míg a víz esetében a $\text{pK} = 15,6$. A cink a hidroxidanion koncentrációjának növelése mellett a kilépő csoport leszakadását is elősegíti.



13.2. Redukció és oxidáció a szerves kémiában

A szerves kémiában a redukció elektronfelvételt, az oxidáció pedig elektronleadást jelent. A szerves reakciókban azonban általában nem ionok, hanem poláris kötésekkel rendelkező molekulák reagálnak egymással. Ha egy poláris kötésben a szénatomhoz elektronegatív atomok kapcsolódnak, a szén pozitív töltést kap, míg elektropozitívabb atomokhoz kapcsolódva negatív töltésűvé válik. Ha tehát egy reakció során nő a szénhez kapcsolódó elektronegatívabb atomok száma, a szénatom pozitívabbá válik, míg akkor, ha az elektropozitívabb atomok száma nő, negatívabb töltésű lesz. Ezért a szerves kémiában az elektronegatívabb atomok számának növekedését **oxidációnak**, az elektropozitívabb atomok számának növekedését pedig **redukciónak** szokás tekinteni.

A szerves vegyületek többségében elektronegatívabb atomok kapcsolódnak a szénhez, míg a hidrogén a szénhez ugyan közel azonos elektronegativitású, de kissé mégis elektropozitívabb annál. Ennek megfelelően a hidrogén addíciója, a mechanizmustól függetlenül, redukciós reakciót, a hidrogén eliminációja pedig oxidációs reakciót jelent.



13.4. A hidrogén addíciója és eliminációja

Egy hidrogénmolekula addíciós és eliminációs reakciói elvben háromféle módon mehetnek végbe:

1. Két hidrogénatom lép be a karbonilvegyületbe, vagy két hidrogénatom lép ki az alkoholból.

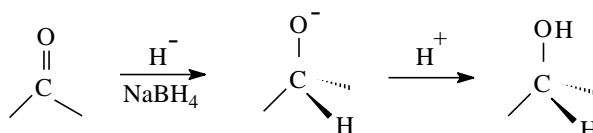


A fenti elvi lehetőségnek megfelelő átalakulás a katalitikus hidrogénezés, illetve a katalitikus dehidrogénezés.

2. Egy **hidridanion** és egy **proton** lép be a molekulába. A fordított folyamat, egy hidridanion kilépése, csak nagyon ritkán megy végbe.



A fenti addíciós reakció gyakorlati megvalósítása a fém-hidridekkel végzett nukleofil addíciós reakció, amikor is először egy hidridanion lép be a molekulába, majd ezt követi a sav protonjának belépése.



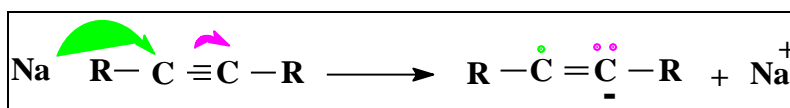
Mivel a proton a hidridanionnal reagálva hidrogéngázzá alakul át, protonok és hidridanionok egyidejű jelenléte csak speciális körülmények között lehetséges.

3. Két **elektron** és két **proton** lép be, vagy lép ki a molekulából

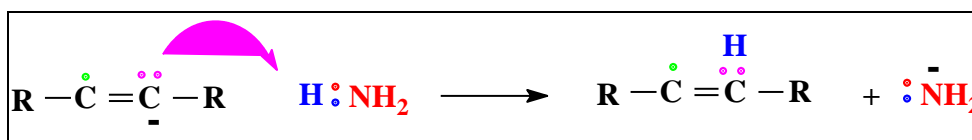


13.5. Redukció elektronátadással

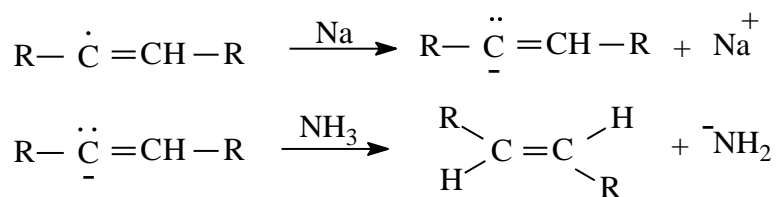
Két elektron és két proton lép be a vegyületbe például olyankor, amikor egy alkint reagáltatunk cseppfolyós ammóniában oldott nátriummal. Az alkálifémek nagyon könnyen adnak le egy elektront, így a folyamat első lépésében a nátrium átad egy **elektront** az alkin egyik szénatomjának, és így egy gyök jön létre. Eközben az alkin egyik **pi-elektronpárja** a másik szénatomhoz kapcsolódva karbanionná alakítja azt.



A reakció során a szervesetlen redukciós reakciókhoz hasonló elektronátadás megy végbe a nátriumról az alkinre. A képződő karbanion jóval erősebb bázis, mint az amidanion, ezért a fenti gyökanion protont tud leszakítani az ammóniáról. Ennek során a hidrogén korábbi **elektronja** a nitrogénen marad, azaz elektronátadás megy végbe a szénről a nitrogénre.



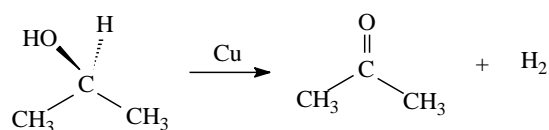
Összességében kétlépéses elektronátadás ment végbe a nátriumról a nitrogénre, de a két lépés eltérő mechanizmussal játszódott le. A fenti reakciósor ismétlése révén az alkin alkénné alakul át.



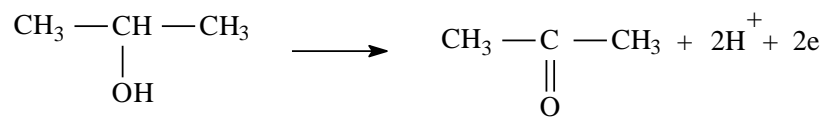
A reakció során (E)-alkének képződnek, ezért ez a reakció jó kiegészítése a Lindlar-katalizátorral végzett hidrogénezési reakcióknak, amelyek viszont (Z)-alkénekhez vezetnek.

13.6. Oxidációs reakciók

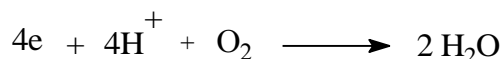
A rézkatalizátorral végzett dehidrogénezési reakciókkal a szekunder alkoholok ketonná alakíthatók át, miközben hidrogén képződik melléktermékként. A reakció energetikailag kedvezőtlen, ezért csak magas hőmérsékleten megy végbe megfelelő mértékben.



Egy szekunder alkohol azonban ugyanolyan ketonná alakul át akkor is, ha két elektron és két proton lép ki a molekulából.

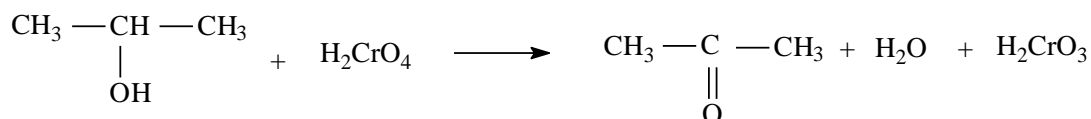


A reakció során azonban szabad elektronok nem képződhetnek, ehelyett elektronátadás mehet végbe a szerves molekuláról egy másik molekulára. Különösen kedvező az oxigénre történő elektronátadás, mert a víz nagy képződéshője miatt az ilyen reakciók energetikailag nagyon kedvezőek.



Az oxigénre történő közvetlen elektronátadás azonban túl nagy aktiválási energiát igényelne, ezért nem megy végbe. Ehelyett egy soklépéses átalakulás teszi lehetővé azt, hogy az elektronok a szerves molekulából az oxigénre jussanak át. Az ilyen, melléktermékként vizet eredményező átalakulásokat összetett átalakulásokat szokás **oxidációs reakcióknak** nevezni.

A kémiai laboratóriumokban általában oxidálószeret használnak az alkoholok oxidálására. Az egyik leggyakrabban alkalmazott oxidálószer a krómsav (H_2CrO_4).

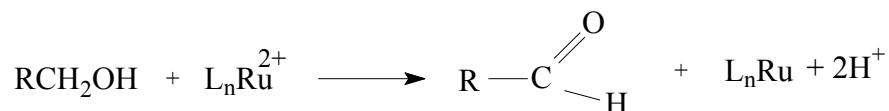


Az oxidációs reakció első lépésének mellékterméke a H_2CrO_3 , amely szintén képes oxidálni. Az oxidálószer szerepe itt is az, hogy egy bonyolult, többlépéses reakciómechanizmus segítségével tegye lehetővé a lehasadó hidrogének vízzé alakulását.

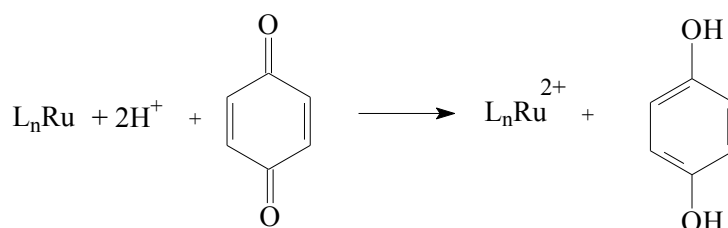
A kémiai oxidálószeres reakciók nagy hátrányuk viszont az, hogy az oxidációs reakciók során sok környezetszennyező melléktermék képződik. Ezért sokkal kedvezőbb az,

amikor az oxidációt molekuláris oxigénnel hajtjuk végre. Természetesen, az oxidálószerkhez hasonlóan, a molekuláris oxigénnel is csak akkor lehet oxidálni, ha lehetővé tesszük az elektronátadást több, kisebb aktiválási energiát igénylő lépcső közbeiktatásával.

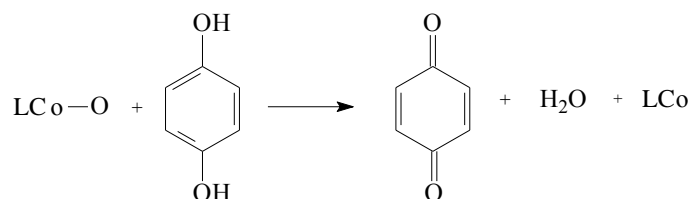
Az első ilyen lépcső például az, hogy a kilépő elektronokat fémionokkal (elsősorban bizonyos ruténium-komplexekkel) reagáltatjuk (L a fémet stabilizáló ligandumokat jelöli).



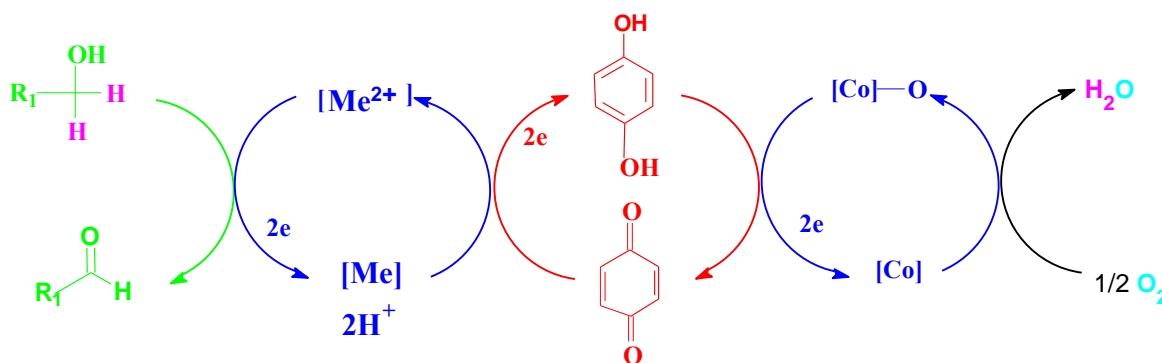
A ruténium azonban nagyon drága oxidálószer lenne. A képződő nulla vegyértékű fématom azonban 1,4-benzokinonnal visszaoxidálható kétvegyértékű kationná.



Ebben az esetben az 1,4-benzokinon már jóval olcsóbb oxidálószer lenne. Bizonyos kobalt-komplexek azonban képesek arra, hogy a molekuláris oxigént aktiválják, és az így aktivált oxigénnel oxidálják a hidrokinont 1,4-benzokinonná.



A fentiekben vázolt oxidációs reakciókban három redoxirendszer kapcsolódik össze, és az alkohol és a molekuláris oxigén reakciójának eredményeként keton és víz képződik.

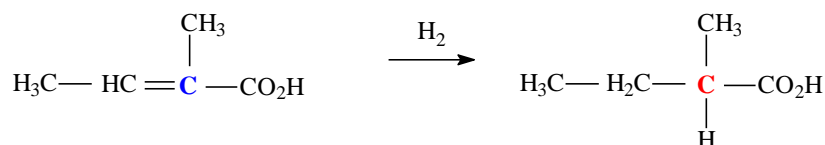


A fenti séma az elektronok és a protonok áramlását mutatja be az alkoholoról a fémkomplexen és a hidrokinonon keresztül a kobalt-komplex által aktivált oxigénre. Hasonló módon végbe-menő, soklépéses folyamat az elektronok és a protonok áramlása az enzimekkel katalizált oxidációs reakciók (biomimetikus oxidáció) esetében is. Az oxidációs reakciók bonyolultsága egyrészt a többlépéses mechanizmusból, másrészt pedig abból adódik, hogy az egyes részlépések mechanizmusai is különbözőek lehetnek.

13.7. A hidrogén addíciójának sztereokémiája

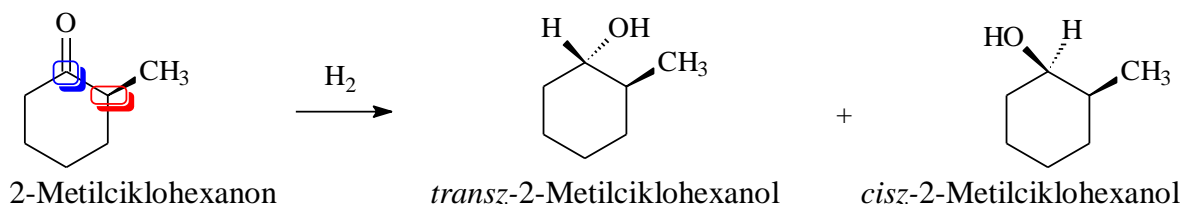
A katalitikus hidrogénezésnél mindkét hidrogénatom a kettős kötésnek ugyanarról az oldaláról lép be a molekulába (*szün*-addíció), ami megfelelő szerkezetű alkének esetében *cisz*-vegyületek képződéséhez vezet.

Prokirális szénatomnak nevezzük azokat a szénatomokat, amelyek a hidrogén bekötődése után királis szénatommá alakulnak át.



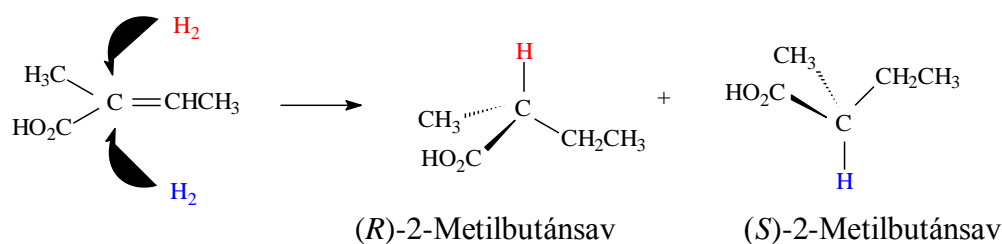
Ilyen, **prokirális szénatomot** tartalmazó molekula például a 2-metilbut-2-énsav, mert a hidrogénezésénél képződő 2-metilbutánsav egy új **királis szénatomot** tartalmaz. Prokirális szénatomok jelenlétében a hidrogénezési reakció során újabb téniszomerek kialakulására van lehetőség.

Az egyik eset az, amikor hidrogénezendő molekula **prokirális** és **királis** szénatomot is tartalmaz. Ez a helyzet például a 2-metilciklohexanon esetében.

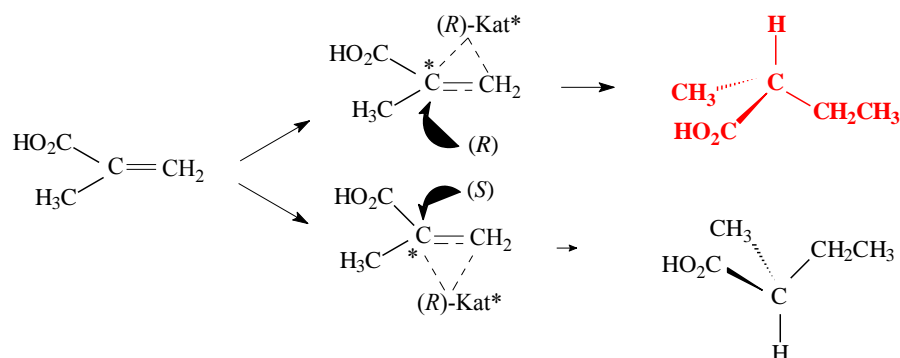


Ha a hidrogén a metil-csoporttal azonos oldalról lép-e be a prokirális szénatomra, a CH₃- és az OH-csoportokra vonatkoztatott *transz*-termék, ellenkező esetben pedig a *cisz*-termék képződik. A képződő termékek diasztereomerek, azaz belső energiájuk különböző, ezért általában különböző arányokban képződnek (diasztereoszelektív hidrogénezés).

A másik eset az, amikor csak akirális szénatom van jelen a hidrogénezendő molekulában, mint például a 2-metilbut-2-énsav esetében. Ilyen esetekben az általános tapasztalat az, hogy az akirális fémkatalizátorokkal végezve az átalakulást, mindkét enantiomer azonos valószínűséggel képződik, azaz mindig racém elegyek keletkeznek.

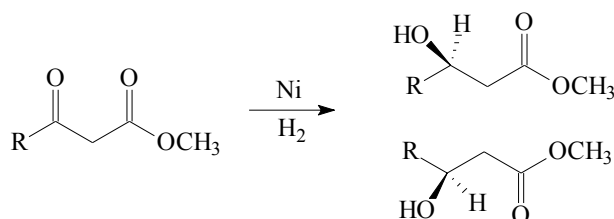


Ha azonban egy ilyen reakcióban csak az egyik enantiomer képződik, **enantioszelektív reakcióról** beszélünk. A biológiai hatással bíró vegyületek esetében általában csak az egyik enantiomer rendelkezik a megfelelő biológiai aktivitással, ezért az enantioszelektív reakciók nagyon fontosak a gyógyszeripar számára. Enantioszelektív hidrogénezési reakcióra azonban csak akkor van lehetőség, ha királis katalizátort (például (R)-Kat*) használunk.



Az átmeneti komplexben ugyanis a prokirális szénatomból létrejövő királis szénatom részben már kialakult, ugyanakkor a királis katalizátor is még része még az átmeneti komplexnek. Mivel a reakcióhoz (*R*)-konfigurációjú katalizátort választottunk, a katalizátor királis szénatomja mindig (*R*)-konfigurációjú lesz az átmeneti komplexekben. Az kialakuló új királis szénatom konfigurációja ugyanakkor *R* vagy *S*, attól függően, hogy a katalizátor a kettős kötés síkjának melyik oldalához kötődött. Ennek megfelelően az átmeneti komplexek nem tükörképei egymásnak, hanem diasztereomerek. Ezek különböző sebességgel képződhetnek és alakulhatnak tovább, így az egyik enantiomer nagyobb mennyiségben képződhet, mint a másik. Az mindig az adott katalitikus rendszertől függ, hogy melyik enantiomer képződik nagyobb mennyiségben.

Az enantioszelektív hidrogénezés egyik első példája volt a módosított nikkeltalizátorok alkalmazása. Ha egy karbonilcsoportot nikkeltalizátoron hidrogénezünk, racém elegy fog képződni.



Ha azonban a nikkeltalizátort a reakció előtt a királis borkósavval kezeljük, az egyik enantiomer sokkal nagyobb mennyiségben fog képződni, mint a másik. Ebben az esetben ugyanis a királis borkósav megkötődik a nikkeltalizátor felületén, és az így létrejövő királis felület már különbséget tud tenni a két enantiomer között. Ráadásul mindkét enantiomer előállítható, attól függően, hogy a felületet a (+)- vagy a (-)-borkósavval kezeltük-e.

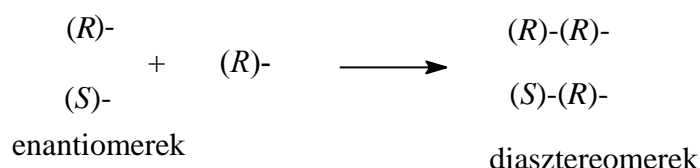
A királis katalízis nagy előnye, hogy a katalizátor sok katalitikus ciklusban vehet részt, ezért kevés királis katalizátor sok királis termékmolekulát eredményezhet.

16.8. Enzimkatalízis

A biológiai rendszerekben végbemenő kémiai folyamatok általában katalizátorokat igényelnek. Ezek a katalizátorok az enzimek. Az enzimek aktív helyei hasonló módon fejtik ki a hatásukat, mint a szerves kémia egyéb katalizátorai.

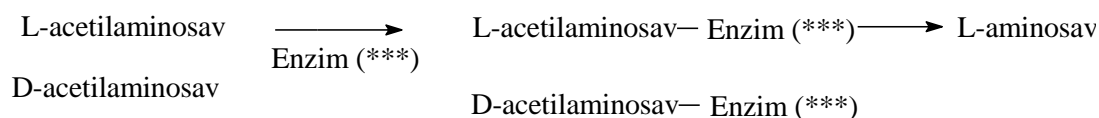
Az enzimek is királis molekulák, ezért ugyanúgy viselkednek a prokirális vegyületekkel szemben, mint a királis katalizátorok. Emellett a hasonlóság mellett azonban az enzimek jellemzője a rendkívül nagy szelektivitás, így az enzimreakció eredményeként általában csak egyetlen enantiomer képződik.

A királis katalizátorok arra is képesek, hogy egy racém elegyben csak az egyik enantiomerrel reagáljanak (királis felismerés). Amikor ugyanis egy királis molekula racém eleggyel reagál, diasztereomerek jönnek létre.



Két diasztereomer viszont energetikailag különböző molekula, és közülük az fog kialakulni, amelyikhez vezető átalakulásnak kisebb az aktiválási energiája. Szerencsés esetben olyan nagy a különbség, hogy csak az egyik diasztereomer alakul ki. A királis molekula tehát különbséget tud tenni az enantiomerek között.

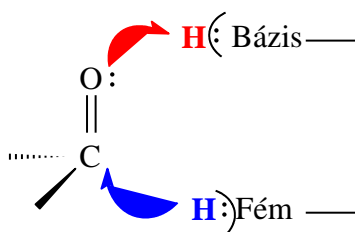
Az aminoaciláz enzim például egy acetilezett aminosav racém elegyében csak az L-acetilaminosavból távolítja el az acetilcsoportot. Ebben az esetben is arról van szó, hogy az enzimnek az acetilaminosavakkal képzett komplexei diasztereomerek, és ezért eltérő belső energiával rendelkeznek.



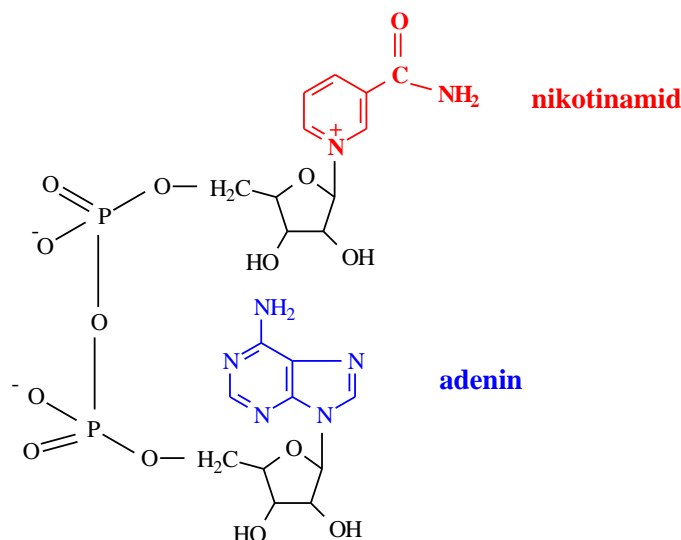
16.9. A hidrogén addíciója és eliminációja biológiai rendszerekben

A karbonilvegyületek alkoholokká történő átalakítását a kémiai laboratóriumokban fém-hidridekkel szokás végrehajtani. Az első lépésben a hidridanion, majd a másodikban egy proton lép be a molekulába. A két reagens együttes jelenlétét a reakcióelegyben el kell kerülni, mert egymással reagálva hidrogéngázzá alakulnának át.

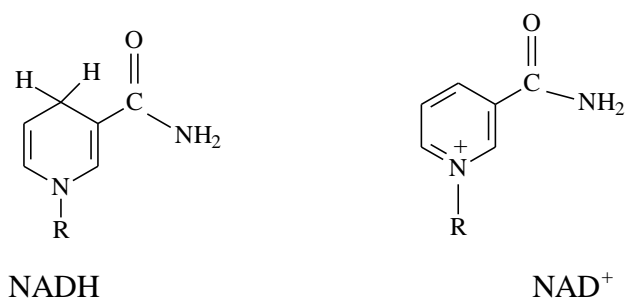
A hidridanion és a proton közel egyidejű belépése azonban csökkentené az aktiválási energiát. Ez a koncertikus reakció elvben úgy lenne megvalósítható, ha a hidridaniont és a protont egy szilárd vázhoz kötve megakadályoznánk, hogy egymással reagálni tudjanak, ugyanakkor pedig ezek a csoportok olyan távolságban lennének egymástól, hogy mindkét reagens reagálni tudjon a redukálendő funkciós csoport megfelelő atomjaival. Ebben az esetben válik lehetővé az, hogy miközben a **fém-hidrid** hidridanionja a karbonilszénhez kapcsolódva kezdi kialakítani a tetraédes intermediert, ezzel egyidőben a nukleofil oxigén is elkezdheti a proton lezszakítását a bázikus csoporttól.



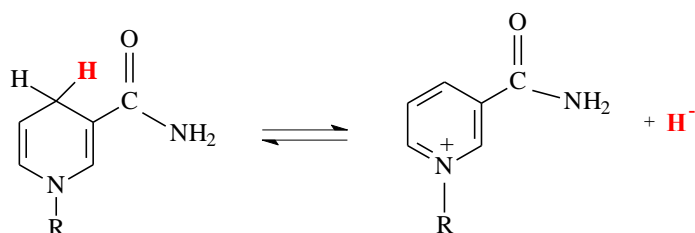
Ugyanez az elv valósul meg azon enzimek esetében is, amelyek a **nikotinamid-adenin-dinukleotid** nevű koenzim segítségével végzik a hidrogénezési reakciót..



A fenti koenzimben a nikotinamid piridingyűrűje képes arra, hogy hidridanion adjon le, illetve kössön meg. Ez a gyűrű a koenzim redukált formájában (NADH) semleges, de diénszerű, míg oxidált formájában (NAD⁺) aromás jellegű, de pozitív töltésű.



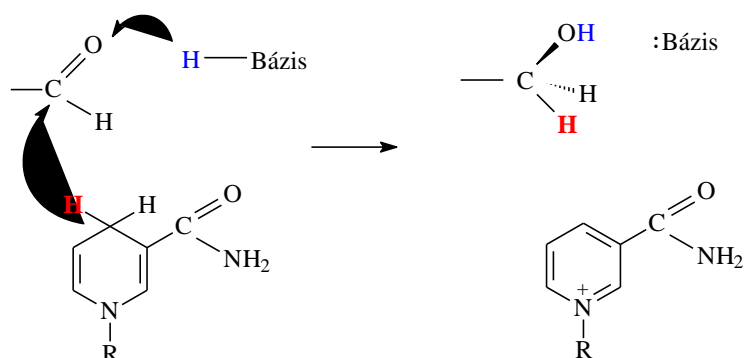
A redukált forma egy hidridanion leadásával az oxidált formává, míg az oxidált molekula egy hidridanion felvételével a redukált formává tud alakulni.



A redukált és az oxidált forma közötti viszonyt az alábbi módon is meg lehet adni, ami természetesen analóg egy hidridanion felvételével vagy leadásával.

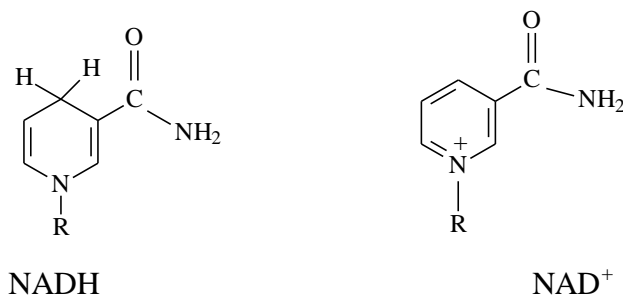


A karbonilvegyületek enzimatiszus redukciója során az NADH, a fém-hidridekhez hasonló módon, hidridaniont ad át a karbonilszénnek.



A nukleofil támadással egyidőben az enzím egyik savas csoportja (H-Bázis) már kialakulása közben protonálja a karbonilcsoport oxigénjét, és eközben bázikus formájává (:Bázis) alakul át. Emiatt a koncertikus mechanizmus miatt az erősen bázikus tetraédes intermedier csak részlegesen alakul ki, és ez nagy mértékben csökkenti a reakció aktiválási energiáját. Az enzím esetében tehát az az elv valósul meg, hogy a **bázikus** és a **savas** hidrogének térben elvannak választva egymástól, így nem is tudnak egymással reagálni, viszont olyan távolságban vannak, hogy karbonilcsoport jelenlétében reagálni tudnak.

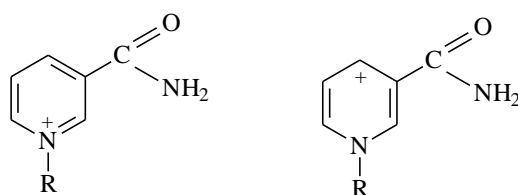
A fenti rendszer további különlegessége az, hogy mivel egy semleges molekula stabilabb, mint a töltéssel rendelkező, az aromás rendszer viszont stabilabb, mint a dién, az NADH belső energiáját csökkenti az, hogy semleges, de növeli az, hogy dién, míg az NAD^+ esetében stabilizál az aromás jelleg, de destabilizál pozitív töltés.



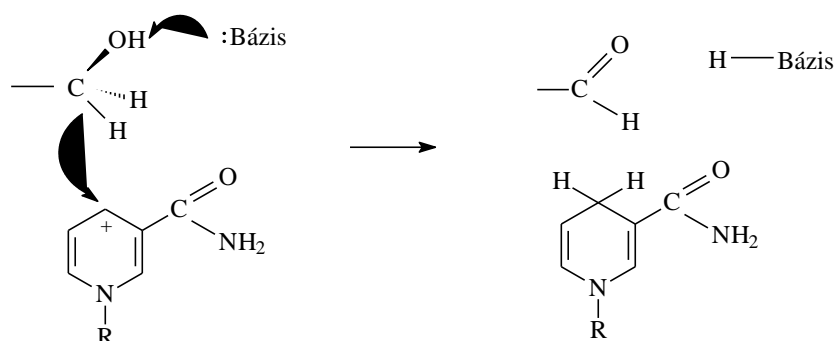
A két ellentétes hatás kiegyenlíti egymást, így kicsi lesz az energiakülönbség a redukált és az oxidált állapot között, ezért a koenzim redukált és oxidált formája könnyen egymásba tud alakulni. Ez azért jelentős, mert így az NAD^+ az egyik folyamatban oxidál és NADH képződik, az NADH pedig egy másik folyamatban redukálni tud, eközben maga oxidálódik és az NAD^+ visszaképződik. Emiatt (a kémiai reakciókkal ellentétben) nincs melléktermék a reakciókban.

Az addíciós reakció fordítottja, a hidridanion kilépése egy alkoholból, kémiai rendszerekben nehezen megy végbe, mert a hidridanion nagyon erős bázis, ezért nagyon rossz kilépő csoport. Elkerülhető azonban az erős bázis kialakulása, ha a hidridanion már a lehasadás közben hozzákapcsolódik egy elektrofil csoporthoz..

Az adott esetben ezt az elektrofil csoportot a NAD^+ elektrofil szénatomja biztosítja. Ebben a molekulában ugyanis a pozitív töltés nem lokalizálódik a nitrogénatomon, hanem delokalizálódik a gyűrűben. Ennek megfelelően az NAD^+ szerkezete két képlettel írható le. A jobb oldali képlet azt fejezi ki, hogy a pozitív töltés részben a szénatomon található, és ez az elektrofil szénatom képes a hidridanion megkötésére.



Ezért az alkoholok enzimatiskus oxidációja egy koncertikus mechanizmusú átalakulás, amelynek során a hidridanion és a proton kilépése a molekulából közel egyidőben megy végbe.

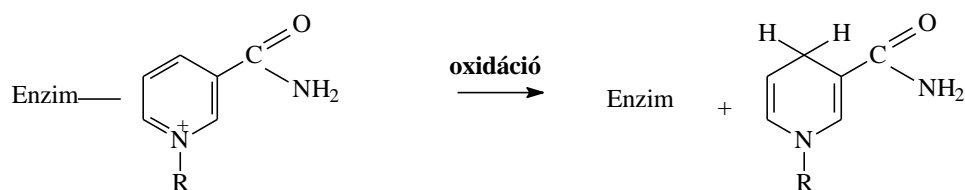


Az enzimatiskus rendszer nagy előnye, hogy a redukciót és az oxidációt is katalizálni tudja. Az átalakulás után azonban, a közel azonos energiaszint miatt, olyan egyensúlyi elegy lenne várható, amelyben a redukált és az oxidált forma közel azonos arányban lenne jelen.

Ugyanakkor minden egyensúlyi reakció teljessé tehető, ha az egyensúlyi reakció után egy irreverzibilis lépést iktatunk be.



Erre az ad lehetőséget, hogy egyes enzimek a koenzim redukált, míg más enzimek a koenzim oxidált formáját kötik erősebben. Az oxidációt azok az enzimek katalizálják, amelyekhez az NAD^+ erősebben kötődik mint az NADH , mert ebben az esetben a reakció végén a gyengébben kötött NADH leszakad az enzimről, ezért a visszafelé menő reakciót nem tudja katalizálni, azaz az átalakulás irreverzibilissé válik.

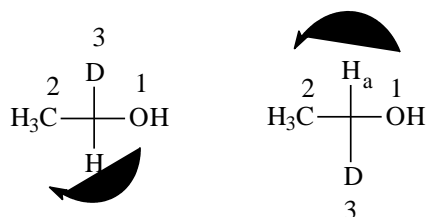


A redukciót pedig természetesen azok az enzimek katalizálják, amelyekhez az NADH kötődik erősebben.

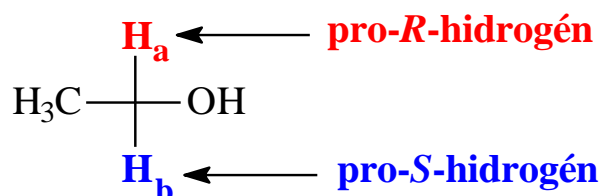


Emellett az enzim szerkezete teszi lehetővé azt is, hogy ezek a katalizátorok rendkívül nagy szelektivitással rendelkezzenek.

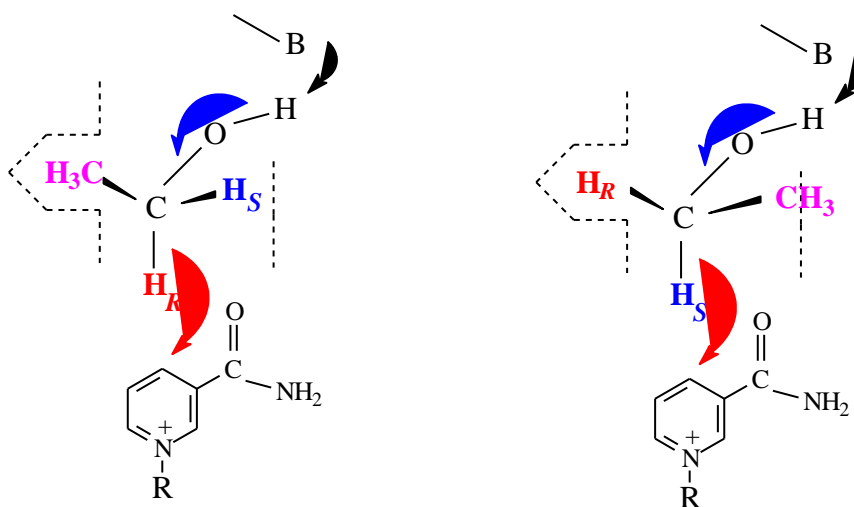
Egy primer alkoholban például két hidrogén található az *alfa*-szénatomon. A H_a hidrogént deutériummal helyettesítve (*R*)-származékot kapunk, míg a H_b hasonló helyettesítése (*S*)-származékhoz vezet.



Ezért a H_a hidrogént *pro-R*-hidrogénnek, a H_b atomot pedig *pro-S*-hidrogénnek hívják.



A kémiai oxidálószernek nem tudnak különbséget tenni a fenti hidrogének között. Az enzimek specifikusságát mutatja, hogy az alkohol dehidrogenáz csak a *pro-R*-hidrogént szakítja le az alkohol molekulájából.



Ebben az esetben ugyanis kellő nagyságú hely jut a nagy térkitöltésű *metil-csoportnak*, míg a *pro-S*-hidrogén leszakításánál a metil-csoportnál fellépő nagy térgátlás olyan nagy aktiválási energiát eredményezne, hogy a *pro-S*-hidrogén leszakítása nem tud végbemenni.