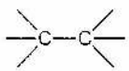
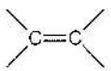
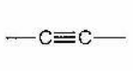
Gyakrabban előforduló funkciós csoportok, vegyülettípusok elnevezése és szerkezeti képlete



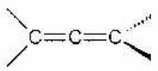
alkán



alkén



alkin

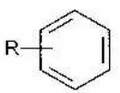


allén

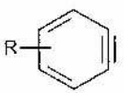
cikloalkán

cikloalkén

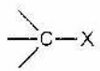
n= 1, 2, stb.



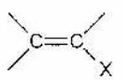
arén



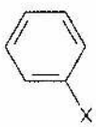
arin



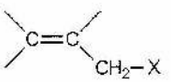
alkil-halogenid



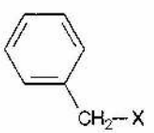
vinil-halogenid



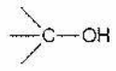
aril-halogenid



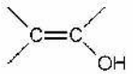
allil-halogenid



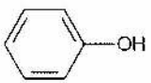
benzil-halogenid



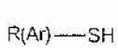
alifás alkohol



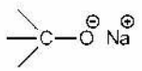
enol



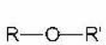
fenol



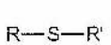
alifás (aromás) tiol



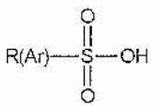
nátrium-alkoholát



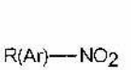
éter



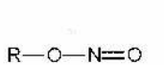
szulfid



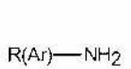
alifás (aromás) szulfonsav



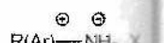
alifás (aromás) nitrovegyület



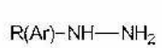
salétromossav-észter (alkil-nitrit)



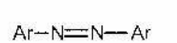
primer alkil (aril)- amin



primer alkil (aril)-ammóniumsó

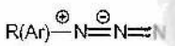


alkil (aril)-hidrazin



aromás azovegyület

aromás diazóniumsó

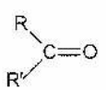


alkil (aril)-azid

karbonilcsoport

oxocsoport

aldehid



keton

SZERVES KÉMIA I.

Felsőoktatási tankönyv

Közreműködők

BERÉNYI SÁNDOR
egyetemi docens

KRAJSOVSZKY GÁBOR
egyetemi adjunktus

Alkotó szerkesztő

ANTUSNÉ dr. ERCSÉNYI ÁGNES

Lektorálták

BERNÁTH GÁBOR
egyetemi tanár

HERMECZ ISTVÁN
c. egyetemi tanár

A borítón látható GYKI-16084 jelzésű molekula az IVAX Gyógyszerkutató Intézet igéretes fejlesztése a jóindulatú prosztatanagyobbodás kezelésére. Ez a molekulaképlet híven tükrözi a szerzők oxigénheterociklusok, illetve piridazinszármazékok iránti tudományos érdeklődését.

© Antus Sándor, Mátyus Péter,
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005

ISBN 978-963-19-5713-6
Összkiadás ISBN 978-963-19-5716-7 ö

Minden jog fenntartva. A mű egészének vagy bármely részének mechanikus, illetve elektronikus másolása, sokszorosítása, valamint információszolgáltató rendszerben való tárolása és továbbítása a Kiadó előzetes írásbeli engedélyéhez kötött.

Nemzeti Tankönyvkiadó Zrt.
A kiadásért felel: Jókai István vezérigazgató
Raktári szám: 42574/I.
Felelős főszerkesztő: Csuka Tünde
Felelős szerkesztő: Zsadonné dr. Szilasi Mária
Műszaki igazgató: Babicsné Vasvári Etelka
Műszaki szerkesztő: Szabóné Szetey Ildikó
Terjedelem: 10,73 (A/5) ív
1. kiadás változatlan utánnyomása, 2007.
Nyomdai előkészítés: PGL Grafika Bt.
Tipográfia: Görög Istvánné

1882 ❦ 2007
Készült a Gyomai Kner Nyomda Zrt.-ben,
a nyomda alapításának 125. esztendejében

Felelős vezető: Papp Lajos vezérigazgató
Tel.: 66/887-400
http://www.gyomaikner.hu
E-mail: knernyomda@gyomaikner.hu

ÖSSZEFOGLALÓ TARTALOM

I. KÖTET

Előszó 9

1. fejezet: Szerves kémiai alapismeretek 11

II. KÖTET

2. fejezet: Szénhidrogének 137

3. fejezet: Szénhidrogének halogénszármazékai 209

4. fejezet: Szénhidrogének hidroxiszármazékai és kéntartalmú analógjaik 229

5. fejezet: Éterek és kéntartalmú analógjaik 251

6. fejezet: Nitrovegyületek 265

7. fejezet: Aminok, diazo-, diazónium- és azovegyületek 273

8. fejezet: Oxovegyületek 301

9. fejezet: Karbonsavak és származékaik 323

10. fejezet: Helyettesített karbonsavak 361

11. fejezet: Szénsavszármazékok 379

12. fejezet: Heterociklusos vegyületek 389

III. KÖTET

13. fejezet: Természetes vegyületek 455

Szakkifejezések magyarázata 560

Név- és tárgymutató 567

RÉSZLETES TARTALOM

ELŐSZÓ 9

1. FEJEZET: SZERVES KÉMIAI ALAPISMERETEK 11

Szerves kémia tudománnyá válása 11
Szerves vegyületek szerkezete 15
Kovalens kötés 15
Lewis-elmélet 15
Rezonanciaelmélet 18
Kovalens kötés kvantumkémiai elmélete 19
Kötési energia 27
Szerves kémiai reakciók csoportosítása 28
Hagyományos felosztás 28
Reakciómechanizmus. A reakciók csoportosítása mechanizmusuk alapján 29
Egyéb felosztási módok 31
Szerves kémiai reakciók kinetikai és termodinamikai jellemzői 32
Reakciókinetikai alapfogalmak 32
Termodinamikai alapfogalmak 34
Kémiai reakciók termodinamikai feltétele 35
Kémiai reakciók kinetikai feltétele 36
Reakciók átmeneti állapota 36
Termodinamikai és kinetikai kontroll 39
Szerkezet – reaktivitás 40
Elektronos effektusok: induktív és mezomer effektus 41
Szterikus effektus 42
Intermolekuláris kölcsönhatások 43
Hidrogénkötés 44
Dipól–dipól kölcsönhatás 44
Van der Waals-kölcsönhatás 45
Sav-bázis tulajdonságok 46
Brønsted–Lowry-elmélet 46
Induktív effektus hatása 49
Mezomer effektus hatása 49
Elektronegativitás hatása 50
Hidrogénkötés hatása 50
Hibridizáció hatása 50
Lewis-elmélet 50

Oláh-féle elmélet ... 51
Izomériajelenségek. A sztereokémia alapjai ... 53
Konstitúciós vagy szerkezeti izoméria ... 53
Tautoméria ... 54
Sztereoizoméria ... 56
Szerves molekulák modellezése ... 56
Szerves molekulák perspektivikus ábrázolása ... 57
Konformációs izoméria ... 59
Konfigurációs izoméria ... 63
Királis molekulák ... 65
Szerves vegyületek összetételének és szerkezetének meghatározása ... 74
Minőségi analízis ... 76
Szén és hidrogén kimutatása ... 76
Nitrogén, kén és halogén kimutatása ... 77
Mennyiségi analízis ... 78
Szerkezetfelderítés spektroszkópiai módszerekkel ... 80
Ultraibolya és látható spektrofotometria ... 82
Kiroptikai spektroszkópia ... 87
Infravörös spektroszkópia ... 92
Mágneses magrezonancia spektroszkópia ... 96
^{1}H NMR-spektroszkópia ... 96
^{13}C NMR-spektroszkópia ... 104
Röntgenkrisztallográfia ... 106
Tömegspektrometria ... 108
Szerves vegyületek nevezéktana ... 112
Szisztematikus nevezéktan általános szabályai ... 112
Szubsztitúciós név ... 114
Csoportfunkciós név ... 118
Additív név ... 119
Szubtraktív név ... 119
Konjunktív név ... 119
Helyettesítéses név ... 119
Gyógyszerek nevének képzése ... 120

ELŐSZÓ

Kedves Olvasó! Ez a mű átfogó ismereteket nyújt egy óriási tudáshalmazt felölelő tudományterületről, a szerves kémiáról. Szerzői törekvéseinket tekintve tankönyvnek íródott, mégpedig mindenekelőtt a Debreceni Egyetem és a budapesti Semmelweis Egyetem gyógyszerészhallgatói számára.

A kötet tankönyv jellegéből fakad, hogy nem csupán elolvasni lehet a benne foglaltakat, hanem nagy részét meg kell tanulni és az elsajátított ismeretekről számot is kell adni. Ez a tény a szokásos szerzői feladatokon túl további kötelezettségeket rótt ránk. Ennek megfelelően a kötet törzsanyagát a szerves kémia főkollégiumhoz kapcsolódó, több éves oktatói és tanári tapasztalatainkon alapuló előadásaink képezik. A törzsanyagon túl a terjedelmet jelentősen növelő kiegészítő ismeretek főként a magyarázatokat, a jelenségek elméleti hátterének, azaz összefüggéseinek a részletezését jelentik, segítve a tanulást, a tudományban való elmélyülést, főként azoknak a hallgatóknak, akik egyetemi tanulmányaik befejezését követően tudományos pályára készülnek, vagy PhD-programokban kívánnak részt venni. Így ezt a művet nemcsak gyógyszerészhallgatóknak, hanem kémiatanár szakos diákoknak, vegyész- és vegyészmérnök-, sőt biológushallgatóknak is ajánljuk.

A tankönyvi elvárásoknak megfelelően a tartalmi mondanivaló felépítésében szigorú módszertani elveket követtünk. A könyv elején a történeti áttekintés felkészít a tudomány befogadására. Az első és egyben legterjedelmesebb fejezet interdiszciplináris alapokon szerves kémiai alapismereteket nyújt a további részek megértéséhez. Ebben a fejezetben összegeztük napjaink általános ismereteit a szerves vegyületek szerkezetére, felépítésére vonatkozóan. Elfogadott tudományos szempontok alapján rendszereztük a szerves kémiai reakciókat, összefoglaltuk napjaink ismereteit a szerves kémiai átalakulások kinetikai és termodinamikai jellemzőire, a szerkezet és reaktivitás összefüggéseire, az intermolekuláris kölcsönhatásokra, a sav-bázis tulajdonságokra és az izomériajelenségekre vonatkozóan egyaránt. Ebben a részben kap helyet a szerves vegyületek összetételének és szerkezetének meghatározását szolgáló kvalitatív és kvantitatív vizsgálatok részletezése, azaz a mennyiségi és minőségi analízis módszereinek bemutatása, különös tekintettel a szerkezetfelderítés különféle lehetőségeire – az UV-, ORD-, CD-, IR-, NMR-, MS-spektroszkópiára, valamint a röntgenkrisztallográfiára.

Az általános szerves kémiai alapismereteket önálló alfejezetként egészíti ki a nevezéktan, ami a csoportonkénti vegyületismertetések során is helyet kap.

A további fejezetekben – szám szerint további tizenkettőben – az egyes vegyületcsoportok részletezésére kerül sor, mégpedig részint hagyományos módon, funkciós csoportjaik (vagy éppen azok hiánya) szerint, másrészt a bonyolult, összetett szerkezetű molekulák esetében – új utakat járva – élettani hatás vagy a természetben való előfordulás szerint. Az egyes fejezetek felépítésében szigorú hasonlóságot követtünk a vegyületcsalád

előfordulására, csoportosítására, nevezéktanára, szerkezeti felépítésére, fizikai és kémiai tulajdonságaikra utaló ismeretek és fontosabb származékaik rendszerezése tekintetében.

A könyv megírásánál – a módszertani elveken túl – szemléletformáló céllal fontosnak tartottuk annak hangsúlyozását, hogy környezetünk minden észlelhető jelensége az anyagi világ molekuláris szintű szerveződésének következménye, s vizsgálódás szempontjából a kémia tárgykörébe tartozik. A kémiai folyamatok magyarázatánál igyekeztünk az ok-okozati összefüggések mindenkor jelenlévő kapcsolatára utalni, és tudatosítani, hogy a szerves kémiai reakciók sokféleségük ellenére is azonos törvényszerűségek alapján értelmezhetők.

Könyvünk részletező fejezeteiben tehát az egyes vegyületcsoportok tulajdonságait tárgyaljuk, kiegészítve elméleti szerves kémiai magyarázatokkal, valamint bemutatjuk a vegyületcsaládok gyógyszerkémiai szempontból legfontosabb molekuláit.

Munkánk során nem volt könnyű feladat a tárgyi ismeretek és adatok behatárolása, ugyanis folyamatosan a bőség zavarával szembesültünk. Terjedelmi okoknál fogva, valamint az egyetemi oktatás nagyon is véges időbelisége miatt sok esetben csupán a probléma felvetéséig jutottunk, elfogadva a gondolatébresztés hasznosságát is.

Szeretnénk remélni, hogy egy korszerű egyetemi tankönyvvel szembeni elvárásoknak eleget téve szerzői munkánkkal sokakat bátorítunk a szerves kémia alapos megismerésére és ösztönzünk e tudományban való elmélyülésre. Mindezek a környező világ teljesebb megismerésének lehetőségét kínálják, s mi reméljük, e lehetőséggel olvasóink közül sokan élni kívánnak majd.

A könyv megírásában való hatékony és lelkes közreműködésért köszönettel tartozunk munkatársainknak *dr. Berényi Sándor* egyetemi docensnek és *dr. Krajsovszky Gábor* egyetemi adjunktusnak. Ugyancsak köszönet illeti a kötet alkotó szerkesztőjét *Antusné dr. Ercsényi Ágnest,* aki pontos és körültekintő munkájával a kötet egységes jellegét kialakította.

Köszönetet mondunk a lektoroknak *Dr. Bernáth Gábor* egyetemi tanárnak és *Dr. Hermecz István* c. egyetemi tanárnak, hogy lelkiismeretes munkájukkal hozzájárultak a kézirat pontatlanságainak, hibáinak a kijavításához. *Dr. Wölfling János* egyetemi docesnek ugyancsak köszönjük a kézirat végső formájának átnézését, értékes megjegyzéseit, valamint a tárgymutató elkészítését.

Hálásan köszönjük a szövegrögzítés és ábrarajzolás fáradságos és gondos munkáját *Szabó Edit* egyetemi asszisztensnek és *Nagy Tamás* gyógyszerésznek.

A Nemzeti Tankönyvkiadó Rt. Universitas Felsőoktatási Lektorátusán köszönet illeti *Palojtay Mária* főszerkesztőt, valamint *Zsadonné dr. Szilasi Mária* felelős szerkesztőt és *Görög Istvánné* műszaki szerkesztőt gondos kiadói munkájukért.

A szerzők

1. fejezet

SZERVES KÉMIAI ALAPISMERETEK

Szerves kémia tudománnyá válása

A szerves kémia a szénvegyületek tudománya. Ez az összegző meghatározás sok évszázadra visszatekintő, változatos, misztikumoktól sem mentes tudományos fejlődés eredményeként fogalmazható meg. A szerves kémia hatalmas mennyiségű ismeretanyag tárháza, igen nagy számú egymással szorosan összefüggő vagy éppen csupán érintőlegesen kapcsolatban álló tudományterület összessége. Interdiszciplináris jellege különösen napjainkban meghatározó a biológia és a biomedicinális tudományok vonatkozásában. Tudománytörténete a többi természettudományhoz hasonlóan sokszínű és tanulságos.

A szerves (organikus) kémia megjelölést elsőként *Berzelius* svéd kémikus használta 1806-ban megjelent könyvében. Az élőlényeket felépítő és azok által termelt anyagokra vonatkozó ismereteket szerves kémia címen foglalta össze, megkülönböztetve az ásványi eredetű anyagok kémiájától, azaz a szervetlen (anorganikus) kémiától.

A szerves vegyületek elkülönített tanulmányozását a 19. század elejének természettudományos gondolkodására jellemző és általánosan elfogadott ún. életerő (*vis vitalis*) elmélet indokolta, miszerint az élő szervezetek által termelt anyagokat laboratóriumban, mesterséges úton nem lehet előállítani, az ilyen anyagok keletkezéséhez életerő szükséges.

A szerves kémia mint önálló tudomány tehát a 19. század elejétől kezdve létezik, ám tudománnyá válásának változatos folyamata egyidős az emberiség történetével, hiszen az anyagismeret a kezdetektől fogva a mindenkori emberi tudás része volt.

Az ókorban a szerves kémiai technológia kezdeteit a csávafestés, a bőrcserzés, az ecetkészítés mindennapi gyakorlata jelentette. A kenyér kelesztésének, a sör és a bor erjesztésének kémiai folyamatai ugyancsak ismertek voltak.

A növényeknek a gyógyításban, varázslásban való széles körű hasznosítása is többnyire tudatos megfigyelésekre és valós ismeretekre utalnak. A növényi kivonatokat máig galenusi készítményeknek nevezzük, utalva *Galenos* görög-római orvosra, aki elsőként foglalta írásba *De materia medica* címmel megjelent művében a növényi anyagok kivonásával és felhasználásával kapcsolatos korabeli ismereteket.

A középkor az alkímia kora, amikor a bölcsek kövét és az élet vizét kutatták, azaz az aranycsinálás és az örök élet titkának felfedezése volt a tudományos cél. A tudománytörténet az alkímia korát jatrokémia (orvosi vegytan) korának is nevezi. Európában *Paracelsust* tekintjük az orvosi vegytan megteremtőjének, aki *Galenos* csak növényi kivonatokat használó orvoslásával szemben fémeket és szervetlen sókat is alkalmazott a gyógyításban.

A középkorban az alkimisták erőfeszítései ugyan a fenti szempontból nem vezettek eredményre, de kísérletező kedvük a laboratóriumi technika kialakulásában, a kezdetleges laboratóriumok létrehozásában, a jelenségek kísérletes megfigyelésében mégis jelentős.

A kémia és általában a tudományos gondolkodásmód fejlődéstörténetét a 18. század közepétől az ismeretek jelentős bővülése jellemezte. Az anyagmegmaradás elvének (*Lomono-*

szov, 1750) és az analitikai vizsgálati módszerek jelentőségének felismerése, valamint az utóbbiak kidolgozása és kezdetleges alkalmazása (*Lavoisier*, 1789; *Dumas*, 1827; *Liebig*, 1831) segítették a kémia tudománnyá válását. Ezekben az években ismerték fel az égés és az alapvető életfolyamatok lényegét és összefüggéseit. Növényi és állati szervezetekből egységes kristályos anyagokat (*Scheele*: oxálsav, borkősav, tejsav, húgysav stb.) izoláltak. Sokáig azt gondolták, hogy a növények csak savas természetű anyagokat termelnek, ezért nagy feltűnést keltett, hogy *Sertürner* (1805) az ópiumból egy bázikus anyagot izolált, amit morfinnak nevezett el.

A tudományos szemlélet alakításában az igazi fordulópontot *Wöhler* nevezetes kísérletei jelentették 1824-ben és 1828-ban, amelyek végérvényesen megdöntötték a *vis vitalis* elméletet, bizonyítván, hogy a szerves vegyületek laboratóriumi körülmények között, tehát vegyi úton is előállíthatók az ásványvilág anyagaihoz hasonlóan.

Wöhler első kísérletében a dicián hidrolízisével sóskasavat (oxálsavat) állított elő. A diciánt higany-cianid hőbontásával nyerte.

$$Hg(CN)_2 \xrightarrow[O_2]{\Delta} HgO + N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$$

dicián

$$N{\equiv}C{-}C{\equiv}N + 4\,H_2O \xrightarrow{\Delta} \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2\,NH_3$$

oxálsav

Második kísérletében az ammónium-cianát hevítésével karbamidhoz jutott. A karbamid az emberi és állati szervezet nitrogén-anyagcseréjének végterméke.

$$NH_4^{\oplus}\,{}^{\ominus}OCN \xrightarrow{\Delta} H_2N{-}CO{-}NH_2$$

karbamid

Ezek az ismeretek jelentősen segítették a szintetikus szerves kémia fejlődését. A kőszénkátrányból desztillációval nyert benzol, fenol és anilin a festékipar legfontosabb alapanyagai lettek. Ugyanakkor a szintetikus úton való alapanyaggyártás is elterjedt és több természetes eredetű alapanyag benzolból kiinduló szintézisét ugyancsak megvalósították: például *Zinyin* 1841-ben a benzolból nyert nitrobenzol redukciójával anilinhez jutott.

A 19. század elején a kísérleti tapasztalatok rohamosan gyűltek, miközben a vegyületek szerkezetéről csak homályos elképzelések voltak. Egymásután születtek a különböző elméletek a molekulák szerkezetéről (gyökelmélet 1832, szubsztitúciós elmélet 1838, típuselmélet 1853), miközben az egyes tanok hívei között heves viták folytak. 1858-ban végül megszületett a struktúratan (*Butlerov*, *Cooper*, *Kekule*), amely kimondta:

a) Az atomok határozott számú vegyértékeik útján kapcsolódnak molekulákká.
b) A szén vegyületeiben négyvegyértékű, a vegyértékek egyenrangúak és ezekkel a szénatomok egymással összekapcsolódva láncokat képezhetnek.
c) A molekulákban az atomok meghatározott rendben kapcsolódnak egymáshoz. Egy vegyületnek csak egy képlet felel meg.

Ezt követően gyorsan elterjedtek a vegyületek ábrázolására a ma is használt szerkezeti képletek. A szerkezeti képlet a molekula tömegét és azon belül az atomok kapcsolódási sor-

rendjét (konstitúcióját) mutatja meg, vagyis azt fejezi ki, hogy egy-egy atom hány másik atommal és hányszoros kötéssel kapcsolódik.

A szénatomok közötti kettős és hármas kötések kialakulásának lehetősége sok vegyület szerkezetének megismerését tette lehetővé, ám a benzol összegképletének (C_6H_6) megfelelő pontos struktúrát ezek alapján sem tudták felírni. *Kekule* 1865-ben zseniálisan ismerte fel, hogy a szénatomok gyűrűvé is összekapcsolódhatnak, és ezek alapján felvázolta a benzol gyűrűs szerkezetét.

A benzol sajátságos kémiai tulajdonságai azonban nehezen voltak értelmezhetők a *Kekule*-formula szerint. A benzol szerkezete több mint 60 évig a tudományos viták középpontjában állt.

Az 1820-as években, több esetben is tapasztalták, hogy két vegyületnek bár azonos volt az összegképlete, de a tulajdonságaik mégis eltérőek voltak. A jelenséget 1830-ban *Berzelius* izomériának (görögül: azonos részekből felépülő) nevezte el. Az izoméria egyik különleges formáját, az optikai izomériát 1847-ben *Pasteur* fedezte fel a szőlősavval (borkősavval) végzett kísérletei során: a racém borkősavat szétválasztotta két optikailag aktív módosulatra, és a polarizált fény síkjának ellentétes irányú elforgatását a belső molekuláris szerkezetkülönbséggel magyarázta. Ezek a vizsgálatok irányították először a kutatók figyelmét a molekula térbeli elrendeződésének fontosságára. A borkősavkristályok tükörképi szimmetriája elvezetett a szénatom tetraéderes vegyérték-orientációjának felismeréséig, amit 1874-ben *van't Hoff* és *Le Bel* fogalmaztak meg, és ezzel lerakták a sztereokémia alapjait.

Az újabb ismeretek birtokában egyre több természetes anyag szerkezetét sikerült felderíteni. A lebontás és a szerkezetbizonyító szintézisek elvét sikerrel alkalmazták például az antracén, az alizarin (*Perkin*, 1869), az indigó (*Baeyer*, 1880), a terpének (*Wallach*, 1884) szerkezetének felderítésére és szintézisére. Kiemelkedő *Emil Fischer* munkája, aki a szénhidrátok, a purinvázas vegyületek és a fehérjék szerkezetének és térszerkezetének felderítésében ért el kimagasló eredményeket. Munkájáért 1902-ben a szerves kémikusok közül elsőként kapott Nobel-díjat.

A 19. század utolsó évtizedeiben váltak ismertté az általánosan alkalmazható szerves kémiai alapszintézisek, mint például az acetecetészter-szintézis, a *Friedel–Crafts*-szintézis, a *Grignard*-reakció, a malonészter-szintézis, a szulfonálás. A *Walden*-inverzió felfedezése a reakciók sztereokémiai vizsgálatát tette lehetővé.

Mindezek az ismeretek kiegészülve a fizika 20. század fordulóján bekövetkezett robbanásszerű fejlődésének eredményeivel – az atomszerkezetre vonatkozó felfedezésekkel és a kvantummechanika kialakulásával – meghozták a kémikusok számára is a továbblépés lehetőségét, azaz a kémiai kötés természetének megismerését.

A kémiai kötés elektronelméletét *Kossel* és *Lewis* 1916-ban dolgozták ki, hiányosságait főként a reakciók mechanizmusának megértésére vonatkozóan továbbfejlesztése, az elektroneltolódási elmélet pótolta (*Lewis*, *Ingold*, *Pauling*, 1923-32). Az a felismerés, hogy egyes molekulák viselkedése nem írható le egyetlen klasszikus vegyértékképlettel, elvezetett a mezomériaelmélethez („közbülső állapotok elmélete"). Az elektron hullámtermészetének felismerése lehetővé tette a kémiai kötés hullámmechanikai leírását (*Schrödinger, Heisenberg, Dirac*, 1926), s így a benzol szerkezetével kapcsolatos vita is megoldódott (*Hückel*, 1931).

A szerves kémia 20. századi eredményességét nagyban segítette az anyagok izolálására, elválasztására, tisztaságuk ellenőrzésére szolgáló nagyhatású módszerek elterjedése, többek között a különböző kromatográfiás eljárások, gélszűrés, elektroforézis, ellenáramú megoszlás, valamint a szerkezetfelderítésre alkalmas spektroszkópiai módszerek, mint pél-

dául az ultraibolya, látható és infravörös spektroszkópia, mágneses magrezonancia spektroszkópia, különböző kiroptikai módszerek, röntgenkrisztallográfia és a tömegspektrometria.

Az ismeretek és a megfelelő technikai háttér eredményeként az elmúlt század szerves kémiai eredményei, felfedezései lenyűgözőek, főként a természetes szerves vegyületek szerkezetvizsgálatai és szintézisei területén. A legkiemelkedőbb eredmények közé soroljuk a karotinoidok, köztük az A-vitamin szerkezetének felderítését és szintézisét, a C-vitamin izolálását és ugyancsak a szintézisét, a koleszterin és a morfin szerkezetfelderítését, a növényi eredetű klorofill szerkezetének megismerését és szintézisét. A nukleinsavak szerkezeti felépítésének megismerése vezetett a korszak talán legnagyobb tudományos felfedezéséhez, az emberi örökítő anyag, a DNS szerkezetének felderítéséhez (*Watson, Crick*, 1953). Ugyancsak kimagasló jelentőségű a hemoglobin primer szerkezetének megismerése, és szerkezetének fizikai-kémiai módszerekkel történt megerősítése, hasonlóan az inzulin szerkezetének felderítése és szintézisének megoldása is.

A 20. század közepére megteremtődtek az élet mélyebb megismeréséhez szükséges kémiai alapok. Egy új tudomány, a molekuláris biológia az élő szervezetben lejátszódó anyagcsere-folyamatokat speciális környezetben végbemenő szerves kémiai reakciók sorozataként értelmezi, és az ok-okozati összefüggéseket molekuláris szinten kutatja. Napjaink e tudományterülethez kapcsolódó legnagyobb kihívása az ún. *Humane Genome Project*, vagyis a teljes emberi kromoszómakészlet génösszetételének feltérképezése. E cél megvalósulása által új távlatok nyílhatnak a betegségek okainak felderítésében és a gyógyításban egyaránt.

A fenti, érintőleges áttekintésünk a szerves kémia múltjára és jelenére, folyamatosan változó tudományos eredményeire, fejlődésére bizonyossá teszi, hogy ugyanazok a törvényszerűségek érvényesülnek az élő szervezetben lejátszódó kémiai folyamatoknál is, mint a laboratóriumban végzett kémiai átalakulások során.

A szénvegyületek kémiájának külön tudományterületként, szerves kémiaként való művelése tehát megalapozott tudományos indokra nem vezethető vissza, annál inkább tradicionális okokra és a szénvegyületek igen nagy számára.

Az eddig ismert szénvegyületek száma mintegy hússzorosa (15 millió) a megismert szervetlen vegyületeknek, és számuk évente – főként a szintetikus kutatások révén – gyorsuló ütemben gyarapszik. A szénnek tehát önmagában jóval több ismert vegyülete van, mint az összes többi elemnek együtt.

A szénvegyületek óriási száma a szénatom különleges sajátságaira vezethető vissza. A vegyületek sokaságát általában a kapcsolódási lehetőségek nagy száma teszi lehetővé. Ez a feltétel a szén esetében teljesül, hiszen a szén négy vegyértékelektronja más atomokkal négy kötő elektronpárt alakíthat ki, azaz négy kovalens kötést képes létesíteni. Ezek a kötések erősek a szénatom kis atomtörzse és viszonylag nagy elektronegativitása miatt, így a keletkező molekulák stabilisak.

Továbbá a szén szinte az egyetlen elem, amelynek atomjai hosszú láncokká és gyűrűkké összekapcsolódva stabilis molekulákat képeznek. A változatosságot növeli, hogy a kapcsolódás sorrendje és térbeli elrendeződése számtalan izomer képződésére adhat lehetőséget. A szénatomok közé beépülő heteroatomok a különböző szénláncok és gyűrűk stabilitását alapvetően nem befolyásolják, ám variációs számukat növelik. Tovább növeli a vegyületek nagy számát, hogy a szénatomok egymással nemcsak egyszeres, de kettős, sőt hármas kötés kialakítására is képesek.

A legegyszerűbb szerves vegyületek szén- és hidrogénatomokból állnak, de igen elterjedtek a szén és a hidrogén mellett az oxigént, nitrogént,ként tartalmazó molekulák is. Az organogén (C, H, O, N, S) elemeken kívül azonban a szerves vegyületek a periódusos rendszer szinte minden elemét tartalmazhatják alkotó atomként, továbbnövelve a szénvegyületek számát.

Szerves vegyületek szerkezete

Az anyagi világ molekuláris szintű stabilitása és belső rendezettsége a vegyértékerők, azaz a *kémiai kötések* létével függ össze. A kémiai kötések csoportosítása többféle módon lehetséges, így erősségük alapján megkülönböztetünk *erős, elsőrendű* és *gyenge, másodrendű kötéseket*. Az anyagi tulajdonságok szerint vannak *fémes* és *nemfémes kötések*. A szerves molekulák szempontjából a nemfémes kötések a fontosak. A nemfémes kötések kétfélék lehetnek, mégpedig a molekulákon belül az atomokat összetartó *kovalens kémiai kötések* és az ionvegyületeket stabilizáló *ionos kötések*. Mindkét kötés az erős, elsőrendű kölcsönhatások közé tartozik. A szerves kémia szempontjából a kovalens kötések a meghatározóak, hiszen a szerves kémiai reakciók zömmel ezeknek a részvételével mennek végbe.

A Nobel-díjas *Pauling* által először definiált elekronegativitás, azaz a kötésben részt vevő atomok elektronvonzó képessége határozza meg, hogy a kovalens és ionos kötések közül melyik, pontosabban melyikhez közelebb álló kötéstípus alakul ki.

Kovalens kötés esetén a kapcsolódó atomoknak viszonylag nagy az elektronegativitása és kicsi az elektronegativitásbeli különbsége, azaz a kötés *elektronmegosztáson* alapul. Ionos kötésnél az alkotóelemek elektronegativitásbeli különbsége nagy, azaz a kötés *elektronátmenet*tel jön létre, és a kötést létesítő atomokat döntően elektrosztatikus kölcsönhatás tartja össze.

A kovalens kémiai kötést *lokalizáltnak* nevezzük, ha a kötő elektronok csak két atomhoz tartozhatók, és *delokalizált* kötésről beszélünk, ha a kötést létesítő elektronok több, mint két atomhoz tartoznak.

Az ionos kötés mindenekelőtt az ionkristályokat összetartó kötőerő, és a szervetlen kémia vizsgálódásának körébe tartozó, a természetben nagy mennyiségben fellelhető ásványokra és kőzetekre jellemző. A szénvegyületek esetén viszont a kovalens kötéstípus a meghatározó.

Az alábbiakban a kovalens kémiai kötés elméletét tárgyaljuk részletesebben, az ionos kötésnek csupán szerves kémiai vonatkozásait foglaljuk össze.

Kovalens kötés

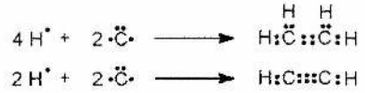
Lewis-elmélet

Lewis 1916-ban publikált elmélete szerint, a kovalens kötésekkel szerveződött molekulákban a vegyértékelektronok megosztása révén az atomok nemesgáz-konfigurációja valósul meg, ami a periódusos rendszer első, illetve második sorának elemei esetén általában a *dublett*(s^2)-, illetve *oktett*(s^2p^6)*-szabály* teljesülését jelenti.

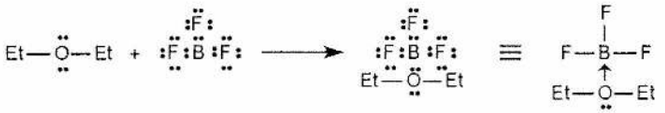
A molekulák *Lewis*-képletében a vegyértékelektronokat oly módon tüntetjük fel, hogy a molekulán belül egy kovalens kötésnek egy vegyértékvonal vagy a kötést létesítő két elektron-

nak két pont felel meg. Például a brómmolekula esetén, két brómatom hét vegyértékelektronjából egy-egy elektron hozzájárulásával a molekula egyetlen kovalens kötése jön létre, és a kötésben részt nem vevő elektronok összesen hat ún. *magányos elektronpárt* képeznek:

A periódusos rendszer második sorában már találunk olyan elemeket – így a szénatomot is – amelyek többszörös kötést is létesíthetnek. Például, az etén (etilén) molekula esetében mindkét szénatom három vegyértékelektronjával két szén–hidrogén és egy szén–szén kötést, míg a negyedik vegyértékelektronjával egy további szén–szén kötést létesít, azaz az eténmolekulában a szénatomok között kettős kötés van. Az etin (acetilén) molekulában a szénatomok között három-három vegyértékelektronból már szén–szén hármas kötés jön létre. Ennek megfelelően a két molekulában a *kötésrend* értéke kettő, illetve három.



A periódusos rendszer második sorának elemei vegyületeikben általában követik az oktettszabályt, bár előfordulnak kivételek. Például a bór-trifluorid-molekulában a három fluoratom egy-egy párosítatlan elektronja a bóratom három vegyértékelektronjával összesen három kovalens kötést létesít, így a fluoratomok körül nyolc, a bóratom körül azonban csak hat elektron van. Az ilyen típusú molekulákat *elektronhiányos* molekuláknak tekinthetjük. Különleges esetben megvalósulhat a bóratom oktettkonfigurációja, mégpedig, ha más, elektronpár átadására (*donálására*) képes molekulától egy elektronpárt átvesz. Ez történik bór-trifluorid és dietil-éter reakciójában, amikor a bóratom az éter oxigénatomjának magányos elektronpárjával ún. *datív kovalens* kötést létesít.



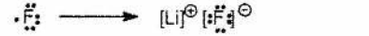
A periódusos rendszer harmadik sorának elemeire az oktettszabály már nem érvényes, mert a harmadik periódus elemei a *d*-pályák részvételével nyolcnál több elektront is képesek befogadni.

Az azonos atomokból, pontosabban azonos atommagokból felépülő *homonukleáris* molekulák ún. *tiszta kovalens* kötésének töltéseloszlása szimmetrikus a kötéstengelyre vonatkoztatva, ugyanakkor *heteronukleáris* molekulák esetében, az eltérő elektronegativitású atomok miatt a töltéseloszlás aszimmetrikus, s a kovalens kötés poláris. Így például a hidrogén-fluorid-molekulában az elektromos töltésmegoszlás miatt a nagyobb elektronegativitású fluorhoz

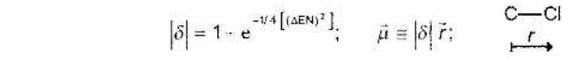
van közelebb a negatív töltés súlypontja, a *Pauling*-skála szerinti elektronegativitás-értékekkel (fluor: 4,0; hidrogén: 2,1) teljes összhangban.

Ha a kötést létesítő két atom elektronegativitásának különbsége nagy, úgy elektronmegosztás helyett elektronátadással ún. *tiszta ionos* kötés jön létre. Az ionizációra való hajlam két energiaértékkel jellemezhető. Azt az energiát, amely egy elektron felvételével képződő anion keletkezésekor felszabadul *elektronaffinitásnak* (*EA*), míg egy kation képződését eredményező, egy elektron eltávolításához szükséges energiát *ionizációs potenciálnak* (*IP*) nevezzük, és mindkettőt elektronvoltban adjuk meg (1 eV = 23 kcal; 1 kcal = 4,178 kJ). Jegyezzük meg, hogy az energia SI-egysége a joule, a szerves kémiai irodalomban azonban ma is elterjedtebb a kalória használata. Ha az atom ionizációs potenciálja kicsi, akkor könnyen, míg ha ez az érték nagy, akkor nehezen képez kationt (vö. a lítium és fluor ionizációs potenciálját 5,39, illetve 17,42 eV).

Azoknak az atomoknak nagy az elektronaffinitása, amelyeknél elektronfelvétellel nemesgáz-konfiguráció valósul meg (pl. a fluor elektronaffinitása 3,34, a lítiumé viszont csupán 0,62 eV). Az ionos kötésű lítium-fluorid esetében a nemesgáz-konfiguráció úgy alakul ki, hogy az elektropozitív lítium egyetlen vegyértékelektronját átadja a nagy elektronegativitású fluornak (a *Lewis*-képletben ionok töltését az őket alkotó atomok formális töltésének összege adja meg. Az atomok formális töltése úgy számítható, hogy az atom vegyértékelektronjaiból kivonjuk a már kötésben lévő atom kötőelektronjainak számát).



Figyelemmel kell lennünk azonban arra, hogy az elektronátadás a valóságban sohasem teljes, mivel az anion töltéseloszlását a kation deformálja: a töltésfelhő a kation irányába eltolódik. Következésképpen az ionos kötés lényegében a nagyon poláris kovalens kötés határesetének tekinthető. Egy kötés ionos jellegét (*polaritását*) a *töltésszétválással* (δ) jellemezhetjük. Ennek nagysága a kötést létesítő atomok elektronegativitásának különbségével (ΔEN) arányos. A töltésszétválás értékétől függ a kötés *dipólusmomentumának* (μ) nagysága. A dipólusmomentum vektoriális mennyiség, amelynek iránya a kémiai konvenció szerint a pozitív töltés súlypontjától a negatív töltés súlypontja felé mutat. A dipólusmomentum mértékegysége: deby (D) (1D = $1 \cdot 3{,}336 \times 10^{-30}$ coulomb méter).

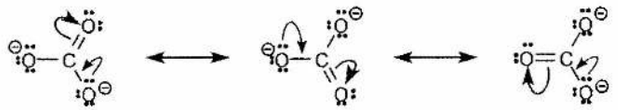


A molekula egészének is lehet dipólusmomentuma, azaz a molekula *dipólusos*, ha kötései polárisak és polaritásvektorai nem oltják ki egymást ($CHCl_3$). Egy molekula *apoláris*, ha azonos atomok építik fel (N_2, H_2, O_2), vagy ha különböző atomokból épül fel, de polaritásvektoraik kioltják egymást (CH_4, CCl_4).

A *Lewis*-elmélet alapján számos molekulatípus elektronszerkezete értelmezhető, ám az elmélet a molekula térszerkezetéről és a különféle kovalens kötések eltérő erősségéről nem ad felvilágosítást. Az elméletnek egy további problémája, hogy egy molekulának gyakran több *Lewis*-képlete is lehet, azaz a vegyértékelektronokat többféleképpen is lokalizálhatjuk az atomok körül. Ilyen esetekben a *rezonanciaelmélet* nyújt több információt a tényleges molekulaszerkezetről.

Rezonanciaelmélet

Miként említettük, vannak molekulák és ionok, amelyeknek több, csupán az elektronok helyzetében különböző *Lewis*-képlete lehet (pl. a karbonátion). Ilyen esetben a rezonancia-elmélet szerint a *hipotetikus képletek*, az ún. *rezonáns határszerkezetek* – a később tárgyalandó valence *b*ond (*VB*) módszerben ezeket *kanonikus formáknak* nevezzük – kombinációja (és nem keveréke!) írja le a valóságos molekulát, amelynek tényleges energiaállapota bármelyik határszerkezethez tartozó energiaállapotnál alacsonyabb. A karbonátanion esetében három határszerkezetet írhatunk fel:



Az ábrázolási mód szigorú szabálya, hogy a rezonáns formák közé kettősfejű nyilat teszünk, ezáltal élesen megkülönböztetve a rezonancia fogalmát a kémiai egyensúlytól (előbbiben *hipotetikus*, utóbbiban *valóságos* molekulák vesznek részt). Az egyes rezonáns határszerkezetek származtatása a kötő és/vagy nemkötő elektronpárok hipotetikus mozgását szemléltető görbülő nyilakkal történik. A karbonátanion példájánál maradva, a három határszerkezet nem azonos, azonban egymással ekvivalens. A három szerkezet egyetlen szén–oxigén kötését vizsgálva, megállapítható, hogy az első szerkezetben az oxigén kettős kötéssel, a másik két szerkezetben egyszeres kötéssel kapcsolódik a szénhez. Egyik képlet sem írja le a valóságot hűen: mérési adatok ugyanis azt igazolják, hogy a karbonátionban mindhárom szén–oxigén kötés kötéstávolsága azonos: 128 pm, ami átmenetet képez a szén–oxigén egyes és kettős kötésre jellemző érték között, vagyis a két atom közötti kötés *parciális kettős kötésnek* tekinthető. Következésképpen, a tényleges állapotot az ábrán szereplő határszerkezetek hibridje adja meg. Az ilyen határszerkezetekkel leírható rendszereket *mezomer rendszereknek* is szokás nevezni.

A határszerkezetek rajzolásánál a következő szempontok szerint kell eljárni:

a) valamennyi képletnek meg kell felelnie a *Lewis*-elméletnek,
b) a párosított és párosítatlan elektronok számának valamennyi határszerkezetben azonosnak kell lenniük.

A lehetséges határszerkezetek közül a molekula tényleges szerkezete ahhoz (azokhoz) hasonlít leginkább,

a) amelyekben nincsenek ellentétes töltések (a töltésszétválás energetikailag kedvezőtlen állapot),
b) amelyekben a legnagyobb elektronegativitású atom viseli a negatív töltést (a töltéssel rendelkező határszerkezetek közül ez a legstabilisabb),
c) amelyekben az atommagok összekötésével szerkesztett geometria egybecsik a pályák átlapolásával szerkesztett geometriával (geometriailag torz szerkezetek kevésbé stabilisak, mint a természetes kötésszögeket és kötéstávolságokat tartalmazó molekulák),
d) amelyek több kovalens kötést tartalmaznak (ezek a határszerkezetek stabilisabbak – vö.: a kovalens kötés képződése energianyereséggel jár),
e) amelyek zárt vegyértékhéjú atomokat tartalmaznak (ezek a szerkezetek stabilisabbak).

Kovalens kötés kvantumkémiai elmélete

Az 1920-as évek új tudományterülete a hullámmechanika (*Schrödinger* nevezte így az új elméletet) vagy kvantummechanika (*Heisenberg* elnevezése szerint) alapozta meg a molekulák modern kötéselméletét. A kvantumkémia alapösszefüggése, a *Schrödinger-egyenlet* az elektron hullámtermészetéből kiindulva az elektron mozgását olyan differenciálegyenlettel írja le, amelynek megoldásaként hullámfüggvényekhez (jelölésük: φ, ψ) jutunk. Ezek négyzete arányos az elektron *előfordulási valószínűségével*. Az elektron tartózkodási valószínűségével adjuk meg az elektronpályákat.

Az egyenlet megoldásaként kapott *s*, *p* és *d pályákat* (*orbitálokat*) használjuk az atom-, illetve molekulaszerkezetek leírására. A hullámfüggvénynek a tér bizonyos részeire vonatkozóan matematikai értelemben zérus, negatív vagy pozitív értéke lehet. Mivel a hullámfüggvény értéke az atommagtól még igen nagy távolságban sem zérus, bár kicsiny szám, konvenció szerint, a pályák ábrázolásakor azt a burkolófelületet tüntetjük fel, és azt tekintjük atompályának (*a*tomic *o*rbital, *AO*), amelyen belül az elektron 90%-os valószínűséggel megtalálható. Természetesen, a hullámfüggvény előjele nem a töltésre vonatkozik (hiszen az elektron töltése mindig negatív), hanem a hullámegyenlet matematikai természetéből adódik: ahol a hullámfüggvény előjelet vált, vagyis az elektron tartózkodási valószínűsége zérus, ott *csomófelületről* beszélünk. A hullámegyenlet megoldásával egy másik fontos tulajdonság, az adott állapothoz tartozó energia is kiszámítható.

Egy atom *elektronkonfigurációja*, azaz pályái és azok betöltöttsége, három szabály alkalmazásával írható le. A *felépítési elv* értelmében először mindig az alacsonyabb energiájú pályák töltődnek be, mégpedig úgy, hogy

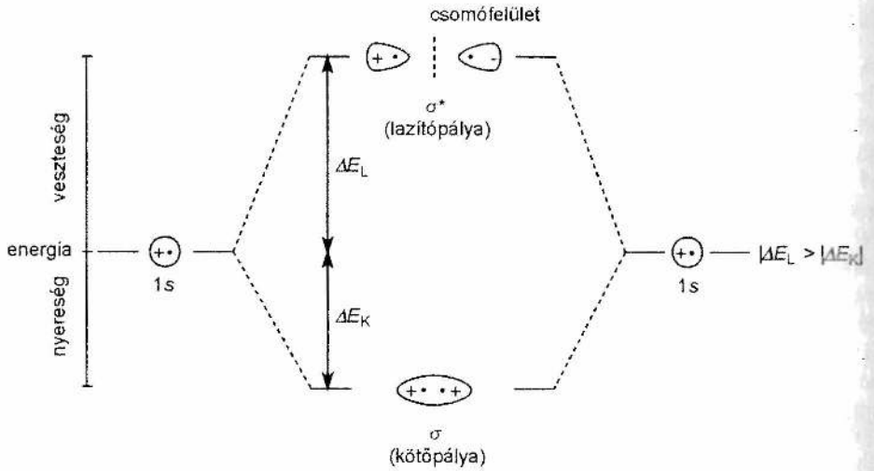
- minden egyes pályán legfeljebb két elektron lehet jelen, és csak akkor kettő, ha azok *spinje* a *Pauli-elv* értelmében ellentétes, valamint
- azonos energiájú (*degenerált*) pályák betöltődése a *Hund-szabály* értelmében először párosítatlan elektronokkal valósul meg.

A *Schrödinger*-egyenlet megoldásával tehát a molekulapályák alakjáról és energiájáról nyerhető információ. Az egyenlet azonban csak a legegyszerűbb *egyelektronos* rendszerekre (pl. hidrogénatomra, H_2^+-molekulára) oldható meg egzaktul, következésképpen a *többelektronos* molekulák *Schrödinger*-egyenletének megoldásához közelítő módszereket kell alkalmazni. A közelítő módszerek két fontos típusa terjedt el: a *molekulapálya-elmélet* (*m*olecular *o*rbital, *MO*) és a már említett *vegyértékkötés-* (valence *b*ond, *VB*) *módszer*.

A molekulapálya-elmélet

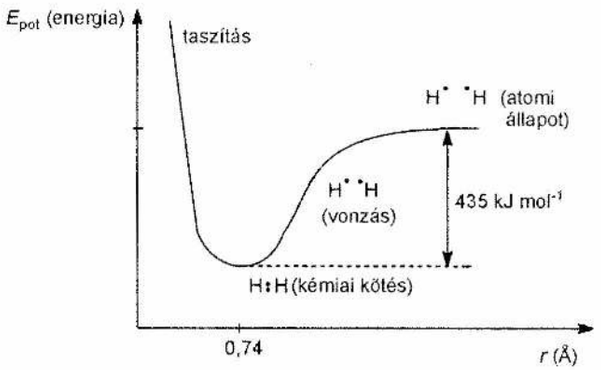
A molekulapálya-elmélet értelmében egy kémiai kötés létesítésében a molekulát felépítő valamennyi atom *atompályája* (*AO*) részt vesz. Így *delokalizált* kötések jönnek létre és a kölcsönhatásban részt vevő atompályák számával megegyező számú, diszkrét energiájú molekulapályák képződnek. E molekulapályák matematikailag az atompályák lineáris kombinációjával (*l*inear *c*ombination of *a*tomic *o*rbital rövidítéséből *LCAO*-módszerrel), azaz a pályákat leíró függvények összegzésével és kivonásával írhatók le. Így például két hidrogénatom 1*s* *AO*-jának kölcsönhatásával egy kötő, illetve egy lazító *MO* képződik, ahol ϕ az atompálya, Ψ a molekulapálya hullámfüggvénye és a c koefficiensek súlyozó faktorok, vagyis megadják az egyes atompályáknak az adott molekulapálya létrejöttéhez való hozzájárulásukat.

kötőpálya: $\Psi_{kötő} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$ lazítópálya: $\Psi_{lazító} = c_1\phi_1 - c_2\phi_2$



1.1. ábra. Energiaviszonyok kötő- és lazítópálya esetén

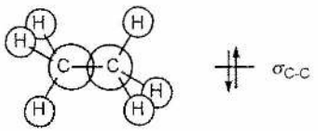
A hidrogénmolekula esetében a két atommag között az atompályák addíciójával képződő *kötő molekulapályán* (σ-pálya) a Ψ hullámfüggvény értéke, és következésképpen négyzete nagyobb – kifejezve a kémiai kötés létrejöttét – mint a *lazítópályán* (σ^*-pálya); az utóbbi felezőpontjában mind Ψ, mind Ψ^2 zérus értéket vesznek fel, azaz egy csomófelület képződik. Alapállapotban csupán a kötőpálya (amelynek energiája az őt létrehozó két atompálya energiájánál alacsonyabb energiájú, hiszen emiatt jön létre a kötő kölcsönhatás) népesedik be. A kötőpálya a kötéstengelyre nézve hengerszimmetrikus; az ilyen típusú pályát *σ-pályának* nevezzük. Fontos megemlíteni, hogy az energiaviszonyokat tükröző diagram nem szimmetrikus: a két elektron által betöltött molekulapálya energiatartama nagyobb, mint elektron–elektron taszítás nélkül lenne, vagyis az *1.1. ábrán* az energiaveszteség abszolút értéke (a lazítópálya energiája) nagyobb, mint a nyeresége.



1.2. ábra. A potenciális energia magtávolságfüggése

hidrogénatommag távolságának függvényében a *potenciális energia* (E_{pot}, amelyet kénergiának is tekinthetünk) egy bizonyos értéknél minimumot vesz fel. Ez a távolság az *kötéshossz* (hidrogénmolekula esetében 74 pm), s az ehhez tartozó energiaérték a *energia* (hidrogénmolekula esetében 435 kJ mol^{-1}) *(1.2. ábra)*. A potenciális energia ken nő az egyensúlyi kötéshossznál kisebb távolságon belül – a csökkenés irányában magok közötti taszítás miatt, míg az egyensúlyi kötéshossznál lényegesen nagyobb gban zérushoz tart, a molekula disszociációjának megfelelően (ekkor a rendszer már lált atomként viselkedik).

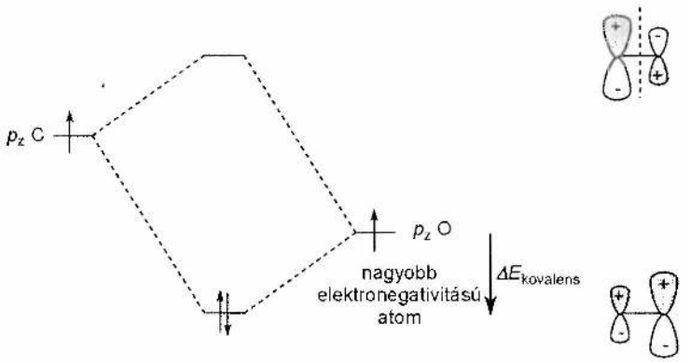
atomos molekulákban is előfordulhat, hogy az egyes molekulapályák kialakításándössze néhány pálya vesz részt dominánsan. Így például az etán esetében a legkienergia állapotú szén–szén σ-kötés létrehozásában a két szénatom p_x atompályája a rozó:



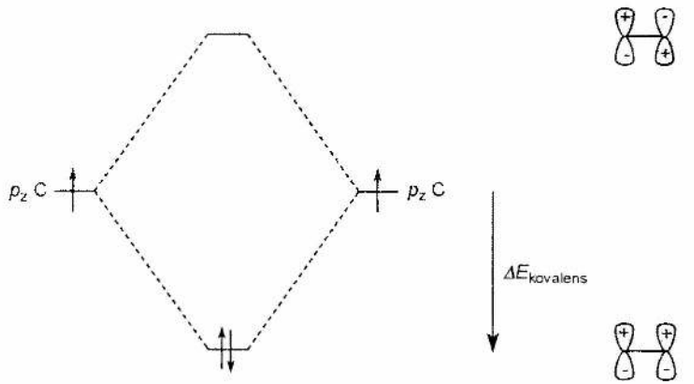
lt körök nagysága az atompályák hozzájárulásának mértékével, azaz a c koefficiensával arányosak; az egyszerűség kedvéért a többi molekulapályát nem tüntettük fel.

szörös kötést tartalmazó vegyületek (pl. oxovegyületek, telítetlen szénhidrogének: buta-1,3-dién vagy allilrendszerek) nagyobb energiájú kötését a kisebb energiájú kötéhozásában részt nem vevő p_z atompályák hozzák létre. A p_z pálya átlapolásával a engely mentén csomósíkkal rendelkező kötés, ún. *π-kötés* létesül. A karbonilcsoport n a szén és az oxigén p_z pályái, az etén esetében pedig a két szénatom p_z pályái alkot-π-kötést. Az allilrendszer formálisan egy π-kötés (etén) és egy szénatom p_z pályájának hatásával jön létre, és az így kapott allilkation két, az allilgyök három, az allilanion π-elektront tartalmaz. A buta-1,3-dién π-elektronrendszere formálisan két etén π-kök kölcsönhatásából vezethető le.

1.3.-1.6. ábrákon bemutatott példák alapján néhány általánosítás is tehető. Kötőpátusülésének feltétele, hogy az azonos előjelű (más szóval: azonos fázisú) pályarészek sa nagyobb legyen, mint az ellentétes előjelűeké. Ezt úgy fejezzük ki, hogy a pályák sa szempontjából azok szimmetriája fontos.



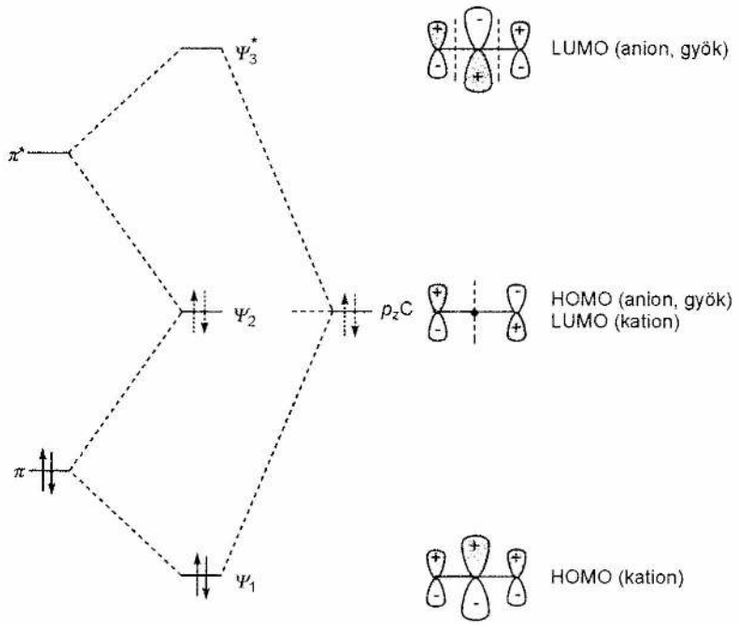
1.3. ábra. A karbonilcsoport (C=O) π-kötése



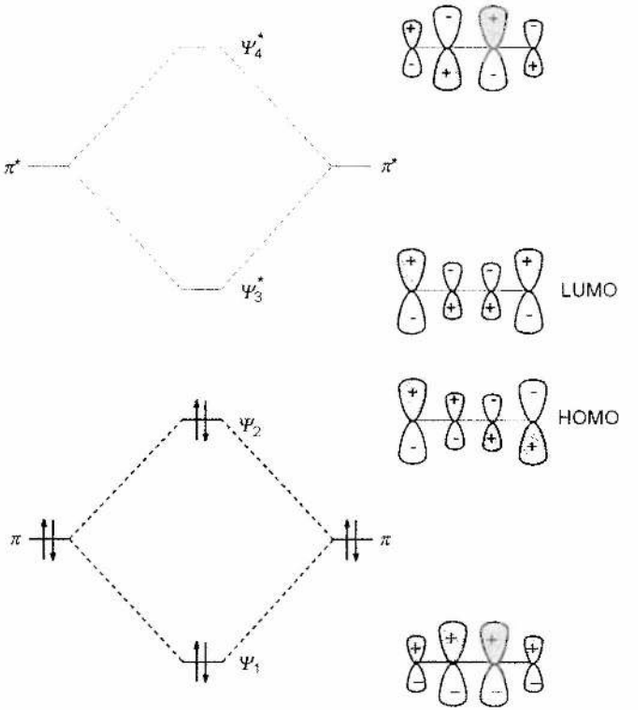
1.4. ábra. Az etén ($H_2C=CH_2$) π-kötése

Megfigyelhető, hogy minél közelebb esik két átlapoló pálya energiája egymáshoz, annál nagyobb az energianyereség, továbbá az is, hogy a kötési energia fordítva arányos a csomófelületek számával.

Természetesen csak akkor jön létre stabilis molekula, ha a kötőpályák betöltöttsége nagyobb, mint a lazítópályáké. Például, ezért nem képez kétatomos molekulát a hélium, hi-



1.5. ábra. Az allilrendszer ($H_2C=CH-\dot{C}H_2$, $H_2C=CH-\dot{C}H_2$, $H_2C=CH-CH_2$) π-elektronrendszere



1.6. ábra. A buta-1,3-dién ($H_2C=CH-CH=CH_2$) π-elektronrendszere

ugyen két, egyenként két elektronnal betöltött 1*s* pályájának kölcsönhatásával képződő egy-egy kötő és lazító molekulapályájára egyaránt két-két elektron kerülne.

Megemlítjük, hogy az ún. *határ-elektronpályáknak* (*frontier orbitals*) többek között a kémiai reaktivitásban van lényeges szerepük. A legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya angol elnevezésének (*h*ighest *o*ccupied *m*olecular *o*rbital) rövidítésből a *HOMO*, míg a legkisebb energiájú be nem töltött pálya (*l*owest *u*noccupied *m*olecular *o*rbital) rövidítésből a *LUMO* nevet kapja.

A vegyértékkötés-módszer

A vegyértékkötés- (*VB*) elmélet szerint a kötések lokalizáltak, mivel az egyik atom pályája a másik atom pályájával létesít kötést. A hullámegyenlet a különféle lehetséges határszerkezetek, *kanonikus formák* hullámfüggvényének súlyozott átlagaként számolható. Így például, a hidrogénmolekula hullámfüggvénye három kanonikus szerkezet hullámfüggvényéből vezethető le. A c_i faktorokat – amelyek az egyes kanonikus formák hullámfüggvényének hozzájárulását adják meg – úgy kell megválasztani, hogy a rendszer energiája a lehető legkisebb legyen.

$$H{-}H \qquad {}^{\ominus}\!H\;H^{\oplus} \qquad {}^{\oplus}\!H\;H^{\ominus}$$
$$\phi_1 \qquad\qquad \phi_2 \qquad\qquad \phi_3$$
$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad \text{ahol} \sum_{i=1}^{i=3} c_i = 1$$

Megállapíthatjuk, hogy sem a *VB*-, sem az *MO*-módszer nem tükrözi teljes pontossággal a valóságot. Bonyolult matematikai közelítésekkel a hullámfüggvény leírása ugyan pontosabbá tehető, és így a két módszer határesetben azonos eredményhez vezet, de alapvető hiányosságuk marad akkor is, hogy a kötések irányáról nem adnak felvilágosítást. Ezért, például a metánmolekula négy szén–hidrogén kötésének – kísérleti tapasztalatokra épülő – egyenértékűsége (*ekvivalenciája*) és a szénatom tetraéderes vegyérték-orientációja ezen elméletek alapján nem magyarázható.

Mivel a molekulák geometriája számos tulajdonságot, így a kémiai reaktivitást is befolyásolja, ezért olyan közelítő módszer alkalmazására volt szükség, amellyel a molekulák geometriája is értelmezhető.

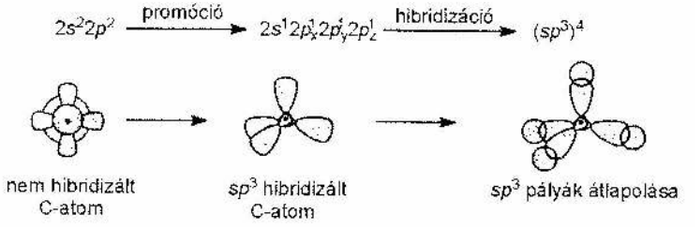
Az atomok és molekulák geometriájának leírására két módszer terjedt el, a hibridizáció és a vegyértékelektronok taszításának elmélete (utóbbi: valence *s*hell electron-*p*air *r*epulsion, *VSEPR*).

Hibridizáció

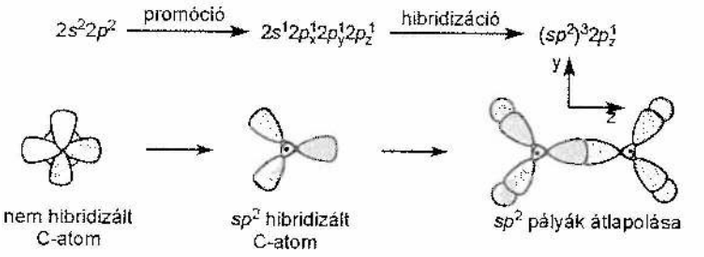
A *hibridizáció* (*pályakeveredés*) elméletét *Pauling* dolgozta ki a 20. század harmincas éveiben. A kötéseket kételektronos kétcentrumos rendszerként leíró matematikai módszer lényege, hogy az atompályák hullámfüggvényét különféle hányadban kombinálva új pályafüggvényeket nyerünk, és ezeket hibridpályáknak nevezzük. A hibridizációban pályákat és nem elektronokat kombinálunk. A hibridpályákat az elektronok a *Pauli*-elv alapján ellentétes spinnel töltik fel, ezáltal egy atompályára legfeljebb két elektron kerülhet.

A metán szerkezete: sp^3 hibridizáció. A szénatom vegyértékelektron-konfigurációja $2s^2 2p^2$. A hibridizációelmélet értelmében a $2s$ pálya egyik elektronja energiabefektetéssel, *promócióval* az eredetileg be nem töltött $2p_z$ pályára kerül és a $2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ elektronkonfiguráció alakul ki, majd a négy párosítatlan elektront tartalmazó pálya hibridizációjával négy egyenértékű, a matematikai keverésből adódóan egymással 109° 28' bezáró hibridpálya jön létre. Az így képzett sp^3 hibridpályáknak egy résznyi *s*- és három résznyi *p*-jellegük van. A négy sp^3 pályán lévő elektron négy hidrogénatommal létesít kötést. Ez a modell, túl azon, hogy a tetraéderes kötésirányt a kísérleti tapasztalattal összhangban írja le, tájékoztatást nyújt a szén és a hidrogén között képződő kötés erősségéről is. Az sp^3 pálya – nagy *p*-hányadának (75%) megfelelően – a tér jelentős részébe „kinyúlik" és a hidrogén $1s$ pályájával jelentős az átlapolása, ezáltal erős, a kötéstengelyre hengerszimmetrikus egyszeres kovalens kötés, vagyis σ-kötés létesül *(1.7. ábra)*.

Az etén szerkezete: sp^2 hibridizáció. A promóciós folyamat ugyanaz mint a metán esetében: $2s^2\,p^2 \rightarrow 2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$. Az *s* pálya és két *p* pálya (pl.: p_x és p_y) hibridizációjával most három ekvivalens, egymással 120°-os szöget bezáró sp^2 hibridpálya képződik (trigonális geometria), amelyek közül kettő egy-egy hidrogénatommal, egy pedig a másik szénatom egyik sp^2 pályájával létesít σ-kötést. A két szénatomon megmaradó, nem hibridizált pálya (p_z) egymással π-kötést hoz létre *(1.8. ábra)*.

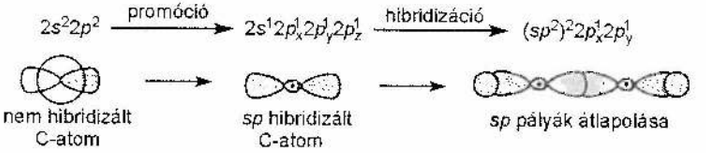


1.7. ábra. A metán hibridpályái



1.8. ábra. Az etén σ-kötésének váza

Az etin szerkezete: sp hibridizáció. A korábbiakban már megismert promócióval a szénatom $2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$ elektronkonfigurációja jön létre. A $2s^1$ és $2p_x^1$ pályák hibridizációjával két egyenértékű *sp* hibridpálya létesül, amelyek 180°-os kötésszöget képezve egy egyenesbe esnek (lineáris rendszer). Az egyik *sp* pálya a hidrogénatomhoz, a másik *sp* pálya pedig a másik szénatom *sp* pályájához kapcsolódik. A két szénatom egy-egy nem hibridizált p_y és p_z pályája két egymásra merőleges π-kötést létesít *(1.9. ábra)*.



1.9. ábra. Az acetilén (etin) σ-kötésének váza

A vegyérték-elektronpár taszítás módszere (VSEPR)

A molekulageometria leírásának ezen egyszerű, bár kevésbé alkalmazott módszere azon a feltételezésen alapszik, hogy a molekulák geometriája kizárólag az elektron–elektron kölcsönhatástól függ, elhanyagolva a mag–mag és elektron–mag kölcsönhatásokat. Alkalmazásához ismerni kell a molekulán belül az atomok kapcsolódási rendjét, a *konnektivitást*.

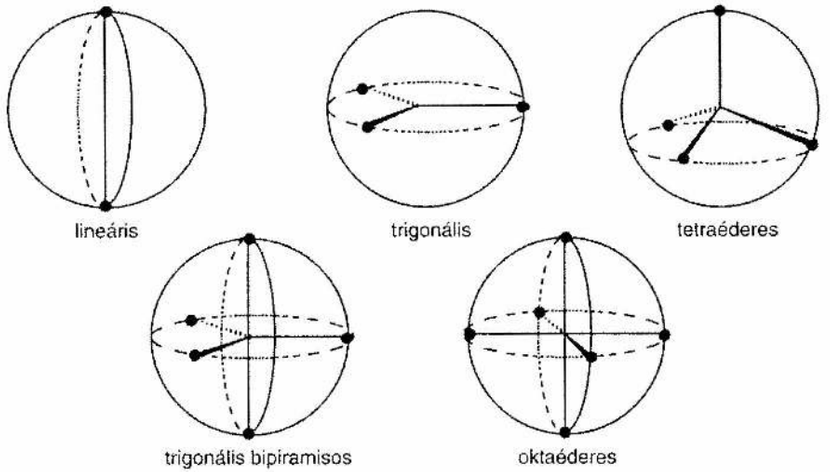
A *VSEPR*-elmélet szempontjai:

a) az atomokat a molekulán belül kötő elektronpárok kapcsolják össze;

b) az atomoknak a molekulán belül vannak kötésben részt nem vevő elektronpárjai is, amelyeket magányos vagy nemkötő elektronpároknak nevezünk;

c) a kötő és nemkötő elektronpárok a kölcsönös taszítás miatt a lehető legtávolabb helyezkednek el egymástól;
d) a kettős kötés térigénye nagyobb, mint az egyes kötésé;
e) a magányos elektronpár térigénye nagyobb, mint a kötő elektronpáré;
f) adott számú elektronpár meghatározott orientációja geometriai megfontolások alapján adható meg: az adott atommagot egy gömb közepébe helyezzük és elektronpárjait úgy rendezzük el a gömb felszínén, hogy azok a legtávolabb legyenek egymástól.

VSEPR-geometria	elektronpár
lineáris	2
trigonális planáris	3
tetraéderes	4
trigonális bipiramisos	5
oktaéderes	6

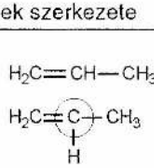


1.10. ábra. Kettő–hat elektronpár elrendezése egy gömb felületén

A módszer alkalmazását az *1.10. ábra* szemlélteti. Az elmélet szerint két elektronpár lineáris, három trigonális, négy tetraéderes orientációt vesz fel. A *Lewis*-elmélettel összhangban, a *VSEPR*-módszer is az egyes kötést σ-kötésnek, a kettős kötést σ + π típusú kötésnek, a hármas kötést σ + 2π kötésnek tekinti. Kimutatható, hogy a molekula geometriája szempontjából csupán a σ-kötésváznak van jelentősége. Ily módon a molekula geometriájának meghatározásához elegendő, ha számba vesszük a σ-pályákon (ideértve a σ-szimmetriájú magányos elektronpárokat is!) lévő elektronpárokat. E módszert a propén példájával illusztráljuk.

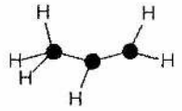
Propén: $H_2C{=}CH{-}CH_3$

Centrális atom



vegyértékelektronjainak száma:	4
a metilcsoport ad 1 elektront	1
a hidrogénatom ad 1 elektront	1
a $=CH_2$-csoport ad 1 elektront	1
a centrális szénatom ad 1 elektront a π-kötéshez	−1
teljes σ elektronszám:	6
osztva kettővel	3

3 elektronpár → trigonális geometria



Kötési energia

A kémiai kötés erősségét általában a kötési energiával (*KE*) jellemezzük és kcal mol^{-1} vagy kJ mol^{-1} egységben adjuk meg. Amennyiben egy molekula kovalens kötése homolítikus hasadásra képes, kötési energiája a – kötőelektronpár megosztását eredményező – kötéshasadáshoz szükséges energiával egyenlő, azaz a gázfázisú homolítikus disszociáció reakcióhőjével azonos. Az alábbi homolítikus disszociációs egyenletben a g index a gázfázisra utal:

$$A{-}B_{(g)} \rightarrow A^{\cdot}_{(g)} + B^{\cdot}_{(g)}$$

Megjegyezzük, hogy a gázfázisú heterolítikus disszociáció, amely egy kationhoz és egy anionhoz vezet, energetikailag a töltésszétválás miatt kedvezőtlenebb folyamat.

A különféle vegyületekben előforduló jellegzetes kötéstípusok homolítikus disszociációs energia (*DH°*) értékének átlagát a *1.1. táblázatban* foglaltuk össze, feltüntetve a kötéstávolságokat is. A táblázat adatai alapján több összefüggés állapítható meg. A kötéserősség a kötéstípustól és a kötésben részt vevő atomok méretétől függ. Általános érvényű, hogy minél rövidebb a kötéstávolság, annál erősebb a kovalens kötés. A szén–halogén kötések esetén ez azt jelenti, hogy minél kisebb a halogén, azaz minél kisebb teret tölt be az *elektronhéj*, annál közelebb kerülhet a szénatomhoz, a kötés annál erősebb. Nagyobb méretű atom esetében viszont kisebb a kötési energia, mert a nagyobb méretű halogénatom kevésbé tud közel kerülni a szénatomhoz. Mindezek alapján a szén–halogén kötések közül a legerősebb a szén–fluor és a leggyengébb a szén–jód kötés. A kötéserősség befolyásolja a kémiai reaktivitást, azaz minél erősebb a kovalens kötés, annál kevésbé reakcióképes a molekula. Ez az elméleti megállapítás a gyakorlatban azt jelenti, hogy az alkil-halogenidek reakciókészsége az alkil-fluoridtól az alkil-jodid felé nő. A halogénezett szénhidrogének általában csekély reakciókészségével függ össze, hogy egyeseket tűzoltószerként (Halon-oltók), hűtőközegként

1.1. táblázat. Homolitikus disszociációs energia (DH^0) átlagértékek 25 °C-on különféle kötéstípusokra (A:B → A· + B·) és kötéstávolság-adatok

Kötéstípus	Kötéstávolság (Å)	DH^0 (kcal mol^{-1})	DH^0 (kJ mol^{-1})
C-F	1,38	108	452
C-Cl	1,77	83	339
C-Br	1,94	69	289
C-I	2,14	53	224
C(sp^3)-C(sp^3)	1,54	82	343
C(sp^2)-O	1,43	85	355
C(sp^3)-N	1,47	69	290

vagy aeroszolos hajtógázként (CCl_2F_2) használnak. Környezetvédelmi okok – mégpedig az ózonréteg károsítása – miatt használatuk azonban visszaszorulóban van.

A szén–szén egyszeres kötés gyengébb kötés, mint a szén–szén kettős kötés, és a szén–szén kettős kötés gyengébb, mint a szén–szén hármas kötés, ugyanakkor a szén–szén σ-kötés erősebb kötés, mint a szén–szén kettős és hármas kötés π-kötés része; következésképpen az utóbbi könnyebben hasítható, ezzel függ össze az alkének és alkinek alkánokhoz viszonyított fokozott reakciókészsége.

Megjegyezzük, hogy a szén–hidrogén kötés hosszúsága, s így kötéserőssége függ a szénatom hibridállapotától is: minél nagyobb a kötés *s*-jellege, annál rövidebb a szén–hidrogén kötés [1,06 Å, *sp* (*s*-karakter = 50%), 1,09 Å, sp^2 (*s*-karakter = 33,3%), és 1,10 Å, sp^3 (*s*-karakter: 25%) hibridállapot esetén].

Szerves kémiai reakciók csoportosítása

A bennünket körülvevő anyagi világ folytonos változása molekuláris szinten nagyszámú szerves kémiai reakció végbemenetelét jelenti. Ezek sokaságában való eligazodást és megismerésüket segíti a reakciók különféle szempontok szerinti rendszerezése.

Hagyományos felosztás

A csoportosítás alábbi legelterjedtebb, s talán a legegyszerűbb módja a kiindulási vegyület és a keletkező termék szerkezetének összehasonlításán, tehát az átalakulás kémiai reakcióegyenletén alapul.

- *Szubsztitúció* vagy *helyettesítési reakció:* valamely molekula atomja vagy atomcsoportja más atommal vagy atomcsoporttal cserélődik ki.
- *Addíció* vagy *egyesülési reakció:* két vagy több molekula egyetlen, új molekulává egyesül.

- *Elimináció* vagy *kilépéses reakció:* valamely molekulából egy vagy több atom, illetve atomcsoport kihasad.
- *Átrendeződés* vagy *izomerizáció:* a molekulaszerkezet – azaz az atomok, illetve atomcsoportok molekulán belüli kapcsolódása (konnektivitása) változik meg.

Szubsztitúció: A—B + C ⟶ A—C + B
(vagy C-t szolgáltatni képes reagens) (vagy B-nek valamely származéka)

Addíció: A + B—C ⟶ A—B—C

Elimináció: A—B—C ⟶ A + B—C

Átrendeződés (izomerizáció): A—B—C ⟶ A—C—B

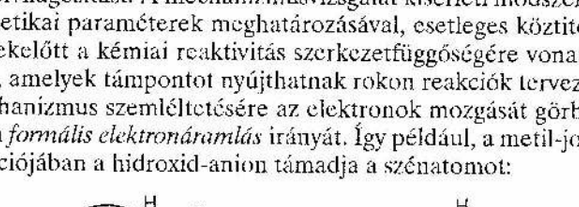
Reakciómechanizmus. A reakciók csoportosítása mechanizmusuk alapján

Mindazok az ismeretek, amelyek alapján a fenti besorolást megtehetjük – azaz egy átalakulási szubsztitúcióként, addícióként, eliminációként vagy izomerizációként értelmezhetünk – fontosak, ám a tudományos vizsgálódás szempontjából nem mindig elegendőek. A kémiai egyenletek ugyanis a tényleges kémiai folyamatokat hiányosan tükrözik, nem nyújtanak információt a reakció elemi lépéseiről, a reakció sebességéről, a köztitermékek (*intermedierek*) esetleges keletkezéséről, a reakció térbeli lefutásáról, a termék kötőelektronjainak eredetéről és még számos, egy adott reakcióra vonatkozó egyedi jellemzőről. Ilyen és ehhez hasonló kérdések megválaszolásához nyújt segítséget a reakciómechanizmus.

A *reakciómechanizmus* egy szerves kémiai átalakulás részletekbe menő, kémiai vonatkozású története. A reaktánsok termékké való átalkulásának „hogyan és miért" kérdéseire adható válaszainak összessége.

Hangsúlyozzuk azonban, hogy egy reakció mechanizmusára vonatkozó ismeretek megszerzésének is megvannak az elvi és gyakorlati korlátai, vagyis egy reakció mechanizmusa sohasem ismerhető meg minden részletében, a maga teljességében. Mégis különféle kísérleti adatok és elméleti megfontolások alapján a mechanizmusra olyan valószínűsítéseket tehetünk, amelyekre vonatkozóan a reakció sztöchimetriai egyenlete nem, vagy legfeljebb csak részben ad felvilágosítást. A mechanizmusvizsgálat kísérleti módszereivel – így többek között reakciókinetikai paraméterek meghatározásával, esetleges köztitermékek azonosításával – mindenekelőtt a kémiai reaktivitás szerkezetfüggőségére vonatkozóan tehetünk szert ismeretekre, amelyek támpontot nyújthatnak rokon reakciók tervezéséhez is.

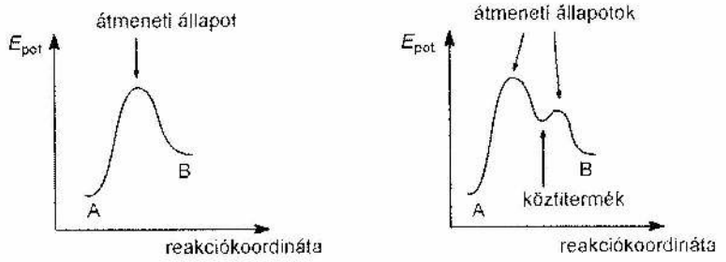
A reakciómechanizmus szemléltetésére az elektronok mozgását görbített nyilakkal jelezzük, kifejezve a *formális elektronáramlás* irányát. Így például, a metil-jodid és vizes nátrium-hidroxid reakciójában a hidroxid-anion támadja a szénatomot:



A reakciómechanizmus ismeretében a szerves kémiai reakciók felosztása tovább bővíthető. Az elemi lépések ismeretében ugyanis beszélhetünk:

- *egylépéses (koncertikus, összehangolt)*, illetve
- *többlépéses* reakciókról,

annak megfelelően, hogy a reakció egy, illetve több átmeneti állapoton – ez utóbbi esetben köztitermék(ek)en – keresztül megy végbe *(1.11. a, b ábrák)*.



1.11. ábra. Egy- (*a*) és kétlépéses (*b*) reakció energiaprofilja

Ugyancsak a reakciómechanizmus az alapja a kötést létesítő elektronok tulajdonságai és átrendeződési folyamatai szerint történő reakcióbesorolásnak.

A szerves vegyületek kémiai reakcióiban kovalens kötések szűnnek meg, illetve új kovalens kötések létesülnek. Ismeretes, hogy a kovalens kötés felszakadása *heterolízissel* (heterolítikus kötéshasadással) vagy *homolízissel* (homolítikus kötéshasadással) történhet.

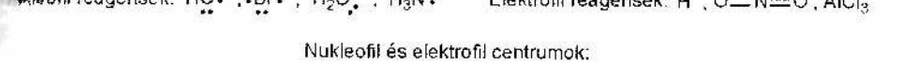
Heterolízis esetén egy felnyíló A–B kötés mindkét kötőelektronja az egyik fragmenshez kerül, és ilyenkor *ionok* vagy *ionos jellegű* fragmensek képződnek, míg a fordított folyamatban, melyet *konjugációnak* nevezünk, az ionokból vagy ionos jellegű fragmensekből képződik az új A–B kötés. Homolízis esetén egy felnyíló A–B kötés kötő elektronjainak egyike az egyik, másik a másik fragmenshez kerül, miáltal párosítatlan elektront tartalmazó A és B *gyökök* vagy *gyökös jellegű* (atomos) fragmensek keletkeznek. A fordított reakcióban, amelyet *kolligációnak* nevezünk, két, gyökös jellegű fragmensből képződik az új A–B kötés. E két folyamatnak megfelelően, a kötés létrejöttének mechanizmusa és a reakciópartnerek jellege szerint megkülönböztethetünk:

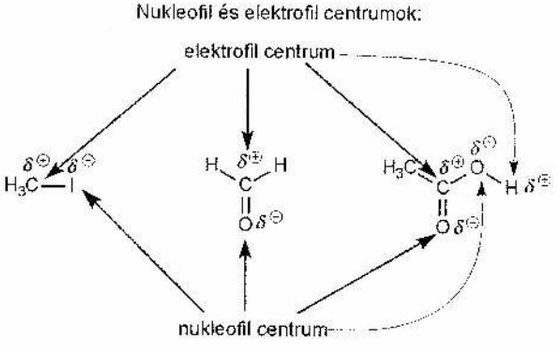
- *ionos* vagy *ionos jellegű* és
- *gyökös* vagy *gyökös jellegű* reakciókat.

A fenti reakcióban az A és B reakciópartnerek megkülönböztetése a *reagens–szubsztrát* fogalmakkal történik. A reagens kiválasztása, akár csak két reakciópartner esetében is, megállapodás szerint történik: a szerves kémiában reagensnek azt a komponenst tekintik, amelynek a reakcióban részt vevő centruma nem szénatom; szubsztrát pedig az a komponens, amelynek szénatomján a reakció végbemegy. Amennyiben a támadó reagens reakcióképes centruma is szénatom, úgy a reagens–szubsztrát fogalmak megválasztása önkényes. Attól függően, hogy a reagens a kötés létesítésében miként vesz részt, megkülönböztetünk:

- *nukleofil* (magot kedvelő),
- *elektrofil* (elektront kedvelő) és
- *gyökös* reagenseket, illetve reakciókat.

A nukleofil és elektrofil reagensek reakciói ionos vagy ionos mechanizmusú folyamatok. A nukleofil reagensek elektronban gazdagok. Ilyenek például az anionok (HO^-, stb.) vagy ionos jellegű reagensek, amelyeknek negatív töltésű atomja a reagens *nukleofil centruma*. Az elektrofil reagensek elektronhiányos részecskék. Ilyenek például a kationok (NO_2^+, stb.), amelyeknek pozitív töltést viselő atomja a reagens *elektrofil centruma*. Semleges molekulák is rendelkezhetnek nukleofil vagy elektrofil centrummal, előbbiekre a magányos elektronpárral rendelkező atomok, a kettős vagy hármas kötésű vegyületek, az utóbbiakra a karbének említhetők példaként. Néhány tipikus nukleofilt és elektrofilt mutatunk be az alábbiakban:

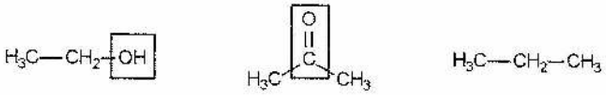




Egyéb felosztási módok

A szerves kémiai reakciók csoportosítására a felsoroltakon kívül más lehetőségek is vannak. Közülük a gyakorlati szempontokon alapuló *funkciós csoportok* szerinti felosztást említjük meg.

Funkciós csoporton azt a molekularészletet vagy atomcsoportot (szénhidrogénváztól elkülönülő szerkezeti részletet) értjük, amely alapvetően meghatározza a vegyület kémiai tulajdonságait. Például az etanol funkciós csoportja a hidroxilcsoport, az acetoné a karbonilcsoport, ennek megfelelően az etanolra a hidroxilcsoport, az acetonra a karbonilcsoport reakciói jellemzőek. A propán nem rendelkezik funkciós csoporttal, így jellemző, funkciós-csoport-reakciói sincsenek.



A különböző funkciós csoportok jellegzetes reakcióit az egyes vegyületcsaládok előállítása és kémiai tulajdonságainak ismertetése során részletesen tárgyaljuk.

Szerves kémiai reakciók kinetikai és termodinamikai jellemzői

Reakciókinetikai alapfogalmak

A kémiai reakciók sebességének vizsgálatával a reakciókinetika foglalkozik. A kinetikai vizsgálatok a reakciómechanizmus felderítésének fontos eszközei.

Egy kémiai reakció sztöchiometriai egyenletét felírhatjuk az alábbi általános alakban:

$$m_A A + m_B B \rightarrow m_C C + m_D D,$$

ahol A és B a kiindulási reakciópartnerek, C és D pedig a termékek, m_A és m_B, illetve m_C és m_D a megfelelő reaktánsok, illetve termékek móljainak száma.

A reakció sebességét (v) a reakcióban részt vevő anyagok koncentrációjának időegység alatti megváltozásával, azaz idő (t) szerinti differenciálhányadosával adhatjuk meg.

$$v = -\frac{1}{m_A}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{m_B}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{m_C}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{m_D}\frac{d[D]}{dt}.$$

A kiindulási vegyületek koncentráció deriváltjánál a negatív előjel azért szükséges, mert az átalakulás során elfogynak, koncentrációjuk időben csökken, tehát időszerinti differenciálhányadosuk negatív, a reakció sebessége viszont csak pozitív szám lehet. A termékkoncentrációk deriváltjának pozitív előjele viszont a termékek képződését fejezi ki.

A pontosság kedvéért hozzátesszük, hogy miután a *mikroszkopikus reverzibilitás elv* értelmében valamennyi reakció reverzibilis, ezért a fenti egyenletben és a további reakcióegyenletekben is, figyelembe kellene venni a visszafelé irányuló azonos úton lejátszódó reakciót és annak sebességét. Az egyszerűség kedvéért azonban feltételezzük, hogy a bemutatott példák gyakorlati szempontból irreverzibiliseknek tekinthetők.

Homogén zárt rendszerben, állandó hőmérsékleten és nyomáson a reakció sebessége a reaktánsok (A és B) koncentrációjának függvénye:

$$v = k[A]^a[B]^b.$$

Ez a reakció *sebességi egyenlete*, ahol k a reakció sebességi állandója – újabb elnevezés szerint sebességi együtthatója, amelynek dimenziója (koncentráció)$^{1-n}$ · (idő)$^{-1}$ – az a és b hatványkitevők az A, illetve B reaktánsokra vonatkozó *reakciórendek*, amelyek összege ($a + b = n$) a *reakció bruttó rendűsége*. A koncentrációt rendszerint mol dm^{-3}-ben, az időt másodpercben (s) fejezzük ki. A fenti összefüggésből következik, hogy k értéke azonos a reakciósebességgel, amennyiben a reaktánsok koncentrációja 1 mol dm^{-3}.

A szerves kémiai reakciók kinetikai szempontból leggyakrabban első vagy másodrendűek. A legegyszerűbb elemi reakciólépésben, például egy izomerizációban, egyetlen vegyület (A) más anyag közreműködése nélkül alakul át egy másik vegyületté (B). Ilyenkor *uni-* vagy *monomolekuláris* reakcióról beszélünk. Az átalakulás végbemeneteléhez a kiindulási vegyületnek (A) először meghatározott energiamennyiség, ún. *aktiválási energia* felvételére van szükségük, aminek hatására ún. *átmeneti komplex* keletkezik. Ebből az átmeneti komplexből, más molekulával való ütközés nélkül képződik a termék (B). Ennek megfelelően e reakció *molekularitása* egy, miután az átmeneti komplex felépítésében egyetlen molekula vett részt.

A reakció molekularitását nem szabad összetéveszteni a reakció kinetikai rendjével. Az előbbin, mint említettük, a reakció sebességének a koncentrációtól való – mégpedig kísérleti úton meghatározott – függőségét értjük. A molekularitás és a reakciórendűség az unimolekuláris reakcióban azonos, egyéb reakciókban viszont általában nem azonos! A rendűségből nem lehet következtetni a molekularitásra; mint látni fogjuk, még egy elsőrendű reakció sem szükségszerűen unimolekuláris.

A szintetikus szerves kémiában a következő reakcióegyenlet szerint lejátszódó *bimolekuláris* reakciók fontos reakciótípust képviselnek. E reakciótípus átmeneti komplexében a két molekula (A és B, illetve két A) vesz részt, és így az elemi lépés kinetikája másodrendű.

$$A + B \rightarrow C + D \qquad v = k[A][B]$$

$$2A \rightarrow C \qquad v = k[A]^2$$

Jóval kisebb a gyakorlati jelentőségük a *trimolekuláris* reakcióknak, amelyek ritkán fordulnak elő, mert három molekula ütközésének valószínűsége nagyon kicsi. Ezzel szemben viszont gyakoriak a *többlépéses* reakciók. Ilyen reakciótípust ír le a következő reakcióegyenlet, amelyben a C termék a B reaktív intermedier közreműködésével képződik.

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B + C,$$

$$B + D \xrightarrow{k_2} E$$

Feltételezve, hogy a reakciósor második lépése sokkal gyorsabb, mint az első, $k_2 >> k_1$, ekkor az első lépés a sebességmeghatározó. A C termék képződési sebességére, eltekintve levezetésétől, az adódik, hogy az csak az A koncentrációjának függvénye.

$$v = k_1[A].$$

Így többlépéses reakció esetében tehát nincs összefüggés a reakciósebesség és az egyes lépések molekularitása között. Ilyen reakciókban a leglassúbb elemi lépés a sebességmeghatározó, és a reakció sebességi egyenletében azok a reaktánsok jelennek meg, amelyek a reakció sebességmeghatározó lépésében vagy az azt megelőző lépés(ek)ben vesznek részt.

Az eddig ismertetett kinetikai vizsgálatok a reakció rendűségének megállapítását teszik lehetővé, illetve támpontot nyújtanak a reakció molekularitásának meghatározásához. A kinetikai adatok további fontos körét a reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggéséből számolható paraméterek képezik. Ezeket az összefüggéseket a kémiai reakciók egyéb termokémiai jellemzőivel együtt, a következő fejezetben tárgyaljuk.

Termodinamikai alapfogalmak

A kémiai reakciók energiaváltozásait termodinamikai állapotfüggvényekkel írhatjuk le. Az állandó nyomáson lezajló kémiai átalakulásokat a szabadentalpia változásával – a *Gibbs*-féle állapotfüggvénnyel (G) – jellemezhetjük.

Egy vegyület standard szabadentalpiája (G^0) az entalpiától (H^0) és entrópiától (S^0) függ:

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ.$$

Az összefüggésben T az abszolút hőmérsékletet jelenti, a nulla felső index (^{0}) pedig a standard állapotra, az 1 bar ($= 10^5$ Pa) nyomáson lejátszódó folyamatra utal.

Az entalpia abszolút értéke nem ismert, csupán a vegyületek *képződési entalpiája* (más néven képződési hője, jelölése ΔH^0_f, mértékegysége kcal mol^{-1} vagy kJ mol^{-1}) határozható meg, mégpedig standard állapotú elemeikből való képződési reakcióiknak a reakcióhőjeként (emlékeztetőül: egy standard állapotú elem képződési entalpiája definíció szerint zérus).

A képződési entalpia egyszerű additív szabályok alapján számolható. Minél negatívabb a képződési entalpia értéke, a vegyület termodinamikai szempontból annál stabilisabb. A negatív képződési hő azt jelenti, hogy a vegyület elemeiből való képződése *exoterm* folyamat, míg a pozitív képződési hő esetében a vegyület elemeiből való képződése *endoterm* folyamat.

A fenti egyenletben S^0 a vegyület *standard entrópiája* (S^0 értéke zérus 0 °K hőmérsékleten). Az entrópia (egysége: J mol^{-1} K^{-1}) abszolút értéke additivitási szabályok alkalmazásával és a vegyület szimmetriájától függő korrekciós faktorokkal kiszámolható.

Tehát az alábbi – A és B kiindulási vegyületekből C és D termékeket eredményező – reakciónak

$$A + B \rightarrow C + D$$

a *standard szabadentalpia-változását* (ΔG^0) a termékek és kiindulási vegyületek szabadentalpia-különbségeként definiáljuk, és a képződési entalpia, valamint az entrópia különbségeként fejezhetjük ki:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

A szabadentalpia-változás (ΔG^0) értéke ΔH^0- tól és ΔS^0-től függ. A ΔH^0 entalpiaváltozást a termékek és kiindulási vegyületek kötési energiakülönbsége határozza meg, a ΔS^0 entrópiaváltozást pedig a reaktánsok és a termékek entrópiakülönbsége, azaz a szerkezetükben lévő különbség.

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_f(\mathrm{C}) + \Delta H^\circ_f(\mathrm{D}) - \Delta H^\circ_f(\mathrm{A}) - \Delta H^\circ_f(\mathrm{B})$$
$$\Delta S^\circ = S^\circ(\mathrm{C}) + S^\circ(\mathrm{D}) - S^\circ(\mathrm{A}) - S^\circ(\mathrm{B}).$$

Az egyenletben az alsó index: ($_f$) az angol „forward" (előre) szóból származik, és arra utal, hogy az összefüggés a felírt egyenlet jobb oldalának irányába haladó reakcióra vonatkozik.

Kémiai reakciók termodinamikai feltétele

Vizsgáljuk meg, hogy a *Gibbs*-féle állapotfüggvény – az entalpiát és entrópiát összekapcsoló szabadentalpia – mit is jelent egy adott kémiai reakcióra vonatkoztatva, miután értékét kiszámíthatjuk.

Minden természetben lejátszódó spontán folyamatot a rendszer energiatartalmának csökkenése és entrópiájának növekedése jellemzi. Magyarázatra talán csak az utóbbi szorul: az entrópia növekedése egy rendszeren belül a nagyobb változatosság létrejöttét jelenti. Az entrópianövekedés a természetnek a rendezetlenségre (változatosságra) való általános hajlamát fejezi ki. Mindebből következik, hogy egy rendszeren belül önmaguktól olyan folyamatok mehetnek végbe – azaz önként olyan kémiai reakciók játszódhatnak le – amelyek a rendszer szabadentalpia-csökkenésével járnak. A szabadentalpia-csökkenés egy adott reakció *termodinamikai feltétele.*

A *Gibbs*-féle állapotfüggvény alapján az önként végbemenő folyamatok termodinamikai feltétele matematikailag is értelmezhető. A függvény bal oldalán negatív értékhez (szabadentalpia-csökkenéshez) oly módon jutunk, hogy a jobb oldalon a ΔH^0 tag negatív lesz (csökken a rendszer energiája), továbbá a ΔS^0 tényező pozitív értékű lesz (nő az entrópia). Mivel az összefüggésben a $T\Delta S^0$ tag előjele negatív, a nagyobb rendezettség irányába lejátszódó reakció a szabadentalpia-változás értékét pozitív irányba tolja el.

Egy önként végbemenő reakció szabadentalpia-csökkenésének módja mindig az adott reakció körülményeitől függ. Ha egy reakció során olyan reaktánsok kerülnek össze, amelyeknek atomjaiból sokkal kisebb energiatartalmú molekulák is felépülhetnek, akkor az átalakulásnak ez az energiacsökkenés lesz a legfőbb mozgatója. Ilyenkor a kémiai reakció kölcsönösen teljesen végbemegy a kisebb energiatartalmú molekulák keletkezésének irányába. Ha viszont a kezdeti molekulákból hasonló energiatartalmú más molekulák jöhetnek létre, azaz a reakciónak közel azonos energiaállapot a következménye, akkor olyan egyensúlyi rendszer alakul ki önként, amelynek szabadentalpia-csökkenését főként a változatosságot eredményező, entrópianövekedés okozza. A kívánatos kémiai reakció ilyenkor csak részleges lesz. Érdemes megjegyeznünk, hogy ezen az állapoton katalizátor alkalmazása sem változtat, ugyanis katalizátorokkal csupán gyorsíthatjuk az átalakulást, azaz az egyensúlyi állapot elérését, de magát az egyensúlyi állapot helyzetét nem tudjuk befolyásolni. Ilyenkor az egyensúlyt a kívánt irányba például az egyik termék reakcióelegyből történő eltávolításával érhetjük el.

Egy reakció szabadentalpia-változásának nagyságát általában az entalpiaváltozás határozza meg döntően, mivel az entrópiának rendszerint csak magasabb hőmérsékleten van lényegesebb szerepe az átalakulások során.

A reakcióknak termodinamikai paramétereik szerint két csoportját különböztethetjük meg. Ha az entalpiaváltozás negatív, *exoterm* reakcióról, ha az pozitív, *endoterm* reakcióról beszélünk. A szabadentalpia-változásra (amely természetesen nem szükségszerűen követi ΔH^0 előjelét!) vonatkozó analóg fogalmak: *exergonikus*, illetve *endergonikus* reakció.

Egy kémiai reakció termodinamikai feltételére, szabadentalpia-csökkenésére a reakció egyensúlyi állandója (K) is felvilágosítást ad. A reakciók egyensúlyi állandóját a reaktánsok és a termékek koncentrációjának ismeretében számíthatjuk ki. Például a következő reakció esetében K a megadott összefüggéssel számolható.

$$aA + bB \rightarrow xC + yD$$

$$K = \frac{[C]^x[D]^y}{[A]^a[B]^b}.$$

Az egyensúlyi állandó és a ΔG^0 szabadentalpia-változás közötti kapcsolatot a következő összefüggés adja meg:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K,$$

ahol R a gázállandó, értéke $1{,}99 \cdot 10^{-3}$ kcal mol^{-1} fok^{-1}, T az abszolút hőmérséklet. A termékképződés szempontjából kedvező, ha $K > 1$ és kedvezőtlen, ha $K < 1$.

A ΔG^0 szabadentalpia-változás és az egyensúlyi állandó fenti matematikai összefüggéséből is következik az a gyakorlati tapasztalat, hogy a szabadentalpia értékében bekövetkező viszonylag kis változás is már jelentős mértékben megváltoztatja az átalakulás egyensúlyi helyzetét. Így például, ha a termék és kiindulási anyag szabadentalpia-különbsége csupán 4,18 kJ mol^{-1}, úgy az egyensúlyi elegyben a stabilisabb vegyület 84,4%-ban, 8,36 kJ mol^{-1} szabadentalpia-különbség esetén még nagyobb arányban, 96,7%-ban van jelen (a megfelelő K értéke 5,4 illetve 29,3)!

Mivel a fentiek szerint, a szabadentalpia-változást döntő mértékben az entalpiaváltozás határozza meg, így ez utóbbi értékéből közelítő becslés tehető az egyensúlyi állandóra is.

Kémiai reakciók kinetikai feltétele

Megállapítottuk, hogy az önként végbemenő kémiai reakciók termodinamikai feltétele a szabadentalpia-csökkenés. A termodinamikai feltétel teljesülése azonban még nem elegendő a reakció lejátszódásához. Szükséges, de nem elégséges feltétel. Sok kémiai átalakulás ismert ugyanis, amelyre nagy negatív ΔG^0 érték jellemző, ám a reaktánsok keveréke mégis hosszú időn át eltartható anélkül, hogy a reakció végbemenne. A reaktánsoknak jelentős energiára kell szert tenniük, azaz a reakció végbemeneteléhez le kell küzdeniük az aktiválási energiát, amely a reakció *kinetikai feltétele*.

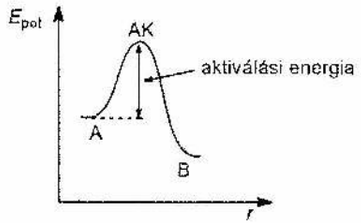
Egy reakciót a termodinamikai és a kinetikai feltétel közösen határoz meg, ezektől együttesen függ, hogy mennyi termék és milyen sebességgel képződik. Az előző fejezetben utaltunk már a katalizátorokra, vagyis arra, hogy a katalizátoroknak a reakciók kinetikai befolyásolásában van szerepük.

Reakciók átmeneti állapota

Nem könnyű feladat a kémiai reakciók makroszkopikus, statisztikusan leírható kinetikus képe és elemi, mikroszkopikus folyamatai, tehát reakciómechanizmusa közötti összhang megteremtése. Segítséget jelenthet a molekuláris méretekben zajló történések energiaviszonyainak a megismerése, a molekulák potenciális energiájának a reakciók végbemenetele során bekövetkező változásainak a tanulmányozása. Ezeket a változásokat tükrözik a reakciók potenciális energia–reakciókoordináta összefüggései.

A potenciális energia a molekulák teljes energiájának, a magok és elektronok kinetikus energiáján kívüli része, a molekulák – atomjaik végtelen távolságból való közelítésével megvalósuló – adott elrendeződéséhez tartozó energia. A reakciókoordináta a reakció előrehaladását jól leíró szerkezeti változó, például a létesülő kötés hosszával arányos paraméter, amelynek számértéke 0 a reakció kezdetekor és 1 a reakció végbemenetelekor. A potenciális energia–reakciókoordináta görbék egy molekula, vagy egy mólnyi mennyiségű anyag energiaváltozásait tükrözik. E diagramok három pontja különös fontossággal bír: a kiindulási vegyület(ek) és a termék(ek), valamint a reakció *átmeneti állapota*; az energia szempontjából az előbbi kettő minimum, utóbbi maximum helynek felel meg. Ezek a termokémiai viszonyok hordozzák a reakció termodinamikai és kinetikai feltételeit, és ezek jelentik a makroszkopikus folyamatok és molekuláris szintű történések közötti kapcsolatokat. Így is-tük mind elméleti, mind gyakorlati szempontból fontos információ.

A kémiai reakciók végbemenetelének kinetikai feltételei miatt, önmagában az a tény, hogy egy reakció exoterm, még nem jelenti azt, hogy a reakció önmagától vagy enyhe körülmények között, például szobahőmérsékleten le is játszódik. Például, A és B reaktánsok *egylépéses* reakcióban ahhoz, hogy a két molekula egymással reagáljon, egymással találkozniuk kell, de az is fontos, hogy ütközésük a kötéshasadás és -létesülés szempontjából megfelelő irányból történjék és megfelelő energiával rendelkezzenek. Ez a reakció szempontjából kritikus energiagát az *aktiválási energia* (*AE*). Ha kellően magas hőmérsékletre melegítjük a rendszert, ezáltal a reaktánsokkal elegendő energiát közölve, úgy a reakció megindul. A reakció energiaprofilját a *1.12. ábrán* mutatjuk be.



1.12. ábra. Egylépéses reakció energiaprofilja

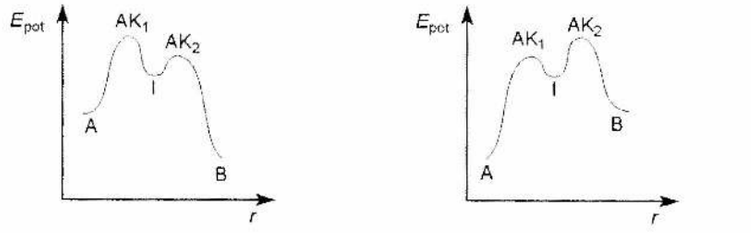
A kiindulási vegyületekhez és végtermékhez stabilitásuknak megfelelő energiaminimum tartozik. Az ábrán a potenciális energia maximumához rendelhető szerkezet az *aktivált komplex* (*AK*). Ennek élettartama nagyon rövid, mindössze 10^{-14}s.

Az aktivált komplex mint valóságos molekula valamennyi rezgési és forgási szabadsági fokához tartozó kvantált energiaszintekkel rendelkezik, és a hőmérséklettől függő rezgési és rotációs energiája van. A rotációs és rezgési szabadsági fokok közül egy a reakció szempontjából kitüntetett jelentőségű.

Az aktivált komplex mozgásmentes energiaminimumának megfelelő fiktív szerkezetet *átmeneti szerkezetnek* vagy *átmeneti állapotnak* nevezzük (az angol nyelvű szakirodalomban *transition state*, innen ered a magyar nyelvben is gyakran alkalmazott jelölése: *TS*).

Az *1.13. ábrán* egy *kétlépéses* reakció energiaprofilját mutatjuk be, amelynek mindkét lépése önálló aktiválási energiával rendelkezik és a reakció jellemző módon egyetlen, a kiindulási anyagokhoz és termékhez képest kisebb stabilitású köztiterméken keresztül játszódik le (a köztitermék másik elnevezése: *intermedier* (*I*); ez azonban nem tévesztendő össze egy többlépéses szintézisút jól definiált szintézisintermedierével). Megjegyezzük, hogy egy egylépéses reakció katalizátor jelenlétében gyakran egy intermediert magában foglaló új, energetikailag kedvezőbb, kisebb aktiválási energiát képviselő kétlépéses reakcióúton megy végbe.

Természetesen az intermedier is lokális minimumban található, s arra is igaz: minél kisebb a potenciális energiája, annál stabilisabb, más szóval annál nagyobb a *kinetikai stabilitása*. Az intermedier rendszerint spektroszkópiai módszerekkel ki is mutatható, sőt számos



Az intermedier a sebességmeghatározó lépésben képződik

Az intermedier a sebességmeghatározó lépés előtt képződik

1.13. ábra. Kétlépéses reakció két lehetséges energiaprofilja

esetben izolálható. Az is nyilvánvaló, hogy minél nagyobb a kezdeti és az átmeneti állapot közötti energiakülönbség, annál kisebb az átalakulás sebessége, vagyis az aktiválási energia és a reakciósebesség között szoros kapcsolat van. Az aktiválási energia, illetve aktiválási szabadentalpia (mely értelemszerűen az átmeneti állapothoz tartozó szabadentalpia) és a reakció sebességi állandója közötti matematikai összefüggést az *Arrhenius*-, illetve *Eyring*-egyenletek adják meg.

Arrhenius-egyenlet: $k = Ae^{-E_a/RT}$ *Eyring*-egyenlet: $k = \frac{RT}{Nh} e^{-\Delta G^{\#}/RT}$,

ahol k a sebességi együttható, E_a az *Arrhenius*-féle aktiválási energia, A a preexponenciális együttható, illetve $\Delta G^{\#}$ az aktiválási szabadentalpia, R a gázállandó, N az *Avogadro*-féle szám és h a *Planck*-féle állandó.

Az aktiválási szabadentalpia, hasonlóan a szabadentalpia definíciójához, két tagból, az aktiválási entalpiából és az aktiválási entrópiából tevődik össze:

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#},$$

ahol a # jelölés utal az átmeneti állapotra. Az *Arrhenius*-féle aktiválási energia és az aktiválási szabadentalpia között az alábbi összefüggés érvényes:

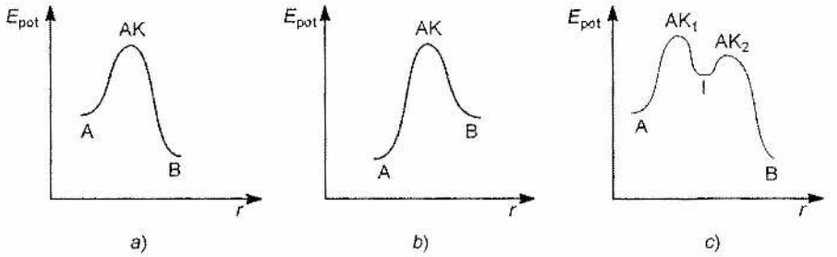
$$E_a = \Delta H^{\#} + RT,$$

miután szobahőmérséklet körül az RT tag értéke kicsi (300 °K hőmérsékleten csupán 2,5 kJ mol^{-1}),

$$E_a \cong \Delta H^{\#}.$$

Ezen összefüggések alapján a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggésének mérésével az aktiválási energia, illetve az aktiválási entalpia és aktiválási entrópia kísérleti úton meghatározhatók. Miután $\Delta H^{\#}$ és $\Delta S^{\#}$ az átmeneti és a kiindulási állapot kötési energiájában, illetve rendezettségében mutatkozó különbséget adják meg, ismeretük a reakciómechanizmusról nyújt értékes felvilágosítást.

Mint említettük, az átmeneti állapot – szemben az intermedierrel – nem valóságos molekula, így szerkezetéről kísérleti úton nem nyerhető információ. Szerkezetének közelítő leírásához két elv nyújt segítséget. A *legkisebb mozgások elve* értelmében azok a reakcióutak részesülnek előnyben, amelyekben a reakciópartnerek atomjai a legkisebb mértékben változnak meg; vagyis az átmeneti állapot kötésviszonyainak megismeréséhez, legalábbis első közelítésben, elegendő azokra a kötésekre koncentrálnunk, amelyek a reakcióban közvetlenül részt vesznek. A másik fontos elv a *Hammond*-elv, amelynek alkalmazását az *1.14. a,b,c ábrákon* illusztráljuk. E szerint egy erősen exoterm reakció átmeneti állapota a reakciókoordináta–potenciális energia diagram korai szakaszában van, és az átmeneti állapot a kiindulási vegyülethez s nem a termékhez hasonlít (*a*); ezzel szemben egy erősen endoterm reakció átmeneti állapota a reakció késői szakaszában alakul ki, s inkább termékszerű (*b*). Amennyiben a sebességmeghatározó lépésben egy nagy energiájú instabilis intermedier képződik, úgy az átmeneti állapot (AK_2) hasonló szerkezetű (*c*) az intermedierhez.



a) *b)* *c)*

1.14. ábra. Különböző reakciók átmeneti állapotainak energiaviszonyai

Termodinamikai és kinetikai kontroll

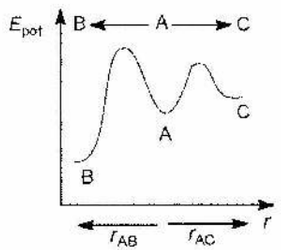
Az előzőek ismeretében egy reakció energetikai viszonyainak kapcsán legalább két fontos kérdés tehető fel:

a) Termodinamikai szempontból kedvezőbb-e a termék, mint a kiindulási vegyület? Ha igen:
b) Végbemegy-e a reakció elfogadható sebességgel?

Ezeken túl, a szintetikus szerves kémia szempontjából még egy fontos kérdést kell vizsgálnunk, mégpedig a reakció szelektivitását. A szerves vegyületek bonyolult szerkezetéből következően, egy adott molekulából kiindulva gyakran többféle termék is képződhet, tehát nemcsak egy adott típusú reakció játszódhat le. Ilyenkor a reakciókörülmények alkalmas megválasztásával érhetjük azt el, hogy a kívánt termék kizárólagosan vagy legalábbis túlnyomó többségben képződjék. Ennek egyik módja, a termodinamikai és kinetikai szempontok érvényesítése.

Tételezzük fel, hogy az A kiindulási vegyületből B és C termékek is képződhetnek, és a B vegyületnél C termodinamikailag kevésbé stabilis. Tételezzük fel azt is, hogy a B vegyülethez vezető reakció aktiválási energiája nagyobb. Az energiaviszonyokat az *1.15. ábrán* szemléltetjük. Abban az esetben, ha az energetikailag stabilisabb B termék előállítása a cél, úgy a

reakció számára biztosítanunk kell a reverzibilitást, és ezáltal a termodinamikai egyensúly beállásának lehetőségét (le kell győzzünk valamennyi energiagátat: hosszabb reakcióidőt, magasabb hőmérsékletet kell biztosítani), mert ez esetben a termékarányt a B és C termékek termodinamikai stabilitáskülönbsége (képződési szabadentalpia-különbsége) határozza meg. A reakció *termodinamikai kontroll* szerint játszódik le. Amennyiben a C vegyület előállítása a cél, úgy a nagyobb reakciósebességgel képződő termék keletkezéséhez kell optimális feltételeket teremtenünk (rövid reakcióidő és alacsony hőmérséklet biztosításával), amikor is a reakció *kinetikai kontroll* (használjuk a kinetikus kontroll kifejezést is) szerint megy végbe. Természetesen, irreverzíbilis reakciókban mindig a kinetikai kontroll jut érvényre.



1.15. ábra. Kétirányú reakció energiaviszonyai

A reakciótervezésnél tehát mindig mérlegelni kell mind a kinetikai, mind a termodinamikai szempontokat.

Szerkezet – reaktivitás

A szerves kémikusokat régóta foglalkoztatja az a gyakori megfigyelés, hogy a reagens vagy a szubsztrátum egy-egy szubsztituensének cseréje az egyébként azonos módon kivitelezett kémiai reakció sebességét vagy egyensúlyát jelentősen befolyásolhatja. Ezt a kísérleti tapasztalatot általánosítva azt is mondhatjuk, hogy a kémiai reaktivitás és az egyensúlyi helyzet a kémiai szerkezet függvénye. A reaktivitást a sebességi együtthatóval, reverzíbilis reakció esetében az egyensúlyi állandóval jellemezzük, míg a kémiai szerkezetet általában a vegyértékelektronokkal (σ-, π-elektronokkal és magányos elektronpárokkal), a kötések polaritásával és a molekula geometriájával (kötéstávolsággal, kötés- és torziós szögekkel) írjuk le.

A reaktivitásra gyakorolt szubsztituenshatás tehát a kémiai szerkezet megváltoztatásával értelmezhető. Ez a felismerés ösztönzést adott a szubsztituensek ún. *elektronos tulajdonságaik* alapján történő kvalitatív rendszerezésére és a szerkezet–reaktivitás összefüggések szisztematikus vizsgálatára. Ezek az ismeretek értékes támpontot nyújtottak rokon reakciók tervezéséhez. Mindez, elsősorban *Hammett* amerikai fizikai kémikus révén az első kvantitatív szerkezet–reaktivitás összefüggések felismeréséhez és leírásához is elvezetett az 1930-as évek végén. Azóta több mint fél évszázad telt el, ám a kvantumkémiában végbement fejlődés és egy új tudományterület, a számítógépes kémia kialakulása és eredményessége ellenére sem vagyunk abban a helyzetben, hogy kísérletek nélkül magabiztos becslést tegyünk bármilyen típusú szerves kémiai reakcióról: ugyanis a kiindulási és képződő vegyületek viszonylag pontos kémiai szerkezetének ismerete a reaktivitás legfeljebb kvalitatív becsléséhez elegendő, mivel a szerkezet–reaktivitás pontos kapcsolata nem mindig ismert a számunkra.

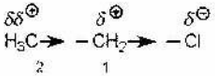
Mindezeknek tulajdonítható, hogy a szubsztituenseffektusokat kvalitatíve elemző és abból a lehetséges reakciók lefutására következtető, klasszikus szerves kémikusi gondolkodás egyáltalán nem szorult ki a gyakorlatból. Tehát nemcsak a történeti hűség, hanem sokkal inkább az egyszerű és eredményes alkalmazhatóság indokolja, hogy a szerkezet–reaktivitás kvantitatív összefüggések elvi bázisát is képező szubsztituens *elektronos effektusokat* részletesebben áttekintsük. Miután a kémiai reaktivitást a szubsztituenseknek nemcsak elektronos, hanem szterikus tulajdonságai is befolyásolják, ezért röviden megvizsgáljuk a *szterikus hatások* szerepét is.

A szubsztituenseffektusok különféle reakciótípusokra gyakorolt hatására az egyes vegyületcsaládoknál részletesen is kitérünk.

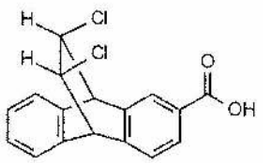
Elektronos effektusok: induktív és mezomer effektus

A kémiai kötés tárgyalása során említettük, hogy a szerves vegyületek nagy többségében a kémiai kötés általában nem tekinthető sem tisztán ionos, sem tisztán kovalens kötésnek, hanem sokkal inkább ún. *polarizált* vagy *poláris* kovalens kötésnek. A kötéspolarizáció miatt a pozitív és negatív töltés súlypontja nem esik egybe. Kvalitatíve a polarizáltság mértékét parciális töltésekkel (δ) adjuk meg. A molekuláris tulajdonságokat, így a kémiai reaktivitást is, a kötéspolarizáció jelentősen befolyásolja. A kötéspolarizációt a kötést alkotó atomok elektronos tulajdonságai hozzák létre, vagyis a molekula szubsztituensei elektronos effektusuk révén befolyásolják a vegyület töltéseloszlását. Az elektronos effektusoknak alapvetően két típusát különböztetjük meg, mégpedig az *induktív* és *mezomer effektust*.

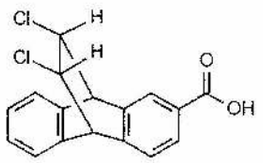
Az etil-kloridban a C(1) szénatomhoz kapcsolódó, a szénnél nagyobb elektronegativitású klóratom (C = 2,5; Cl = 3,0) jelenléte miatt a C(1) atom parciálisan pozitív ($\delta^{\oplus}$), a klóratom pedig parciálisan negatív töltést ($\delta^{\ominus}$) nyer. A C(1)–Cl kötés polarizációja kiváltja a C(2)–C(1) kötés polarizációját is, ezért parciális pozitív töltés jelenik meg a C(2)-atomon is. Az utóbbi parciális töltés azonban már jelentősen kisebb, mint a C(1)-atom töltése (ezt a $\delta\delta$ jelöléssel juttatjuk kifejezésre). A leírt jelenséget, vagyis egy kötésnek valamely hatásra bekövetkező polarizációját induktív effektusnak nevezzük. A bemutatott példában a klóratom negatív induktív szubsztituens effektusa (jelölése: $-I$) okozza a molekulán belül kialakuló töltésaszimmetriát, más szóval, az *elektroneltolódást*.



A molekulán belül, az induktív effektust előidéző atomtól távolodva a hatás rohamosan csökken. Megjegyezzük, hogy az induktív effektus fogalmába az előbbiekben bemutatott, elsősorban a σ-kötéseken át érvényesülő formája mellett, a téren át ható ún. *téreffektus* is beletartozik. Az elektrosztatikus téreffektus – ellentétben az induktív effektussal – nem a kötések mentén, hanem közvetlenül a téren át vagy oldószer-molekulákon keresztül hat. Legtöbbször nagyon nehéz elkülöníteni az induktív effektust az elektrosztatikus téreffektustól. Míg az elektrosztatikus téreffektus a molekula geometriájától függ, addig az induktív effektus csak a kötés természetétől. Az alábbi példában a klóratomok karboxilcsoportra gyakorolt induktív effektusa mindkét karbonsavizomerben megegyezik, amelynek következtében a savi erősséget is azonosan befolyásolják. A savi erősség eltérését tehát az elektrosztatikus téreffektus eltérő volta okozza, ugyanis a klóratomok karboxilcsoporthoz való közelsége (pK_a = 5,67) a savi erősség növekedéséhez vezet.



$pK_a = 5{,}67$



$pK_a = 6{,}07$

Az elektroneltolódás irányát és erősségét a C–Cl kötésre helyezett, a klóratom felé mutató kettős nyíllal fejezzük ki, a C–C kötésre helyezett egyetlen nyíl pedig e kötés kisebb mértékű polarizációjára utal. Az induktív effektus szempontjából *–I*, illetve *+I* effektussal rendelkező szubsztituenseket különböztetünk meg, attól függően, hogy a szubsztituens a hidrogénhez képest elektronszívó vagy elektronküldő. Az induktív effektus additív, vagyis egyidejűleg több azonos típusú szubsztituens hatása egymást erősíti.

A leggyakoribb szubsztituensek induktív effektusuk nagysága szerint az alábbi sorba állíthatók:

$$+I\ O^{\ominus} > COO^{\ominus} > CR_3 > CHR_2 > CH_2R > CH_3$$

$$-I\ \overset{\oplus}{N}R_3 > NO_2 > SO_3R > CN > COOH > F > Cl > Br > I \sim OR, OH, ArR$$

(R- és Ar-csoportok, miként általában, e helyen is alkil-, illetve arilcsoportot jelentenek.)

Nemkötő elektronpárral vagy π-elektronokkal rendelkező szubsztituens mezomer effektusa (*M*) (más néven: *rezonancia-*, *tautomer-*, *elektromer-* vagy *konjugációs effektusa*) a szubsztituensnek azt a képességét fejezi ki, amellyel egy π-elektronrendszer – például egy telítetlen kötés vagy aromás rendszert tartalmazó vegyület – elektroneloszlását megváltoztatni képes. Amennyiben a szubsztituens a π-elektronrendszer elektronsűrűségét növeli, úgy definíciószerűen a szubsztituens *+M*, amennyiben annak elektronsűrűségét csökkenti, úgy *–M* hatású.

Negatív mezomer hatása (*–M*) van azoknak a szubsztituenseknek, amelyek polarizált kettős kötéssel rendelkeznek. Ennek megfelelően a következő szubsztituensek *–M* hatást fejtenek ki:

a) nagy elektronegativitású atomot tartalmazó csoportok, például: $-COR < -CN < -NO_2$
b) mezomériával stabilizált szubsztituensek, például: $-COOH < -COOR$
c) pozitív töltésű szubsztituensek, például: $-N^+R_3$, $-CH{=}N^+R_2$

Pozitív mezomer (*+M*) effektussal rendelkező tipikus szubsztituensek például: $-O^-$, –OH, –OR, $-NH_2$, –SH, –F, –Cl, –Br, –I.

A későbbiekben látni fogjuk, hogy a kémiai reaktivitást, savak és bázisok erősségét mind az induktív, mind a mezomer hatások jelentős mértékben befolyásolják.

Szterikus effektus

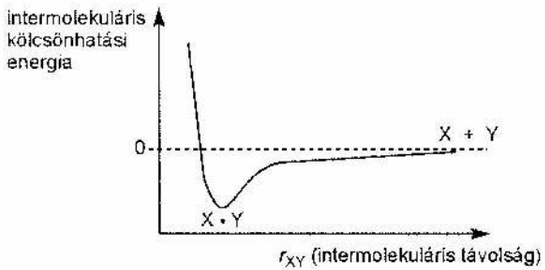
Egy szubsztituens térkitöltése és geometriai helyzete a molekula többi részéhez, de különösen a reakciócentrumhoz képest, szintén jelentősen befolyásolhatja a kémiai reaktivitást. *Szterikus gátlásról* beszélünk, ha a reagensnek a kiindulási vegyület reakciócentrumához való hozzáférését térbeli zsúfoltság gátolja. Ez a jelenség egyébként a bimolekuláris reakciók jellemzője.

A szterikus effektus másik típusa a *szterikus gyorsítás*. Ez a jelenség az unimolekuláris reakciókra jellemző és azt jelenti, hogy az a vegyület képződik gyorsabban, amelyik molekuláinak térbeli zsúfoltsága a kiindulási állapothoz képest csökken.

Intermolekuláris kölcsönhatások

A szerves vegyületek szerkezete c. fejezetben részletesen foglalkoztunk a kémiai kötésekkel. Többek között megállapítottuk, hogy a kovalens kémiai kötések meglehetősen nagy kötéserősségűek, kötési energiájuk általában 160-500 kJ mol^{-1} nagyságrendű. Különösen jelentős összetartó erőt képviselnek az ionvegyületeken belül ható ionkötések is. Ezeken a részletesen megismert *erős, elsőrendű kémiai kötéseken* kívül azonban léteznek jóval kisebb energiatartalmú, molekulák között ható ún. *intermolekuláris kölcsönhatások* is – amelyeket kötésenergiájukra utalva *gyenge kölcsönhatásoknak, másodrendű kötéseknek* is neveznek. Ezek az összetartó erők önmagukban stabilis molekulák között hatnak, kötőerejük rendszerint legfeljebb 40 kJ mol^{-1} körüli érték.

Két molekula (X és Y) között fellépő intermolekuláris kölcsönhatás energiáját a molekulák közötti távolság (r_{XY}) függvényében mutatjuk be az *1.16. ábrán.* Az ábrából kitűnik, hogy a kölcsönhatási energia nagy távolságban jelentéktelen, maximumát az adott intermolekuláris kötésre jellemző távolságtartományban éri el, majd a távolság további csökkenésével erősen taszító jellegűvé válik.



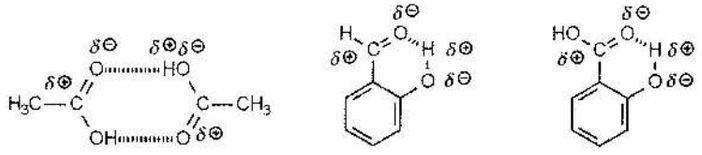
1.16. ábra. Intermolekuláris kölcsönhatás

Az intermolekuláris kölcsönhatások az összetartó erők jellege szerint lehetnek elektrosztatikus vagy diszperziós kölcsönhatások, a részt vevő molekulák típusa szerint pedig poláris vagy apoláris molekulák között ható erők. A legfontosabb másodrendű kötések a *hidrogénkötések*, valamint a *dipól–dipól kölcsönhatások*, és ide tartoznak az ún. *van der Waals-erők* is.

Hidrogénkötés

Gyakorlati tapasztalat, hogy számos vegyületben, amelyben a hidrogén elektronegatív atomhoz kötődik, a molekulák között erős kapcsolat alakul ki, mégpedig *hidrogénhídas* kölcsönhatások formájában. A *hidrogénkötés* (*H-kötés*) hidrogéndonor és hidrogénakceptor tulajdonságú atom között jön létre. A hidrogéndonor leggyakrabban oxigén- vagy nitrogénatom, s ugyancsak oxigén- vagy nitrogénatom a leggyakoribb hidrogénakceptor is a molekulákon belül. Az előbbi többnyire oxigénhez vagy nitrogénhez kapcsolódó savas hidrogénatom, az utóbbi pedig akceptorként viselkedő, magányos elektronpárral rendelkező *Lewis*-bázis, amelynek említett magányos elektronpárját tipikus esetben oxigén- vagy nitrogénatom szolgáltatja. Az akceptor és a donor két különböző molekula is lehet, de előfordulhat, hogy egyazon molekula egyik atomcsoportja donorként, másik atomcsoportja akceptorként viselkedik, tehát az utóbbi esetben a molekula egyidejűleg donor is és akceptor is. Mindezeknek megfelelően megkülönböztetünk *inter-* vagy *intramolekuláris* hidrogénkötéseket.

A hidrogénkötés kötőenergiája általában néhány kJ mol^{-1} értékig terjedhet. Két ecetsavmolekula közti, valamint a szalicilaldehid OH-, illetve C=O-csoportjai közötti, és ugyancsak a szalicilsav-molekulán belüli hidrogénhíd az inter- és intramolekuláris hidrogénkötés példái.



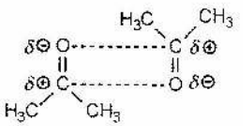
ecetsav szalicilaldehid szalicilsav

A hidrogénkötés különösen erős (akár 41 kJ mol^{-1} is lehet) negatív töltésű karboxilátanion és pozitív töltésű ammóniumcsoport között; ez a kötőerő némely receptor és bioaktív molekula közötti kölcsönhatási energia legjelentősebb additív részét képviseli. Gyakorlati szempontból a hidrogénkötéseknek fontos szerepük van a biopolimerek mint pl. a DNS kettős helikális szerkezetének kialakításában vagy a fehérjék másodlagos struktúrájának fenntartásában (l. 472. és 507. old.).

Dipól–dipól kölcsönhatás

A poláris molekulák egyenlőtlen elektroneloszlásuk miatt permanens dipólusokként hatnak egymásra. Bár a hidrogénkötéseknél lényegesen gyengébbek, de megfelelő térbeli elrendeződés esetén a dipólus hatások az egyes molekulák között számottevő összetartó erőt képviselnek. Erősségük 4–8 kJ mol^{-1} nagyságrendű.

A dipól–dipól kölcsönhatások egyes anyagi tulajdonságokat befolyásolnak. Például, az acetonmolekulák között fellépő dipól–dipól kötőerők miatt az acetonnak a *n*-propánnál jóval magasabb a forráspontja (a *n*-propánnak mint apoláris molekulának, nincs permanens dipólusmomentuma).

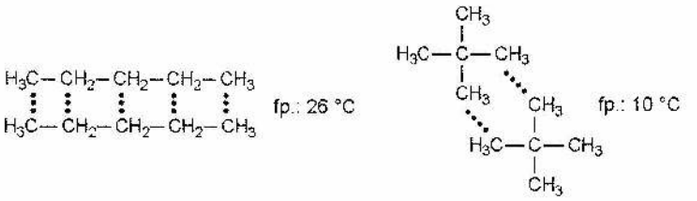


Ionok és dipólusok között is kialakulhat dipól–dipól kölcsönhatás, például ionos vegyületek acetonban való oldásakor. Ilyenkor az oldhatóság is többnyire ennek a kölcsönhatásnak tulajdonítható.

Van der Waals-kölcsönhatás

Permanens dipólussal nem rendelkező molekulák is dipólussá válhatnak időlegesen, az elektronok időről-időre bekövetkező aszimmetrikus elrendeződése miatt. Az ily módon átmenetileg keletkező dipólusok a szomszédos molekulákra is hatnak és dipólusokat indukálnak. Az így egymásra ható molekulák stabilizálják a töltéseltolódásokat, és a molekulák között összetartó erő (*diszperziós kölcsönhatás: van der Waals-kötés*) alakul ki. Ezeknek a kötéseknek az energiája általában még kisebb, mint a dipól–dipól kapcsolatoké, bár minél több az elektron és minél nagyobb felületen érintkezhetnek a molekulák, e kölcsönhatás annál erősebb. Különösen, hosszú szénláncú molekulák esetében nő meg jelentőségük, így például *van der Waals*-erők tartják össze a biológiai membránok foszfolipidjeinek szénláncait.

A *van der Waals*-erők alapján magyarázható az izomer alkánok forráspontja közötti különbség is: minél több az elágazás a molekulában, a kölcsönhatás annál kevésbé érvényesül, és így a forráspont alacsonyabb.



A *van der Waals*-erők magyarázatul szolgálnak számos sokmolekulás tömörülés, ún. *kluszter* létrejöttében: ezen képződmények különleges tulajdonságaik miatt figyelemre méltóak.

Összegezve minden intermolekuláris kölcsönhatás egyenként és egy-egy molekulára vonatkoztatva energiájában csekélynek minősíthető, a kémiai kötésekhez képest. Additív jellegük miatt azonban, több ilyen kölcsönhatás egyidejű jelenléte és összessége már jelentős kötési energiát jelenthet a molekulák között, aminek következményeként bizonyos fizikai jellemzők, például: oldhatóság, forráspont a várt értékekhez képest jelentősen módosulhat.

Valamennyi intermolekuláris kapcsolat megfelelő geometriai elrendeződés esetén intramolekulárisan is kialakulhat – jól szemlélteti ezt az előbb bemutatott szalicilsav példája is – befolyásolva ezáltal a molekula bizonyos fizikai-kémiai tulajdonságait.

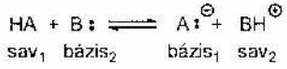
Sav–bázis tulajdonságok

A nukleofil–elektrofil reakciókhoz hasonlóan a sav–bázis reakciók is fontos szerepet játszanak a szerves kémiában. A nukleofilitás–elektrofilitás és az aciditás–bázicitás elméleti alapjai egymástól különböznek, az előbbi kinetikai, az utóbbi termodinamikai sajátosság. Ennek megfelelően a molekuláris szerkezettől is eltérő módon függnek: a két kategória között azonban lehet korreláció, de ez nem szükségszerű. Ezért is indokolt, hogy áttekintsük a szerves vegyületek aciditásának és bázicitásának jellemzőit.

A szervetlen vegyületekhez hasonlóan, a szerves vegyületek sav–bázis tulajdonságainak is két elméleti megközelítése van, mégpedig a *Brønsted–Lowry-* (vagy gyakran: *Brønsted*) *elmélet* és a *Lewis-elmélet*.

Brønsted–Lowry-elmélet

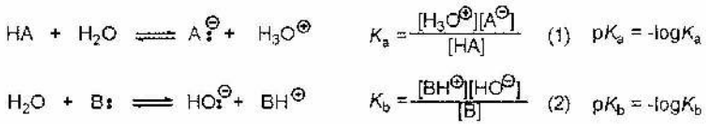
A *Brønsted–Lowry*-elmélet definíciója szerint savak azok vegyületek, amelyek proton átadására, bázisok pedig azok a vegyületek, amelyek proton felvételére képesek. Ennek megfelelően a savak *protondonorok*, a bázisok *protonakceptorok*. A protonleadás és protonfelvétel az alábbi egyensúlyi reakció szerint megy végbe:



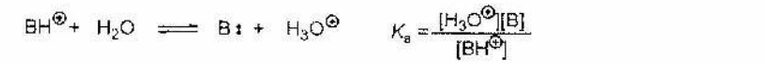
Az A^--anion a HA-sav konjugált bázisa, illetve a protonálódott bázis, BH^+ a B-bázis konjugált savja. Az egyenlet alapján a savakra az jellemző, hogy A–H kötésük heterolízis folytán könnyen hasad, a bázisokra pedig az az általánosítás tehető, hogy proton megkötésére alkalmas, nemkötő (vagy π) elektronpárral rendelkeznek.

Mivel a protonleadás és a protonfelvétel egyensúlyi reakcióban valósul meg, az aciditás–bázicitás termodinamikai sajátosság. A savak és bázisok erősségét a vizes oldatban mért megfelelő K_a, illetve K_b disszociációs állandóval, vagy ezek negatív logaritmusával (pK) jellemezzük.

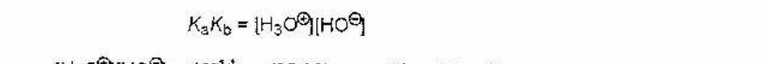
Vizes oldatokra jellemző disszociációs egyensúlyokban a víz egy benne oldott sav (az egyenletben HA) esetében a bázis, illetve egy tetszőleges bázis (általános képlete B) esetében viszont a sav szerepét tölti be. Az alábbi összefüggésekkel definiált K_a és K_b disszociációs állandók magukban foglalják a víz állandó koncentrációját. Az összefüggésből az is következik, hogy a teljesebb disszociáció nagyobb K értéket jelent, következésképpen, egy sav, illetve bázis annál erősebb, minél nagyobb K_a, illetve K_b értéke (azaz minél kisebb a megfelelő pK érték).



A bázis erősségét nemcsak a K_b disszociációs állandóval, hanem konjugált savjának (BH^+) K_a értékével is jellemezhetjük; a gyakorlatban inkább ez utóbbi a megszokott.

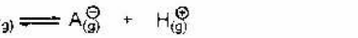


Egy bázis K_b és konjugált savjának K_a disszociációs állandója között egyszerű az összefüggés: szorzatuk állandó, vizes oldatban a víz ionszorzatával egyenlő. Így a pK_a és pK_b közötti kapcsolatból értékük könnyen számolható.

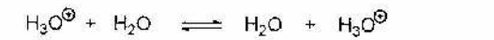


Ebből következik, és könnyen értelmezhető is az az összefüggés, hogy egy erős sav konjugált bázisa gyenge bázis, azaz a felvett protont könnyen disszociálja. Egy gyenge sav konjugált bázisa viszont erős bázis, azaz a felvett protont nehezen adja le.

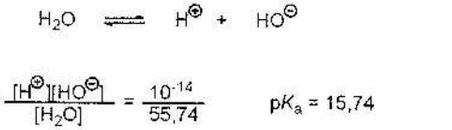
Az aciditás és bázicitás erőssége függ a közegtől is. Gázfázisban – ahol nincs oldószerhatás – és különféle oldószerekben más-más sorrendet kaphatunk. Ennek egyik jól ismert példája az aminok oldószerfüggő bázicitáserősségének sorrendje, amely vizes oldatban és gázfázisban jelentősen különbözik egymástól. Sőt, egy vegyület a közegtől függően savként vagy bázisként is viselkedhet. Az ún. *valódi aciditás* és *-bázicitás* gázfázisban érvényes és azt a következő ionizációs reakció szabadentalpia-változásával adjuk meg. A fordított reakció entalpiaváltozását az A^--bázis *protonaffinitásának* nevezzük.



A legtöbb pK_a adat vizes oldatra vonatkozik. A víz protonálásával képződő oxóniumion erős sav, következésképpen konjugált bázisa a víz, gyenge bázis.



Ugyanakkor maga a víz gyenge sav, konjugált bázisa a hidroxid-anion, ennek megfelelően, erős bázis.



Erős savak és gyenge bázisok pK_a értéke kis pozitív vagy negatív szám. A szerves savak többsége a szervetlen savakhoz képest gyenge savnak tekinthető. A fontosabb savak és bázisok vízre vonatkozó pK_a adatait a *1.2. táblázatban* adjuk meg.

1.2. táblázat. Néhány tipikus szervetlen sav és szerves vegyület pK_a értéke vizes oldatban

Sav	Konjugált bázis	pK_a
1. Szervetlen savak		
HI	$I^{\ominus}$	–10,0
HBr	$Br^{\ominus}$	–9,0
$HClO_4$	$ClO_4^{\ominus}$	–8,0
HCl	$Cl^{\ominus}$	–7,0
H_2SO_4	$HSO_4^{\ominus}$	–3,0
HNO_3	$NO_3^{\ominus}$	–1,6
$H_3O^{\oplus}$	H_2O	–1,7
HF	$F^{\ominus}$	3,2
H_2CO_3	$HCO_3^{\ominus}$	6,3
H_2S	$HS^{\ominus}$	7,0
$NH_4^{\oplus}$	NH_3	9,2
H_2O	$HO^{\ominus}$	15,7
NH_3	$NH_2^{\ominus}$	38,0
2. Karbonsavak		
HCOOH	$HCOO^{\ominus}$	3,8
CH_3COOH	$CH_3COO^{\ominus}$	4,8
PhCOOH	$PhCOO^{\ominus}$	4,2
$HOCH_2COOH$	$HOCH_2COO^{\ominus}$	3,8
$ClCH_2COOH$	$ClCH_2COO^{\ominus}$	2,9
$Cl_2CHCOOH$	$Cl_2CHCOO^{\ominus}$	1,3
Cl_3CCOOH	$Cl_3CCOO^{\ominus}$	0,7
F_3CCOOH	$F_3CCOO^{\ominus}$	0,2
3. Alkoholok, fenolok és kén analógjaik		
$CH_3OH_2^{\oplus}$	CH_3OH	–2,0
CH_3OH	$CH_3O^{\ominus}$	15,2
PhOH	$PhO^{\ominus}$	9,9
CH_3CH_2SH	$CH_3CH_2S^{\ominus}$	10,6
ArSH	$ArS^{\ominus}$	6–8
4. Aminok		
$CH_3NH_3^{\oplus}$	CH_3NH_2	10,6
$(CH_3)_2NH_2^{\oplus}$	$(CH_3)_2NH$	10,8
$(CH_3)_3NH^{\oplus}$	$(CH_3)_3N$	9,8
5. CH–savas vegyületek		
$(CN)_3CH$	$(CN)_3C^{\ominus}$	–5,0
$CH_2(CHO)_2$	$^{\ominus}CH(CHO)_2$	5,0
$CH_2(COCH_3)_2$	$^{\ominus}CH(COCH_3)_2$	9,0
O_2NCH_3	$O_2NCH_2^{\ominus}$	10,0
$(CN)_2CH_2$	$(CN)_2CH^{\ominus}$	11,0
$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	$CH_3COCH^{-}COOC_2H_5$	11,0
$CH_2(COOC_2H_5)_2$	$^{\ominus}CH(COOC_2H_5)_2$	13,0
CH_3CN	$^{\ominus}CH_2CN$	25,0

Az *1.2. táblázatból* számos összefüggés olvasható ki. Mindenekelőtt megállapítható, hogy a kémiai szerkezet jelentősen befolyásolja az aciditást. A rokon szerkezetű vegyületek pK_a értékének összehasonlításával pedig a különféle szubsztituenstípusok aciditásra gyakorolt hatásáról tehetünk megállapításokat.

Induktív effektus hatása

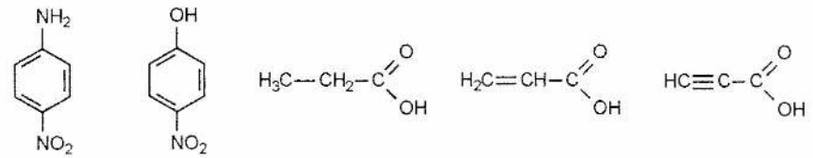
A *–I* effektussal rendelkező szubsztituensek növelik az aciditást (és csökkentik a bázicitást). Ezt a tendenciát jól tükrözi az ecetsav és nitroecetsav, illetve klórecetsav és 3-klórpropionsav pK_a értékének összehasonlítása:

	$H_3C—COOH$	$O_2N—CH_2—COOH$	$Cl—CH_2—COOH$	$Cl—CH_2—CH_2—COOH$
pK_a	4,75	1,68	2,86	4,52

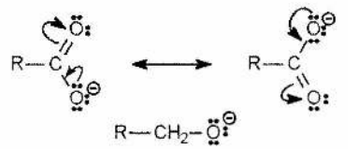
Az elektronszívó szubsztituens a konjugált bázis negatív töltését *delokalizálja*, azaz *diszpergálja*, így az aniont stabilizálja (az ellentétes hatás, a töltéskoncentrálás destabilizáló), másrészt a savból elősegíti a proton leválását. A klórecetsav és 3-klórpropionsav aciditásának összehasonlításából az is megállapítható, hogy minél távolabb van a konjugált bázis negatív töltésétől az elektronszívó szubsztituens, hatása annál kevésbé érvényesül.

Mezomer effektus hatása

A konjugációra képes szubsztituens a negatív töltés diszpergálása révén jelentősen növeli az aciditást (és csökkenti a bázicitást). Ezt az alábbi vegyületek példáján könnyű belátni. Az anilin és fenol aciditása a *–M* hatású nitroszubsztituens hatására jelentősen nő. A propénsav és propinsav propionsavhoz képest fokozott aciditása is a konjugációnak tulajdonítható. A karbonsavak aciditása az alkoholokénál több nagyságrenddel nagyobb. A karboxilát-aniont *delokalizáció* (*mezoméria*) stabilizálja, viszont az alkoholát-anion esetében erre nincs mód.



	p-nitroanilin	*p*-nitrofenol	propionsav	propénsav	propinsav
pK_a	~ 1,0	7,21	4,87	4,25	1,85

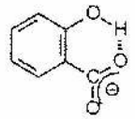


Elektronegativitás hatása

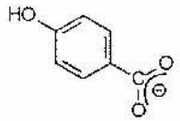
A periódusos rendszer egy sorában balról jobbra haladva az elemek elektronegativitásának növekedésével a származtatható hidrogénvegyületek savassága is növekszik: $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$. Ugyanakkor a periódusos rendszer VI.A és VII.A oszlopaiban fentről lefelé haladva a kisebb elektronegativitású atomot tartalmazó hidrogénvegyület aciditása a nagyobb, vagyis a savi erősség a következő: $HF < HCl < HBr < HI$; $H_2O < H_2S$. Ez utóbbi, talán nem annyira kézenfekvő tendenciának az a magyarázata, hogy a kisebb méretű, de nagyobb töltéssűrűségű fluorid-anion erősebben köti a protont, mint a jóval nagyobb, s ezért kisebb töltéssűrűségű jodid-anion.

Hidrogénkötés hatása

Az intramolekuláris hidrogénkötés stabilizálja a karboxilátcsoportot, és így a savi erősséget növeli. A 2-hidroxibenzoesav (szalicilsav) savi erőssége több mint harmincszorosa annak az izomerjének az aciditásához képest, amelyben intramolekuláris hidrogénkötés nem alakulhat ki. A jelenség oka, hogy a hidrogénkötés az aniont jobban stabilizálja, mint magát a karbonsavat:



2-hidroxibenzoesav (szalicilsav)
konjugált bázisa; $pK_a = 2,98$



4-hidroxibenzoesav
konjugált bázisa; $pK_a = 4,48$

Hibridizáció hatása

A savi erősséget a hidrogént viselő atom hibridállapota is befolyásolja. Egy sav konjugált bázisának nemkötő elektronpárja annál alacsonyabb energiaállapotú, azaz annál stabilisabb, minél nagyobb az elektronpár pályájának *s*-hányada. Az *sp*, sp^2, sp^3 hibridizációs sorban csökken az anionok stabilitása és növekszik a bázicitása. Ezt tükrözi az etin, etén és etán deprotonálásával képződő anionjának bázicitási sorrendje: $CH{\equiv}C^- < CH_2 = CH^- < CH_3{-}CH_2^-$. Ennek megfelelően a három vegyület közül az etin savi erőssége a legnagyobb és az etáné a legkisebb ($pK_a = 25, 44, 55$).

Hasonló összefüggés magyarázza a ketonok és aldehidek sp^2 karboniloxigénjének az sp^3 hibridállapotú alkohol- és éteroxigénhez viszonyított kisebb bázicitását (az észterek kivételt képeznek, mert nem a karboniloxigénen protonálódnak).

Az aciditást–bázicitást néhány további speciális effektus (szterikus hatás, konformáció) is befolyásolhatja. Ezeket a jelenségeket az egyes vegyületcsaládoknál tárgyaljuk.

Lewis-elmélet

A *Brønsted–Lowry*-elmélet mellett, azzal gyakorlatilag egy időben, *Lewis* egy még általánosabb sav-bázis elméletet dolgozott ki.

A *Lewis*-elmélet definíciója szerint azt a vegyületet tekintjük bázisnak, amely egy *reaktív elektronpárral* (elektronpár donorok) rendelkezik. Minthogy a reaktív jelzőre a definíció semmiféle megszorítást nem tesz, a bázisok ilyen meghatározása meglehetősen általános érvényű, hiszen a reaktivitás érvényre jutása, jórészt csak a megfelelő reakciókörülmények alkalmazásának függvénye. Ennek megfelelően a *Lewis*-elmélet szerint minden nemkötő vagy π-elektronpárral rendelkező molekula bázisként viselkedhet. Így a *Brønsted*- és *Lewis*-bázisok köre azonosnak tekinthető. Más a helyzet viszont a savakkal. A *Lewis*-elmélet a savak körét bővíti. *Lewis*-savak azok a vegyületek (elektronpár akceptorok), amelyek *Lewis*-bázisokkal reagálni képesek. Az elmélet szerint tehát minden olyan elektronhiányos atomot (a periódusos rendszer III.A csoportjának elemeit, a bórt és alumíniumot, továbbá üres pályával rendelkező atomot, például cinket, vasat) tartalamazó vegyület is sav, amely a *Brønsted–Lowry*-definíció értelmében nem lenne az, mert nem proton-donor molekula. Ilyen vegyületek, például az alumínium-triklorid, bór-trifluorid, cink-klorid. A *Lewis*-elmélet szerint természetesen maga a proton is sav.

A sav-bázis reakció a *Lewis*-elmélet keretei között általánosabb, hiszen az nem más, mint egy elektronpár akceptor és donor kölcsönhatása, amelyről már tudjuk (l. 23. old.), hogy egy üres és egy betöltött molekula- (vagy atom-) pálya kedvező kölcsönhatását magában foglaló, energetikailag előnyös kombináció. A *Lewis*-savak savi erőssége (eltérően a *Brønsted*-savak erősségétől) reagens- (azaz bázis-) függő, és így nem olyan egyértelmű, mint a *Brønsted*-savaké. Ezért *Lewis*-savakra csupán kvalitatív sorrendet szokás megadni, az alábbi aciditási skálát is csupán tájékoztató jellegűnek tekinthetjük:

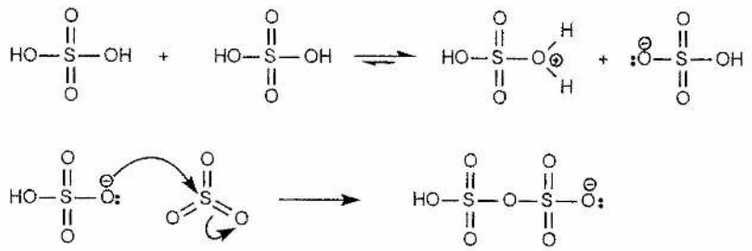
$$BX_3 > AlX_3 > FeX_3 > SbX_3 > ZnX_2$$

ahol X legtöbbször klóratomot jelent.

A savak és bázisok körét az elektrofilek és nukleofilek körével összevetve, megállapítható, hogy valamennyi *Lewis*-sav, beleértve a protont is, elektrofil jellegű, míg valamennyi *Lewis*-bázis (és *Brønsted*-bázis is) egyszersmind nukleofil sajátosságú. Mégis, mint azt már hangsúlyoztuk, a termodinamikai aciditás–bázicitás tulajdonságból nem, vagy legalábbis csak speciális esetekben lehet a kinetikai elektrofilitás–nukleofilitás tulajdonságra következtetni.

Oláh-féle elmélet

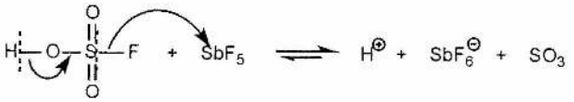
A *Lewis*-féle sav-bázis elméletet *Oláh György* az Egyesült Államokban élő magyar Nobel-díjas kémikus a szupersavak bevezetésével fejlesztette tovább. Megállapította ugyanis, hogy a protonsavak (pl. HF, H_2SO_4, $HClO_4$, FSO_3H stb.) savassága *Lewis*-savakkal számottevően megnövelhető. A *Lewis*-savval felerősített protonsavakat *szupersavaknak* nevezzük. Ilyen vegyület a már régóta ismert óleum is, melyet úgy nyerünk, hogy 100%-os kénsavban kén-trioxidot (SO_3) oldunk, és ezáltal a kénsav protonátadó képességét (savasságát) fokozzuk. Mindez úgy valósul meg, hogy az alábbi egyenlet szerint a kénsav autoprotolízise során keletkező hidrogén-szulfát-ionokat (HSO_4^-) a kén-trioxid hidrogén-piroszulfát-ionná ($HO{-}SO_2{-}OSO_3^-$) alakítja.



A keletkező anionban a negatív töltés – eltérően a hidrogén-szulfát-aniontól – nem három, hanem már hat oxigénen oszlik el és így az oxigének protonkötő képessége (bázicitása) számottevően csökken, azaz az egyensúly a protonált kénsav ($H_3SO_4^+$) irányába tolódik el. Ez okozza tehát, hogy az óleum kb. tízszer erősebb sav, mint a kénsav. A hidrogén-fluorid erős asszociációs képességének köszönhetően, protonáló készsége bór-trifluoriddal az alábbi egyensúly alapján közel milliószorosára növelhető.

A tetrahidroborát-anion ugyanis milliószor gyengébb bázis, mint a fluorid-anion. A hidrogén-fluorid savassága azonban antimon-pentafluoriddal (SbF_5) tovább növelhető, mivel az a szabályos oktaéder szimmetriájú SbF_6^--anion keletkezésével még egy fluorid-aniont megköthet.

Minthogy az SbF_6^--anion ezerszer gyengébb bázis, mint a BF_4^--anion, ezért az antimon-pentafluoridot tartalmazó hidrogén-fluorid ezerszer erősebb sav, mint a fent említett $HF–BF_3$ rendszer. Hasonlóan igen erős szupersav a *mágikus savnak* elnevezett fluorszulfonsav és antimon-pentafluorid keveréke is. Reakciójuk (ami *Lewis*-értelemben sav-bázis reakció!) során ugyanis az alábbi módon az ugyancsak rendkívül gyenge bázis, az SbF_6^--anion és ennek megfelelően egy teljesen *lemeztelenített* proton keletkezik.



A szupersavak savi erősségét a pH-skála helyett (amely csak híg oldatokra érvényes), a közeg protondonor készségét jellemző H_0 aciditásfüggvénnyel adjuk meg. Az erős szupersavak –10-nél kisebb H_0 értékkel rendelkeznek. Például, a mágikus sav H_0 aciditása <–20 (összehasonlításul: az 50%-os óleum H_0 aciditása –20).

Oláh javaslatára a bázisokat aszerint osztályozzuk, hogy milyen állapotú az az elektronpár, amely a proton vagy a *Lewis*-sav megkötésére alkalmas. Ennek megfelelően beszélhetünk

n-donor (H_2O:, :NH_3, ^-OH, $^-NH_2$ stb.), π-donor (alkének, alkinek, aromás szénhidrogének stb.) és σ-donor (HF, HO–SO_2–F, alkánok, alkil-halogenidek stb.) bázisokról.

Oláh állapította meg, hogy szupersavak jelenlétében még az alkánok – mint σ-donor bázisok – is protonálhatók, aminek nyomán számos, érdekes, elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt nagy fontosságú felismeréshez jutott (l. 154. old).

Izomériajelenségek. A sztereokémia alapjai

A szénvegyületek nagy száma, mint erre korábban már utaltunk, többek között a szénatomok hosszú láncokká vagy gyűrűkké való kapcsolódásának, valamint a szénatomok és szubsztituenseik térbeli elrendeződésének nagy változatosságára vezethető vissza. Ezért a tömegszázalékos összetétel alapján felírt *összegképlet* – ami arra utal, hogy a vegyület egy molekulája milyen és hány atomot tartalmaz – többnyire nem egyetlen vegyületnek felel meg, hanem több lehetséges szerkezetnek. Azt a jelenséget, hogy két vagy több vegyületnek azonos az összegképlete, de eltérő a szerkezete *izomériának*, az ilyen módon egymásból származtatható vegyületeket pedig *izomereknek* nevezzük. Az izomerek fizikai és kémiai tulajdonságai általában eltérőek, némelykor azonban optikai forgatóképességük kivételével a többi tulajdonságuk (forráspontjuk, olvadáspontjuk, oldékonyságuk, dipólusmomentumuk stb.) azonos.

A molekulák pontos térszerkezetét *konstitúciójuk*, *konfigurációjuk* és *konformációjuk* együttesen határozzák meg. A konstitúció az atomok egymáshoz való kapcsolódásának sorrendjére, a konfiguráció és konformáció az atomok térbeli helyzetére utal. Az izoméria jelensége egyaránt kapcsolódhat a konstitúcióhoz, valamint a konfigurációhoz, illetve a konformációhoz, és ennek megfelelően *konstitúciós izomerekről*, valamint *térizomerekről*, másnéven *sztereoizomerekről* beszélünk.

Konstitúciós vagy szerkezeti izoméria

A molekulán belül az atomok kapcsolódási sorrendjét *konstitúciónak* nevezzük. Ha két vagy több vegyületnek azonos az összegképlete, de eltérő a molekulát alkotó atomok kapcsolódási sorrendje, akkor azok *konstitúciós izomerek*.

Például a C_2H_6O összegképlet alapján két különböző vegyületet írhatunk fel, a dimetil-étert és az etil-alkoholt.

dimetil-éter	etil-alkohol
fp.: -23,7 °C	fp.: 78 °C

A példában szereplő két vegyület eltérő funkciós csoportokat tartalmaz, így természetes, hogy tulajdonságaik is eltérőek.

A konstitúciós izoméria azonos funkciós csoportokat tartalmazó vegyületek körében is gyakori. A vegyületek nevében ezt az *izo*-előtaggal juttatjuk kifejezésre, például bután és *izo*bután vagy propanol és *izo*propanol. Magasabb szénatomszámú vegyületeknél azonban ezt az elnevezést már nem használhatjuk.

Az alkánok homológ sorában három szénatomig csak egy-egy szerkezet írható fel, de négy szénatom esetén már kettő.

CH_4	CH_4	metán	
C_2H_6	$CH_3—CH_3$	etán	
C_3H_8	$CH_3—CH_2—CH_3$	propán	
C_4H_{10}	$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$	bután	fp.: – 0,5 °C
	$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$	*izo*bután	fp.: – 11,7 °C

A szénatomszám növekedésével jelentős mértékben nő a konstitúciós izomerek száma *(1.3. táblázat)*.

1.3. táblázat. Alkánok elvileg lehetséges struktúrizomereinek száma

Szénlánc hossza	Izomerek száma
C_4	2
C_5	3
C_6	5
C_7	9
C_8	18
C_9	35
C_{10}	75
C_{15}	4347
C_{20}	366 319
C_{25}	36 797 588

Tautoméria

A konstitúciós izoméria különleges megjelenési formája a *tautoméria*. A tautomerek olyan konstitúciós izomerek, amelyek molekulái egy mozgékony hidrogén és egy kettős kötés helyzetében különböznek egymástól.

A tautomerek általában spontán és reverzíbilis módon alakulhatnak át egymásba, ilyenkor a vegyület tautomer egyensúlyi elegyként létezik. Az ilyen rendszer az egyensúly eltolódása révén egyik vagy másik formájában teljes mennyiségében képes reakcióba lépni, tekintet nélkül arra, hogy az adott forma milyen arányban volt jelen a kiindulási elegyben.

Bizonyos vegyületek – például acetecetészter (l. 374. old.) – esetében a két tautomer alak egymástól függetlenül, önálló vegyületként is létképes. A tautomériának ezt a különleges formáját *dezmotrópiának* nevezzük.

A tautomériának számos formája ismert, az alábbi három esetével találkozhatunk a leggyakrabban.

Oxo-enol tautoméria

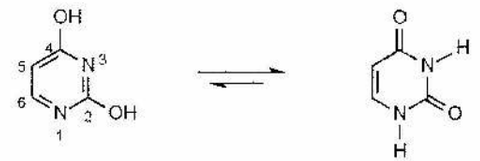
Azok az oxovegyületek, amelyeknek karbonilcsoportjával szomszédos szénatomján legalább egy hidrogénatomjuk van, ún. oxo-enol átrendeződésre képesek, azaz ezekre a vegyületekre *oxo-enol tautoméria* jellemző. A oxo-enol tautoméria következményeként az oxovegyületek kettős reakciókészséget mutathatnak. Ezért, például az aceton reagálhat ketonként és telítetlen alkohol (enol) formában is:

prop-1-én-2-ol — *enol*forma

propanon (aceton) — *keto*forma

Laktám-laktim tautoméria

A *laktám-laktim tautoméria* gyűrűs savamidokra (laktámokra) jellemző. Formális hidrogénátrendeződést jelent a gyűrűbe zárt amidcsoporton belül. Az uracil (pirimidin-2,4-diol) példáján ez az egyensúlyi folyamat a következő:



pirimidin-2,4-diol — *laktim*forma

2,4(1*H*,3*H*)-pirimidinion — *laktám*forma

Gyűrű-lánc tautoméria

A tautomériának ez a formája azon molekulák körében fordul elő, amelyek aldehidcsoportot (vagy ketocsoportot) és megfelelő térhelyzetű hidroxilcsoportot egyaránt tartalmaznak. Ezek az atomcsoportok ugyanis a molekulán belül egymással ún. *félacetál* típusú vegyület keletkezése közben reagálnak, miközben a hidroxilcsoport hidrogénje az aldehidcsoportra vándorol. A tautomériának ez a formája főként szénhidrátoknál fordul elő:

aldehid — *lánc*forma

ciklofélacetál — *gyűrű*sforma

Mivel az öt- és hattagú gyűrűből álló molekulaszerkezetek a nyílt láncú formákhoz képest stabilabbak, ezért például az előzőekben feltüntetett glükóz 99,9%-ot meghaladó arányban gyűrűs (ciklofélacetál) formában létezik, miközben mutatja a nyílt láncú aldehidre jellemző reakciókat is (l. 480. old).

Sztereoizoméria

Sztereoizomériának nevezzük azt a jelenséget, amikor két vegyületnek az összegképlete és a molekulákon belüli konstitúciója azonos, de atomjaik térbeli elrendeződése különböző. Az ilyen molekulákat *sztereoizomereknek* hívjuk.

A molekulán belüli térbeli elrendeződést – miként erre már utaltunk – kétféle szempont szerint vizsgálhatjuk, mégpedig egy adott szénatomhoz vagy más atomhoz (pl. N, S, P) kapcsolódó atomok (atomcsoportok) térbeli elrendeződése, vagy a molekulán belül egymással közvetlenül nem kapcsolódó atomok (atomcsoportok) viszonylagos térhelyzete szerint. A molekulán belül az egymással közvetlenül nem kapcsolódó atomok (atomcsoportok) viszonylagos térbeli elrendeződését *konformációnak*, ugyancsak a molekulán belül, de egy adott szénatomhoz, vagy szénatompárhoz kapcsolódó atomok (atomcsoportok) térbeli helyzetét *konfigurációnak* nevezzük.

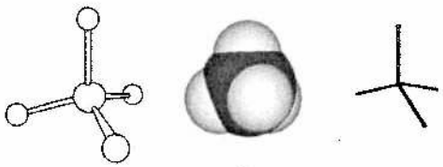
Mindezeknek megfelelően a sztereoizoméria lehet *konformációs* vagy *konfigurációs izoméria*, attól függően, hogy a molekulák különbözősége konformációjukban, illetve konfigurációjukban jelenik meg.

A sztereoizomereknek igen fontos sajátságuk, hogy a sztereoizomer molekulák kétfélék lehetnek. Az egyik esetben az izomerek egymás tükörképei, melyek egymással fedésbe nem hozhatók. Az ilyen tükörképi viszonyban lévő, de egymással nem azonos molekulákat *enantiomereknek* nevezzük. A másik esetben a sztereoizomer molekulák nincsenek tükörképi viszonyban egymással, ekkor *diasztereomerekről* beszélünk. A későbbiekben az enantiomória és diasztereomória szimmetriaokaival részletesen is foglalkozunk.

A sztereokémiai jelenségek megértéséhez, a molekulák belső, térbeli elrendeződésének megismeréséhez hozzásegítenek bennünket a molekulák térbeli ábrázolásának, modellezésének a lehetőségei, ezért tekintsük át részletesebben a molekulamodellezés módjait.

Szerves molekulák modellezése

A kétdimenziós konstitúciós (szerkezeti) képletek nem tükrözik a molekulák térbeli elrendeződését. A molekulák háromdimenziós szerkezetét legjobban a kézbe vehető molekulamodelleken tanulmányozhatjuk.



a *b* *c*

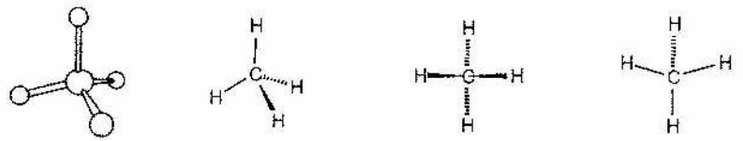
A hagyományos *golyós-rudas modellek (a)* mellett gyakran használjuk a térkitöltő *gömbcsonk modelleket (b)*. Ez utóbbiak jól szemléltetik az atomok kovalens sugarát (*van der Waals*-rádiuszát) – tehát azt a távolságot, amennyire megközelíthetik egymást az atomok anélkül, hogy köztük taszító kölcsönhatás lépne fel. A kötéstávolságok és kötésszögek tanulmányozására az ún. *Dreiding-féle modellt (c)* célszerű használni. Ez a modell különösen alkalmas a molekulák térszerkezetének, például a szén-szén egyszeres kötés menti rotációval létrejövő alakzatok (l. konformációs izoméria) tanulmányozására.

Napjainkban különféle számítógépes modellező és rajzoló programok is segítik a szerves vegyületek térkémiai viszonyainak vizsgálatát.

Természetesen felmerül az igény, hogy a papír síkjában is bemutathassuk a molekulát alkotó atomok térbeli elrendeződését. Ezt a célt szolgálják a különböző *perspektivikus ábrázolások* és a különböző *vetítési szabályok* alkalmazásával készített *vetített (projektív) képletek*.

Szerves molekulák perspektivikus ábrázolása

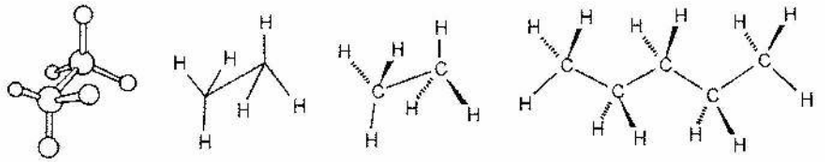
A metán tetraéderes vegyértékorientációját tükröző golyós-rudas modellje (*a*) alapján többféle módon ábrázolhatjuk a metánmolekulát:



a *a*-1 *a*-2 *a*-3

Az *a*-1 ábrán a folytonos vonal a papír síkjába eső, a szaggatott vonal a sík mögé, az ék alakú vonal pedig a síkból kifelé mutató kötésirányt szemlélteti. Az *a*-2 ábrán a két szaggatott kötés a papír síkja mögé, a két ék alakú kötés a papír síkja elé mutat. Ez az ábra könnyen vetített képletté alakítható. Az *a*-3 ábrán a szaggatott vonal a szemlélőtől távolodó kötést, a három folytonos vonal pedig a szemlélő irányába mutató kötéseket ábrázolja.

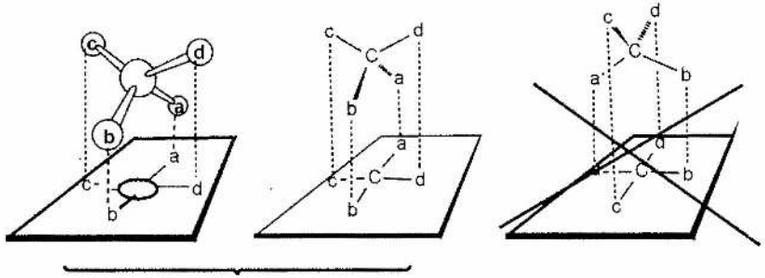
Két (vagy több) szénatomos molekulák (*A*) esetén a fűrészbak (*A*-1) vagy a szaggatott vonal-ék (zegzugos) ábrázolást (*A*-2 és *A*-3) alkalmazhatjuk.



A *A*-1 *A*-2 *A*-3

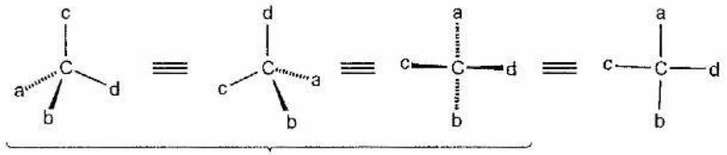
Vetített (projektív) ábrázolások, konfiguráció és konformáció

A szénatom körül tetraéderesen elhelyezkedő négy ligandum síkbeli ábrázolására az *Emil Fischer* által kidolgozott vetítési szabályt alkalmazzuk. Eszerint a modellt úgy helyezzük a papír fölé, hogy az előre és hátra mutató ligandumok (a és b) a papírhoz közelebb É-D irányba, a balra és jobbra mutató ligandumok (c és d) pedig Ny-K irányba, a papírtól távolabb helyezkedjenek el.



helyes vetítés hibás vetítés

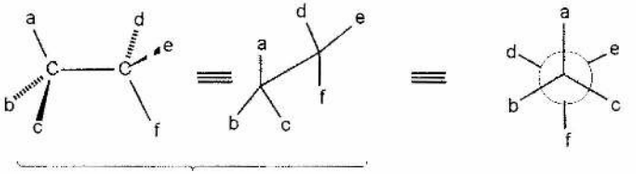
Az alábbiakban a különböző perspektivikus ábrázolásoknak megfelelő *Fischer-féle vetített képletet* mutatjuk be.



perspektívikus ábrázolások vetített képlet

A vetített képlet alapján összerakható a vegyület modellje – tehát a síkban rögzíteni tudjuk a szénatomhoz kapcsolódó ligandumok térbeli elrendeződésének sorrendjét, azaz a konfigurációt. A vetített képlettel csak megengedett műveleteket (180°-os elforgatás a síkban vagy páros számú ligandumcsere) hajthatunk végre. Az ettől eltérő műveletek (90°-os elforgatás vagy egyszeres szubsztituenscsere) megváltoztatja a vegyület konfigurációját.

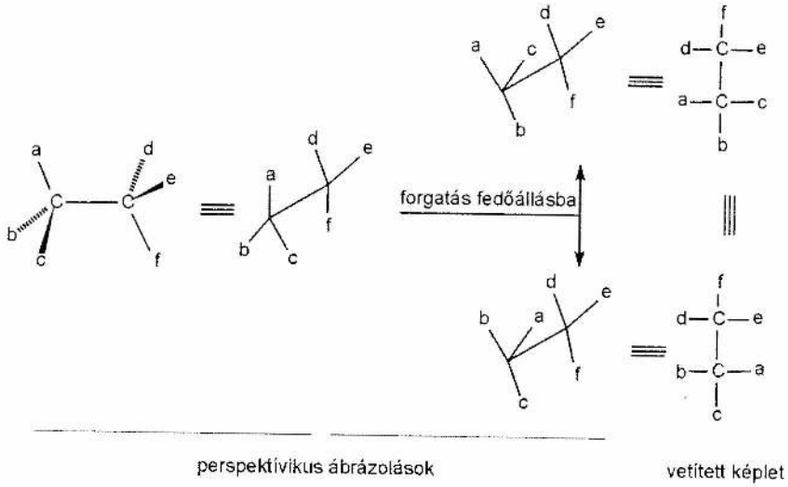
Kétszénatomos molekulák vagy molekularészletek térszerkezetének bemutatására gyakran használjuk a *Newman-féle ábrázolást*. Ilyenkor a modellre vagy annak fűrészbak ábrájára úgy tekintünk, hogy a két szénatomot összekötő vegyérték (tengely) a szemünk vonalába essék, és a síkban egy kör elé és mögé rajzoljuk a ligandumokat:



perspektívikus ábrázolások vetített képlet

Ez a vetített képlet a konformációnak az ábrázolására alkalmas. Figyeljük meg, hogy miközben a szén-szén egyszeres kötés körüli elforgatással megváltoztattuk a vegyület konformációját, addig a két szénatom konfigurációja változatlan maradt.

Lehetőségünk van a két vagy több szénatomos molekulák *Fischer*-féle ábrázolására is. Ilyenkor a modellt vagy a fűrészbak ábrát a szén-szén egyszeres kötés menti jobbra vagy balra történő elforgatással a vetítés előtt ún. *fedőállásba* hozzuk. A fedőállású modellt már ábrázolhatjuk a *Fischer*-féle vetítési szabály alkalmazásával.



perspektívikus ábrázolások vetített képlet

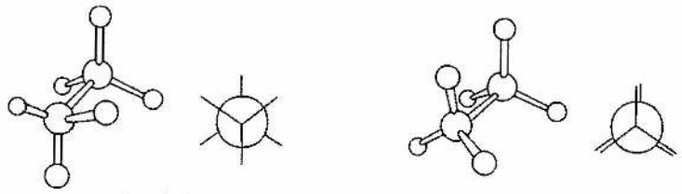
Konformációs izoméria

A konformációs izoméria fogalmának ismeretében tekintsük át a gyakorlatban megjelenő néhány formáját.

Nyílt láncú alkánok konformációja

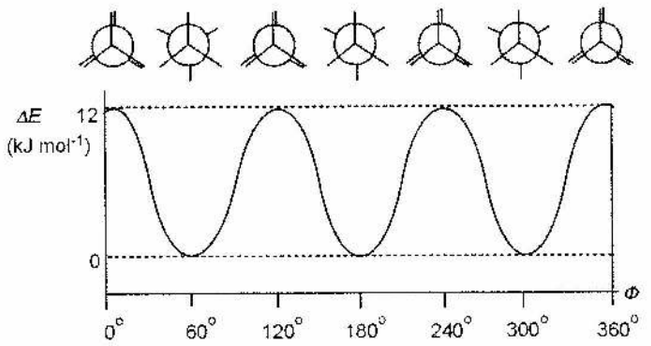
Korábbi megállapításunk szerint a konformáció különbözősége sztereoizomerekhez vezet, vagy egy másik, kicsit módosított megfogalmazás alapján konformációnak nevezzük az atomok olyan térbeli elrendeződését, ami a szén-szén egyszeres kötés körüli elforgatással sztereoizomereket eredményez.

Az etán esetében a szén-szén kötés körüli elforgatással végtelen sok konformációs izomer jöhet létre. Az ilyen módon származtatható konformerek egymástól energiaállapotukban különböznek. A 360°-os körbeforgatás során az energia két szélső érték között periódikusan változik. A legkisebb energiájú konformert nyitott állásúnak, a legnagyobb energiatartalmút pedig fedőállásúnak nevezzük.



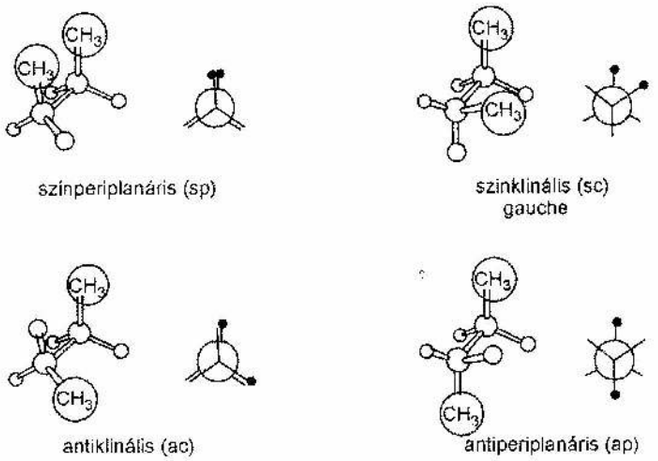
nyitott állás fedőállás

E két konformáció egymásba alakulásának energiaigénye 12 kJ mol^{-1}. Ezt az energiagátat a fedőállású C–H kötések kölcsönös taszításából eredő feszültség, az ún. *Pitzer-feszültség* okozza *(1.17. ábra)*.



1.17. ábra. Az etán konformerek energiaállapotai

Bután esetében a két középső szénatom közötti kötés mentén forgatva a modellt már többféle nyitott és fedőállású izomert is megkülönböztethetünk:



színperiplanáris (sp)

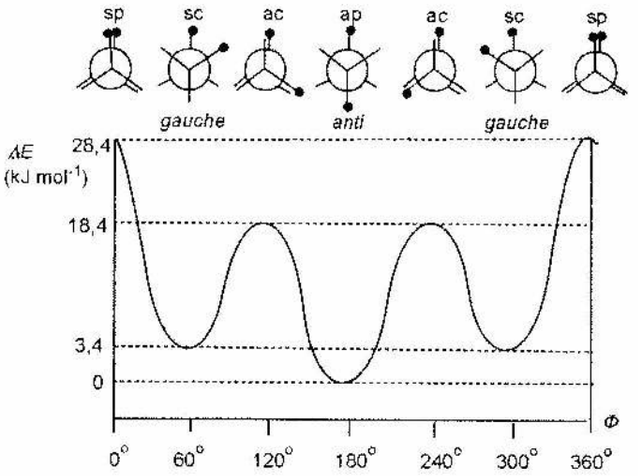
szinklinális (sc)
gauche

antiklinális (ac)

antiperiplanáris (ap)

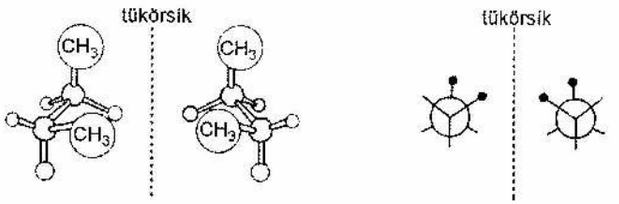
A szinperiplanáris izomer esetében a fedőállású metilcsoportok térben olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy a *Pitzer*-feszültségen túl szterikus feszültség (*van der Waals-feszültség*) is fellép, ami 25 kJ mol^{-1} energiagátat jelent.

Ugyancsak kedvezőtlen energiaállapotú a másik fedőállású (*antiklinális*) konformáció is. A legkisebb energiatartalmú nyitott állású (*antiperiplanáris*) konformer mellett szintén *energiavölgyben* helyezkedik el a *szinklinális* (*gauche*) konformer is *(1.18. ábra)*.



1.18. ábra. Bután konformerek energiaállapotai

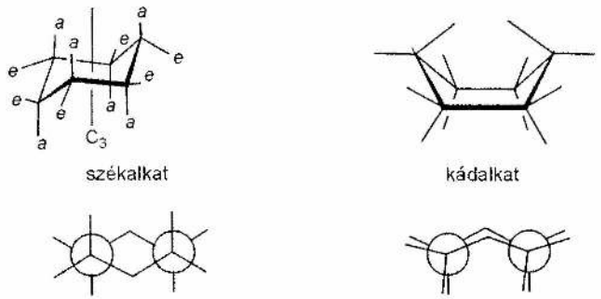
A két *gauche* állású konformer azonos energiatartalmú, egymásnak tükörképei, és egymással nem hozhatók fedésbe. Az ilyen típusú izomériát – miként erre már a bevezetőben utaltunk – enantiomériának nevezzük. Mivel a két izomer az egyszeres C–C kötés körüli rotációval egymásba átalakítható, a jelenséget *konformációs enantiomériának* nevezzük. Ebből következik, hogy az összes többi rotációs izomer *konformációs diasztereomer* viszonyban áll egymással:



Az etán és a bután esetében a konformációs izomerek nem különíthetők el egymástól szobahőmérsékleten, mert a hőmozgás energiája fedezi a rotáció energiaigényét, tehát gyakorlatilag szabad rotáció valósul meg. Ez azt jelenti, hogy az etánhoz és a butánhoz hasonlóan a nyílt láncú alkánok gázhalmazállapotban nem az egyik vagy másik kedvező térállást veszik fel, hanem sokféle konformer elegyeként léteznek, amelyek folytonosan egymásba alakulnak, és a statisztikus eloszlást a konformerek relatív stabilitása határozza meg. Ha azonban a rotáció aktiválási energiagátja meghaladja a 84 kJ mol^{-1} értéket, akkor a konformerek már szobahőmérsékleten elkülöníthetők egymástól (l. 198. old.).

A ciklohexán konformációja

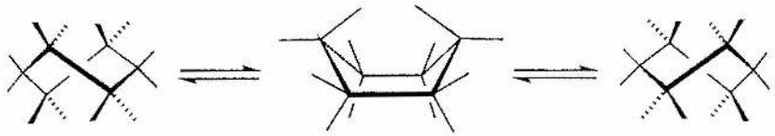
A tetraéderes szénatomokból felépülő ciklohexán gyűrűje nem sík alkatú. *Dreiding*-modellt használva két szögfeszültség (*Baeyer-feszültség*) nélküli formát állíthatunk össze, a székalkatú és a kádalkatú gyűrűt.



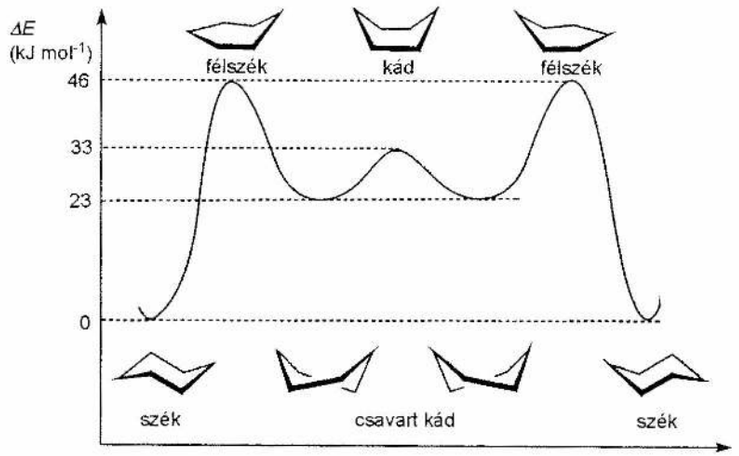
A székalkatú gyűrűn a szénatomok egymással egyenértékűek, de a hozzájuk kapcsolódó hidrogéneket megkülönböztetjük aszerint, hogy a molekula háromfogású szimmetriatengelyéhez (C_3) viszonyítva milyen helyzetet foglalnak el. E tengellyel párhuzamosan (felfelé vagy lefelé) álló hidrogéneket *axiális* (*a*) állásúnak, míg a kifelé mutatókat *ekvatoriális* (*e*) állásúnak nevezzük.

A székalkatú gyűrűben a szomszédos szénatomok ligandumai nyitott állásban vannak (l. *Newman*-projekció), tehát nem lép fel *Pitzer*-feszültség. A kádalkatú gyűrűn a fedőállású hidrogének okozta *Pitzer*-feszültségen túl *van der Waals*-feszültség is fellép, ami a „kád" két szemben lévő csúcsán elhelyezkedő hidrogén közeli helyzetéből fakad, ugyanis a hidrogénatomok a kétszeres *van der Waals*-rádiusznál kisebb távolságnyira kerülnek egymáshoz. Ebből a kedvezőtlen konformációból a gyűrű igyekszik kitérni és felveszi a csavart kád formát, amiben az előbb említett feszültségek kisebb mértékűek. A kádforma tehát csak a két csavart forma közötti átmenetet jelenti, ami az C–C kötések körüli részleges rotációval (*pszeudorotáció*) valósul meg.

A két csavart kád egymással konformációs enantiomert alkot, azaz fedésbe nem hozható tükörképi párok. Ennek megfelelően a többi izomer egymásnak konformációs diasztereomerei:



A székalkatú gyűrű az ún. *félszékformán* keresztül jelentős energiagát (46 kJ mol^{-1}) leküzdésével a kevésbé stabil csavart kád konformerré alakulhat, majd ebből további konformációs mozgásokkal egy újabb székalkatot vehet fel. A gyűrűátfordulás során a kiindulási székalkat axiális hidrogénjéből ekvatoriális helyzetű lesz és az ekvatoriálisból pedig axiális (*1.19. ábra*). Szubsztituálatlan ciklohexán gyűrű esetén a két székalkat energiatartalma azonos (degenerált konformerek), de például monoszubsztituált ciklohexánok esetén már nem, mivel a nagy térkitöltésű csoportok axiális állása kedvezőtlen.



1.19. ábra. Ciklohexán konformerek energiaállapotai

Konfigurációs izoméria

Többször is használtuk már az előzőekben a konfiguráció kifejezést, mégpedig a molekulák térbeli elrendeződésének jellemzőjeként. A konfiguráció ugyanazon szénatom szubsztituenseinek viszonylagos térbeli elrendeződését, kapcsolódási sorrendjét jelenti.

A konfigurációs izomerek – a konformációs izomerekkel ellentétben – az egyszeres kötések körüli rotációval nem, hanem kizárólag a kötések felnyílásával és új kötések kialakulásával alakulhatnak egymásba.

Cisz-transz izoméria

A *cisz-transz izoméria* esetén két vegyület konstitúciója azonos, de egy adott síkhoz képest két kiválasztott ligandum viszonylagos térhelyzete eltérő. Az izomerek közül azt nevezzük *cisz*-nek, amelyben e két csoport a sík azonos oldalán helyezkedik el, és *transz*-nak, amelyben az ellentétes oldalon találhatók. Fontos megjegyezni, hogy a vonatkoztatási síkot képező egyik pillératomhoz sem kapcsolódhat két azonos szubsztituens. Ezt az izomériát régebben *geometriai izomériának* is nevezték. A *cisz-transz* izomerek egymással konfigurációs diasztereomer viszonyban állnak.

Az olefinek cisz-transz izomériája

Az olefinek kettős kötése körül nincs szabad rotáció, ezért például az 1,2 diszubsztituált etén esetében a kötés síkjához viszonyítva a hidrogének azonos vagy ellentétes oldalon helyezkedhetnek el. A *cisz-* vagy *transz*-jelölés mellett olefinek esetében gyakrabban használjuk a *Z* (*zusammen* = együtt) és az *E* (*entgegen* = ellentétes) előtagokat a konfiguráció jelölésére.

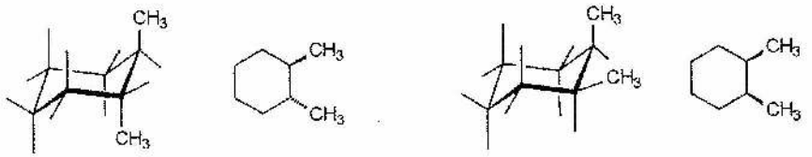
cisz-but-2-én
(*Z*)-but-2-én

transz-but-2-én
(*E*)-but-2-én

Olefinek kettőskötés-konfigurációját a *Cahn–Ingold–Prelog* (*C.I.P.*) szabály (l. 71. old.) alkalmazásával határozzuk meg. Az említett szabály a kettős kötés pillératomjaihoz kapcsolódó ligandumokat rangsorolja, mégpedig magasabb, vagy alacsonyabb rangú szubsztituensként. Ha a magasabb rangú szubsztituensek a kettős kötés azonos oldalán vannak, akkor a vegyület a *Z*-, míg ha azok ellentétes oldalon találhatók, akkor a vegyület az *E*-geometriájú izomer.

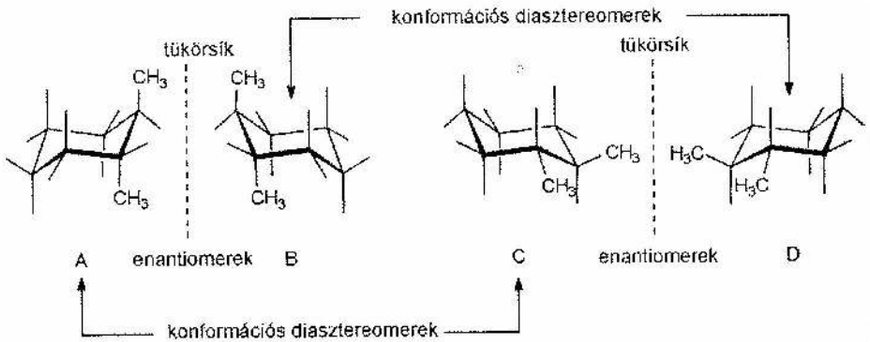
Diszubsztituált cikloalkánok cisz-transz izomériája

A diszubsztituált cikloalkánok esetében a gyűrű síkját tekintjük viszonyítási alapnak és ennek megfelelően az azonos oldalon elhelyezkedő csoportok esetén *cisz*-, míg ellenkező esetben *transz*-izomert különböztetünk meg. Síkbeli ábrázolásnál szaggatott vonallal jelöljük a sík alatti, és ék alakú vonallal a sík feletti elhelyezkedést.

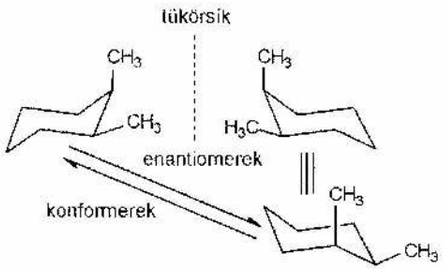


transz-1,2-dimetilciklohexán *cisz*-1,2-dimetilciklohexán

Az alábbi rajz alapján könnyen belátható, hogy például a *transz*-1,2-dimetilciklohexánból több konformációs sztereoizomer is létezik.



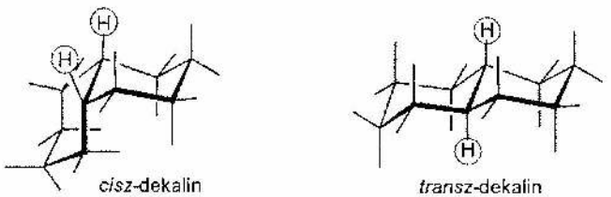
Az A és C, valamint B és D formák egymásba átalakíthatók a kötések menti rotációval, azaz konformációs izomerek. Az A és B, illetve C és D formák pedig egymással fedésbe nem hozható tükörképi viszonyban vannak, tehát enantiomer párok. A *cisz*-1,2-dimetilciklohexán esetében a tükörképi párok – ellentétben a *transz*-1,2-dimetilciklohexán tükörképi párjaival – a székkonformáció átfordításával is egymásba alakíthatók, tehát az egymásba való átalakuláshoz (amely szobahőmérsékleten folyamatosan meg is történik) ligandumcsere nem szükséges. Ezek a molekulák tehát enantiomerek és egyben konformerek is. Ebben az esetben optikailag inaktív molekulahalmazt kapunk, mivel a két királis konformer 1:1 arányban (racemátként) van jelen, ami viszont optikai inaktivitást eredményez.



A *transz*-izomer enantiomerpárjai ezzel szemben nem alakíthatók egymásba konformációs mozgásokkal, csak a ligandumok cseréjével. Az ilyen konfigurációs enantiomerek esetében egy új jelenség is fellép, mégpedig az *optikai aktivitás*, amiről a későbbiekben részletesen lesz szó (l. 67. old.).

Kondenzált gyűrűs bicikloalkánok cisz-transz izomériája

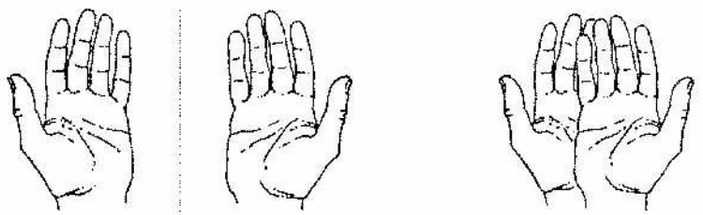
Két szénatomon összekapcsolódó ún. *kondenzált* gyűrűs bicikloalkánoknál a közös szénatomokhoz tartozó hidrogének azonos oldalon állása esetén *cisz*-, ellentétes állása esetén pedig *transz*-illeszkedés (*anelláció*) valósul meg.



cisz-dekalin *transz*-dekalin

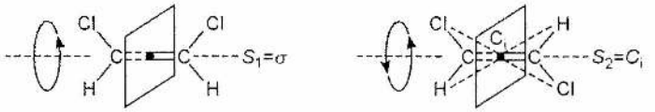
Királis molekulák

Az előzőekben már több alkalommal is találkoztunk az enantiomerekkel, azaz olyan sztereoizomerekkel, melyek egymásnak tükörképi párjai és nem hozhatók egymással fedésbe. Az enantiomerpárok hasonlóak a jobb és bal kezünkhöz, mivel kezeink is tükörképei egymásnak, de nem azonosak, azaz sem transzlációs, sem rotációs mozgással nem hozhatók fedésbe egymással.



Az olyan tárgyra, térbeli alakzatra, amely saját tükörképével nem azonos, azt mondjuk: *királis*. A szó a kéz görög nevéből (*kheir*) származik. Ennek megfelelően azt a tárgyat, amely azonos a tükörképével *akirálisnak* nevezzük. Tehát a kiralitás a tárgy szimmetriatulajdonsá-

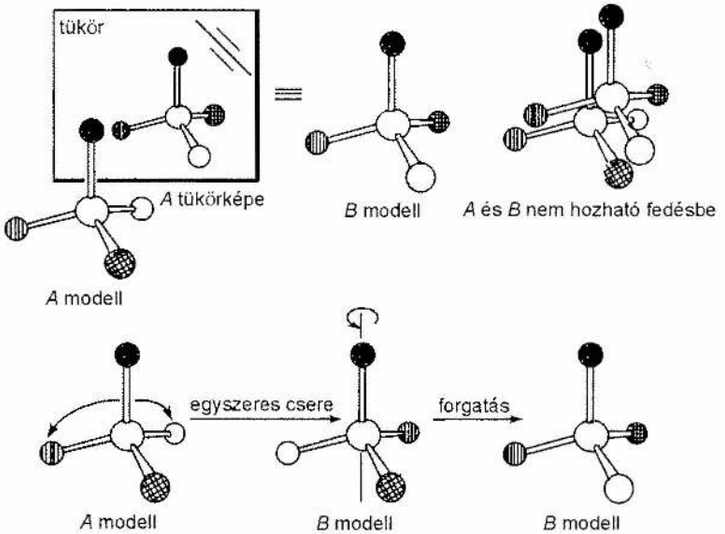
gaival van összefüggésben. Ha például egy tárgynak van belső tükörsíkja – azaz egy síkkal a tárgyat két tükörképi párrá lehet szétvágni – akkor az a tárgy akirális. *Királis* minden olyan tárgy (molekula), amely nem tartalmaz tükrözési *szimmetriatengelyt* (S_n). Valamely tárgy akkor jellemezhető S_n, azaz n-ed rendű tükrözési szimmetriatengellyel, ha annak bármely pontját a tengely körül $360/n$ fokos szögel elforgatva és a tengelyre merőlegesen fektetett síkon tükrözve, az eredeti objektumot kapjuk meg; n szükségképpen páros, vagy 1.



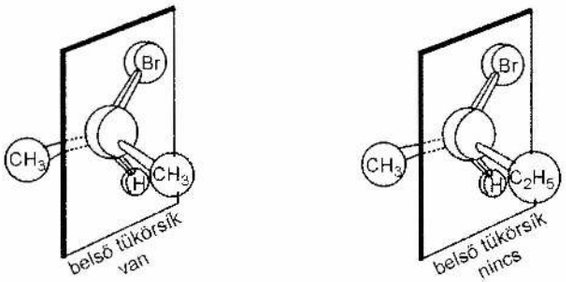
Az S_1 tengely *szimmetriasíkkal* (σ) egyenértékű, mivel ekkor lényegében elforgatás nélküli tükrözést hajtunk végre. Az S_2 tengely viszont a *szimmetriacentrummal* (C_i) egyenértékű. A szimmetriacentrumon áthaladó bármely egyenesen a centrumtól egyenlő távolságban azonos elemeket találunk.

A királis molekulák típusai

A legegyszerűbb királis vegyület esetén a molekula egyetlen olyan szénatommal (vagy ritkábban más atommal) rendelkezik, amelyhez négy különböző akirális ligandum kapcsolódik. A kiralitás tehát a négy különböző szubsztituenst viselő szénatomhoz kötődik, amelyet *kiralitáscentrumnak* (újabban *sztereogén centrumnak*) vagy *aszimmetrikus szénatomnak* nevezünk. Abban az esetben, ha a királis modellünkön két tetszőleges ligandumot felcserélünk, úgy az eredeti modell tükörképéhez (enantiomeréhez) jutunk, tehát konfigurációváltás történik:



Fontos megemlíteni, hogy az olyan modell, amelyen két vagy több ligandum azonos, akirális, mivel belső tükörsíkja van. Például, a 2-brómpropán szimmetrikus molekula, de a 2-brómbután már királis.



A bután *gauche* konformerjei vagy a ciklohexán csavart kád konformerjei is – mint láttuk – királis alakzatok, pedig nem rendelkeznek aszimmetrikus szénatommal. Esetükben maga a molekulaalkat aszimmetrikus.

Bizonyos molekulák esetében a kiralitás annak tulajdonítható, hogy egy tengely körül gátolt a rotáció. A szubsztituált bifenilek (*atropizoméria*), az 1,3-diszubsztituált allének (*allénizoméria*) és a diszubsztituált spirovegyületek tartoznak ebbe a csoportba. Ezt a típusú kiralitást *axiális kiralitásnak* nevezzük, a kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületekét pedig *centrális kiralitásnak*.

A királis vegyületek külön csoportja a hélixek (*helikális kiralitás*), amelyek tükörképeikkel a jobb- és balmenetű csavarhoz hasonlóak. Az *1.20. ábrán* a királis molekulák típusait rendszerezzük.

Optikai aktivitás

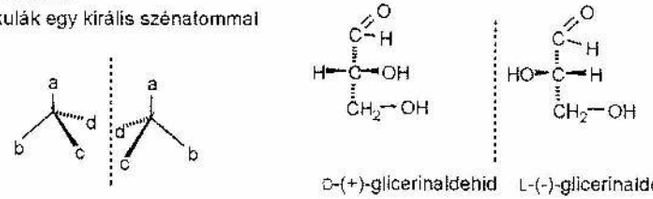
A diasztereomer vegyületek egymástól könnyen megkülönböztethetők, mivel nemcsak az energiatartalmuk eltérő, hanem minden fizikai és kémiai tulajdonságuk is. Az enantiomerek energiatartalma ezzel szemben azonos, és sok fizikai és kémiai tulajdonságuk is megegyezik. Különbség mutatkozik viszont az enantiomerek között, ha egy királis vegyülettel lépnek reakcióba, ugyanis az ilyenkor képződő vegyületek már nem tükörképei egymásnak, de nem is azonosak, azaz nem enantiomerek, hanem diasztereomerek lesznek. Ezek különböző vegyületként viselkedve, egymástól elválaszthatók, s ezáltal a kiindulási enantiomerpár is elkülöníthető.

Az enantiomerek egyetlen fizikai sajátságukban mutatnak különbséget, mégpedig optikai aktivitásukban. Az oldatukon átsugárzott síkban polarizált fényt azonos mértékben, de ellentétes irányban forgatják el.

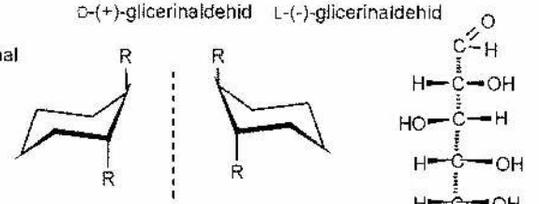
Csaknem 200 éve ismert, hogy bizonyos vegyületek kristályai és oldatai a síkban polarizált fény rezgési síkját elforgatják, azaz optikailag aktívak. *Pasteur* 1848-ban elkezdett vizsgálata során az optikailag inaktív szőlősavat (*acidum racemicum*) szétválasztotta két borkősavizomerre, amelyeknek minden fizikai tulajdonsága megegyezett, de a lineárisan (síkban) polarizált fény rezgési síkját az egyik izomer balra, a másik izomer pedig jobbra forgatta el azonos mértékben.

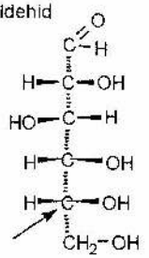
1. Centrális kiralitás

a) Molekulák egy királis szénatommal



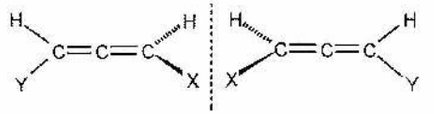
b) Molekulák több királis szénatommal

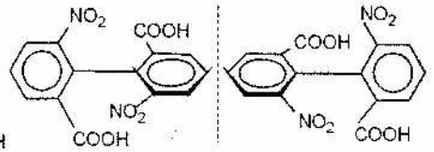


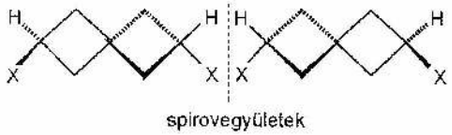


2. Molekuláris aszimmetria

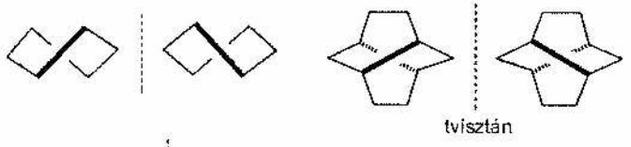
a) Axiális kiralitás:



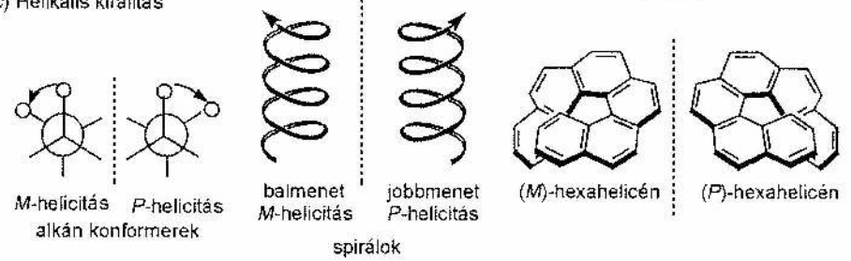




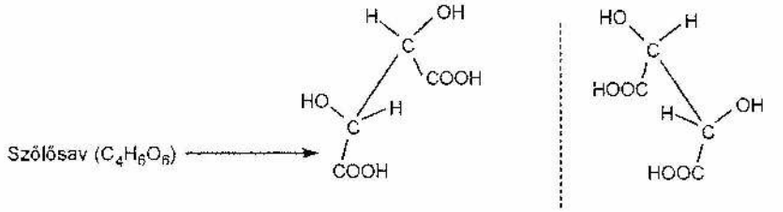
b) Csavart kádak



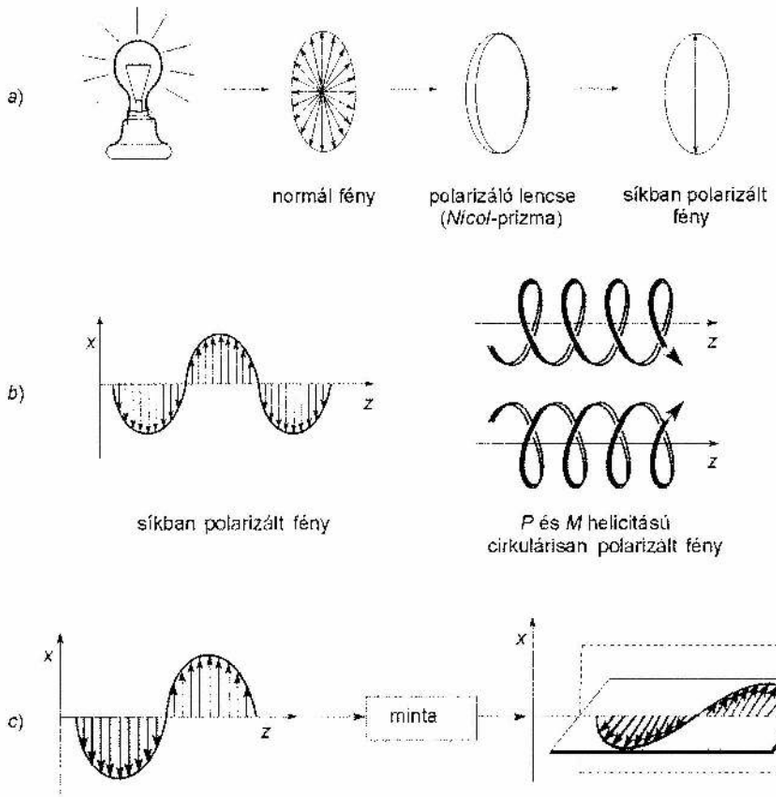
c) Helikális kiralitás



1.20. ábra. A királis molekulák típusai



A polarizáló lencsével (*Nicol*-prizma) *(1.21. a. ábra)* előállított ún. síkban polarizált fény az síkban oszcilláló elektromos térerősségvektora két cirkulárisan polarizált fénysugár vektori eredőjének tekinthető *(1.21. b. ábra)*. E két királis fénykomponensnek a sebessége, miközben egy királis vegyületen áthalad, a kölcsönhatások során fellépő diasztereomer viszony mi-



1.21. ábra. Lineárisan polarizált fény előállítása és síkjának elforgatása

att különbözővé válik, és ez a rezgési sík elfordulását eredményezi *(1.21. c. ábra)*. Ezt a jelenséget optikai aktivitásnak, az olyan vegyületeket pedig, amelyek elforgatják a lineárisan polarizált fény síkját, optikailag aktív anyagoknak nevezzük.

A forgatóképességet a nátrium D-vonalának megfelelő hullámhosszúságú fényre (λ = 589 nm) vonatkoztatjuk és α-val jelöljük. Az adott hőmérsékleten és adott oldószerben a vizsgált anyag 1%-os oldatának 10 cm-es rétegén áthaladó fény elfordulási szögének a százszorosát fajlagos forgatóképességnek nevezzük, jele: $[\alpha]_D$.

$$[\alpha]_D = \frac{100\alpha}{c \cdot l}$$

α = a fény síkjának elfordulása
c = koncentráció ($g \cdot 10^{-2}\ cm^{-3}$)
l = rétegvastagság (dm)

Az enantiomereket tehát, a polarizált fény segítségével jobbra forgató (*d*; *dexter*), (+) és balra forgató (*l*; *laevus*), (–) izomerként különböztethetjük meg. A két enantiomer ekvimoláris elegyének az oldata optikailag inaktív, mivel a két ellentétes irányú forgatóképesség „kioltja" egymást. A szőlősav is ilyen keverék, ezért a szőlősav latin neve után a királis vegyület enantiomerjeinek 50–50%-os arányú elegyét *racém formának* nevezzük. A racém formát gyakran nevezik racemátnak vagy racém elegynek is. A racém forma változatos módon képes kristályosodni (elegykristály, konglomerátum stb.) és olvadáspontja eltérhet a tiszta enantiomerek olvadáspontjától.

Ismereteink birtokában térjünk vissza a konformációs enantiomerek optikai aktivitására. A bután *gauche* konformerjei és a ciklohexán csavart kád izomerjei ugyan királis molekulák, de mindkét vegyület optikailag inaktív. Ennek oka az, hogy a két tükörképi konformer között lévő energiagát csekély, így szobahőmérsékleten akadály nélkül egymásba alakulhatnak, ami a forgatóképesség folyamatos kiegyenlítődését okozza. Az ilyen típusú vegyületet *konformációs racemátnak* tekinthetjük. Abban az esetben, ha a rotációs gát meghaladja a 84 kJ mol^{-1} értéket, a két enantiomer már elkülöníthető és a vegyület optikailag aktív, mint például a diszubsztituált bifenileknél tapasztalható (l. 198–99. old.). Ezt a jelenséget *atropizomériának* nevezzük.

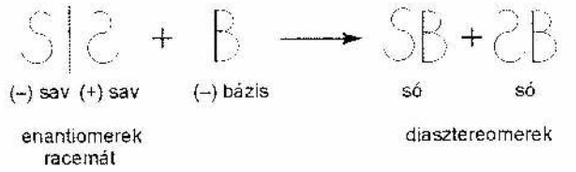
Rezolválás

Két akirális vegyület reakciójában kialakuló aszimmetriacentrumot tartalmazó királis vegyületek racém formában a két lehetséges enantiomer 50–50%-ában képződnek. Ha szükségünk van az optikailag tiszta enantiomerekre, akkor szét kell választani a racém formát a balra és a jobbra forgató enantiomerre. Ezt a műveletet *rezolválásnak* nevezzük.

Pasteur klasszikus kísérlete során a szőlősav nátrium-ammónium kettős sójának kristályosításakor keletkező konglomerátumát, azaz a tükörképi kristályformában kristályosodó (–)-borkősav- és (+)-borkősavsókat szétválogatta. Ez az ún. mechanikus rezolválás a legritkább esetben alkalmazható más racemátok szétválasztására.

A leggyakrabban alkalmazott módszer szerint a racém vegyületet optikailag tiszta királis vegyülettel átalakítjuk a megfelelő diasztereomerek keverékévé, amelyek eltérő fizikai tulajdonságaik alapján már szétválaszthatók.

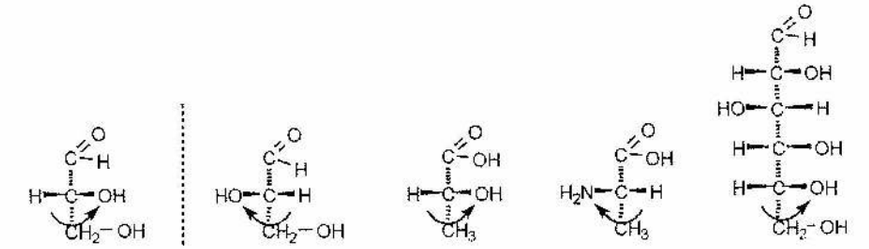
Például, ha egy racém savat reagáltatunk egy királis bázis egyik enantiomerével, akkor a képződött sókeverék már diasztereomer izomerpárt alkot, amelyekből szétválasztás után az enantiomerek felszabadíthatók.



Királis vegyületek konfigurációjelölése: a D/L-rendszer – a relatív és az abszolút konfiguráció

A szénhidrátok, hidroxikarbonsavak és aminosavak konfigurációjának jelölésére 1906-ban *Rosanoff* és *Fischer* dolgozta ki a következő szabályt (konvenciót).

1. Az említett vegyületek modelljét vetítsük úgy a síkra, hogy a legmagasabb oxidációs fokú ligandum (karboxi- vagy aldehidcsoport) a sík mögé északi, a legalacsonyabb oxidációs fokú ligandum (alkilcsoport vagy CH_2–OH) pedig a sík mögé déli irányba nézzen.
2. Ha az így módon nyert vetített képletben a ligandumok körbejárási iránya megegyezik a jobbra forgató, azaz (+)-glicerinaldehidével, akkor a konfigurációt D (*dexter*, jobb) betűvel, ellentétes esetben L (*laevus*, bal) betűvel jelöljük.



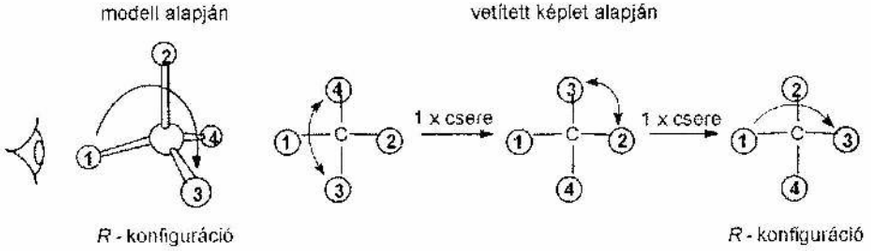
A (+)-glicerinaldehid tényleges (abszolút) konfigurációját a szabály megfogalmazásakor természetesen nem ismerték, ezért önkényesen választották az egyik lehetséges vetített képletet viszonyítási alapnak. A szénhidrátok és más vegyületek konfigurációját kémiai átalakítások segítségével vezették vissza a (+)-glicerinaldehidre. Ezek a kémiai reakciók a kiralitáscentrumok konfigurációját nem módosítják. Az így módon történő *relatív konfiguráció* meghatározást *konfiguratív korrelációnak* nevezzük. Látható, hogy a D/L jelölés nincs összefüggésben a vegyületek forgatóképességének irányával.

1951-ben röntgendiffrakciós módszerrel igazolták, hogy a (+)-glicerinaldehid valóságos térszerkezete megegyezik a D-glicerinaldehidre önkényesen felrajzolt szerkezettel, ezért a már említett kémiai korrelációval erre vonatkoztatott további konfigurációmeghatározások is *abszolút konfigurációnak* tekinthetők. Ezért a D-(+)-glükóz aldehid csoportjától legtávolabb levő kiralitáscentrumának és a D-(+)-glicerinaldehid konfigurációjának azonossága a D-(+)-glükóz abszolút konfigurációját is jelenti.

Királis vegyületek konfigurációjelölése: az R/S rendszer – a Cahn–Ingold–Prelog-(C.I.P.) szabály

Az 1956-ban kidolgozott módszer alkalmas arra, hogy a molekula tényleges térszerkezetét reprezentáló modell vagy vetített képlete alapján kiralitáscentrumának (vagy centrumainak) abszolút konfigurációját megadhassuk. Ennek során az alábbiak szerint járunk el.

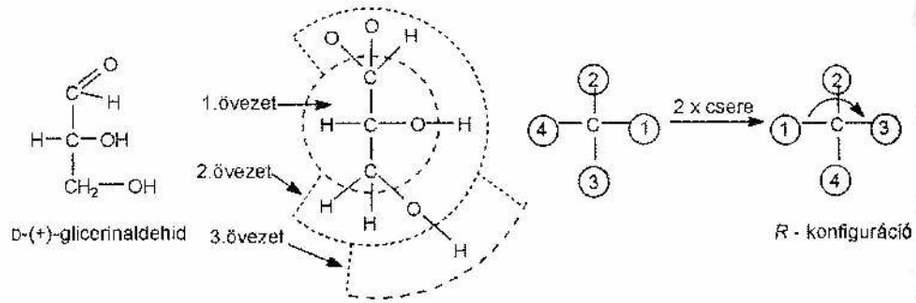
1. Rangsoroljuk a kiralitáscentrumhoz kapcsolódó ligandumokat csökkenő szekvenciaszabályok alapján (1 > 2 > 3 > 4).
2. Nézzük a centrális atomot úgy, hogy a legkisebb rangú (4) ligandum a szemünktől legtávolabbi oldalra kerüljön! Vetített képlet esetén a 4. számú ligandum kerüljön alulra, páros számú ligandumcserével.
3. Határozzuk meg az 1., 2. és 3. rangú ligandumok körbejárási irányát – ha az óramutató járásával megegyező, akkor *R* (*rectus*), ha ellentétes, akkor *S* (*sinister*) jelű a kiralitáscentrum konfigurációja.



A szubsztituensek besorolásához az alábbi rangsorszabályt alkalmazzuk.

1. Először a kiralitáscentrumhoz közvetlenül kapcsolódó atomokat rangsoroljuk (első övezet). Ha ezek között azonosakat találunk, akkor az ezekhez kapcsolódó további atomokat vizsgáljuk (második övezet). Addig folytatjuk a további övezetek vizsgálatát, ameddig különbséget nem találunk.
   A szubsztituenseket az alábbi szabályok szerint rangsoroljuk:
   a) A nagyobb rendszámú elem magasabb rangú.
   b) A nagyobb tömegszámú elem magasabb rangú.
   c) A geometriai izomer szubsztituensek közül a *Z* izomer magasabb rangú, mint az *E* izomer.
   d) Az optikai izomer szubsztituensek közül az *R* konfigurációjú magasabb rangú, mint az *S* konfigurációjú.
2. A ligandumok koordinációs számát mindig négyre egészítjük ki, és a többszörös kötésekben lévő atomokat megtöbbszörözzük úgy, hogy egyszeres kötések alakuljanak ki.

A 2. pont szerint, például a –COOH > –CHO > $-CH_2OH$ rangsor alakul ki, mivel a karboxilcsoport szénatomjához formálisan három, az aldehidhez pedig két oxigén kapcsolódik. Az *1.22. ábrán* a D-(+)-glicerinaldehid konfigurációmeghatározása látható.



1.22. ábra. D-(+)-glicerinaldehid konfigurációmeghatározása

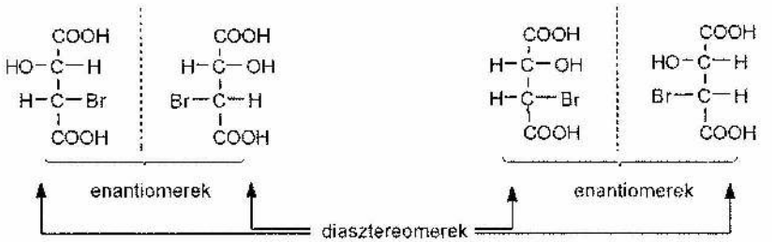
Ha a molekula több kiralitáscentrumot tartalmaz, akkor külön-külön meghatározzuk mindegyik konfigurációját és a vegyület neve előtt feltüntetjük, például: (2*S*,3*S*)-borkősav.

Ugyancsak a *C.I.P.* sorrendszabályt kell alkalmaznunk az olefinek *E*-*Z* izomériája esetén a konfiguráció jelölésére.

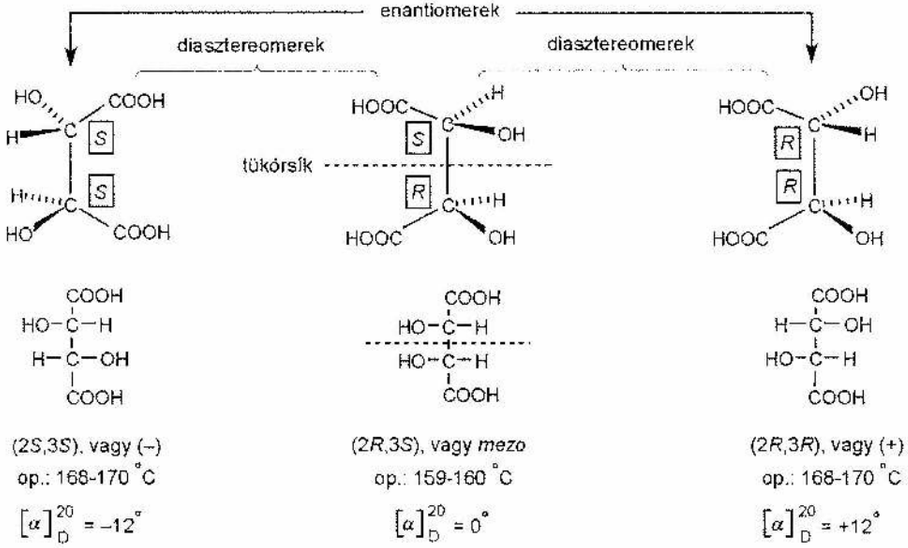
Több királis szénatomot tartalmazó vegyületek izomériája

Több kiralitáscentrum esetén a lehetséges sztereoizomerek száma 2^n, ahol *n* az aszimmetrikus szénatomok számát jelöli.

Ennek megfelelően, például a 2-brómalmasav esetében az alábbi izomerek írhatók fel.



A borkősav (2,3-dihidroxiborostyánkősav) két kiralitáscentrumához azonos szubsztituensek kapcsolódnak (azonos telítettségű kiralitáscentrumok), ezért az izomerek száma eltér az előbb említett általános szabálytól. A független izomerek száma 3. Megemlítendő, hogy a racém borkősavat szőlősavnak is szokták nevezni.

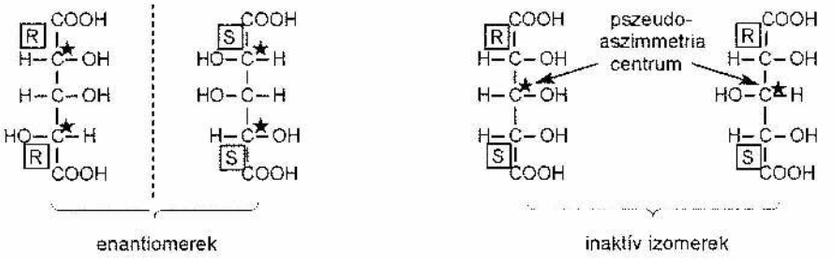


szőlősav = (±) borkősav, *racém* vegyület op.: 205-206 °C $[\alpha]_D^{20} = 0°$

1.23. ábra. A borkősav izomerjei

Az (*R,S*)-borkősav rendelkezik belső tükörsíkkal, tehát nem királis molekula. A két ellentétes forgatásirányú aszimmetriacentrum optikai forgatóképessége kioltja egymást, ezért ez az izomer optikailag inaktív. Az ilyen sztereoizomert, melyben ugyan találhatók királis szénatomok, de a molekula tükörsíkkal rendelkezik és ennek következtében optikailag inaktív, *mezo-izomernek* nevezzük *(1.23. ábra)*.

Ugyancsak kevesebb a sztereoizomerek száma a lehetséges 2^n értéknél, ha az azonos telítettségű kiralitáscentrumok között újabb királis szénatom található.



1.24. ábra. A 2,3,4-trihidroxiglutársav izomerjei

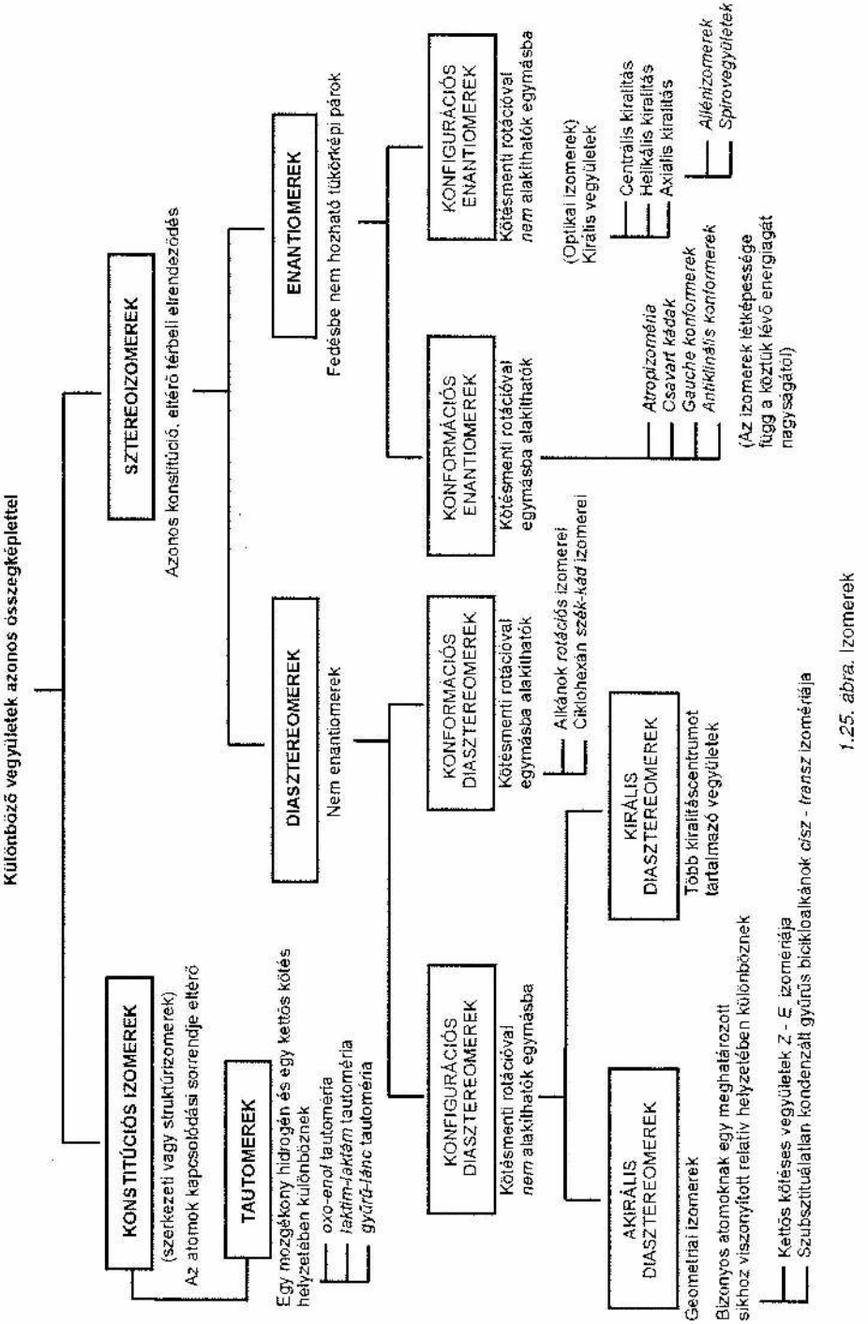
Például a 2,3,4-trihidroxiglutársav esetében négy izomer létezik. Kettő ezek közül enantiomer párt alkot, a másik két izomer optikailag inaktív módosulat. Ezekben a középső szénatomot *pszeudoaszimmetriás szénatomnak* nevezzük, mivel a hozzá kapcsolódó két azonos telítettségű, de ellentétes konfigurációjú centrum forgatóképessége kioltja egymás hatását *(1.24. ábra)*.

Az *1.25. ábrán* a szerves vegyületek izomériaviszonyait foglaltuk össze.

Szerves vegyületek összetételének és szerkezetének meghatározása

A vegyületek kémiai és fizikai tulajdonságait a molekulaszerkezet határozza meg, ami azt jelenti, hogy a szerkezet ismeretében a tulajdonságokra, az anyagi sajátosságok ismeretében pedig a belső felépítésre következtethetünk. Ez a megállapítás oly mértékben helytálló, hogy a molekuláris szerkezet pontos feltárása esetén nem csupán a szokványos anyagi sajátosságokat lehet megjósolni, hanem a fizikai, kémiai és a biokémiai tulajdonságokat, sőt bizonyos esetekben a biológiai hatásukat is. Az utóbbiaknak a gyógyszerkutatásban van jelentőségük a biológiai hatás tervezése szempontjából.

A szerkezet–tulajdonság szoros összetartozása a világ molekuláris szintű, egyre nagyobb mértékű felfedezésének lehetőségét is magában hordozza. Közvetlen betekintésünk a molekulák világába ugyanis korlátozott, többnyire csak közvetve, jól feltett kérdéseinkre kapott válaszok helyes értelmezésével juthatunk információkhoz a molekulaszerkezetre vonatkozóan. Az alábbiakban azzal foglalkozunk, hogy a molekulákat miként kérdezzük, és válaszaikat miként értelmezzük, azaz mely tudományterület, milyen vizsgálati módszerekre épülve teszi lehetővé a vegyületek molekulaszerkezetének felderítését.



1.25. ábra. Izomerek

Az elmúlt két évszázad tudományos fejlődésének eredményeként az elemek és vegyületeik kimutatásával, összetételével és szerkezetük meghatározásával foglalkozó tudomány, az *analitika* a kémián belül nemcsak önálló tudományként különült el, hanem hamarosan a kémia egyéb részterületei szerint is differenciálódott, és a 20. század első évtizedeiben a szerves vegyületek analitikája már önálló tudományként jelent meg.

Az önálló tudománnyá válás kezdeteit a szerves vegyületek elemi összetételének meghatározására való törekvés jellemezte. Tankönyvünk bevezetésében már utaltunk rá, hogy az égés tanulmányozása kapcsán *Lavoisier* francia kémikus ismerte fel, hogy az élő természetből, növényi és állati szervezetekből származó anyagok (szerves anyagok) az ún. *organogén* elemekből: szénből, hidrogénből, oxigénből és nitrogénből épülnek fel. *Lavoisier* alapvető felismerését követően hamarosan az is ismertté vált, hogy e négy leggyakrabban előforduló elemen kívül a kén, a foszfor, valamint a halogének és néhány fém is előfordulhat alkotóként a szerves vegyületekben.

Az elemi összetétel feltárására való törekvés elvezetett az analitikai elemzés célkitűzések szerinti felosztásához, azaz a *minőségi* (*kvalitatív*) és a *mennyiségi* (*kvantitatív*) analitikai vizsgálatok elkülönüléséhez.

A minőségi vizsgálatok közé soroljuk a fizikai és a kémiai vizsgálatokat. A fizikai vizsgálatok elsősorban a szerves anyagok jellemzésére és tisztaságuk ellenőrzésére szolgáló fizikai [olvadáspont (op.), forráspont (fp.), optikai forgatás (α_D) stb.] és spektroszkópiai (UV, IR, NMR, MS stb.) állandók meghatározására irányulnak. A kémiai vizsgálatokkal pedig felvilágosítást nyerhetünk a szerves vegyületek elemi összetételéről és azon atomcsoportjaikról (*funkciós csoportjaikról*), amelyek a vegyület kémiai tulajdonságait döntő módon befolyásolják. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a fizikai vizsgálatokként említett spektroszkópiai módszerek az elmúlt fél évszázadban oly mértékben fejlődtek és tökéletesedtek, hogy az anyag-, idő- és költségigényes kémiai vizsgálatokat szinte már teljesen háttérbe szorították és mennyiségi vizsgálatokra is alkalmasak. E módszerekkel ugyanis 1–2 mg-nyi mintából a vegyület funkciós csoportjain túlmenően a molekula teljes szerkezetéről (molekulatömeg, összegképlet, konstitúció és térszerkezet) kaphatunk felvilágosítást. A továbbiakban ezért a laboratóriumi munkához feltétlenül szükséges kémiai vizsgálatok közül csak a legfontosabb elemek (C, H, N, Hlg) kimutatási reakcióival és kvantitatív analitikai vizsgálatként arányaik meghatározásával, valamint a fizikai vizsgálatok közül csak a spektroszkópiai módszerekkel foglalkozunk részletesebben.

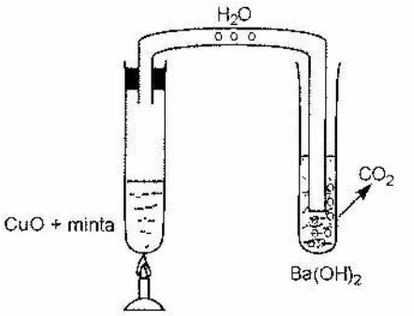
Minőségi analízis

A szerves vegyületek elemi összetevőinek kvalitatív vizsgálata aránylag könnyű feladat és mg-os mintákkal, egyszerű laboratóriumi felszerelésekkel elvégezhető.

Szén és hidrogén kimutatása

A módszer *Liebig* megfigyelésén alapszik, aki azt tapasztalta, hogy a szénvegyületek szén- és hidrogéntartalma réz(II)-oxid jelenlétében már nem túl magas hőmérsékleten (500–550 °C) is teljesen szén-dioxiddá és vízzé alakul.

$$C,H,O + CuO \xrightarrow{\Delta} CO_2 + H_2O + Cu_2O$$



1.26. ábra. Szén és hidrogén kimutatása

A módszer gyakorlati kivitelezését az *1.26. ábra* szemlélteti. A kimutatási reakció végbemenetelét a kondenzálódó vízgőzcseppek, valamint a rendszerből távozó szén-dioxid bárium-hidroxiddal képzett csapadékának (bárium-karbonát) kiválása jelzi.

Nitrogén, kén és halogén kimutatása

A *nitrogén kimutatása* az ún. *Lassaigne*-próbával történhet. *Lassaigne* módszere azon alapul, hogy szerves vegyületek nitrogéntartalma nátriummal hevítve cianiddá alakul, ami vas(II)-szulfáttal, majd vas(III)-kloriddal az alábbi egyenletek szerint berlinikék csapadékként mutatható ki.

$$C,H,O,N,S,Hlg \xrightarrow{\Delta} NaCN + Na_2S + NaHlg$$

$$2\ NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(CN)_2 + 4\ NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$3\ Na_4[Fe(CN)_6] + 4\ FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow + 12\ NaCl$$

A *Lassaigne*-próba megbízhatatlan olyan nitrogéntartalmú vegyületek esetén, amelyek a nátriummal való reagálás előtt a hevítés hatására elillannak, vagy pedig könnyen illó nitrogéntartalmú bomlásterméket adnak. A próba gyakorlati kivitelezése igen egyszerű. A vizsgálandó mintát (20–50 mg) kb. fele súlyú fémnátriummal kémcsőben óvatos melegítéssel megömlesztjük, majd az ömledéket gyenge vörösizzásra hevítjük. Az így nyert hamuszerű anyagot vízben oldjuk, és ezután a cianid-anion jelenlétére kémlelünk.

A *kén kimutatását* a fenti módon nyert vizes oldatból ólom(II)-acetáttal végezzük. A nátriummal történő roncsolás során a szerves vegyület kéntartalma vízoldható nátrium-szulfiddá alakul, amelyből ólom(II)-acetáttal az alábbi egyenlet szerint keletkező sötétbarna ólom(II)-szulfid-csapadék választható le.

$$Na_2S + Pb(OAc)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2\ NaOAc$$

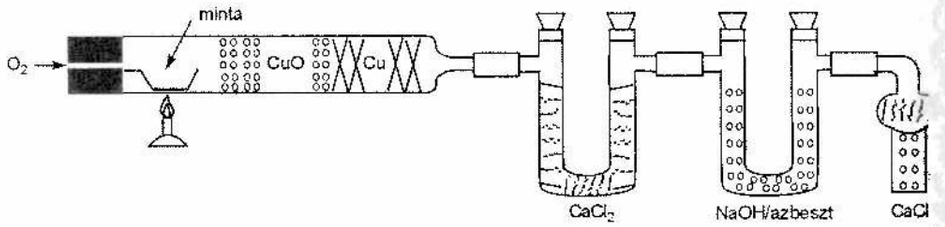
A halogének kimutatása szintén az elroncsolás után nyert vizes oldatból történik. A halogenidionok ugyanis ezüst-nitrát-oldattal rosszul oldódó ezüsthalogenid-csapadékot adnak.

$$NaHlg + AgNO_3 \rightarrow AgHlg \downarrow + NaNO_3$$

A halogének kvalitatív kimutatását a szerves anyagmintából az ún. *Beilstein*-próbával közvetlenül is elvégezhetjük. A vegyület néhány mg-ját izzítással halogénmentesített rézdrót felületére visszük, majd azt színtelen gázlángba tartjuk. Ilyenkor a szerves vegyület elbomlik és halogéntartalma az illékony rézhaloiddá alakul, amely fűzöld lángfestést okoz.

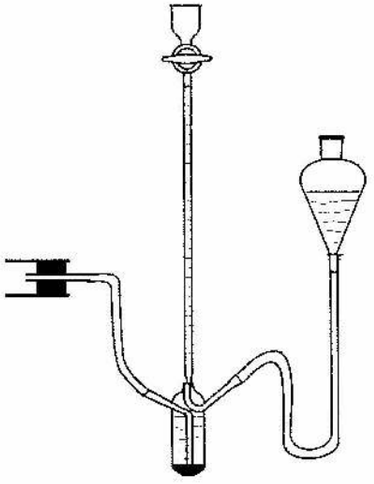
Mennyiségi analízis

Szerves vegyületek szén- és hidrogéntartalmának mennyiségi meghatározását 1831-ben *Liebig* dolgozta ki. A módszer ismert tömegű (500–800 mg!) minta tökéletes égése során keletkező égéstermékek tömegének meghatározásán alapult. Az eljárást az *1.27. ábra* szemlélteti. Az égető csőből távozó vízgőzt és szén-dioxidot a kalcium-kloridos, illetve a nátronmésszel vagy nátronazbeszttel töltött csapda köti meg. A csapdák tömegének változásából a vizsgált szerves anyag százalékos hidrogén- és széntartalma meghatározható.



1.27. ábra. Liebig-féle makro-elemanalizátor

Ismerve a szén és hidrogén atomtömegét, kiszámítható az elégetett szerves vegyületet felépítő szén-, hidrogén- és oxigénatomok száma. Ezen arányszámok segítségével felírható a vegyület *empirikus összegképlete* $(C_xH_yO_z)_n$, amely alapján a vegyületet felépítő molekulák móltömegének ismeretében a tényleges összegképlet is megadható.



1.28. ábra. Azotométer

A nitrogén *Dumas*-féle meghatározása azon alapszik, hogy a szerves vegyületek réz(II)-oxiddal hevítve még szén-dioxid-áramban is elégethetők. Ilyenkor a nitrogén kötési módjától függően vagy elemi állapotban (N_2), vagy pedig nitrogén-oxidok (NO_x) formájában szabadul fel. Az utóbbiak elemi nitrogénné redukálhatók, és így a szerves vegyület nitrogéntartalma teljes egészében nitrogéngáz formájában szabadul fel:

$$C,H,O,N + CuO \xrightarrow{\Delta} CO_2 + H_2O + N_2 + NO_x + Cu$$

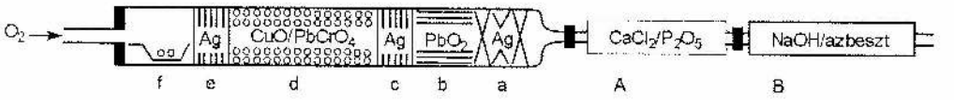
$$Cu + NO_x \xrightarrow{\Delta} CuO + N_2$$

A képződött nitrogéngáz térfogata – a szén-dioxid és vízgőz elnyelésére alkalmas kálium-hidroxidot tartalmazó – azotométerrel meghatározható *(1.28. ábra)*.

A fentiekben ismertetett, klasszikus meghatározási módokat a későbbiekben az ún. *Pregl*-féle mikroanalitikai eljárások váltották fel. E módszerek bevezetését

mindenekelőtt a ±0,001 mg pontosságú mikromérlegek elterjedése tette lehetővé. A 3–5 mg tömegű mintából kiinduló mikromódszerek nem egyszerűen csökkentett méretű változatai voltak a korábbi *Lavoisier–Liebig–Dumas*-féle makromódszereknek, hanem új elveken alapultak.

Az *1.29. ábrán* bemutatott *Pregl*-féle mikro szén- és hidrogénmeghatározó berendezés univerzális töltete által egyaránt alkalmas volt halogén-, nitrogén- és kéntartalmú szerves vegyületek szén- és hidrogéntartalmának a vizsgálatára, mint a felsorolt elemeket nem tartalmazó szénvegyületek analízisére.



1.29. ábra. Pregl-féle elemanalizátor

A töltet a kapilláris csőrtől az oxigéngáz belépési pontja felé haladva a következő részekből áll. Vékony ezüst huzalgombolyag (a) a vízgőz kondenzálódásának megakadályozására, ólom-dioxid–azbesztréteg (b) a nitrogéntartalmú anyagok égetése esetén a nitrogén-dioxid megkötésére:

$$PbO_2 + 2\,NO_2 \rightarrow Pb(NO_3)_2$$

Hőátmenetet és halogéncsapdát biztosít az ezüstgyapot réteg (c), majd a réz-oxid/ólom-kromát töltet (d) oxidáló kontaktként hat. Kéntartalmú vegyületek égetésekor a szén-dioxid és a víz mellett kén-trioxid is keletkezik, amit ólom(II)-szulfát alakjában az ólom-kromát köt meg. Az oxidáló kontakt előtt az újabb ezüstgyapot réteg (e) a halogének megkötésére szolgál, a kis platinacsónakban (f) pedig a pontosan bemért 1–2 mg-nyi minta található. Az égéstermékek (CO_2, H_2O) megkötésére elnyelőcsövek szolgálnak (A, B).

A nitrogén mikromeghatározása – a makromeghatározás analógiájára – a *Dumas*-féle módszer elve alapján mikroazotométerrel történt. Ez egy olyan gáztérfogatmérő, amelynek kapilláris endiométercsövén a térfogat leolvasása ±0,002 ml hibahatáron belül lehetséges.

Az 1960-as évekig e módszerek teljes automatizálására irányuló fáradozások (programozható csőkemencék alkalmazása stb.) nem jártak sikerrel. E téren a megoldást a különféle szerves anyagok elégetése során keletkező gázelegyek ($CO_2/H_2O/N_2/SO_2$) gázkromatográfiás elválasztása és hővezetőképességi detektorral történő nagyérzékenységű detektálása jelentette.

A mai modern automata analizátorokban az ismert tömegű, ónkapszulába zárt minta oxigénnel dúsított, folyamatos héliumáramban ég el. A tökéletes oxidációt a gázelegy Cr_2O_3-on történő átáramoltatása, a nitrogénoxidok nitrogénné való redukcióját pedig réztöltéten való átvezetés biztosítja. A réztöltet az égés során visszamaradt oxigént is megköti. A gázelegy végül egy kromatográfiás oszlopra jut, amelynek töltete szétválasztja az égéstermékeket, és így azok N_2, CO_2, H_2O sorrendben lépnek a hővezetőképességi detektorba. A detektor jelét számítógépes adatfeldolgozó rendszer jeleníti meg. A készüléket ismert összetételű standard mintákkal kalibrálva, az adatfeldolgozó program az égetést követően közvetlenül a szerves anyag C-, H-, N-tartalmának %-os mennyiségét adja meg.

A kéntartalom meghatározására a mintát ugyancsak elégetik, a kvantitatív átalakulást kén-dioxiddá a WO_3-katalizátoron végzik. A gázkromatográfiás detektálás és adatrögzítés a C-, H-, N-mérésnél ismertetett módon történik.

Szerkezetfelderítés spektroszkópiai módszerekkel

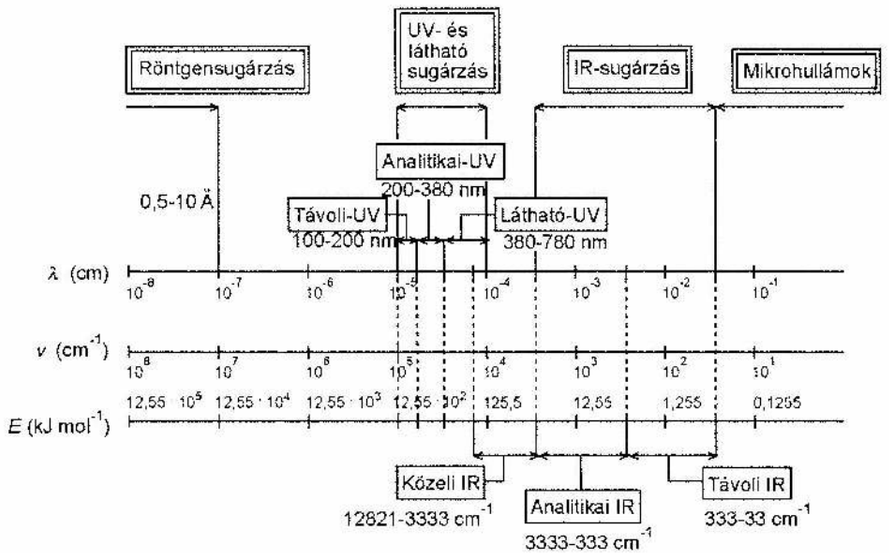
Ismeretes, hogy a molekulaszerkezet jellemző paraméterei (kötéshosszúság, kötésszög, kötéspolarizáltság, kötéserősség, stb.) és az anyag fizikai sajátságai között szoros az összefüggés. Így a fizikai tulajdonságok mérése vagy azok változásának követése a szerkezetfelderítés eszközei lehetnek. A fizikai tulajdonságok meghatározásán alapuló vizsgálati módszereknek számos előnyük van, mégpedig:

a) a molekulaszerkezetre sokkal pontosabb felvilágosítást adnak, mint a klasszikus kémiai módszerek;
b) a vizsgálatokhoz szükséges mintamennyiség csekély, és a minta általában visszanyerhető;
c) sok esetben folytonos elemzés is végezhető, ami a modern elválasztástechnikai módszerekkel: gázkromatográfiával *(GC)*, vagy nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával *(HPLC)* kombinálva lehetővé teszi reakciók követését, bomlékony intermedierek kimutatását és reakciókinetikai mérések elvégzését is.

Szerves kémikusok számára a legjelentősebbb – adott fizikai tulajdonságra épülő – vizsgálati módszer, az anyagok viselkedésének folyamatos követése különböző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás hatására. A legismertebb elektromágneses sugárzás a látható fény, amelynek hullámtermészetét az alábbi – hullámhosszat (λ), frekvenciát (ν) és a sugárzás vákuumban mért terjedési sebességét ($c = 2{,}99 \cdot 10^8$ m s^{-1}) magában foglaló – összefüggéssel jellemezhetjük:

$$\nu \cdot \lambda = c$$

Az elektromágneses sugárzás széles hullámhossztartományt ölel fel. Az egyes tartományokban különböző mértékegységek használata terjedt el. Az *1.30. ábra* a különböző spektroszkópiai vizsgálati módszerekhez rendelt elektromágneses sugárzási tartományokról tájékoztat.



1.30. ábra. Az elektromágneses színképtartomány

A röntgensugarak hullámhossza 10^{-8} cm nagyságrendű, és ebben a tartományban a hullámhossz legmegfelelőbb egysége az Angström (1 Å = 10^{-8} cm = 10^{-10} m). A látható és ultraibolya tartományban ugyanezt általában nanométerben (1 nm = 10^{-9} m) fejezik ki. Az infravörös tartományt pedig a hullámhossz helyett az 1 cm-re eső rezgések számával, az ún. *hullámszámmal* (ν^*) jellemzik, ami matematikailag a következő:

$$\nu^* = \frac{1}{\lambda},$$

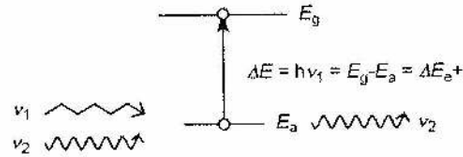
mértékegysége: Kayser (K), dimenziója: cm^{-1}. A *frekvenciát* (ν) a mikrohullámú és rádiófrekvenciás spektroszkópiában használják. A frekvencia egysége a Hertz (Hz), dimenziója: s^{-1}.

Az elektromágneses sugárzás energiáját a *Planck*-törvény írja le:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu^*,$$

ahol a h a *Planck*-féle hatáskvantum, melynek nagysága $6{,}63 \cdot 10^{-34}$ Js.

A vizsgálandó anyag molekulái az elektromágneses sugárzással való kölcsönhatásuk során energiát vesznek fel (abszorbeálnak), miközben az adott hőmérsékletnek megfelelő energiaállapotukból (alapállapotukból, E_a) egy nagyobb energiatartalmú állapotba, az ún. *gerjesztett állapotba* (E_g) kerülnek *(1.31.ábra)*.



1.31. ábra. Gerjesztés

Ha a sugárzás kölcsönhatás előtti és utáni összetételét (spektrumát) összehasonlítjuk, akkor a mért változásból, azaz az abszorpciós spektrumból a molekula szerkezetére következtethetünk. A molekulák energiaállapota ($E_{össz.}$) – elhagyva a molekulák nem kvantált kinetikus energiáját és feltételezve, hogy az atommagok a helyzetüket nem változtatják meg (*Born–Oppenheimer*-közelítés), – közelítőleg három részből, az ún. elektronenergiából (E_e), rezgési (vibrációs) energiából (E_v) és a forgási (rotációs) energiából (E_r) tevődik össze.

$$E_{össz.} = E_e + E_v + E_r.$$

Az elektronenergia (E_e) a molekula összes elektronjának potenciális és kinetikus energiájának összege, nagysága átlagosan 400 kJ mol^{-1}. A rezgési energia (E_v) a molekula atomjainak a kötések mentén történő periodikus mozgásából származó potenciális és kinetikus energiájának összege, mely 1–300 kJ mol^{-1} közötti érték. A rotációs energia (E_r) a molekulát felépítő atomok – tömegközéppont körüli forgó mozgásából származó – kinetikus energiájának az összege. A rotációs energiaállapotok közötti különbség 10^{-2}–10^{-3} kJ mol^{-1} nagyságrendű.

A molekulák csak diszkrét energiaállapotokban léteznek, így az elektron-, a rezgési és a forgási állapotokhoz is kvantált energiaszintek tartoznak. Mindezeknek megfelelően egy molekula folytonos elektromágneses térből csak diszkrét energiafelvételre (szelektív abszorpcióra) képes, mégpedig a molekula energiaállapotát additíven meghatározó elektron-, rezgési és forgási állapotainak energiaszintjei szerint. Ezért, ha egy molekulát folytonos elektromágneses sugárzás ér – a molekula diszkrét abszorpciója miatt – az elektromágneses sugárzás spektrumának változása a molekula szerkezetének függvénye. Ilyen módon jellegzetes elektron-, rezgési és forgási molekulaszínképekhez jutunk.

A molekula összenergia állapotának ($E_{össz.}$) additív tagjai közül, számértékét tekintve – a vegyértékelektronok gerjesztésével kapcsolatos – elektronenergia (E_e) a legnagyobb. Ezért az elektronátmenetek mindig együtt járnak a rezgési és forgási állapotok gerjesztésével is. Az elektronátmenetek energiaigénye nagy, általában 400–500 kJ mol^{-1}, és ezt az energiát az elektromágneses sugárzás rövid hullámú (nagy frekvenciájú) tartománya, az ultraibolya (UV) és látható (VIS) fény képes fedezni.

Ultraibolya és látható spektrofotometria

Az *ultraibolya és látható fény spektrofotometria* – mint az előzőekben már ismertettük – azon alapul, hogy a vizsgált molekula az ultraibolya (200–380 nm) vagy a látható fény (380–780 nm) adott hullámhosszúságú komponensét (komponenseit) abszorbeálja, aminek következtében a molekula egyik vegyértékelektronja alapállapotban elfoglalt ún. *kötő* vagy *nemkötő* pályáról egy nagyobb, ugyancsak kvantált energiájú gerjesztett, az ún. *lazító* pályára kerül át. A fényabszorpció mértékére két tapasztalati szabályt találtak.

Bougert–Lambert-törvény szerint, valamely homogén izotróp közegben a monokromatikus fényből abszorbeált hányad független a beeső fény intenzitásától, és minden egymást követő egységnyi réteg a beeső fény azonos hányadát abszorbeálja.

Beer törvénye szerint, abszorpciót önmagában nem mutató (tehát optikailag átlátszó) oldószerben a beeső fényből az oldott anyag által abszorbeált hányad csak a fény útjába eső oldott anyag mennyiségétől, azaz az abszorpciós útba eső abszorbeáló molekulák számától függ.

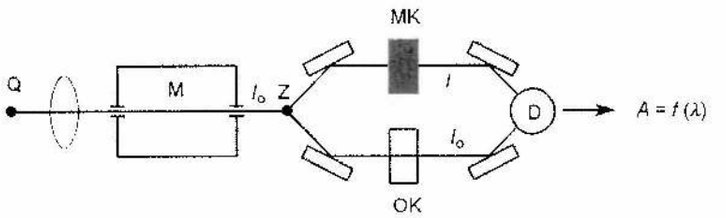
A két törvény egyesítésével a következő összefüggést kapjuk:

$$A = \log(I_o / I) = k \cdot c \cdot l,$$

ahol A az oldat abszorbanciája; I_o a beeső sugárzás intenzitása; I az áteresztett sugárzás intenzitása; k az oldatra jellemző állandó; c az abszorbeáló anyag koncentrációja (az összefüggés szigorúan csak híg oldatokra érvényes!); l a fénysugár által megtett úthossz az oldatban.

A gyakorlatban a tiszta oldószerrel töltött küvettán és az oldattal töltött azonos küvettán átbocsátott sugárnyaláb relatív intenzitását mérik. Ha ezeket az intenzitásokat I_o-nak, illetve I-nek tekintjük, akkor a kapott abszorbancia az oldott anyagra vonatkozik *(1.32. ábra)*.

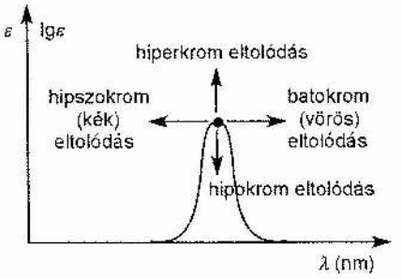
A k állandó a vizsgált anyag jellemző sajátsága. Ha az úthossz (l) 1 cm, az oldat koncentrációja 1 mg cm^{-3}, akkor a k az egységnyi koncentrációjú és rétegvastagságú közeg abszorbanciáját jelenti. A vizsgált molekula molekulatömegének ismeretében a koncentráció kifejezhető mól l^{-1} egységekben és ekkor a k-t *moláris abszorbanciának* nevezzük és ε-nal jelöljük. Mivel az abszorbancia (A) dimenzió nélküli szám, ezért a moláris abszorbancia dimenziója mol^{-1} cm^2.



Q: fényforrás M: monokromátor Z: forgótükör
MK: mérőküvetta OK: oldószeres küvetta D: detektor

1.32. ábra. Optikai sűrűség mérése

Valamely anyag spektrumának legjellemzőbb sajátsága az abszorpciós maximum (vagy minimum) helye (λ = nm) és intenzitása (ε = mol^{-1} cm^2). Ha ezen paraméterek függvényét (ε–λ) ábrázoljuk, akkor a vizsgált abszorbeáló anyagra jellemző görbét, az *abszorpciós spektrumot* kapjuk. A spektrum függőleges tengelyén (ordinátán) moláris abszorbanciát vagy ennek logaritmusát (ε vagy log ε) tüntetjük fel, a vízszintes tengelyén (abszcisszán) pedig a fény hullámhosszát (λ), a rövidhullámoktól a hosszúhullámok felé haladva, balról jobbra *(1.33. ábra)*.

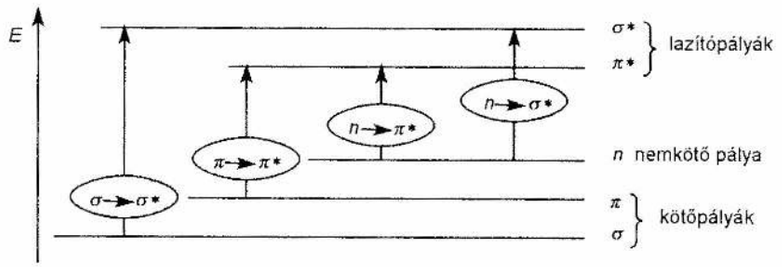


1.33. ábra. UV-színkép és a lehetséges sáveltolódások

Az elektronátmenetek típusai. Kromoforok

A molekulák valamennyi kötőelektronjára jellemző, hogy gerjesztési energiaszükségletük más és más. A molekulának azt a szerkezeti egységét, amely a fényabszorpcióért leginkább felelőssé tehető, a molekula *kromofor* (görög szó, jelentése: színhordozó) rendszerének nevezzük. A fényabszorpció során egy kötő vagy nemkötő molekulapályáján lévő vegyértékelektron lazító molekulapályára kerül. Ezen elektronátmenetnek négy típusát különböztethetjük meg *(1.34. ábra)*.

a) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet. – Azon telített vegyületek, amelyek valamennyi vegyértékelektronja σ típusú, a szokásos értelemben vett UV és látható spektrumtartományban (200–780 nm) nem abszorbeálnak, mivel a σ típusú kötőpályán lévő elektronnak (HOMO) a σ^*-lazítópályára (LUMO) történő gerjesztése igen nagy energiát igényel. Ilyen elektronátmenet csak igen rövid hullámhosszú (kisebb mint 185 nm) UV-fénnyel váltható ki. Miután eb-

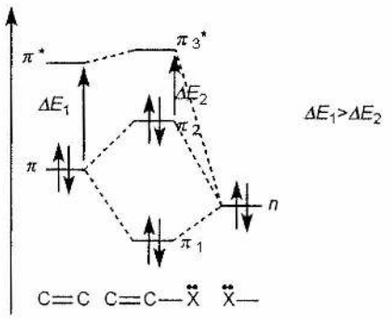


1.34. ábra. Elektronátmenetek típusai

ben a spektrumtartományban csak különleges építésű készülékkel lehet mérni, ezért a csak σ-kötéseket tartalmazó vegyületek (pl. szénhidrogének) kromofor nélküli, optikailag „átlátszó" anyagoknak tekinthetők, és előnyösen használhatók oldószerként (pl. *n*-hexán, ciklohexán stb.) az UV–VIS-spektrofotometriában.

b) $n \rightarrow \sigma^*$ átmenet. – Ha a heteroatomot (N, O, S, Hlg, stb.) tartalmazó telített vegyületek σ-kötésű heteroatomjának magányos elektronpárja (*n*) is van, akkor az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenet sávja, ha kis intenzitással is, de már 200 nm felett is jelentkezik. Az *n*-pálya viszonylagos nagyobb energiaállapota miatt, az *n* (HOMO) és σ^* (LUMO) pályák energiaszintjei között kisebb a különbség, mint a σ- és σ^*-pályák között. Az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetre a „heteroatomokat" tartalmazó telített vegyületek körében találunk tipikus példákat. A víz, alkoholok, halogéntartalmú telített szénhidrogének $n \rightarrow \sigma^*$ átmenete nagyjából a „mérhető tartomány" alsó határán van és így e vegyületek használhatók oldószerként is az UV-spektroszkópiában.

c) $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet. – A π típusú kötő és lazító molekulapályák energiaszintjei között – az *1.34. ábrának* megfelelően – kisebb a különbség, mint a σ típusú pályák esetében, ezért az ilyen szerkezeti részeket (kromofort) tartalmazó vegyületek (pl. alkének, alkinek, aromás szénhidrogének, karbonilvegyületek stb.) kromofor rendszerükre jellemző UV–VIS-színképet adnak. Az elektronátmenetben érintett molekulapályák (π, π^*) kedvező térszerkezete miatt nemcsak intenzív abszorpciós sávot adnak, hanem az abszorpciós sáv hullámhossza és intenzitása a kémiai környezetet is jellemzően leképezi. Az abszorpció általános spektrumbeli helyének eltolódását nagyobb, illetve kisebb hullámhosszak felé *batokrom*, illetve *hipszokrom* eltolódásnak nevezzük. Az abszorpció intenzitásának növekedésekor, illetve csökkenésekor pedig *hiper-*, illetve *hipokrom* eltolódásról beszélünk. Azokat a csoportokat, amelyek önállóan nem rendelkeznek jellemző fényelnyeléssel, de egy kromofor abszorpciójára jellemző hatást gyakorolnak *auxokromnak* (görög szó, jelentése: színnövelő) nevezzük. Ilyenek például az -OH, -OR, -SH, -SR, halogének, $-NH_2$ stb. csoportok. Ezen csoportok auxokrom hatását az okozza, hogy a heteroatomon lévő magányos elektronpár (*n*) kölcsönhatásba lép a molekula π-kötésével és ezáltal a legfelső betöltött molekulapálya



1.35. ábra. Auxokrom csoporttal szubsztituált etén energiadiagramja

(HOMO, π_2) és a legalsó üres molekulapálya (LUMO, π_3^*) közötti energiakülönbség jelentősen lecsökken ($\Delta E_1 >> \Delta E_2$). Az eténmolekulát választva példának az auxokrom csoportok hatását az *1.35.ábrán* szemléltetjük.

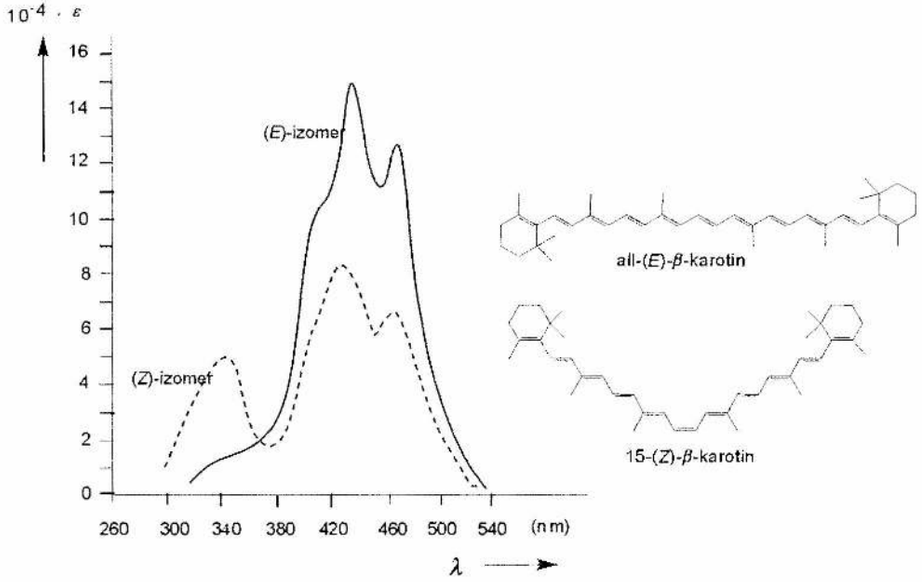
Hasonló hatást figyelhetünk meg két vagy több kettős kötés konjugációs kölcsönhatásakor is. Az 1,3-butadién 217 nm-nél jelentkező intenzív (ε = 21 000) $\pi \rightarrow \pi^*$ sávját összehasonlítva az etinével (λ = 165 nm, ε = 15 000) megállapíthatjuk, hogy a konjugáció egyaránt batokrom és hiperkrom eltolódást okoz. A konjugált poliének esetében a HOMO- és LUMO-pályák közötti energiakülönbség már annyira lecsökken, hogy e vegyületek – mint azt az *1.4. táblázat* adatai is mutatják – a látható fényt is képesek abszorbeálni és ezért színesek.

1.4. táblázat. All-*transz*-poliének ultraibolya színképadatai hexánban

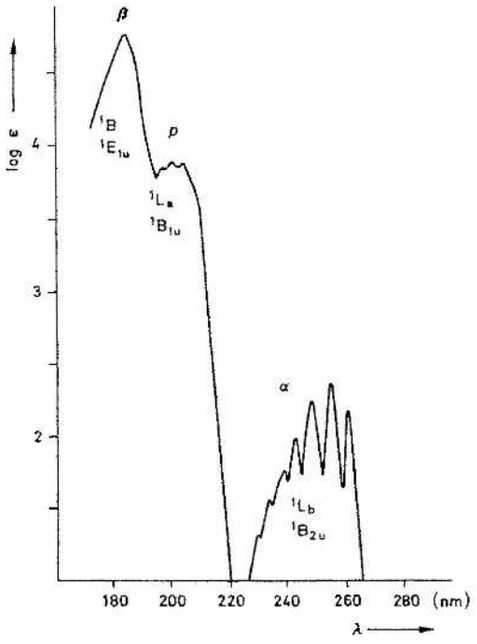
$CH_3+CH=CH+_nCH_3$

n	λ_{max} (nm)	ε
1	174	24 000
2	227	24 000
3	275	30 200
4	310	76 500
5	342	122 000
6	380	146 500

Az *1.36. ábra* a sárgarépa *(Daucus carota)* színanyagának, az all-*transz*-β-karotinnak UV-VIS-színképét mutatja. Az ábrán e vegyület 15 (*Z*) izomerjének UV-VIS-színképét is feltüntettük. E két színkép összehasonlítása jól szemlélteti, hogy az $E \rightarrow Z$ izomerizáció is nyomon követhető a UV-spektroszkópia segítségével.

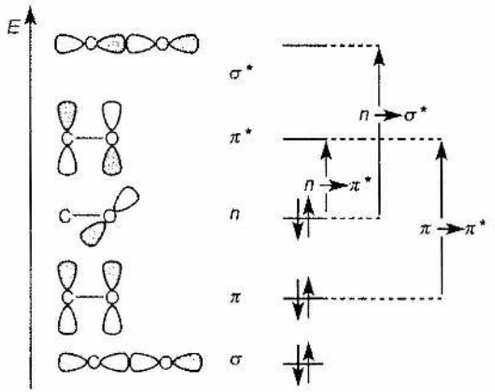


1.36. ábra. Karotinok UV–VIS-színképei



1.37. ábra. A benzol UV-színképe

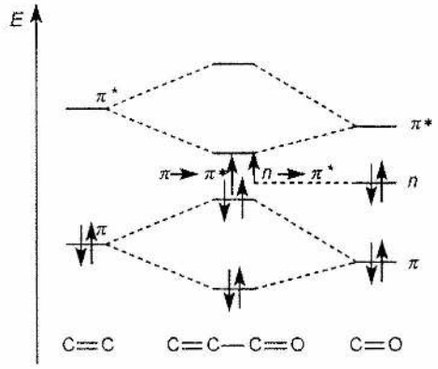
Az aromás vegyületeknek különleges π-elektronrendszerük miatt jellegzetes UV-színképük van. A benzol színképét az *1.37. ábrán* mutatjuk be. A rövidebb hullámhossz felé haladva növekvő intenzitással három abszorpciós sávot figyelhetünk meg. Mindhárom $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenettől ered, holott a benzol szimmetriatulajdonságai alapján elméletileg azt várnánk, hogy csak a 189 nm-nél jelentkező intenzív sávhoz (ε = 60 000) tartozó elektronátmenet okoz lokális töltésszétválást, illetve hoz létre indukált dipólusmomentumot ($\vec{\mu}_i$). Az ilyen elektronátmeneteket ($\vec{\mu}_i \neq 0$) megengedetteknek nevezzük, míg ha a gerjesztés során dipólusmomentum ($\vec{\mu}_i = 0$) nem indukálódik, akkor *szimmetriatiltott átmenetről* beszélünk. Az abszorpciós görbe alatti terület a gerjesztés valószínűségével és az indukált dipólusmomentum nagyságával is arányos, így a tiltott átmeneteket nem észlelhetnénk a spektrumban. A szimmetriatiltott sávok megfigyelését a molekula elektrongerjesztésével együtt járó vibrációs mozgásai teszik lehetővé. Ezek segítségével ugyanis a szimmetriatiltott átmenetek a megengedett átmenetek indukált dipólusmomentumából „kölcsönvesznek" egy kicsit és így megengedetté válnak. Ez a kölcsönzés annál könnyebben valósul meg, minél közelebb van energetikailag egymáshoz a két kölcsönhatásban lévő gerjesztési forma. A rezgési átmenetek szerepét a benzol esetében nemcsak a 204 nm-es sáv intenzitása (ε = 7400), hanem 256 nm-es sáv finomszerkezete is egyértelműen mutatja.



1.38. ábra. Karbonilcsoport molekulapályái

d) $n \rightarrow \pi^*$ átmenet. – Azokra az oxigén-, kén- vagy nitrogénatomot tartalmazó vegyületekre jellemző az $n \rightarrow \pi^*$ átmenet, amelyek heteroatomja kettős kötéssel kapcsolódik a szénatomhoz. Ekkor a legkisebb energiát igénylő átmenet (HOMO → LUMO) a heteroatomon lévő nemkötő elektronpár egyik elektronjának a lazító π^*-pályára történő átmenete. Az $n \rightarrow \pi^*$ átmenetet a karbonilcsoport példáján mutatjuk be, amelynek molekulapályáit és elektronátmeneteit az *1.38. ábra* szemlélteti.

Mivel az n és π^* pálya tengelye egymásra merőleges, töltéselmozdulás (rotáció) során dipólusmomentum nem indukálódik, ezért ez az átmenet tiltott, ám a rezgőmozgás révén mégis kis intenzitással (ε = 10–200) 300 nm körül jelentkezik telített karbonilvegyületek színképében. A második és a harmadik nagy intenzitású sáv a megengedett $\pi \rightarrow \pi^*$ és $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetekhez tartozik. A konjugációs hatás e kromofor esetében is – miként az *1.39. ábrán* bemutatott energiadiagram szemlélteti – a sávok jellegzetes batokrom eltolódásában nyilvánul meg.



1.39. ábra. α,β-Telítetlen karbonilvegyületek molekulapályái és elektronátmenetei

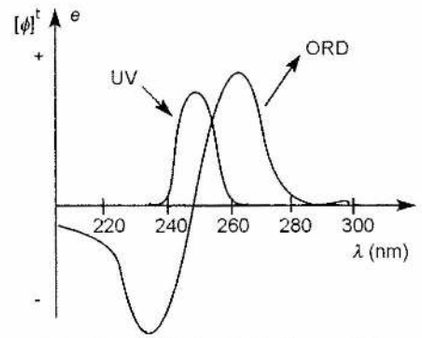
A többkromoforos molekuláknak tehát a szerkezettel szorosan összefüggő UV-színképük van. E néhány példával azt kívántuk szemléltetni, hogy az UV-spektroszkópia felvilágosítást ad a vizsgált vegyület kromofor rendszeréről és a kromofor rendszer közvetlen környezetének szterikus és elektronikus viszonyairól. A *Bougert–Lambert–Beer*-törvény alapján pedig több pontos kalibráció után a koncentráció mérésére, és így például a reakciók kvantitatív követésére van lehetőség.

Kiroptikai spektroszkópia

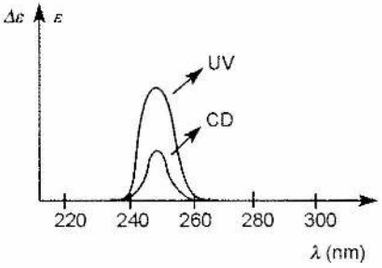
Az optikai aktivitás királis molekulák nem racém halmazának sajátsága rendezetlen fázisban (folyadék- vagy gázhalmazállapotban). Az *Optikai aktivitás* c. részben már említettük, hogy ez a felismerés Pasteurtől származik, aki először mutatott rá arra, hogy e jelenség a molekulák térszerkezetével van szoros összefüggésben.

A molekulák térszerkezete és az optikai aktivitás közötti kapcsolat feltárására a *kiroptikai spektroszkópia* alkalmas, mely módszer a síkban polarizált fény és az optikailag aktív közeg kölcsönhatásának mérésén alapszik. A lineárisan (síkban) polarizált fény jobbra és balra cirkulárisan polarizált fénykomponensei (l. 69. old.) enantiomer viszonyban vannak egymással. Arra is utaltunk, hogy enantiomerpárok egy harmadik királis komponenssel diasztereomereket adnak, és ezért a síkban polarizált fény cirkulárisan polarizált komponenseinek kölcsönhatása a nemracém királis molekulák halmazával nem lesz azonos. Fizikailag ez abban nyilvánul meg, hogy az optikailag aktív közegből kilépő polarizált fény polarizációs síkja a belépőhöz képest elfordul, azaz optikai forgatás ($[\alpha]^t_\lambda$) lép fel, melynek mértéke adott hőmérsékleten a polarizált fény hullámhosszúságától is függ.

Az optikai forgatás hullámhosszfüggését *optikai rotációs diszperziónak* (*ORD*) nevezzük. Az *1.40. ábra* egyetlen UV abszorpciós maximummal rendelkező anyag idealizált ORD-színképet mutatja.



1.40. ábra. Optikai rotációs diszperzió és ultraibolya színkép



1.41. ábra. Ultraibolya- és CD-színkép

Az ordinátán a fajlagos forgatási érték helyett az alábbi egyenlet szerint definiált moláris forgatást $\left([\phi]'_\lambda\right)$ szokták megadni:

$$[\phi]'_\lambda = \frac{MS[\alpha]'_\lambda}{100},$$

ahol MS a vizsgált anyag móltömege, az $[\alpha]'_\lambda$ pedig a fajlagos forgatás. Mint látjuk a $[\phi]'_\lambda$ abszolút értéke az abszorpciós sávhoz közeledve nőni, majd a maximumon áthaladva csökkenni kezd, és az abszorpciós maximum hullámhosszánál a forgatás előjelet vált. A görbe ezt követően újabb ellenkező előjelű csúcson halad át, s végül ismét a nullavonal felé halad. A forgatóképesség előjelváltását *Cotton-effektusnak* hívjuk. Pozitív *Cotton*-effektusról beszélünk, ha a hullámhossz csökkenésével a jobbra forgatás balra forgatásba megy át, illetve negatív, ha a változás ellenkező irányú. Az enantiomerek ORD-görbéje egymásnak tükörképe.

Mint látjuk, az ultraibolya maximum közelében a forgatóképesség karakterisztikusan változik meg. Ez a jelenség azzal kapcsolatos, hogy a síkban polarizált fény cirkulárisan polarizált fénykomponensei az optikailag aktív közegben eltérő módon nyelődnek el ($\varepsilon_b \neq \varepsilon_j$). Ezt a jelenséget *cirkuláris kettős törésnek* (*cirkuláris dikroizmusnak, CD-nek*) nevezzük. A $\Delta\varepsilon = \varepsilon_b - \varepsilon_j$ különbség épp ott a legnagyobb, ahol az anyagnak abszorpciós maximuma van, azaz ahol a forgatóképesség előjelet vált. Mint várható, a cirkuláris dikroizmus is hullámhosszfüggő *(1.41. ábra)* és a CD-effektus (*Cotton*-effektus) maximuma egybeesik az ultraibolya abszorpciós maximummal. Ugyanazon ultraibolya maximumhoz tartozó CD- és ORD-görbék *Cotton*-effektusa megegyező előjelű, és így az enantiomerek CD-görbéi is egymás tükörképei.

A kvantumelmélet szerint az optikai aktivitás (*Cotton*-effektus) magyarázata az, hogy a királis molekulákban a síkban polarizált elektromágneses sugárzás által kiváltott gerjesztés egymásra nem merőleges, indukált elektromos ($\vec{\mu}$) és mágneses ($\vec{m}$) átmeneti momentumot hoz létre. E két vektor skaláris szorzata, az *ún. rotátorerősség (R)* az adott elektronátmenet optikai aktivitására jellemző molekuláris paraméter.

$$R = \vec{\mu}_i \cdot \vec{m}_i = \left|\vec{\mu}_i\right| \cdot \left|\vec{m}_i\right| \cos\phi,$$

ahol ϕ a két átmeneti momentum vektor által bezárt szög.

Az elmélet szerint a kísérleti CD-spektrum meghatározott, izolált sávja alatti területe és a molekulának az adott elektronátmenethez tartozó rotátorerőssége között az alábbi összefüggés áll fenn:

$$R = 2{,}30 \cdot 10^{-39} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\varepsilon(\lambda)}{\lambda} \mathrm{d}\lambda,$$

ahol a számfaktor természeti állandókból tevődik össze, s az integrálás az izolált sávra vonatkozik.

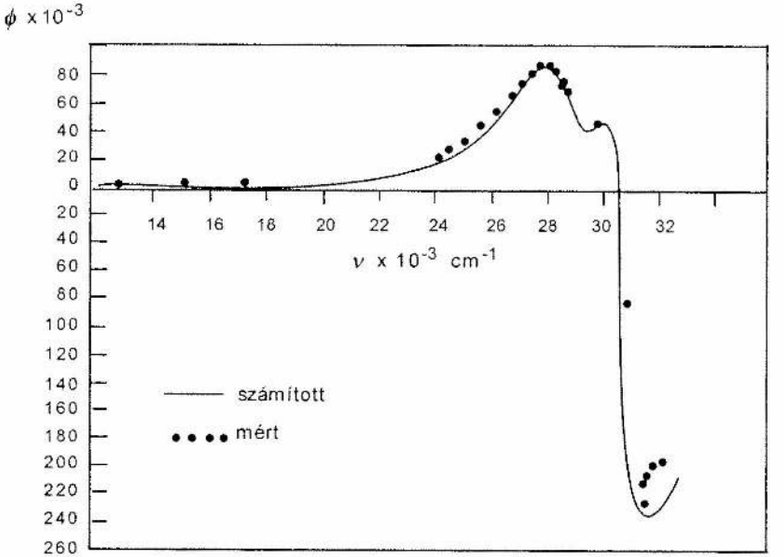
Ez az összefüggés megteremti a kapcsolatot a kísérleti CD-spektrum egyes sávjai és a molekula elektronátmenetei (pontosabban az alap, illetve gerjesztett állapotú hullámfüggvényei) között, ami azt jelenti, hogy az utóbbiak ismeretében a vegyület optikai aktivitásának bármely megnyilvánulása (forgatóképesség, cirkuláris dikroizmus különböző hullámhosszakon) kiszámítható, vagyis a kísérlet és az elmélet összevetése alapján dönteni lehet szerkezeti alternatívák között. Jóllehet az elmúlt években már több közleményben is beszámoltak e módszer sikeres alkalmazásáról, széles körű elterjedésének mégis számos akadálya van. A kémikust érdeklő bonyolultabb molekulák alap és néhány gerjesztett állapotára vonatkozó, kellően pontos hullámfüggvények egyelőre nem – vagy csak igen nagy és költséges apparátussal – számíthatók ki. Az optikai aktivitás kvantumelméletének mégis óriási jelentősége van a kiroptikai sajátságok és a sztereokémiai viszonyok kapcsolatának megteremtésében, mert megadja az empirikus adatok elvileg helyes rendszerezésének és értelmezésének kereteit.

Az előbbiekből látszik, hogy a molekulaszerkezet és az optikai aktivitás közötti összefüggés nem a sztereokémia kiralitáselemekre épülő gondolatmenete, hanem a spektroszkópia kromoforokkal operáló módszere alapján teremthető meg. A kísérleti spektroszkópia ugyanis a spektrum egyes sávjait elektronátmenetekhez, az elektronátmeneteket pedig a molekula egyes kromofor részleteihez rendeli.

Moscowitz a királis molekulákban körülhatárolható kromoforokat két nagy csoportra osztotta: az *önmagukban királis* (az eredeti fogalmazás szerint *inherensen disszimmetrikus*) és az *önmagukban akirális* (*inherensen szimmetrikus*) kromoforokra. Az előbbieket tartalmazó molekulák – rendszerint nagyon intenzív – optikai aktivitása elsősorban a kromofor saját kiralitására vezethető vissza, az önmagában akirális kromfort tartalmazó molekulák esetében pedig – a rendszerint jóval gyengébb – optikai aktivitás a királis környezetnek az akirális kromofor elektronátmeneteire gyakorolt perturbáló hatásával értelmezhető.

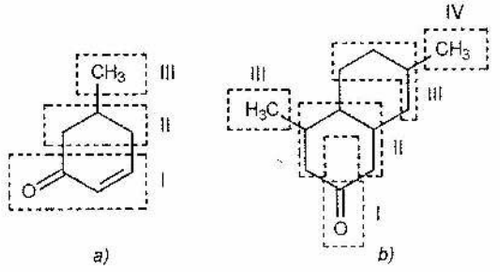
Az önmagában királis kromofor mintapéldája a hexahelicén-molekula (l. 68. old.). A (+)-hexahelicén helikális σ-vázán kialakuló π- és π^*-molekulapályák ugyancsak helikálisak, ezért a $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetekhez intenzív *Cotton*-effektus tartozik.

Az *1.42. ábra* e vegyület számított és mért ORD-spektrumának jó egyezéséről tanúskodik.



1.42. ábra. A (+)-hexahelicén ORD-színképe

A *Moscowitz*-féle spektroszkópiai szemléleten alapuló rendszerezést *Snatzke* fejlesztette tovább. *Snatzke* a királis molekulát – egyes részleteinek a kérdéses elektronátmenetért felelős (pontosabban: felelősnek tekintett) kromoforhoz képest elfoglalt helyzete szerint – *szférákra* osztotta fel. Az első szféra maga a kromofor; a második e kromofort tartalmazó, illetve ahhoz közvetlenül kapcsolódó gyűrű; a harmadik szférát a gyűrűhöz kapcsolódó akirális szubsztituens vagy további gyűrű alkotja, és így tovább. A molekula szférákra osztását az *1.43. ábrán* példákkal szemléltetjük.



1.43. ábra. Királis molekulák kromoforjaihoz kapcsolódó szférák kijelölése

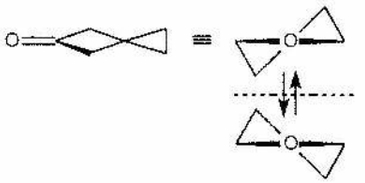
Ha az első szféra, vagyis maga a kromofor királis (pl. nem koplanáris α,β-telítetlen keton) (*a*), akkor elsősorban ez határozza meg a kiroptikai sajátságokat. A *Snatzke*-féle királis első szféra tehát azonos a *Moscowitz*-féle önmagában királis kromoforral. Ilyen esetben, a magasabb sorszámú szférák kiralitása a kromofortól való távolodással gyengülő mértékben hozzájárul ugyan az optikai aktivitáshoz, de a *Cotton*-effektus előjelét szinte kizárólag az első szféra geometriája határozza meg. Nagyon gyakori azonban, hogy maga a kromofor akirális (*b*). Ilyenkor a második szféra hatása a döntő, ha az királis. Abban az esetben viszont, ha a második szféra is akirális, az optikai aktivitás forrása csak a viszonylag távoli harmadik (esetleg negyedik) szféra kiralitásának a kromofor elektronátmeneteire gyakorolt perturbáló hatásában kereshető.

Az egyes szférákhoz – elvileg – *rotátorerősség-járulékok* (R_i) rendelhetők; a teljes molekula egy-egy elektronátmenetéhez tartozó – valóban mérhető, illetve számítható – rotátorerőssége (R_M) e járulékok lineáris kombinációjaként értelmezhető, mégpedig úgy, hogy a koefficiensek – a súlyfaktorok (g_i) – abszolút értéke az adott szféra kromofortól való távolságának arányában csökken, előjele pedig az adott szféra kiralitásának „minőségétől" (helicitásától, konfigurációjától) függ:

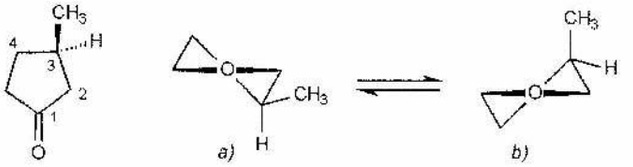
$$R_M = \sum_i g_i R_i;\ g_I > g_{II} > g_{III} \ldots$$

Ez a matematikai formula csak az elvet fejezi ki tömören, és csak kvalitatív jelentéssel bír. Mérni csak az egész molekula rotátorerősségét lehet, a járulékokat és a súlyfaktorokat nem; ezek legfeljebb nagyszámú analóg vegyület spektrumainak utólagos faktoranalízisével számíthatók. A kiroptikai spektroszkópia számára ez az elv mégis nagyon lényeges, mert megmutatja az elemzés elvi kereteit, amelyek az alkalmazás tekintetében nagyon hasznosnak bizonyultak.

A második királis szférára a ciklopentanon szolgálhat jó példaként. A gyűrű félszék konformációjú, tehát királis:

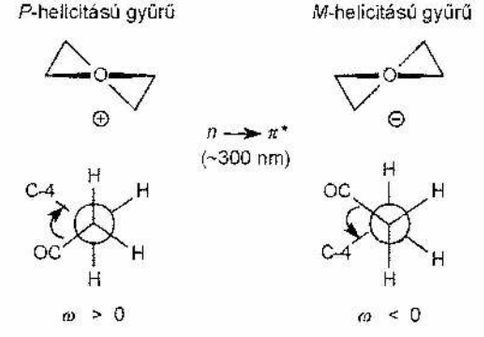


Szubsztituálatlan alapvegyület esetében a két enantiomer királis konformációja pontosan 1:1 arányban van jelen a molekulák halmazában (*konformációs racemát*). A molekulában lévő kiralitáscentrum azonban – amely már a harmadik szférát jelenti – az egyik vagy másik királis gyűrűkonformációt részesíti előnyben, vagyis az egyensúlyt többé-kevésbé az energetikailag kitüntetett konformer felé tolja el. Például a (3*R*)-metilciklopentanon esetében az *a* konformer a kedvezményezett, amelyben a metilcsoport a termodinamikailag stabilabb *kváziekvatoriális* állásban van.



Kétségtelen ugyan, hogy a második szféra kiralitását a harmadik szférába sorolandó szubsztituens (esetleg további gyűrű) határozza meg, de az optikai aktivitásra vonatkozó szabály megfogalmazásakor mégsem annak a térhelyzetét, hanem a második szféra rögzített konformációjának a helicitását kell mindenekelőtt figyelembe venni.

A királis második szférát valójában a kromofor kiterjesztésének tekinthetjük. Ez azt jelenti, hogy például a kiroptikai spektroszkópiában a teljes ciklopentanon gyűrűt kell kromofornak tekinteni, nem pedig a csupasz, akirális karbonilcsoportot. Az empirikus szabályok elméleti megalapozása is azon az elven nyugszik, hogy a karbonilkromofor molekulapályáiba a gyűrűnek hozzá képest királisan rögzített σ-molekulapályái is belekeveredtek, s az így nyert, immár királis molekulapályák közti elektronátmenetekhez már tartozik *nemortogonális elektromos* és *mágneses átmeneti momentum*, vagyis rotátorerősség. Az ily módon elméletileg is megalapozott empirikus szabály a csavart (*skew*) konformációjú ciklopentanonra a következő: *P*(*M*)-helicitású gyűrű esetén a karbonilcsoport $n \rightarrow \pi^*$ átmeneténél jelentkező *Cotton*-effektus *pozitív* (*negatív*):



A gyűrűk helicitásának jelölésére nincs általánosan elfogadott szabály. Egy gyűrű belső torziós szögeinek összege mindig zérus, ezért célszerű a gyűrű helicitását az akirális kromoforhoz kapcsolódó kötések mentén a *C.I.P.* szabály prioritási sorrendjét (l. 71. old.) betartva megadni. Ennek megfelelően a ciklopentanon esetében, ha a C(1)-C(2)-C(3)-C(4) kötésekkel definiált torziós szög (ω) pozitív, akkor *P*-helicitású gyűrűről beszélünk.

Az elmúlt fél évszázadban ismert térszerkezetű királis molekulák kiroptikai sajátságainak beható tanulmányozásával nagyszámú empirikus kiroptikai szabály vált ismertté, amelyek alkalmasak ismeretlen térszerkezetű királis molekulák abszolút konformációjának és abszolút konfigurációjának meghatározására. Tekintettel arra, hogy az enantiomerek tükörképi kiroptikai színképet adnak, így egy adott hullámhosszon mért kiroptikai jelenség ($[\alpha]_D^\circ$, $\Delta\varepsilon$, $[\phi]_\lambda^1$) alkalmas a vizsgált minta *optikai tisztaságának* (O_t) meghatározására is. Az optikai tisztaság alatt a mért (pl. részleges rezolválással elért) és a tiszta enantiomer ún. *abszolút kiroptikai jelének* arányát értjük. Forgatóképesség mérése esetén ez az alábbiak szerint adható meg:

$$O_t\% = \frac{[\alpha]_{mért}}{[\alpha]_{max}} \cdot 100.$$

Lineáris összefüggést feltételezve, az optikai tisztaság azonos az enantiomerfelesleggel – *enantiomeric excess* (*ee*) % – vagyis

$$ee\% = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \cdot 100 = R\% - S\%,$$

ahol $[R]$ és $[S]$ az enantiomerek koncentrációját jelenti, és a minta az (*R*)-enantiomert tartalmazza nagyobb mennyiségben.

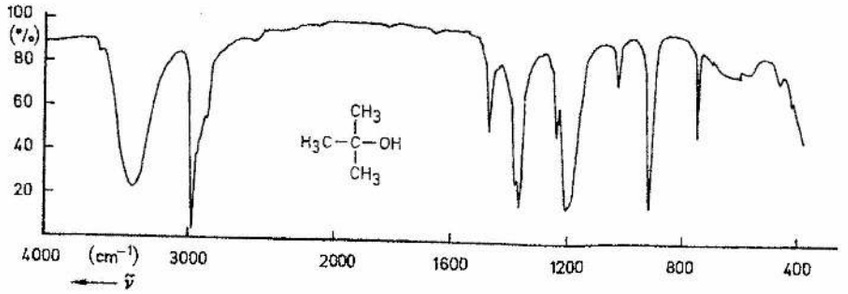
Infravörös spektroszkópia

Az *infravörös* (*IR*) *színképek* a molekulák belső ún. *rezgő mozgásával* kapcsolatosak. A molekulákban az atomok állandó rezgő mozgásban vannak, miközben a molekula tömegközéppontja változatlan helyzetű marad. A vibráció következtében az atommagok a kötések mentén – mintha rugó kötné össze őket – egymáshoz közelebb, illetve távolabb kerülnek. Átlagos távolságuk adja meg a kötéshosszt. Az atomok vibrációja 0 °K-on az ún. *rezgési alapállapotukban* a lehető legkisebb kitérésekkel, a legkisebb mozgási energiával valósul meg. A molekulák energiafelvétellel alapállapotukhoz képest nagyobb energiájú rezgésállapotba kerülhetnek. Azonban minden nagyobb rezgési energiával megvalósuló rezgési állapot csak ugrásszerű átmenet lehet, azaz a rezgési állapotok is kvantáltak és tetszőleges, közbülső energiaállapot nem állandósulhat. Egy atommagpár egyik rezgési állapotból a másik rezgési állapotba való átmenetének energiaszükséglete pontosan körülhatárolt, a kötésre jellemző érték, és meghatározott hullámhosszú infravörös fény fotonenergiájával azonos. Így a molekulákra szerkezetüktől függő, jellegzetes abszorpció, azaz infravörös *spektrum* jellemző.

Az összefüggés alapja az, hogy egy kémiai kötés erősségét elektronsűrűsége határozza meg, minél nagyobb az elektronsűrűség, annál nagyobb energiára van szükség ahhoz, hogy az alapállapotú rezgésből egy erősebb rezgésbe kerüljön a molekula. A gerjesztési energia nagysága, azaz az elnyelt infravörös fény hullámhossza a kémiai kötés erősségének a függvénye. A gerjesztés, azaz fényabszorpció során megváltozik a molekula permanens vagy indukált dipólusmomentumának valamely komponense.

A molekulák vibrációs energiaátmenetei az elektromágneses sugárzás kb. 2–25 μm (5000–400 cm^{-1}) tartományába esnek, s mivel a vibrációs energia a rotációs energiánál nagyságrendekkel nagyobb, így minden egyes rezgési szinthez nagyszámú rotációs átmenet is kapcsolódik. A *rotációs finomszerkezet* főként a kis molekulák gázfázisú színképeiben figyelhető meg. Ilyenkor az abszorpciós vonalak frekvenciatávolságából a molekula tehetetlenségi nyomatékára, ezekből pedig a kötéshosszakra és vegyértékszögekre következtethetünk. Átlagos bonyolultságú szerves molekula esetén, különösen oldatban vagy szilárd állapotban ezek a rotációs vonalak meglehetősen közel vannak egymáshoz és az ütközések, valamint egyéb kölcsönhatások miatt nem különböztethetők meg. Így a rezgési átmenetek a rotációs átmenetekkel összeolvadva kb. 5–30 cm^{-1} félsávszélességű (a sáv szélessége a maximális extinkció félmagasságánál) folytonos sávként jelennek meg.

Az IR-spektrumban – eltérően az UV-színképtől – nem az abszorbanciát (*A*)-t, hanem transzmissziót (fényáteresztést) szokás az ordinátán feltüntetni és így a maximális abszorpció a diagramon transzmissziós minimumként jelentkezik. Az abszcisszán pedig a λ (nm) helyett a hullámszámot (ν^*, cm^{-1}) adják meg *(1.44. ábra)*.



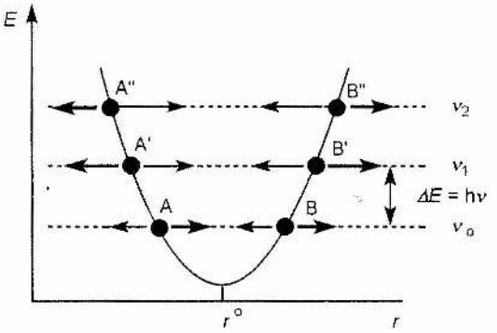
1.44. ábra. A *terc*-butil-alkohol IR-színképe

Csoportfrekvenciák

Az IR-spektrumok értelmezése kétatomos molekulák esetében a legkönnyebb. Ilyenkor a molekula rezgését úgy képzeljük el, hogy a két atommag közeledik, illetve távolodik egymáshoz képest *(1.45. ábra)*, és ezt a kötésmenti oszcillációt *vegyértékrezgésnek* nevezzük. A mozgás közelítőleg harmonikus, azaz az egyensúlyi helyzetbe (r_0) visszahúzó erő a magtávolság változásával mindenkor arányos. A *Hook*-féle törvény alapján a rezgési frekvencia (ν) az erőállandótól (k-tól) – amelynek nagyságát az atomok közötti kötéserősség határozza meg – és az atomok tömegétől (m_A, m_B) az alábbiak szerint függ:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\overline{m}}},$$

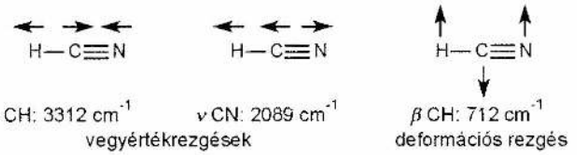
ahol $\overline{m}$ (a redukált tömeg) $= m_A m_B / m_A + m_B$, c pedig a fénysebesség.



1.45. ábra. Kétatomos molekula harmónikus rezgőmozgásának potenciálgörbéje

Az abszorpció frekvenciája tehát a molekula kötéseinek erősségétől és a kötésben lévő atomok tömegétől függ. Minél erősebben kötött atomok rezegnek (pl. $k_{C\equiv C} > k_{C=C} > k_{C-C}$), illetve minél kisebb tömegű atomok rezegnek, annál nagyobb az abszorbeált fény rezgésszáma. Az abszorpció intenzitását pedig a rezgés során bekövetkező dipólusmomentum-változás nagysága határozza meg. Minél nagyobb a dipólusmomentum-változás, annál intenzívebb az abszorpció.

Háromatomos (ABC típusú) lineáris molekulák esetében az infravörös spektrum értelmezése összetettebb. Ilyenkor a molekulában már háromféle alaprezgés (*normálrezgés*) lehetséges. A HCN-molekula normálrezgései a következők:



A C–H és C≡N kötések vegyértékrezgése (azaz a kötésirányokban történő elmozdulása) mellett számolnunk kell a síkban *deformációs rezgéssel* (jele: β), amelynek során a hidrogén- és nitrogénatom a síkban a szénatommal ellentétes irányban mozdul el. Az atomok elmozdulásának irányát az ábrán nyilak jelzik. A normálrezgések a kvantumelmélet szerint megfelelnek az első rezgési átmenetnek ($\nu_0 \rightarrow \nu_1$) *(1.45. ábra)*. Szobahőmérsékleten a legtöbb molekula közelítőleg a rezgési alapállapotnak megfelelő, nulla szinten van. A $\nu_0 \rightarrow \nu_2$ és $\nu_0 \rightarrow \nu_3$ átmenetek az alaprezgés első és második felharmonikusai, és kétszer, illetve háromszor akkora frekvenciájú fényt igényelnek. A spektrumban ezek azonban sokkal kisebb intenzitással jelentkeznek, mint az alaprezgések. Egy n-atomos molekula rezgése igen bonyolult, és $3n$-6 normálrezgésből tevődik össze. Lineáris molekulák esetében a normálrezgések száma $3n$-5. Ezek közül azonban néhány nem abszorbeálja az infravörös sugárzást, ezeket *tiltottnak*, vagy *infravörös inaktívnak* nevezzük, minthogy energiát csak akkor abszorbeálhatnak, ha a kötésben lévő atomok rezgéseit dipólusmomentum-változások kísérik. Így például az eténnél a ν C=C inaktív, mert a kötés szimmetrikusan helyettesített. A C–H kötések vegyértékrezgése viszont úgy viselkedik, mintha nagyjából lokalizálódna a két atom között,

és mind a szimmetrikus (ν_s) mind pedig az aszimmetrikus (ν_{as}) vegyértékrezgés közel 3000 cm^{-1}-nél jelentkezik.

Ezek az értékek a fentebb közölt egyenlet alapján jó egyezést mutatnak a kétatomos C–H rendszerre számított 3040 cm^{-1} értékkel. A felsorolt példák azt mutatják, hogy az alaprezgések a molekula összes atomját érintik, tapasztalat szerint azonban sok funkciós csoport abszorpciós frekvenciáját csak kis mértékben befolyásolja a molekula egyéb része, vagyis a rezgések a csoportokon belül koncentrálódnak. Ezeket a rezgéseket *specifikus*, vagy *lokalizált csoportfrekvenciáknak* nevezzük.

A fontosabb csoportrezgések három jól elkülöníthető tartományban jelentkeznek:

a) az X–H csoportok (pl. C–H, N–H, O–H, S–H stb.), amelyeknél a hidrogén tömege kicsi az X-atom tömegéhez viszonyítva. Ezek a spektrum nagy frekvenciájú részén (közelítőleg 3000 cm^{-1}) abszorbeálnak.

b) a hármas kötésű csoportok és a kumulált kettős kötésű rendszerek (pl. C≡C, C≡N, A=B=C), amelyek vegyértékrezgései 2400–2100 cm^{-1} között jelentkeznek.

c) a kettős kötésű csoportok (pl. C=C, C=O, C=N), amelyek vegyértékrezgési frekvenciái 1800–1550 cm^{-1} közé esnek.

A spektrumnak 1300–800 cm^{-1} jellegzetes tartományát *ujjlenyomat-tartománynak* nevezzük, mivel e tartományban jelentkeznek a molekulák vázát alkotó egyszeres kötéssel kapcsolt atompárok (pl. C–C, C–O, C–N, C–Hlg stb.) vegyértékrezgései, a molekula különféle deformációs rezgései és az egyes rezgések kölcsönhatásából származó kombinációs sávok is. Jóllehet a tartomány összes sávjának azonosítása nem lehetséges, mégis alkalmas a vizsgált vegyület egyedi jellemzésére és azonosítására.

Az előzőekben rámutattunk, hogy a jellegzetes frekvenciák elsősorban a kötésmódtól függnek, tekintet nélkül a molekula többi részére. Ha azonban egyes vegyületcsaládon belül megvizsgáljuk az egyes csoportfrekvenciák értékét, akkor megállapíthatjuk, hogy ezek pontos értékét a kémiai környezet jellemzően befolyásolja. A legfontosabb ilyen hatások a molekula belső szerkezetéből adódnak.

A szubsztituensek elektronos hatása (induktív- és mezomer effektusok, hiperkonjugáció) és a szterikus tényezők (koplanaritás és kolinearitás, vegyértékszög-torzulás, gyűrűfeszülés stb.) szignifikánsan nyomon követhetők a csoportfrekvenciák tényleges értékében. A csoportfrekvenciák értékét külső körülmények (halmazállapot, hőmérséklet, oldószerhatás, koncentráció stb.) is befolyásolják és így a változtatásukból fakadó spektrális módosulások fontos információkat hordoznak a vizsgált molekula szerkezetét illetően.

Az IR-színképekből tehát következtethetünk a vegyületekben előforduló kötéstípusokra és funkciós csoportokra. A spektrum ujjlenyomat jellege pedig lehetővé teszi a vegyületek azonosítását is. Ismert szerkezetű vegyületek átalakítását nyomon követhetjük az IR-színképek összehasonlításával. Reakciókészségük kinetikai vizsgálatakor e spektroszkópiai módszer is lehetőséget nyújt a koncentráció mérésre.

Mágneses magrezonancia spektroszkópia

Napjaink leggyakrabban használt szerkezetfelderítő módszere a *mágneses magrezonancia spektroszkópia* (*n*uclear *m*agnetic *r*esonance, *NMR*) az elektromágneses sugárzás és az atommagok kölcsönhatásán alapszik. Az atommagok – mint ismeretes – protonokból és neutronokból, azaz nukleonokból épülnek fel. A nukleonoknak – hasonlóan az elektronokhoz – mozgásukból adódóan impulzusmomentumuk van. Az atommag teljes impulzusmomentumának ($\vec{p}$) nagysága az alábbi összefüggés szerint a *spinkvantumszámtól* (I) függ. Ezt gyakran szokták *magspinnek* is nevezni.

$$|\vec{p}| = \frac{h}{2\pi}\sqrt{I(I+1)}.$$

$I = 0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2\ \ldots$

Az impulzusmomentumhoz mágneses momentum ($\vec{m}$) is tartozik, mégpedig az alábbi összefüggés szerint:

$$\vec{m} = \gamma \cdot \vec{p}.$$

Az arányossági tényező a magra jellemző *giromágneses állandó* (dimenziója: rad · T^{-1} · sec^{-1}).

Ha az atommag több nukleonból épül fel, akkor a nukleonok egymással való kölcsönhatása miatt megfelelő momentumaiknak csak vektori eredőjét észleljük, mely természetesen zérus ($I = 0$) is lehet. Ez azon atommagok esetében fordul elő, amelyek páros számú protonból és neutronból épülnek fel (pl.: ^{12}C, ^{16}O, ^{32}S stb.). Ezeket NMR-inaktív magoknak nevezzük. Ha a protonok és neutronok száma is páratlan (pl.: ^{2}H, ^{14}N), akkor I egész szám (1, 2, 3,...); míg ha az egyik nukleonszám páratlan, a másik páros (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P, stb.) akkor I feles érték (1/2, 3/2, 5/2, ...$2n$+1/2). A nem zérus spinkvantumszámú atommagoknak (NMR-aktív magok) tehát van impulzusmomentuma és így mágneses momentuma is.

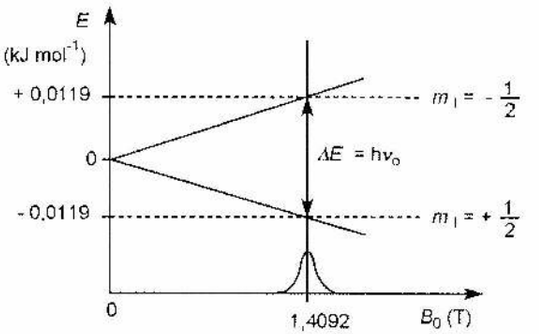
^{1}H NMR-spektroszkópia

A legegyszerűbb atom, a hidrogénatom magját egyetlen proton alkotja, amelynek mágneses spinkvantumszáma $m_I = \pm 1/2$, azaz a proton két spinállapotban létezhet. Ennek megfelelően, ha a protont B_0 erősségű (egysége: tesla, T) jellemzett homogén mágneses térbe helyezzük, akkor mágneses momentumának z irányú vetülete az alkalmazott mágneses tér irányához viszonyítva kétféle lehet: paralel ($m_I = +1/2$) vagy antiparalel ($m_I = -1/2$).

A két energiaállapot nem azonos, a paralel orientáció energetikailag kedvezőbb. Az energiakülönbség (ΔE) azonban igen csekély és az alábbi összefüggés szerint egyenesen arányos az alkalmazott mágneses térerősséggel (B_0) is.

$$\Delta E = \frac{h\gamma}{2\pi}B_0,$$

ahol h a *Planck* állandó, γ pedig a giromágneses állandó. A proton esetében ($\gamma_p = 2{,}675 \times 10^8$ rad · kg^{-1} · s · A) az energiaváltozást az *1.46. ábrán* szemléltetjük.

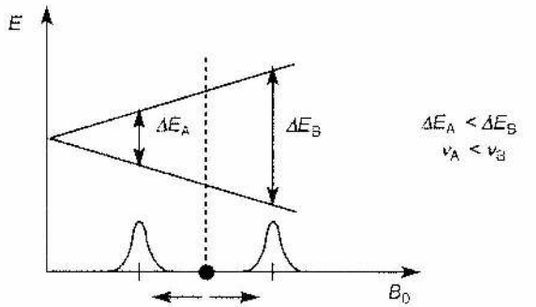


1.46. ábra. Mágneses tér és elektromágneses sugárzás hatása a proton magspinjeinek energiájára

Mint látható, $B_0 = 1{,}4092$ T mágneses erőtérben a spinállapotok közötti energiakülönbség csekély, mindössze 0,0238 kJ mol^{-1} (0,0057 cal mol^{-1}). Ha ezt a protont a spinállapotok energiakülönbségének megfelelő frekvenciájú rádióhullámmal ($\nu_0 = \Delta E/h = 6 \cdot 10^7$ Hz = 60 MHz) is besugározzuk, akkor abszorpciós jelet észlelünk. Ezt a jelenséget nevezzük *mágneses magrezonanciának.*

A kémiai eltolódás

A molekulák hidrogénatommagjainak lokális mágneses környezete a kötő elektronok – mint mozgó negatív töltések – mágneses erőtere miatt eltér a fentebb vázolt idealizált állapottól. Ha ugyanis az elektronok mozgása által indukált mágneses erőtér iránya megegyezik a külső mágneses tér irányával, akkor a protonra ható lokális mágneses térerősség nagyobb (*diamágneses árnyékolás*), míg ha ellentétes irányú, akkor kisebb (*paramágneses árnyékolás*) mint B_0 *(1.47. ábra).*



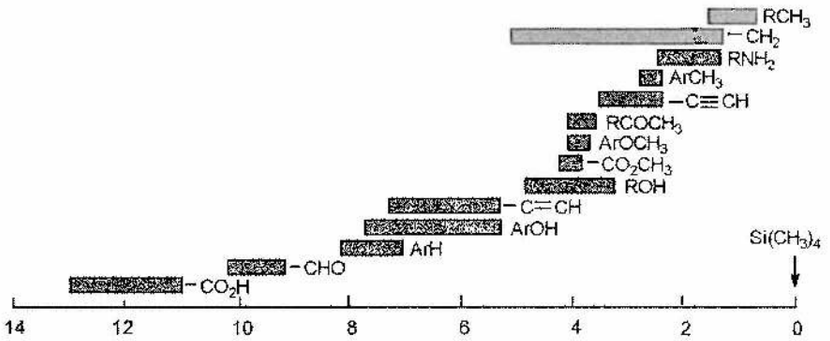
1.47. ábra. Kémiai kötés elektronfelhőjének mágneses árnyékolása

A kötésben lévő proton rezonanciafrekvenciája tehát nem a külső, hanem a lokális térerőnek felel meg és ez utóbbi a molekuláris környezet függvénye. A kémiai szerkezettől függő abszorpciós sáv frekvenciájának a vonatkoztatási vegyületben mért ^{1}H-frekvenciához viszo-

nyított különbséget *kémiai eltolódásnak* nevezzük. A kémiai eltolódási értéket (δ) az alábbi módon definiálták:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_{\text{minta}} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \cdot 10^6,$$

ahol ν_{minta} a vizsgált anyag, ν_{TMS} pedig a tetrametil-szilán (TMS) ^{1}H-rezonanciafrekvenciája, ν_0 a spektrométer nominális ^{1}H-rezonanciafrekvenciája (pl.: 60, 100, 200 MHz). A δ tehát dimenzió nélküli szám, és a számérték után szereplő „ppm" jelentése „milliomodrész" (*parts per million*). A szerves molekulákban lévő protonok kémiai eltolódási értékei 0–15 ppm tartományba esnek *(1.48. ábra)*.



1.48. ábra. Szerves molekulák hidrogénjeinek kémiai eltolódási értékei (δ-egységben)

A kémiai eltolódást befolyásoló tényezők

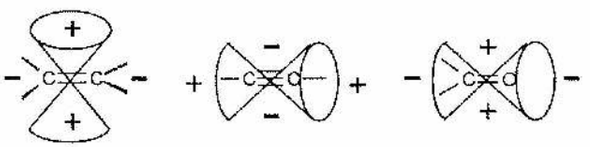
A kémiai eltolódás – mint láttuk – az elektronfelhő mágneses árnyékolásától függ. A hidrogénhez kapcsolódó atomok elektronvonzó vagy elektronküldő sajátságai szignifikáns hatást gyakorolnak a mag körüli elektronsűrűségre és ezáltal a kémiai eltolódásra. A *1.5. táblázat* adatai jól szemléltetik, hogy metil- és metiléncsoportok hidrogénjeinek kémiai eltolódása az X-atom elektronegativitásának (*EN*) növekedésével a nagyobb δ-értékek felé tolódik el.

1.5. táblázat. Mono- és dihalogén metánszármazékok proton kémiai eltolódási értékei

X	*EN*	δ_{ppm}	
		CH_3X	CH_2X_2
F	4,0	4,27	5,45
Cl	3,0	3,06	5,30
Br	2,8	2,69	4,94
I	2,5	2,15	3,90

Összehasonlítva az sp^3, sp^2 és *sp* hibridállapotú szénatomokhoz kapcsolódó hidrogénatomok kémiai eltolódási értékeit ($\delta_{CH_3} < \delta_{\equiv CH} < \delta_{=CH_2}$, l. *1.48. ábra*), megállapítható, hogy ezek jelentősen eltérnek egymástól. Ezt elsősorban a szén–szén kötés *mágneses anizotrópiá-*

ja (*irányfüggése*) okozza. A protonok ugyanis más-más lokális mágneses teret éreznek, attól függően, hogy a π-kötés csomósíkjában vagy arra merőlegesen helyezkednek el. E hatásokat szemléletesen egy ún. árnyékolási kúp segítségével lehet ábrázolni, ahol a (+) és (–) jelekkel az eltolódásváltozást jelöljük *(1.49. ábra)*.



1.49. ábra. A π-kötés mágneses anizótrópiája

A (+) jel az *árnyékoló* (*shielding*) *hatást*, azaz a nagyobb térerősség felé történő eltolódást a (–) jel pedig a *negatív árnyékoló* (*deshielding*) *hatást*, azaz a kisebb térerősség felé történő eltolódását jelzi. Az anizotróp árnyékoló hatás sok esetben olyan nagy mértékű, hogy az illető atommag kémiai eltolódásának meghatározásában döntő szerepet játszik, így például a karbonilcsoportnál. A karbonilcsoport kettős kötésének elektronjai olyan mértékű anizotróp árnyékolást okoznak, hogy a formilproton, amely a karbonilcsoport negatív árnyékoló hatást okozó térfelébe esik, feltűnően nagy kémiai eltolódást mutat *(1.48. ábra)*. Ez a jelenség a formilcsoportra jellemző és megkönnyíti az azonosítását.

Irányfüggő mágnes tere nemcsak a C=C, C=O és C≡C kötéseknek van, hanem minden más, nem gömbszimmetrikus elektroneloszlásnak, így a C–H és a C–C kötéseknek is *(1.50. ábra)*.

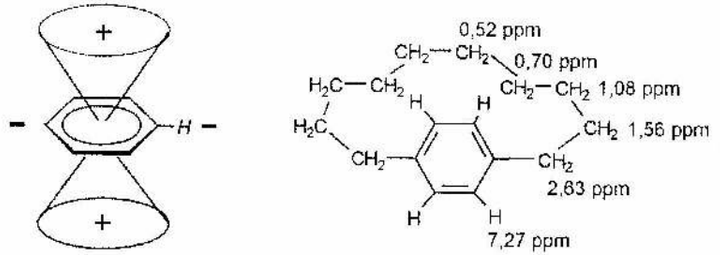
1.50. ábra. A szén–szén és szén–hirogén kötés mágneses anizotrópiája

Ezért a C–H és C–C kötések mágneses anizotrópiájának együttes hatása okozza a ciklohexánszármazékok *axiális* és *ekvatoriális* protonjainak eltérő kémiai eltolódását. Általában a $\delta_{ax} < \delta_{ekv}$ és a különbség kb. ~0,5 ppm. Ez a jelenség lehetővé teszi, például a szénhidrátok anomerkonfigurációjának egyértelmű meghatározását.

α-D-glükóz β-D-glükóz

Jóllehet az aromás vegyületeknek – hasonlóan az olefinekhez – sp^2 hibridállapotú szénatomjaik vannak, mégis az aromás gyűrűhöz kapcsolódó hidrogénjeiknek kémiai eltolódása kb. 1–2 ppm-mel nagyobb az olefinekénél. Az aromás vegyületek delokalizált π-elekton-

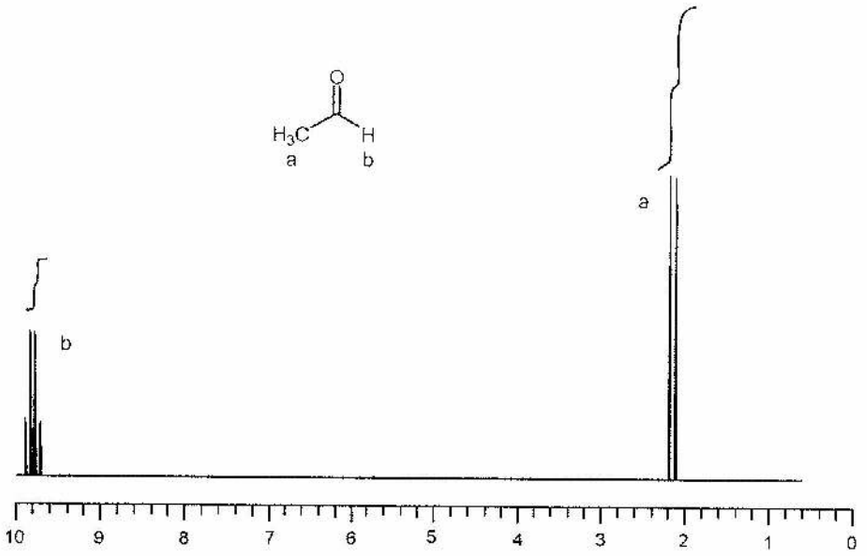
rendszerében ugyanis a külső mágneses tér hatására intramolekuláris gyűrűáram kialakulására van lehetőség. Az *1.51. ábra* alapján is látható, hogy a gyűrű belsejében az indukált mágneses tér ellentétes a külső mágneses tér irányával, míg a proton helyén azzal megegyező irányú. A gyűrű síkja fölött és alatt az árnyékolás tehát nagyobb lesz, mint a gyűrű síkjában, és ez okozza az előbbiek kisebb kémiai eltolódását. Az aromás gyűrűáram hatását jól példázzák az 1,4-polimetilén-benzolok ^{1}H NMR-adatai.



1.51. ábra. Aromás gyűrűáram hatása a metiléncsoport hidrogénjeinek kémiai eltolódási értékeire

A spin–spin kölcsönhatás

Az acetaldehid-molekulában (CH_3CHO) kétféle konstitúciós helyzetű hidrogén van: a metilcsoportban lévő hidrogének és a formilcsoport hidrogénje. A fentebb tárgyaltak alapján azt várnánk, hogy ^{1}H NMR-színképében két szingulett jel jelenjék meg; a TMS standardhoz közelebb a metilhidrogének jele ($\delta_{CH_3} \equiv 2{,}20$ ppm) és távolabb a karbonilcsoport

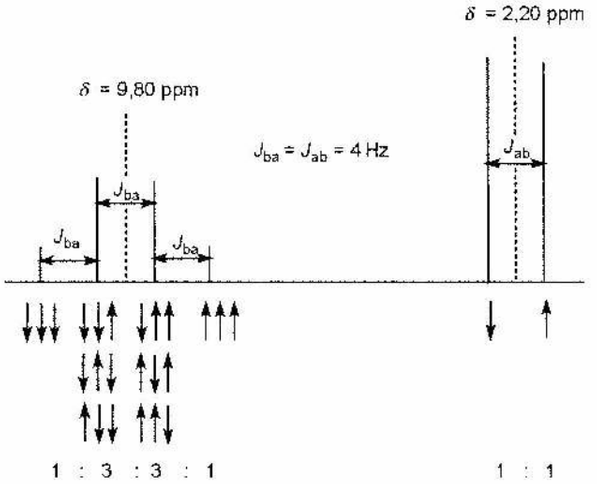


1.52. ábra. Az acetaldehid ^{1}H NMR-színképe

mágneses anizotróp hatása miatt a jóval kevésbé árnyékolt formilhidrogén jele ($\delta_{CHO} \equiv 9{,}80$ ppm). A jelek intenzitásaránya 3:1.

Az *1.52. ábrán* látható, hogy a metilcsoport hidrogénjeinek jele azonban dublett, a formilcsoport hidrogénjének jele pedig kvartett.

A jelfelhasadást a metil- és formilcsoportban lévő hidrogének magspin–magspin kölcsönhatása (a *spin–spin csatolás*) okozza. Az NMR-aktív magok ugyanis elemi mágneses dipólusoknak tekinthetők, egymástól nem függetlenek, egymás mágneses terét is „érzik", azaz ez a hatás is befolyásolja a magra ható helyi mágneses teret. A metilcsoport által érzékelt mágneses térerőhöz ugyanis hozzáadódik a szomszédos formilcsoport protonja által keltett kicsiny mágnes térerősség is, ami a spinállapottól függően pozitív vagy negatív előjelű lehet, azaz növeli vagy csökkenti a lokális mágneses térerősséget a metilcsoport környezetében. Ezt a hatást a szén–szén és a szén–hidrogén kötések elektronrendszere közvetíti a metilhidrogénekhez, amelynek jele így dubletté hasad fel.



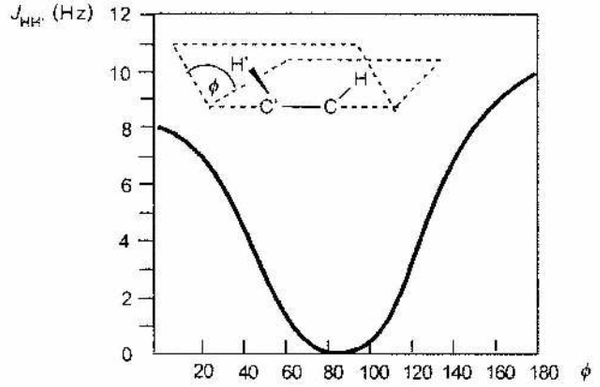
1.53. ábra. Spin–spin kölcsönhatás okozta jelfelhasadás

A metilprotonok spinjei, miként az *1.53. ábrán* jelöltük, négyféleképpen kombinálódhatnak. A négy lehetőség közül kettőnek a valószínűsége háromszoros a másik kettőhöz képest. Ezért a H_b jele kvartettre hasad, és a vonalak intenzitásaránya 1:3:3:1.

A *jelfelhasadás*, vagyis *multiplicitás* egyszerű esetben az $n+1$ kifejezéssel adható meg, ahol n a csatoló protonok száma. A vonalak intenzitásának viszonya a binomiális együtthatókat követi, azaz dublettnél 1:1, triplettnél 1:2:1, kvartettnél 1:3:3:1 stb.

A jelfelhasadás mértéke az ún. *csatolási állandóval* (J = Hz) jellemezhető. A csatolási állandó nagysága és a molekula térszerkezete között szoros összefüggés van.

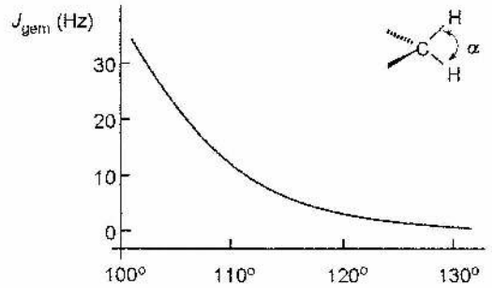
A vicinális hidrogének – három kötésre vonatkozó – csatolási állandójának (^3J) nagysága függ a torziós szögtől (ϕ)*(1.54. ábra)*.



1.54. ábra. Vicinális ^1H – ^1H csatolási állandó függése a torziós szögtől

A csatolási állandó diéderes szögtől való függése (*Karplus-görbe*) nagy jelentőséggel bír a szerves vegyületek konformációs analízisében.

Elméleti számítások és kísérleti adatok szerint a geminális hidrogének közötti csatolási állandó (^2J) nagysága is függ a vegyértékszögtől (α) *(1.55. ábra)*.

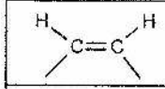
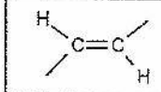
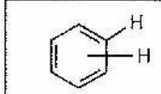
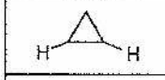
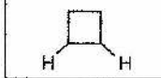
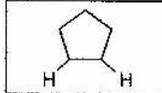
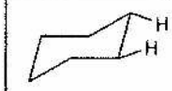


1.55. ábra. A geminális csatolási állandó függése a vegyértékszögtől

A spin–spin kölcsönhatást – mint láttuk – a vegyértékelektronok közvetítik. Ezért érthető, hogy a csatolási állandó nagysága felvilágosítást ad a kémiai szerkezetről (kötésszög, hibridállapot, konformáció stb.).

A kémiai szerkezettől való függés jellegzetes példájaként megemlítjük még az *E/Z*-olefin-, benzol- és cikloalkánszármazékok esetét. E vegyületek sztereokémiai viszonyaira jellemző csatolási állandókat az *1.6. táblázatban* foglaltuk össze.

1.6. táblázat. Proton–proton csatolási állandók

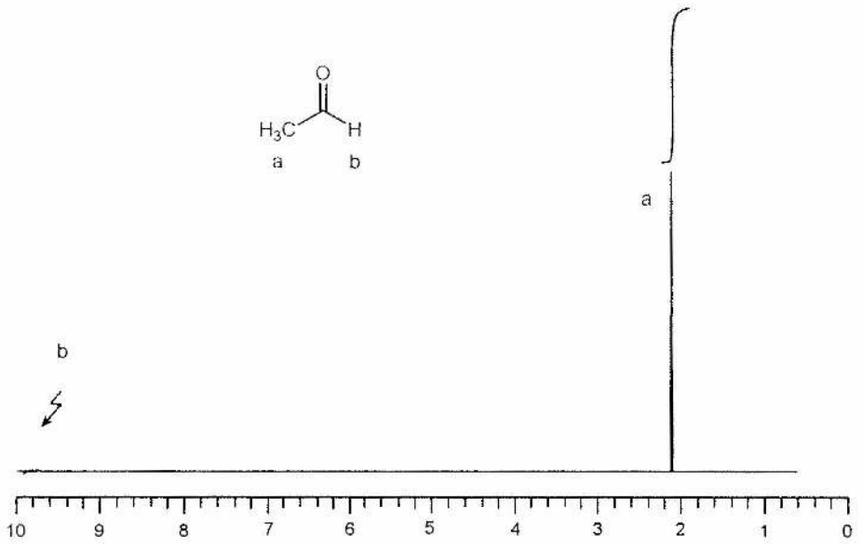
Típus		J_{HH} (Hz)
		6 -14
		11- 18
	*orto* *meta* *para*	8 2 0,5
	*cisz* *transz*	8 -10 4 - 6
	*cisz* v. *transz*	8
	*cisz* v. *transz*	4 - 6
	*ax. - ax.* *ax. - ekv.* *ekv. - ekv.*	8 -10 2 - 3 2 - 3

A spin–spin kölcsönhatás a közbenső kötések számának növekedésével fokozatosan gyengül (delokalizált kötések esetén távolabb hat, mint egyes kötésű rendszereknél), ezért elsősorban a hidrogén közvetlen környezetének felderítésére alkalmas.

Spinlecsatolás. Overhauser-effektus

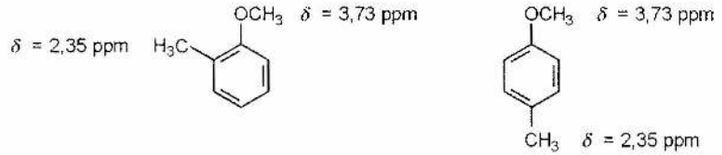
A spin–spin kölcsönhatás – mint láttuk – a megfelelő térhelyzetű, mágneses momentummal rendelkező magoknak (^1H–^1H, ^1H–^{13}C) a kötőelektronok által közvetített mágneses kölcsönhatásán alapszik *(1.52. ábra)*. Az ábrán bemutatott spinrendszer egyik tagját (pl. a formilprotont) rezonanciafrekvenciájának megfelelő rádiófrekvenciával folyamatosan besugározva gyors spinátmenetre késztetjük. Ekkor a szomszédos, vele spin–spin kapcsolatban lévő mag, a besugárzott mag két különböző spinállapota helyett, a két állapot átlagát „érzi", s ezáltal megszűnik közöttük a spin–spin kölcsönhatás *(1.56. ábra)*. A spin–spin kölcsönhatás „kikapcsolása" tehát nemcsak leegyszerűsíti az NMR-spektrumot és ezáltal annak értelmezését, hanem hatékony segítséget nyújt a molekula konstitúciójának felderítéséhez is.

A spinlecsatolás során is fellép a *nukleáris Overhauser-effektus* (*NOE*) is, amely az NMR-spektrum egy-egy sávjának intenzitásváltozásában nyilvánul meg. Ha ugyanis az acetaldehid formilprotonjának (H_b) rezonanciafrekvenciájával a mintát besugározzuk, akkor nemcsak a metilcsoport protonjaival mutatott spin–spin csatolás szűnik meg, hanem a metilcsoport rezonanciajelének intenzitása is megnő. Ezt az intenzitásnövekedést nevezzük



1.56. ábra. Az acetaldehid lecsatolt ^{1}H-NMR-színképe

NOE-nek. E jelenség akkor is megfigyelhető, ha a két mag nem csatolódik, de térben közel van egymáshoz. Ezt az *o*- és *p*-krezol metil-éterének példáján mutatjuk be.



Az *o*-izomer metilcsoportjának megfelelő rezonanciafrekvencián (δ = 2,35 ppm) történő besugárzás hatására a metoxicsoport térbeli közelsége miatt rezonanciajelének (δ = 3,73 ppm) szignifikáns növekedését tapasztaljuk, míg a *p*-izomer esetében ez a jelenség nem lép fel. Minthogy a NOE intenzitásnövelő hatása rendkívül gyorsan csökken a térbeli távolsággal, ezért a módszer jól használható mind konformációs, mind pedig konfigurációs kérdések eldöntésére.

^{13}C NMR-spektroszkópia

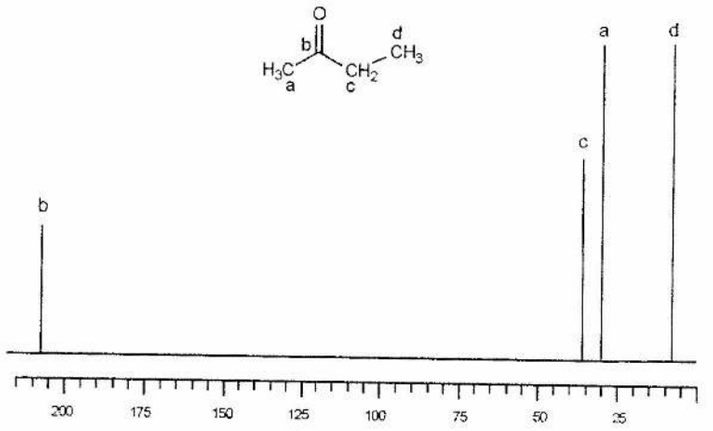
Jóllehet a szerves vegyületekben előforduló szénatomok ^{13}C izotópjainak rezonanciajelei a proton kémiai eltolódási tartományától (0–15 ppm) jellemzően elkülönülnek (20–200 ppm), mégis kimutatásukhoz számos technikai problémát kellett megoldani. Az alapvető gondot az okozza, hogy az 1,1%-os izotópgyakoriság eleve századrészre csökkenti a kimutatás érzékenységét, amit a protonéhoz viszonyított mintegy 75%-kal kisebb mágneses momentuma tovább fokoz. Figyelembe véve, hogy az érzékenység a mágneses momentum harmadik hatványával arányos, a protonéhoz képest kb. hatezerszeres intenzitáscsökkenést kell méréstechnikailag kompenzálni.

A problémát az impulzus *Fourier*-transzformációs elven működő NMR-készülékek (FT-NMR) bevezetésével oldották meg.

E méréstechnikai módszer alkalmazásával különféle ^{13}C-spektrumok készíthetők, amelyek közül csak a *teljes (szélessávú proton) lecsatolással* készült felvételekkel foglalkozunk röviden.

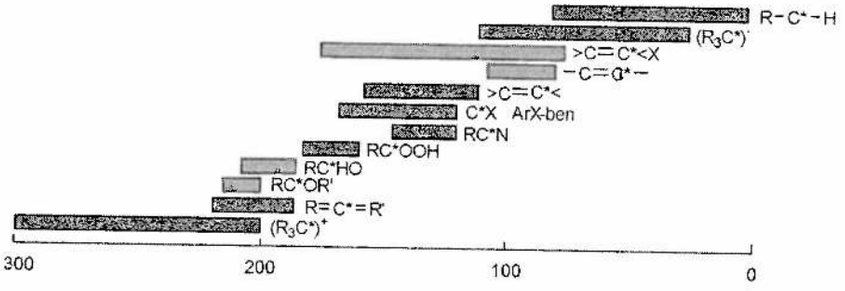
Teljes (szélessávú) lecsatolás

A ^{1}H NMR-spektrumok tárgyalása során láttuk, hogy a színkép a csatolások kiiktatásával jelentősen egyszerűsödik. Ha a ^{13}C NMR-színkép felvételekor a mintát folyamatosan olyan rádiófrekvenciával is besugározzuk, amelynek frekvenciája megegyezik a vizsgált vegyület hidrogénatomjainak rezonanciafrekvenciájával, akkor a ^{13}C és H-magok közötti csatolások ($^1J_{C\text{-}H}$) mellett a $^2J_{C\text{-}H}$ és $^3J_{C\text{-}H}$ csatolások is megszűnnek és a ^{13}C rezonanciavonalak szinguletté egyszerűsödnek *(1.57. ábra)*.



1.57. ábra. A 2-butanon ^{13}C NMR-színképe

A multiplettek szinguletté válása jelentősen javítja a jel/zaj viszonyt. Az *1.58. ábrán* a különféle kémiai környezetben lévő szénatomok kémiai eltolódási értékeit tüntettük fel. A kémiai eltolódási értékek meglehetősen széles tartományt ölelnek fel, ezért legtöbbször a teljesen lecsatolt spektrumban észlelt rezonanciajelek száma megegyezik a molekulát felépítő szénatomok számával.



1.58. ábra. Szerves molekulák szénatomjainak kémiai eltolódási értékei (δ-egységben)

Röntgenkrisztallográfia

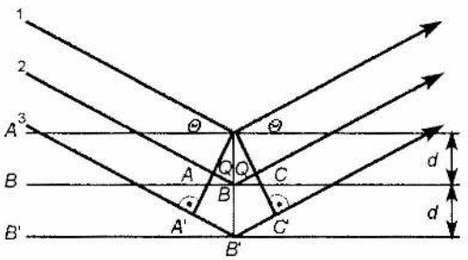
A napjainkra szinte teljes egészében automatizált *röntgenkrisztallográfia* a molekulák szerkezetfelderítésének hatékony eszköze. A *karakterisztikus röntgensugárzás* az atomok belső energiaszintjeiről ad felvilágosítást, a *röntgensugár-interferencia* pedig a kristályok és a molekulák szerkezetének vizsgálatát teszi lehetővé.

A röntgensugarak elektromágneses hullámok, melyek hullámhossztartománya 100 pm körüli. Keletkezésük a fémek nagy energiájú elektronbesugárzásához kötődik. A fémekbe behatoló elektronnyaláb lefékeződve nemcsak folytonos spektrumú röntgensugárzást (ún. fékeződési sugárzást) vált ki, hanem a fémre jellemző hullámhosszúságú röntgenfotonok kilépését is. A fémbe bejutó nagy energiájú elektronok ugyanis ütközés révén a fématomok egy-egy alsó elektronhéjának (1*s* vagy 2*s*) elektronjait kilökik, és az így keletkezett „lyukakat" magasabb energiájú elektronok azonnal kitöltik, miközben energiafeleslegük a fémre jellemző röntgenfotonok formájában kisugárzódik (karakterisztikus röntgensugárzás). A legkisebb rendszámú elemeknek (pl. Li) tehát nincs karakterisztikus röntgensugárzása. Ezek az elméleti megfontolások magyarázatot adnak arra, hogy a legkisebb rendszámú fémeknek – például a lítiumnak – miért nincs karakterisztikus röntgensugárzásuk, ugyanakkor a 11-es rendszámtól kezdődően észlelhető az ún. K-sorozat (K_α és K_β).

Minthogy az így nyert röntgensugarak (X-sugárzás) hullámhossza összemérhető a molekulák kötéshosszával és a kristályok rácsállandóival, azaz a kristályrács elemi cellájának (a kristály alapvető egysége, melyből – pusztán eltolási műveletekkel – a teljes kristály felépíthető) méretével, ezért a röntgensugarak ezeken az objektumokon diffrakciót szenvednek. A diffrakciós kép elemzésével „távolságmérés" alapján a molekulák pontos szerkezetét, azaz konstitúcióját, konfigurációját és konformációját határozhatjuk meg.

A molekuláris szintű távolságmérés a *Bragg*-egyenleten alapul. *Sir V.M. Bragg* és fia, *Sir L.W. Bragg* (1915-ben megosztott Nobel-díjat kaptak) által kidolgozott módszer lényege, hogy monokromatikus röntgensugárzásnak kitett hibátlan egykristályt (technikai okokból a minimális méret kb. 0,3 mm · 0,3 mm · 0,3 mm) forgatva meghatározott irányokban *erősítő interferenciát* (*reflexiót*) észlelünk. Minthogy a kristályokban különféle rácssíkok vannak, így sok olyan szöget (Θ) találunk, melynél reflexió lép fel.

A reflexió szemléltetésére tekintsük a kristály rácspontjai által meghatározott rácssíkjait olyan egymástól *d* távolságra levő tükröknek, melyeken a beeső röntgensugárzás Θ szöggel visszaverődik *(1.59. ábra)*.



1.59. ábra. Röntgensugarak diffrakciója az *A*, *B*, *B'* kristálysíkokon

Az ábrán feltüntetett röntgensugarak (1, 2, 3) diffrakciója után útkülönbség lép fel, amely az alábbi egyszerű trigonometrikus egyenletekkel adható meg.
Az 1 és 2 sugár útkülönbsége a *C* pontban:

$$ABC = AB + BC = 2d \sin\Theta.$$

Az 1 és 3 sugár útkülönbsége a *C'* pontban:

$$A'B'C' = A'B' + B'C' = 4d \sin\Theta.$$

Minthogy a hullámok interferenciája során erősítés (amplitúdónövekedés) akkor lép fel, ha azonos fázisú hullámok találkoznak, így az előző egyenletek szerint a feltétel csak akkor teljesül, ha a hullámok útkülönbsége a diffrakció után a beeső sugárzás hullámhosszának egész számú többszörösével egyenlő.

$$n\lambda = 2d \sin\Theta.$$

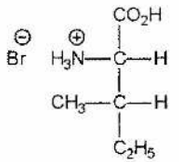
A *Bragg*-egyenlet alapján monokromatikus röntgensugárzást használva, a reflexiókhoz tartozó beesési szögek (Θ) és a reflexiók intenzitásértékeinek mérésével a rácssíkok távolságát (*d*), azaz az egykristály elemi cellájának méretét meghatározhatjuk – többnyire ± 0,001 Å pontossággal – melyek a rácssíkokban fekvő atomok minőségéről adnak felvilágosítást.

A cellaméret azonban nem minden esetben adja meg közvetlenül a molekulában kémiai kötéssel összekapcsolt atomok középpontjának távolságát (a kötéstávolságot). Az atomok ugyanis nem feltétlen helyezkednek el a cella csúcsában. Az elemi cella méreteinek és típusának meghatározása (kristályrendszerbe sorolása) azonban ez esetben is fontos része a szerkezetmeghatározásnak. Célszerű ugyanis különbséget tenni a kristályt alkotó egységek – ezeket szokták aszimmetrikus egységeknek is nevezni (atomok, ionok, molekulák vagy molekularészletek) – és az általuk létrehozott mintázat között. Ilyen értelemben a kristály térrácsa egy képzeletbeli pontokból álló olyan mintázat, amely az aszimmetrikus egységek helyét kijelöli. Ennek az absztrakt „állványzatnak" alapvető egysége tehát az elemi cella, melynek alakját a benne lévő aszimmetrikus egységek szimmetriatulajdonságai határozzák meg. A reflexiók intenzitásértékeinek a felhasználásával az elemi cella típusának ismeretében megfelelő matematikai apparátussal a kristályrácsban lévő molekulák elektronsűrűség-eloszlásáról olyan háromdimenziós ábrázolást készíthetünk, amelyeken a maximumok az atomok helyének felelnek meg. E pontok koordinátáinak felhasználásával nyert pontos kötéshosszak és kötésszögek alapján pedig a molekula térbeli modelljét szerkeszthetjük meg. A modern computerizált röntgenkészülékekkel ma már több tízezer atomos molekulák (például fehérjék, nukleinsavak stb.) szerkezete is meghatározható a megfelelő egykristályból.

Az abszolút konfiguráció meghatározása

Minthogy a röntgensugárzással létrehozott interferenciakép csak az atommagok távolságától függ, így az enantiomerekről nyert reflexiók pontosan megegyező intenzitásúak. Ennek következtében, ha a kristályelemzés után az elemi cella tengelyirányait megfordítjuk, akkor az enantiomorf molekulaszerkezethez jutunk, azaz szokványos körülmények között a röntgenszínkép alapján nincs lehetőség a molekula „jobb" és „bal" oldalának megkülönböztetés-

sére. Mindez abból adódik, hogy a molekulát felépítő ún. *könnyű atomokon* (C, H, O, N) csak *szóródás* (*diffrakció*) jön létre, azaz a sugárzás fázisa nem változik meg. 1951-ben *Bijvoet* ún. *nehéz atomok* (pl. Br, Rb) *anomális szórásával* kapcsolatos megfigyelése azonban lehetővé tette az enantiomerek megkülönböztetését is. A (–)-izoleucinból könnyen nyerhető hidrobromid kristallográfiai vizsgálata során ugyanis azt találta, hogy a molekula *Fischer*-féle projekció szerinti bal oldalán lévő bromidanionon az urán L_α sugárzása nemcsak szóródik, hanem részben abszorbeálódik is.



L-(–)-izoleucin-hidrobromid

Így olyan extra fáziseltolódás jön létre, amely jellemző intenzitásváltozást okoz a reflexiós képben. Ezáltal a molekula jobb és bal oldala megkülönböztethető, azaz a kiralitáscentrum abszolút konfigurációja, a C.I.P. a konvenció szerint megadható.

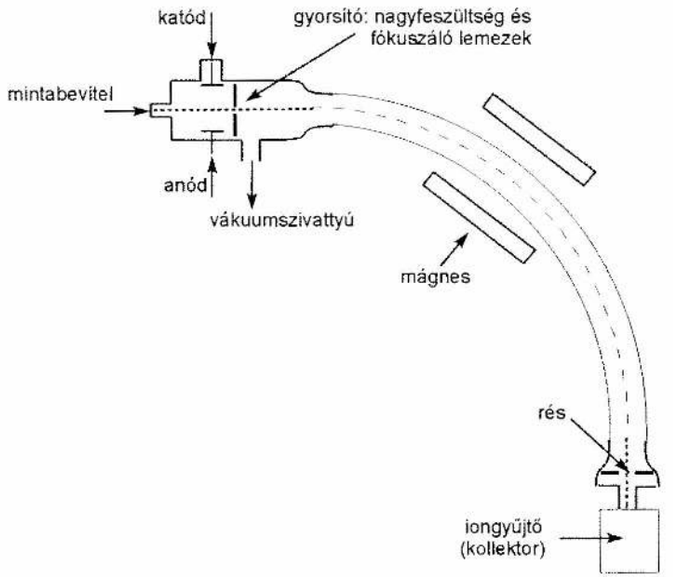
A korszerű diffraktométerek ma már olyan érzékenyek, hogy a vizsgálatokhoz a nehéz atomok jelenléte nem feltétlenül szükséges, mivel a módszer a mérsékelten nehéz atomok (S vagy Cl) jelenlétében is megbízhatóan alkalmazható.

A röntgenszórási kép sok apró kristályból álló mintából is elkészíthető (pordiffrakciós mérés). Ez azon a felismerésen alapszik, hogy monokromatikus röntgensugárzás esetén a mintában esetleg egyetlen kristály sincs alkalmas helyzetben ahhoz, hogy a fentebb vázolt módon diffrakciós rácsként viselkedjék. Ha azonban széles hullámhossztartományú röntgensugárzással dolgozunk, akkor bármilyen is a kristály orientációja, a *Bragg*-egyenlet néhány, de legalább egy hullámhosszra teljesül. Fordítva is igaz, ha kellően nagyszámú kristályunk van ($d \equiv 1$–10 μm) és ezek térbeli elhelyezkedése statisztikusan véletlenszerű, akkor bizonyos 2Θ szögeknél monokromatikus sugárzás esetén is reflexiót észleltünk és a pordiffrakciós kép ujjlenyomatszerűen jellemzi a kristályban lévő mintázatot, azaz az aszimmetrikus egységet és a szimmetriát.

A pordiffrakciós mérés előnyösen alkalmazható a szerves anyagok különböző kristályos módosulatainak (*polimorfiának*) jellemzésére. Az elmúlt évtizedekben ismertté vált az is, hogy a gyógyszerek biológiai hatását oldhatósági okok miatt a sejtmembránokon áthatoló molekulák kristályszerkezete is befolyásolja, ezért az utóbbi időben a pormódszer széles körben alkalmazást nyert a farmakonok minőségellenőrzése területén.

Tömegspektrometria

A *tömegspektrometria* (*mass spectrometry*, *MS*) a molekulák ionizációján, majd a képződött ionok relatív tömegének meghatározásán alapuló szerkezetvizsgáló módszer. Nagy vákuumban (kb. 10^{-5}–10^{-6} mbar), nem túl magas hőmérsékleten (< 150 °C) a gőzzé alakított szerves vegyületek közepes energiájú (20–70 eV) elektronsugárzás hatására ionizálhatók, és a keletkező pozitív és/vagy negatív töltésű ionok gyorsítás után megfelelő térerősségű mágneses térbe vezetve tömeg/töltés (m/z) arányuktól függően elválaszthatók, illetve detektálhatók. A legegyszerűbb *elektronionizációs* (*EI*) MS-készülék felépítését az *1.60. ábrán* szemléltetjük.



1.60. ábra. Egyszeres fókuszállású elektronionizációs tömegspektrométer vázlata

A készülék ionizációs kamrájába bejuttatott gázállapotú szerves molekulát (M) változtatható energiájú elektronnyalábbal bombázva pozitív és/vagy negatív töltésű páratlan elektronú gyökkationokat és/vagy gyökanionokat hozunk létre.

$$M: + e^- \text{ (gyors)} \rightarrow M^{+\bullet} \text{ (gyökkation)} + 2e^- \text{ (lassú)}$$
$$M: + e^- \text{ (lassú)} \rightarrow M^{-\bullet} \text{ (gyökanion)}$$

Tekintettel arra, hogy az elektron tömege rendkívül kicsi ($9{,}1 \cdot 10^{-31}$ kg), így a molekulaion ($M^{+\bullet}$ vagy $M^{-\bullet}$) és a molekula (M) tömege azonosnak tekinthető. Annak valószínűsége, hogy a molekula elektront fogjon be – azaz a molekulaion gyökanionként keletkezzék – igen kicsi és ehhez általában erősen elektronegatív atomok (pl. oxigén, halogén, stb.) jelenléte szükséges.

Az elektronütközés után az ionforrásban képződött ze töltésű (ahol e az elektron töltése, z az ion töltéseinek a száma, általában $z = 1$) m tömegű ionokat 2–10 kV-os gyorsítófeszültséggel (U) v sebességre gyorsítjuk, majd az ionsugárt fókuszálva a haladási irányukra merőleges mágneses térbe ($B \equiv 1$T) vezetjük, ahol az ionok a következő egyenlet által definiált r_m sugarú körpályára kényszerülnek:

$$r_m = \frac{mv}{zB}.$$

Figyelembe véve, hogy a gyorsítás során az ionok a gyorsító feszültségtől (U) függő kinetikus energiára tesznek szert:

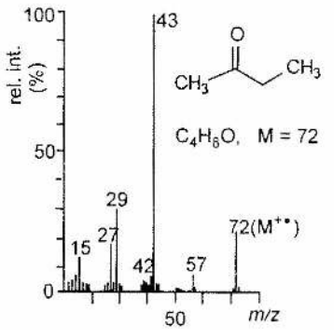
$$\frac{mv^2}{z} = zeU,$$

a fenti egyenletek felhasználásával kifejezhetjük az m/z hányadost, azaz a mágneses tömegspektrometria alapegyenletét írhatjuk fel:

$$\frac{m}{ze} = \frac{B^2 r_m^2}{zU}.$$

Az összefüggésből kitűnik, ha a gyorsító feszültség és a sugár állandó, és a mágneses térerősséget megfelelő intervallumban változtatjuk (scan=pásztázás), akkor a különböző m/z értékű ionok szétválaszthatók és az ionáram (10^{-19}–10^{-15} A) időbeni változása révén megfelelő detektorral regisztrálhatók.

Tehát a tömegspektrum az m/z függvényében ábrázolt ionszámról ad felvilágosítást. Minthogy a szerves molekulák ionizációs potenciája 7–15 eV közötti érték, így a 20–70 eV-os elektronsugárzással történő kölcsönhatásuk során az ionizáció mellett számottevő fölös belső energiára tesznek szert, melytől az alacsony nyomáson döntően *unimolekuláris átalakulások* (*fragmentációk*) révén szabadulnak meg. E folyamatban a molekulaionból *töredékionok* (*fragmens ionok*) keletkeznek, amelyek legtöbbször még elegendő belső energiával rendelkeznek ahhoz, hogy tovább fragmentálódjanak.



1.61. ábra. A bután-2-on tömegspektruma

Az *1.61. ábrán* a bután-2-on tömegspektrumát mutatjuk be.

A molekulaion ($M^{+\bullet}$ m/z = 72) a spektrum legnagyobb tömegszámú ionja. Minthogy az M+1 csúcs a molekula ^{13}C izotóptartalmától származik, melynek természetes gyakorisága 1,08%, az (M+1)/M csúcsintenzitásarányból – figyelembe véve a molekula elemi összetételét (C, H, N, O, stb.) – a molekula szénatomszámára is következtethetünk. Paraffin-szénhidrogének esetén a szénatomszámot (n_c) a következő egyszerű képlet alapján számíthatjuk ki.

$$n_c = \frac{I_{M+1}}{1{,}08 \times I_M} 100.$$

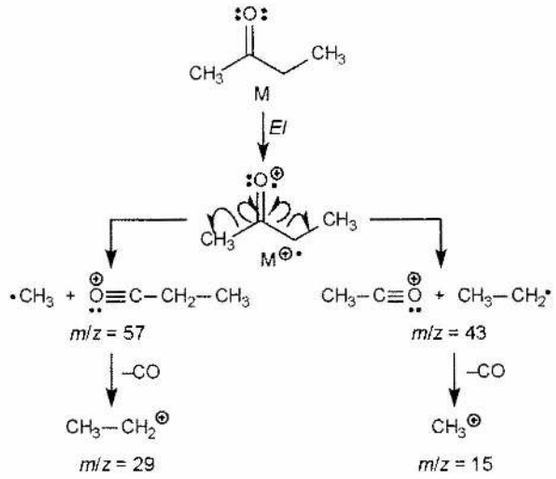
A kettős fókuszálású (elektromos (E) és mágneses (B) analizátorral egyaránt rendelkező) tömegspektrométerekkel nyert nagyfelbontású színképekből (*high resolution mass spectrometry*, *HRMS*) a molekulaion tömege öttizedes pontossággal meghatározható, és így az elemi összetétel közvetlenül megadható. Egy adott tömegszámú ionhoz tartozó jel magassága arányos az ion mennyiségével (*abundance*). A spektrum legintenzívebb vonalát – az ábrán az m/z = 43 – nevezzük a spektrum báziscsúcsának ($B^{+\bullet}$) és a szokásos normál ábrázolásnál intenzitását 100%-nak véve, a többi csúcs intenzitását ennek %-ában fejezzük ki.

A fragmentációs folyamatok egyszerű kötéshasadásokkal és az azt esetlegesen megelőző ún. átrendeződésekkel (kötéshasadás + kötésképződés) írhatók le. Ezen átalakulásokat befolyásolja:

a) a hasadó kötés erőssége;
b) a fragmentáció során képződő termékek termodinamikai stabilitása;
c) a fragmentálandó ionok belső energiája;
d) a fragmentáció sebessége.

Minthogy ezek a folyamatok alapvetően a vizsgált vegyület szerkezetétől függenek, ezért a tömegspektrum a vegyületek szerkezetvizsgálatában és azonosításában mintegy „ujjlenyomatként" szolgál.

A bután-2-on esetében ez az ujjlenyomat arról tanúskodik, hogy a molekulaion ($M^{+\bullet}$, m/z = 72) metil- és etilgyökvesztéssel az alábbiakban feltüntetett módon fragmentálódik. A rezonancia stabilizált, és emiatt intenzív csúcsot adó aciliumionok (m/z = 57 és m/z = 43) keletkeznek:



A fragmentációban metil- és etilgyök is keletkezik, amelyek a spektrométerben töltés hiányában nem detektálhatók, így a színkép m/z = 15 és m/z = 29 tömegszámú csúcsait nem ezek okozzák, azok a megfelelő aciliumionok CO-vesztése során keletkező metil- és etil-kationokhoz rendelhetők.

Ezzel az egyszerű példával azt kívántuk szemléltetni, hogy a tömegspektrometria segítségével azon túlmenően, hogy a molekulaion alapján meghatározhatjuk a vizsgált szerves vegyület móltömegét és elemi összetételét, a fragmentáció értelmezésével alapvető információkat nyerhetünk a vegyület szerkezetét illetően is. Természetesen bonyolultabb szerves vegyületek tömegspektrumának részletesebb értelmezése alapos jártasságot és széles körű molekulaszerkezeti ismereteket igényel. A legtöbb problémát ugyanis az okozza, hogy a tömegspektrometriában kevés általános érvényű szabály van. Szemben az UV, IR és NMR spektroszkópiai módszerekkel, a spektrumból nyerhető adatok kevésbé általánosíthatók, a spektrum egyes csúcsaihoz való szerkezet-hozzárendelés sokkal nehezebb és esetenként további kutató munkát is igényel.

Szerves vegyületek nevezéktana

Szerves vegyületek elnevezése történhet részint triviális nevekkel, részint pedig szisztematikus megnevezéssel. A *triviális nevek* a vegyületek előfordulására, előállítására, tulajdonságaira, más rokon típusú vegyületekkel való kapcsolatára utalnak és általában régebbi eredetűek. A *szisztematikus nevek* valamely nevezéktan (*nómenklatúra*) meghatározott szabályai szerint építkező, a vegyület szerkezetére vonatkozó szavak és szótagok összefűzéséből állnak. A gyakorlatban találkozhatunk *félszisztematikus* és *féltriviális* elnevezésekkel is, melyek sajátságos keverékei az előbb részletezett két elnevezési módnak.

Könyvünkben *Útmutató a szerves vegyületek IUPAC nevezéktanához* (szerzők: Nyitrai J., Nagy J.; Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest, 1998) mű ajánlásait követjük a szerves vegyületek elnevezésénél. Az említett kiadvány az *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) Szerves Kémiai Nómenklatúrabizottságának ajánlásai alapján készült.

A következőkben röviden áttekintjük e nevezéktan általános szabályait és alkalmazási körét.

Szisztematikus nevezéktan általános szabályai

Egy vegyület elnevezésénél először azt az alapszerkezetet kell meghatározni, amelynek származékaként a kérdéses vegyületet elnevezzük. E szerkezet képezi a vegyület alapnevét, amely lehetőség szerint hidrogénatomon kívül egy vagy csupán néhány különböző elem atomját tartalmazza.

Az alapnevek képzését a megfelelő vegyülettípusoknál ismertetjük.

Egy vegyület szerkezetének pontos körülírásához és hiteles névalkotásához, az alapnéven kívül meg kell adnunk az alapfelépítést módosító szerkezeti részeket (szubsztituenseket) is, amelyek rendszerint az alapvegyület egy-egy hidrogénatomját helyettesítik. Ezeket az alapnévhez fűzött elő- és utótagokkal, valamint szótagbeékelésekkel jellemezzük.

Egy vegyület szisztematikus nevének képzése tehát a következő lépésekből áll:

- meghatározzuk a nevezéktani művelet (nevezéktani rendszer) típusát;
- meghatározzuk a jellemző (funkciós) csoportot, és elsőbbségük alapján *(1.7. táblázat)* kiválasztjuk közülük a főcsoportot, ha van ilyen, vagyis azt, amelyet utótagként vagy a vegyületcsaládra utaló funkciós csoportnévként a név végén helyezünk el;
- meghatározzuk az alapnevet, beékeléseket és előtagjait a megfelelő sokszorozó tagokkal *(1.8. táblázat);*
- megnevezzük az alapvegyületet és főcsoportot, ha nincs főcsoport, úgy a funkciós alapvegyületet;
- magadjuk az előtagokat és beékeléseket, valamint a számozást;
- képezzük a teljes nevet.

1.7. táblázat. A funkciós csoportok elsőbbségi sorrendje

1. Gyökök	10. Hidrazidok
2. Anionok	11. Imidek
3. Kationok	12. Nitrilek
4. Ikerionok	13. Aldehidek, majd tioaldehidek
5. Savak (az alábbi sorrendben[a]:	14. Ketonok, majd tioketonok
a) karbonsavak, peroxikarbonsavak, majd S analógok	15. Alkoholok és fenolok, majd tiolok
b) szulfonsavak, szulfinsavak	16. Hidroperoxidok, tiohidroperoxidok
6. Anhidridek	17. Aminok
7. Észterek	18. Iminek
8. Savhalogenidek	19. Hidrazinok, majd foszfánok
9. Amidok	20. Éterek, majd szulfidok
	21. Peroxidok, majd diszulfidok

[a]: A családon belüli rangsor, csökkenő prioritási sorrendben a következő:
1) a központi atom alapján: C, S, Se, Te, P, As stb. oxosavai,
2) ezen belül a központi atom csökkenő oxidációs száma alapján, majd
3) ezen belül a központi atomhoz kapcsolódó atomok alapján: tio-, szeleno-, telluro- stb. analogonok.
Amennyire lehetséges, hasonló rangsor érvényesül a többi vegyületcsaládon belül is.

1.8. táblázat. Sokszorozó tagok

Szám	Sokszorozó tag	Szám	Sokszorozó tag
1	mono-	8	okta-
2	di-	9	nona-
3	tri-	10	deka-
4	tetra-	11	undeka-
5	penta-	12	dodeka-
6	hexa-	20	ejkoza-
7	hepta-		

A nevezéktani rendszereknek, amelyek a nevezéktani műveleteket és névtípusokat, azaz az alapnév és az elő- és utótagok kiválasztásának és képzésének módját is meghatározzák, alapvetően hat változatát különböztetjük meg.

- Szubsztitúciós nómenklatúra
- Csoportfunkciós nómenklatúra
- Additív nómenklatúra
- Szubtraktív nómenklatúra
- Konjunktív nómenklatúra
- Helyettesítéses nómenklatúra

A felsorolt nevezéktani rendszerek közül a szerves kémiai gyakorlatban általában előnyben részesítjük a szubsztitúciós és csoportfunkciós nómenklatúrarendszereket.

A fenti besorolásnak megfelelően a névtípusokat és a névképzést az alábbiakban röviden bemutatjuk, azzal a megjegyzéssel, hogy a névképzésnek az egyes vegyülettípusokra vonatkozó konkrét módját célszerűen az egyes vegyületcsaládoknál ismertetjük.

Szubsztitúciós név

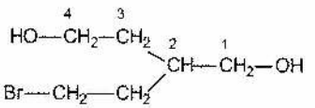
A szubsztitúciós nómenklatúrarendszer – nevéből következően – szubsztitúciós műveleteken alapszik. A nevet úgy képezzük, hogy meghatározzuk az alapvegyületet (lánc vagy gyűrű) és az alapvegyület vázatomjához kapcsolódó egy vagy több hidrogénatom cseréje révén jelenlévő atomo(ka)t, vagy atomcsoporto(ka)t, és az utóbbiak közül kiválasztjuk a főcsoportot. Vannak olyan csoportok, amelyeket kizárólag előtagként *(1.9. táblázat)*, míg másokat elő- és utótagként egyaránt megnevezhetünk *(1.10. táblázat)*.

Az alapvegyület kiválasztásának szabályai

A főlánc (a legmagasabb rangú folyamatos C–C kötésekből felépülő szénlánc) kiválasztását pontról pontra haladva az alábbiak szerint végezzük el.

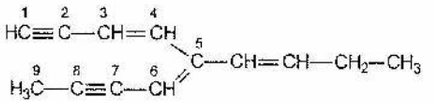
A főláncban legyen:

1. Legtöbb főcsoport



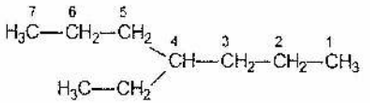
2-(2-brómetil)bután-1,4-diol

2. Legtöbb többszörös kötés (kettős, illetve hármas kötés – itt még nem teszünk különbséget a kettős és hármas kötések között)



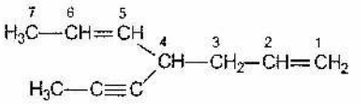
5-(but-1-én-1-il)nona-3,5-dién-1,7-diin

3. A főlánc legyen a leghosszabb lánc



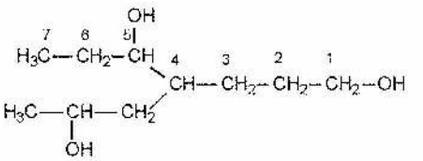
4-etilheptán

4. Legtöbb kettős kötés



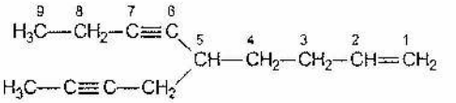
4-(prop-1-in-1-il)hepta-1,5-dién

5. Legkisebb helyzetszám(ok) a főcsoport(ok)nak



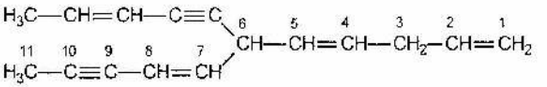
4-(2-hidroxipropil)heptán-1,5-diol

6. Legkisebb helyzetszámok a többszörös (kettős vagy hármas) kötéseknek



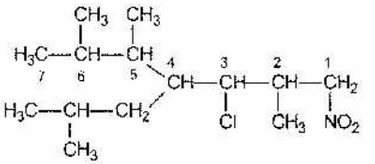
5-(but-2-in-2-il)non-1-én-6-in

7. Legkisebb helyzetszámok a kettős kötéseknek



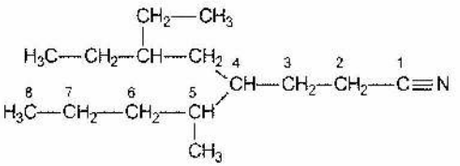
6-(pent-3-én-1-in-1-il)undeka-1,4,7-trién-9-in

8. Legtöbb előtag



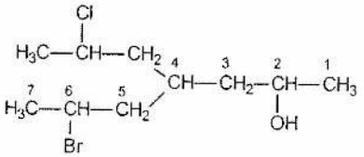
3-klór-2,5,6-trimetil-4-(2-metilpropil)-1-nitroheptán

9. Legkisebb helyzetszámok az előtagoknak



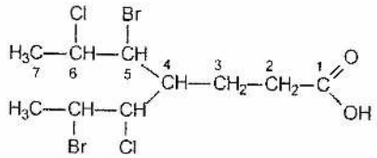
4-(2-etilbutil)-5-metiloktánnitril

10. Az *abc* rendben előbb említett előtag



6-bróm-4-(2-klórpropil)heptán-2-ol

11. Legkisebb helyzetszámok az *abc* rendben előbb említett előtagoknak



5-bróm-4-(2-bróm-1-klórpropil)-6-klórheptánsav

1.9. táblázat. A szubsztitúciós nómenklatúrában csak előtagként megnevezhető csoportok (nem teljes felsorolás)

Jellemző csoport	Előtag
-Br	bróm-
-Cl	klór-
-F	fluor-
-I	jód-
$=N_2$	diazo-
$-N_3$	azido-
-NO	nitrozo-
$-NO_2$	nitro-
-OR	(R)-oxi- R: alkil-, vagy arilcsoport
-SR	(R)-szulfanil- R: alkil-, vagy arilcsoport

1.10. táblázat. A szubsztitúciós nómenklatúrában leggyakrabban előforduló funkciós csoportoknak megfelelő elő- és utótagok csökkenő rangsor szerinti felsorolása

Csoport	Képlet*	Előtag	Utótag
anionok	$-COO^{\ominus}M^{\oplus}$	fém-karboxiláto-	fém-...karboxilát
karbonsav-sók	$-(C)OO^{\ominus}M^{\oplus}$		fém-...oát
szulfonsav-sók	$-SO_2O^{\ominus}M^{\oplus}$	fém-szulfonáto-	fém-...szulfonát
kationok		-ió- vagy -ónió-	-ium vagy -ónium
karbonsavak	–COOH	karboxi-	-karbonsav
	–(C)OOH		-sav
szulfonsavak	$-SO_3H$	szulfo-	-szulfonsav
észterek	–COOR***	alkiloxikarbonil-	alkil-...karboxilát**
	–(C)OOR***		alkil-...oát**
savhalogenidek	–COX	halogénkarbonil-	-karbonil-halogenid**
	–(C)OX		-oil-halogenid**
savamidok	$-CONH_2$	karbamoil-	-karboxamid
	$-(C)ONH_2$		-amid
savhidrazidok	$-CONHNH_2$	hidrazinokarbonil-	-karbohidrazid
	$-(C)ONHNH_2$		-hidrazid
nitrilek	–C≡N	ciano-	-karbonitril
	–(C)≡N		-nitril
aldehidek	–CHO	formil-	-karbaldehid
	–(C)HO	oxo-	-al
ketonok	–(C)=O	oxo-	-on
alkoholok	–OH	hidroxi-	-ol
fenolok	–OH	hidroxi-	-ol
tiolok	–SH	szulfanil-	-tiol
hidroperoxidok	–O–OH	hidroperoxi-	
aminok	$-NH_2$	amino-	-amin
iminek	=NH	imino-	-imin
éterek	–OR***	alkiloxi-	
szulfidok	–SR***	alkilszulfanil-	
peroxidok	–O–OR***	alkilperoxi-	

* A zárójelben levő szénatomok az alapnévben foglaltatnak benne, az utótagban azonban nem.
** Tulajdonképpen csoportfunkciós nevek.
*** Az R jelen esetben valamely egyéb, az alapvegyületnél alacsonyabb rangú (szubsztituálatlan vagy szubsztituált) alkil- vagy arilcsoportot jelent.

Az előtagok kétfélék lehetnek: elváló és el nem váló előtagok. Az *el nem váló* előtagok általában a természetes szerves vegyületek nevében, triviális, vagy félszisztematikus nevekben fordulnak elő (homo, nor, stb.). Az *elváló* előtagokat betűrendben soroljuk fel az el nem váló előtagok előtt (amennyiben ilyenek vannak). Az utótago(ka)t, amennyiben szükséges, helyszámmal és sokszorozó előtaggal megadva, az alapvegyület végére írjuk.

A névképzés szempontjából az alapvegyület nevét tekintjük az alapnévnek. Az alapnévhez betűrendben fűzzük hozzá az előtagokat. A teljes névképzést az *1.11. táblázatban* foglaltuk össze egy példán.

1.11. táblázat. A névképzés

A vegyület szerkezeti képlete:	$HO-CH_2-(CH_2)_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	
Főcsoport:	$=O$	-on
Alapvegyület:	$H_3C-(CH_2)_4-CH_2-CH_3$	heptán
Funkcionalizált alapvegyület:	$H_3C-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (7, 2, 1)	heptán-2-on
Szubsztituens:	$HO-$	hidroxi
Vegyületnév:	7-hidroxiheptán-2-on	

Csoportfunkciós név

Ebben a nómenklatúra-rendszerben elő- és utótagok helyett funkciós csoportnevet használunk. A funkciós csoportok közül a legmagasabb rangút jelöljük funkciós csoportnévvel, míg a többit előtagként, betűrendben felsorolva adjuk meg. A név fő részeit kötőjellel kapcsoljuk össze. Ezt a nómenklatúrát általában telített, el nem ágazó, aciklusos alkilcsoportot, polimetiléncsoportot és bizonyos triviális nevű csoportokat tartalmazó vegyületek esetében célszerű használni. Számos vegyületcsaládot lehet így elnevezni, például halogéneket és pszeudohalogéneket, alkoholokat, étereket, oxovegyületeket, karbonsavszármazékokat. Csoportfunkciós nevek például az etil-alkohol, metil-jodid és etil-metil-keton elnevezések. A következő *1.12. táblázat* a leggyakoribb funkciós csoportneveket mutatja be.

1.12. táblázat. Funkciós csoportnevek
a kiválasztás csökkenő prioritási sorrendjében

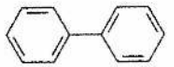
Csoport	Funkciós csoportnév
X savszármazékokban RCO-X, RSO_2-X, stb.	X: fluorid, klorid, bromid, cianid, azid, stb.; majd S- és Se-analógjaik
-CN, -NC	cianid, izocianid
>CO	keton, S- és Se-analógja
-OH	alkohol, S- és Se-analógja
-O-OH	hidroperoxid
>O	éter vagy oxid
>S, >SO, $>SO_2$	szulfid, szulfoxid, szulfon
>Se, >SeO, $>SeO_2$	szelenid, szelén-oxid, szelenon
-F, -Cl, -Br, -I	fluorid, klorid, bromid, jodid
$-N_3$	azid

Ha valamely vegyület egynél több – a fenti táblázatban felsorolt – funkciós csoportot tartalmaz, akkor azt nevezzük meg funkciós csoportnévként, amelyik a táblázatban előbb áll. Az összes többi csoportot előtagként jelöljük.

Additív név

Az additív (addíció jelentése: összeadás) nómenklatúrában a megnevezhető alkotók nevének összeillesztésével képezzük a nevet, úgy, hogy az egyes komponensekből sem atomokat, sem atomcsoportokat nem veszünk el.

Additív név például a bifenil név, de additív névnek tekinthető a metil-jodid elnevezés is:



bifenil

H_3C-I

metil-jodid

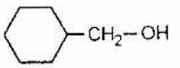
Szubtraktív név

A szubtraktív nómenklatúrában (szubtrakció jelentése: kivonás) adott alapvegyületből bizonyos atomok vagy atomcsoportok elvétele történik, amelyet előtagok és/vagy utótagok jeleznek, ahol pedig szükséges, egyben a megfelelő számú hidrogénatommal való helyettesítést is jelölik. Ez a művelet csak hidrogénre történő cserével vagy telítetlenség bevezetésével vagy kötések hasításával és új kötés(ek) kialakításával járhat.

A szubtrakciós művelet kifejezhető előtaggal, például metilcsoport, hidroxilcsoport, acetilcsoport hidrogénre történő cseréjére rendre *dezmetil*; *dezoxi*; *dezacetil*; míg az egy metiléncsoport eltávolításával létrejött gyűrűszűkülésre vagy láncrövidülésre a *nor* elnevezést használjuk. Ilyen név a morfinból származtatható *N*-demetilezéssel levezethető dezmetilmorfin elnevezés.

Konjunktív név

Ez a név funkciós vagy funkcionalizált aciklusos vegyület(ek) és ciklusos rendszer olyan társulását írja le, amelyet kellő számú hidrogén elvételével vezethetünk le. A komponensek formális összekapcsolásakor a kapcsolódás helyén azonos számú hidrogénatomot hagyunk el mindegyik komponensből. Konjunktív név például a ciklohexánmetanol:



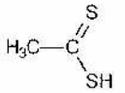
ciklohexánmetanol

Helyettesítéses név

A helyettesítéses névben az alapszerkezetben levő atom vagy atomcsoport egy másik atommal vagy atomcsoporttal történő helyettesítését jelezzük. A helyettesítést jelző tagokat az alapnévhez kapcsoljuk, vagy beékeljük az alapnévbe. A helyettesítéssel alkotott neveknek két fő típusa van. Az egyik vázhelyettesítéses névben egy vázatomot és a hozzá kapcsolódó hidrogénatomokat más, megfelelő számú hidrogént tartalmazó atommal helyettesítjük. Ilyen névre példa az oxaciklohexán elnevezés.

A másik változatban, előtagokkal vagy beékelt szótagok segítségével jelezzük oxigénatomnak, vagy hidroxilcsoportnak más atommal vagy csoporttal történő helyettesítését valamely jellemző csoportban vagy funkciós alapvegyületben. Erre szolgálhat példaként a ditioecetsav elnevezés.

oxaciklohexán



ditioecetsav

Gyógyszerek nevének képzése

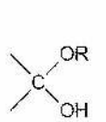
A gyógyszermolekulák nevének megadására a szerves vegyületek elnevezésére alkalmazandó fenti szabályok szerinti névképzés mellett gyakorlati okokból, a szisztematikus név bonyolultsága miatt más névtípusok is elterjedtek.

A *generikus* név általában valamilyen rövidített vagy egyszerűsített változata a teljes kémiai névnek; például a *para*-acetilaminofenol (egyébként szisztematikus szempontból nem szabályos) nevéből képzett 'paracetamol' jól reprezentálja a generikus név fogalmát.

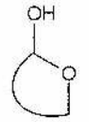
A *védjegyzett* név a gyártó által adott védett (bejegyzett) fantázianév. A védjegyzett név jelölésére a név után írt jobb felső indexként írt ® jelet (*registered mark*) használunk.

A *nemzetközi* szabadnevet (angolul *I*nternational *N*onproprietary *N*ame, INN) az új gyógyszermolekula megfelelő előterjesztése és első nevének közzététele után ún. ajánlott névvel újra közzéteszik. Ez bekerülve a nemzetközi szabadnevek jegyzékébe, azt mint szabadalmilag nem védett nevet, mindenki használhatja. A nemzetközi szabadnevet az Egészségügyi Világszervezet (WHO) ajánlásai alapján úgy alkotják meg, hogy az az illető vegyület szerkezetére vagy gyógyhatására, esetleg mindkettőre utaljon. Gyógyszermolekulák megnevezésére e kötetben is ezt a névtípust használjuk és a szokásoknak megfelelően dőlt betűkkel és kis kezdőbetűvel írjuk.

Végül megemlítjük, hogy gyógyszerek elnevezésére alkalmazzák még a *gyógyszerkönyvi* nevet is, amely a mindenkori hatályos, adott országban hivatalos gyógyszerkönyvben (hazánkban jelenleg a VII. Magyar Gyógyszerkönyv) szereplő, legtöbbször a nemzetközi szabadnévből kisebb módosításokkal képzett név. (Az Európai Unióban hatályos Európai Gyógyszerkönyv a IUPAC nómenklatúraszabályok messzemenő figyelembevételére törekszik.)

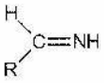


félacetál

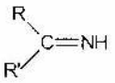


gyűrűs félacetál (laktol)

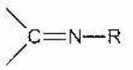
acetál



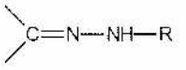
aldimin



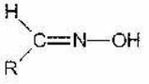
ketimin



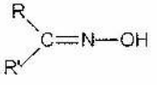
Schiff-bázis



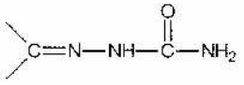
hidrazon



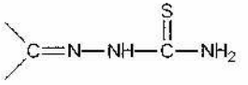
aldoxim



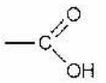
ketoxim



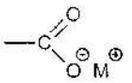
szemikarbazon



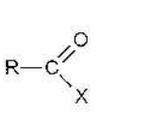
tioszemikarbazon



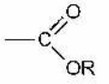
karbonsav



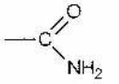
karbonsavsó



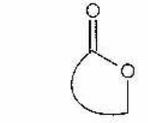
karbonsavanhidrid



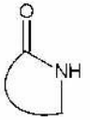
karbonsavészter



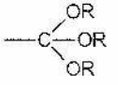
karbonsavamid



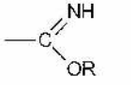
gyűrűs karbonsavészter (lakton)



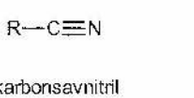
gyűrűs karbonsavamid (laktám)



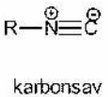
ortokarbonsav-észter



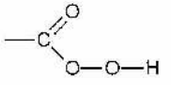
imidsavészter



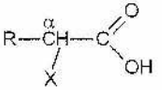
karbonsavnitril



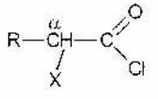
karbonsav izonitril



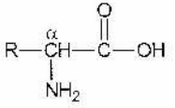
persav



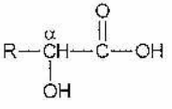
α-halokarbonsav



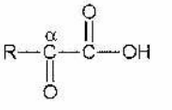
α-halokarbonsavhalogenid



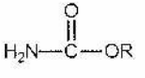
α-aminokarbonsav



α-hidroxikarbonsav

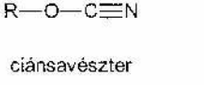


α-oxokarbonsav

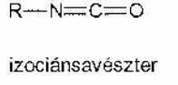


karbamidsavészter (uretán)

ciánamid karbodiimid



ciánsavészter



izociánsavészter