

1. Előadás

A szerves kémiai tárgya, főbb történeti korszakainak jellemzése.

A szénvegyületek csoportosítása, felosztás funkciós csoportok szerint.

A kovalens kötés.

Másodlagos kötések (H kötés stb).

1. A szerves kémia tárgya

1784 A szénvegyületek kémiája (A. L. Lavoisier, 1743 - 1794)

1807 „Szerves kémia” - J. J. Berzelius (1779 - 1848)

1916 A C - C kötést tartalmazó vegyületek és a metán.

2. A szerves kémia története

2.1. Felosztás

Primitív kor - 1750)

Történeti kor (1751 - 1858)

Klasszikus kor (1859 - 1916)

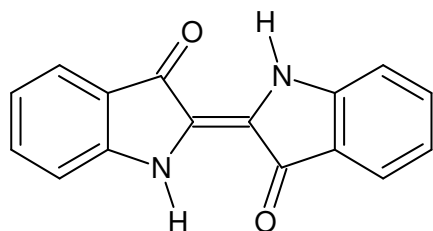
Modern kor (1917 -)

2.2. Primitív kor

(adatgyűjtés, metodika)

Ókor

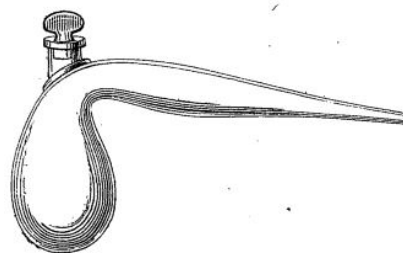
„alkoholos” erjedés (arab)
„szeszes” erjedés (bor-ecet)
bőr-cserzés
bíborfestés (India, i.e. 2500)



homeopátia (Kína, i.e. 2500)
- asztma, - vérnyomás

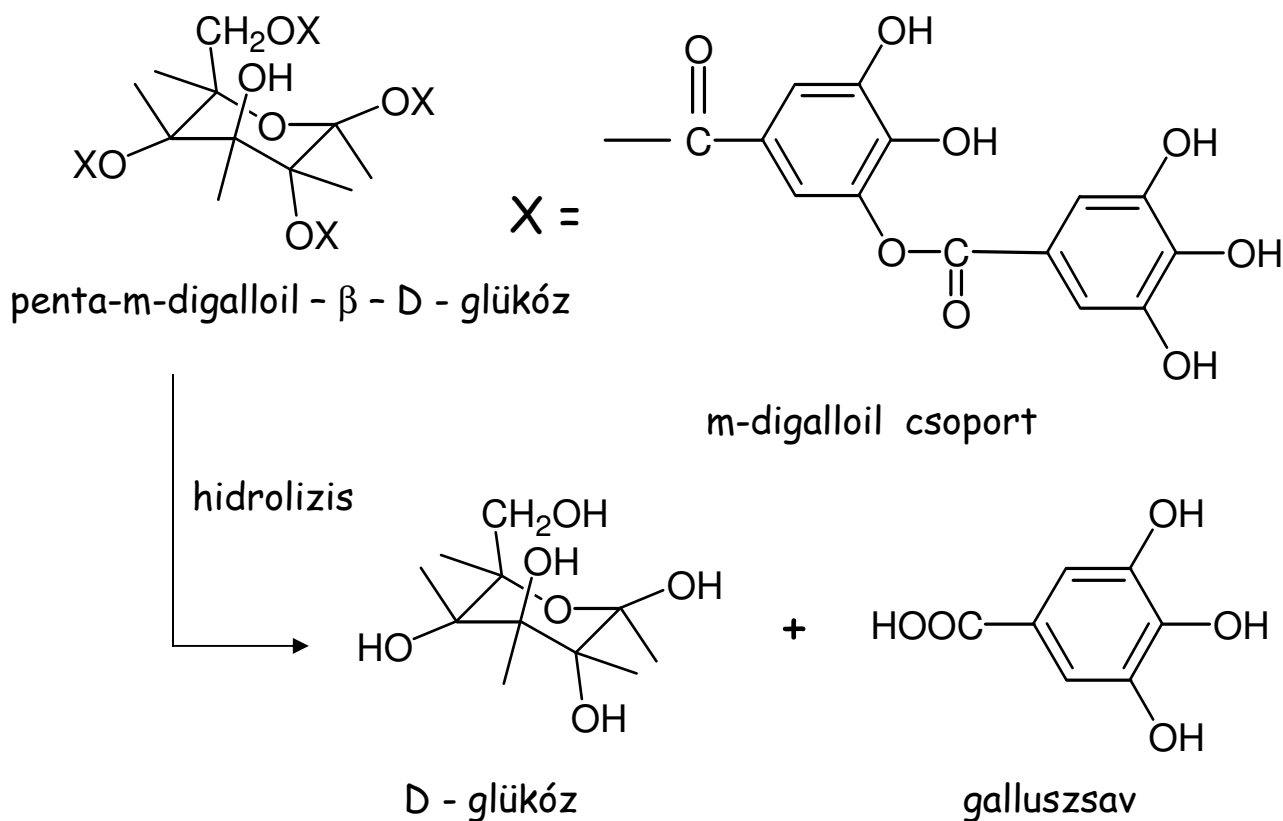
Középkor

Alkímia (XI - XIV.sz.)
„aranycsinálás”
„életelixír”
(technika: retorta, fújtatók)



1493 - 1541 Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim, Paracelsus, orvos, alkimista, író

- Jatro (iatro) kémia - gyógyszerkészítés
- életfolyamatok kémiája
(szemben áll az alkímiával)
- Izolálás („kivonatok”)
pl. tannin (csersav), tölgyfakéreg, gubacs főzet
indikáció: sebes bőr, gyomorfekély



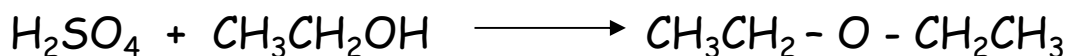
Kinai tölgy: 1 mol glükóz : 9-10 mol galluszsav

Török tölgy: 1 mol glükóz : 5 mol galluszsav

Szintézis: E. Fischer

Cserzés: tannin plusz fehérje = csapadék

1550 „kénéter” (dietiléter) előállítása
(Valerius Cordus, 1743 - 1794)



1693 flogiszton elmélet, G. E. Stahl (1660-1734)

2.3. Történeti kor (izolálás, szintézis, izoméria, elmélet)

2.3.1. Izolálások

1772 Metán Joseph Priestley, brit teológus, vegyész,
1733 - 1804

1773 Karbamid

1769 - 1783 Borkősav, húgysav, benzoésav, oxálsav, tejsav,
almasav, glicerin, citromsav
C.W. Scheele, svéd, gyógyszerész, 1742 - 1786

1806 Morfin F.W.Sertürner, francia, gyógyszerész
(1817) 1783 -1841
„principium somniferum”
alvásisten Somnus fia Morpheus

Mák → tejnedv → ópium → híg vizes oldat + NH_3

↓
csapadék + ecetsav

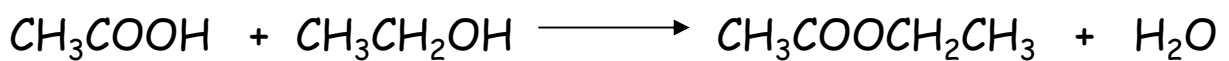
↓
oldat

1815 Koleszterin M.E. Chevreul, francia vegyész
1786 - 1889
hét zsírsav (pl. sztearinsav), glicerin

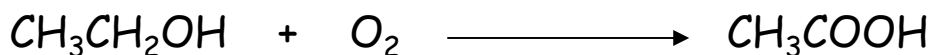
1817 - 1820 Klorofill, sztrichnin, brucin, kinin (kininfa),
colchicin, koffein
P. J. Pelletier, francia, vegyész, 1788 - 1842
J. B. Caventou, francia, gyógyszerész, 1795 - 1877

2.3.2. Szintézisek

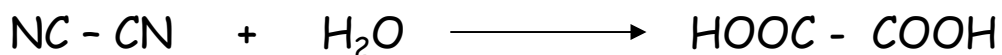
1781 szerves savak észterképzése, ásványi savakkal
történő hidrolizise (C.W. Scheele)



1786 Alkohol oxidációja ecetsavvá
(A. L. Lavoisier)



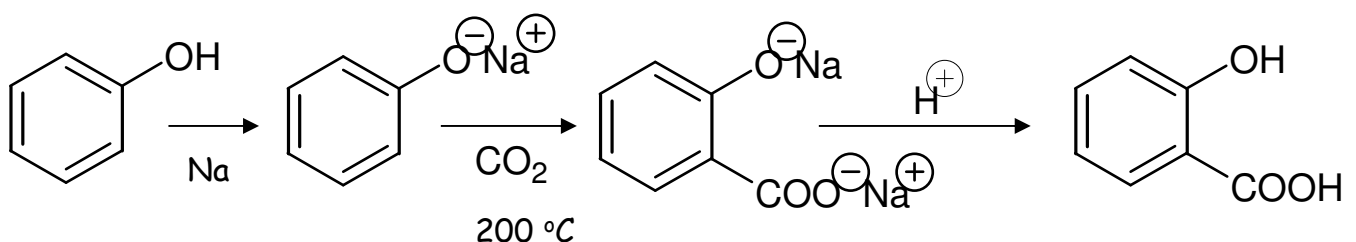
1824 Dician (oxálsav nitril) hidolizise: sóskasav (oxálsav)
(F. Wöhler, német, kémia tanár, 1800 - 1882)



1834 Anilin szintézise (E. Mitscherlich, német, N. Zinyin, orosz)



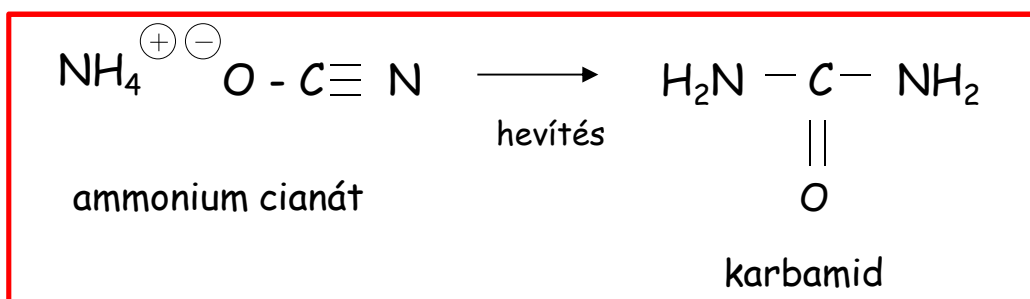
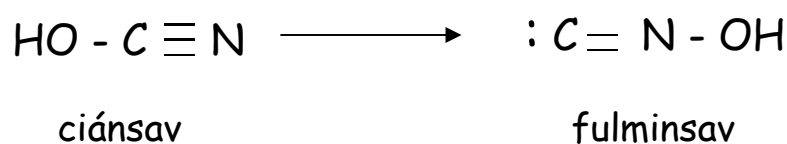
1852 Szalicilsav szintézise (H. Kolbe, német, 1818 - 1884)
(fűzfa (salix)-, nyárfakéreg)



2.3.3. Izoméria felfedezése

1815 optikai izoméria (polarimetria)
Jean B. Biot, francia fizikus, 1774 - 1862

1824 izoméria, Justus Liebig, Friedrich Wöhler



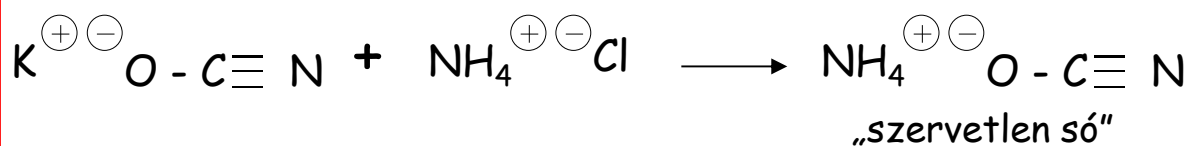
Fogalom: „Ugyanazon elem atomjaiból épülnek fel,
de eltérő szerkezetűek.” (Berzelius, 1830)

1848 Optikai aktivitás - molekuláris diszimmetria
Borkősav izomerek szétválasztása optikailag aktív
módosulatokra - „csipesszel”
Louis Pasteur, francia, vegyész, 1822 - 1895

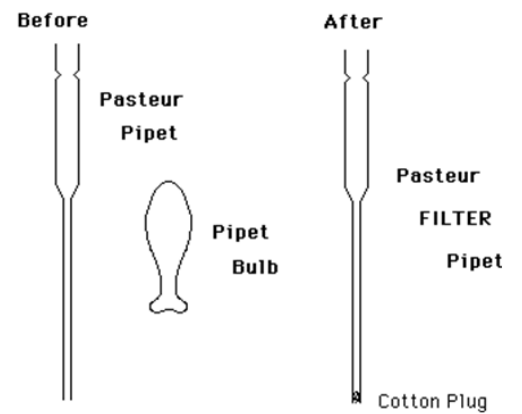
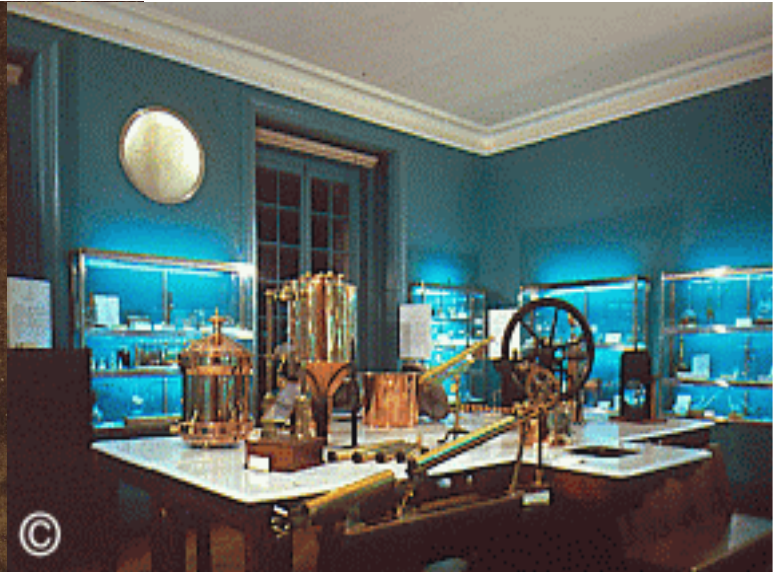
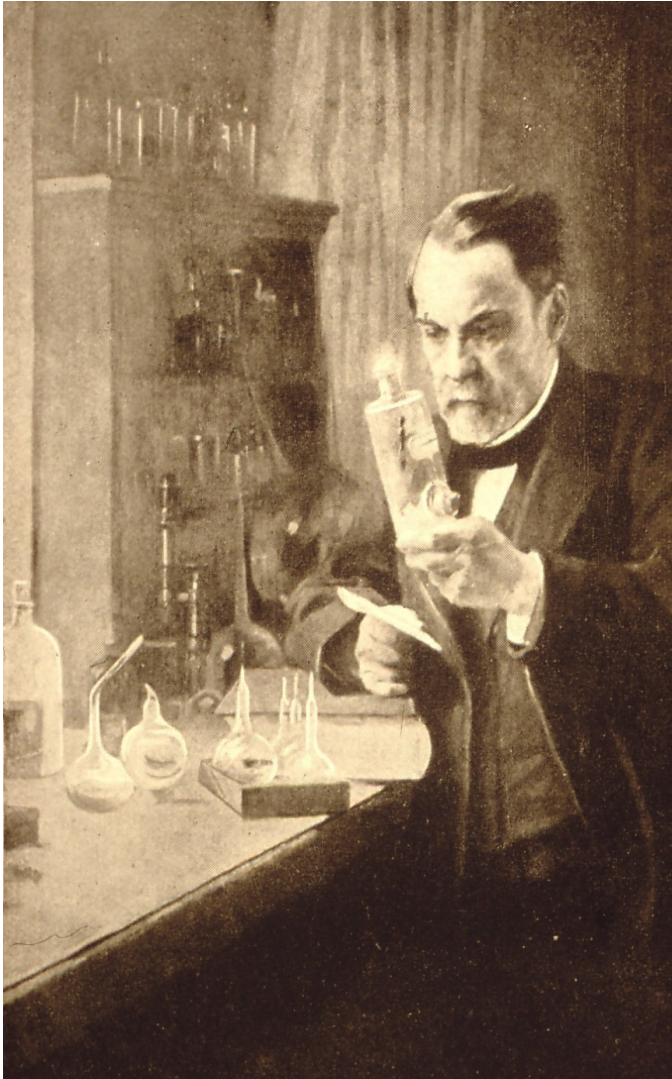
2.3.4. Elméletek

1784 Flogiszton J. Priestley, 1733 - 1804
C.W. Scheele, A. L. Lavoisier

1828 Vis vitalis F. Wöhler

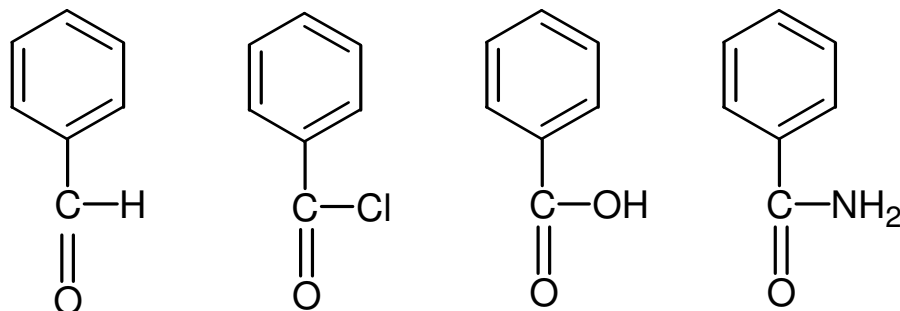


Louis Pasteur (1822 - 1895)



1832 Gyökelmélet J. Liebig, F. Wöhler

benzoil gyök (radikale, lat. radix = gyökér)



$(C_7H_5O)H$, $(C_7H_5O)Cl$, $(C_7H_5O)OH$, $(C_7H_5O)NH_2$

1838 Szubsztitúciós elmélet

J. B. Dumas, 1800 - 1884 (az MTA külső tagja)



1853 Típuselmélet = Gyök + Szubsztitúció

F. A. Kekule von Stradonitz, 1829 - 1896

„5 típus” : H_2 , HCl , H_2O , NH_3 , CH_4

2.4. Klasszikus kor (izolálás, szintézis, izoméria, elmélet)

2.4.1. Izolálások

2.4.2. Szintézisek (szerkezetbizonyító szintézisek)

1865 Acetecetészter,

1871 Fenolftalein

1883 Antipirin,

1899 Aszpirin

Szerkezetbizonyítás kémiai reakciókkal

lebontás

felépítés

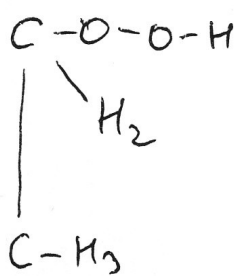
1861	kaucsuk	izoprén	1886	koniin (Ladenburg)
1866	naftalin	(E. Erlenmayer)	1895	húgysav (E. Fischer)
1891	cukrok	(E. Fischer)		
1899	peptid	aminosav		

2.4.3. Elméletek

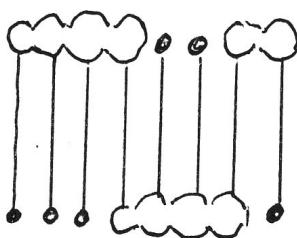
1858 - 1865 Struktúra tan (Butlerov, Couper, Kekule)

„Az atomok határozott számú vegyértékeik útján kapcsolódnak molekulákká.”

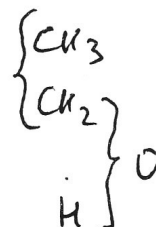
„A szénvegyületekben a szénatom négy vegyértékű és vegyértékeik egyformák.”



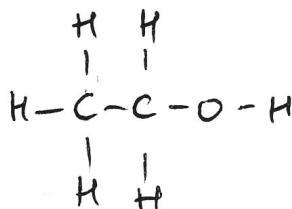
COUPER



KEKULE



BUTLEROV

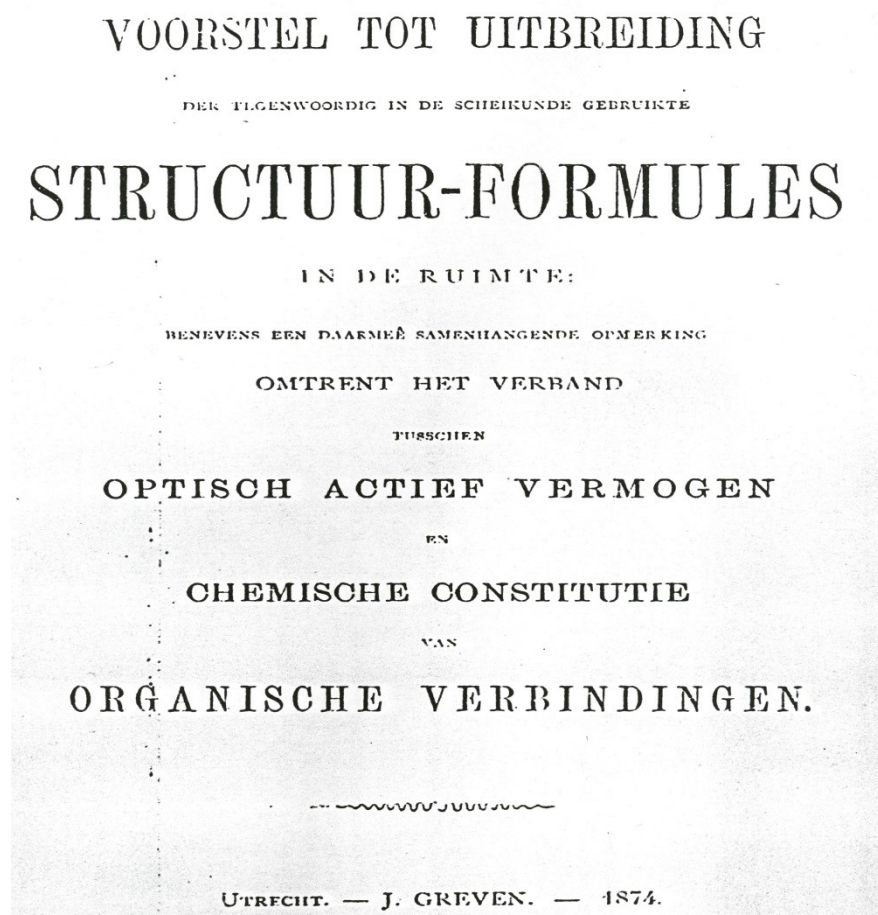


- Megadható a gyökök belső szerkezete, atomok kapcsolódása
- Kémiai reakciók értelmezése (szerkezetvizsgálat)
- Izoméria értelmezése.

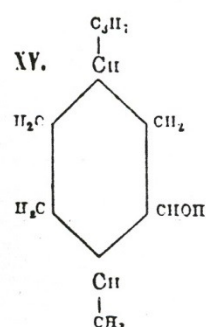
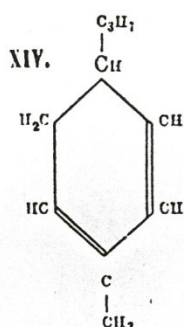
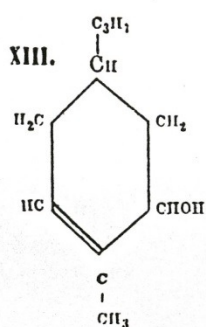
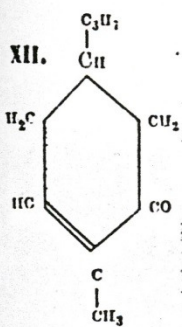
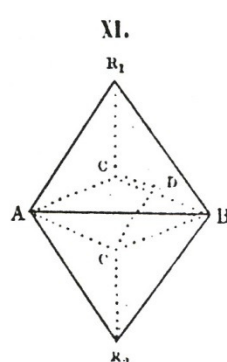
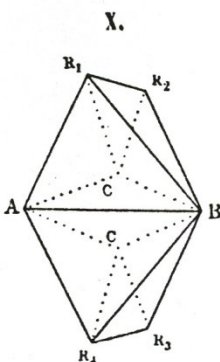
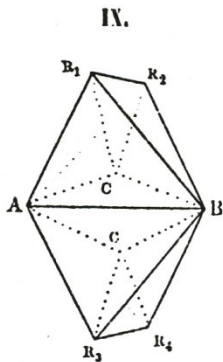
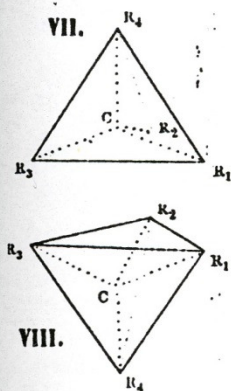
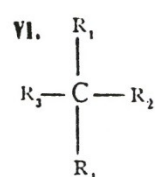
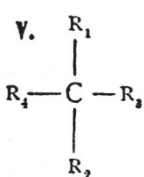
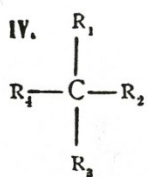
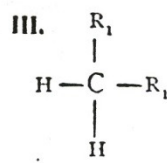
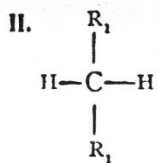
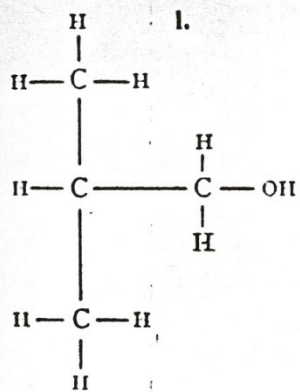
1873 - 1900 Szintézisek tipizálása

1873 Acetecetészter szintézisek
1877 Friedel-Crafts szintézisek
1880 Malonészter szintézisek
1899 Walden inverzió
1900 Grignard reakció (Nobel díj, 1912)

1874 Az optikai aktivitás szerkezeti magyarázata
J. H. van t'Hoff (1850 - 1911), J. A. Le Bel (1847 - 1930)



Aszimmetrikus C atom - izoméria - optikai aktivitás.
Geometriai izoméria értelmezése.



2.5. Modern kor (izolálás, szintézis, módszer, elmélet)

2.5.1. Módszerek

kromatográfiák
spektroszkópiák (UV, IR, NMR...)
diffrakciós módszerek
izotóptechnika

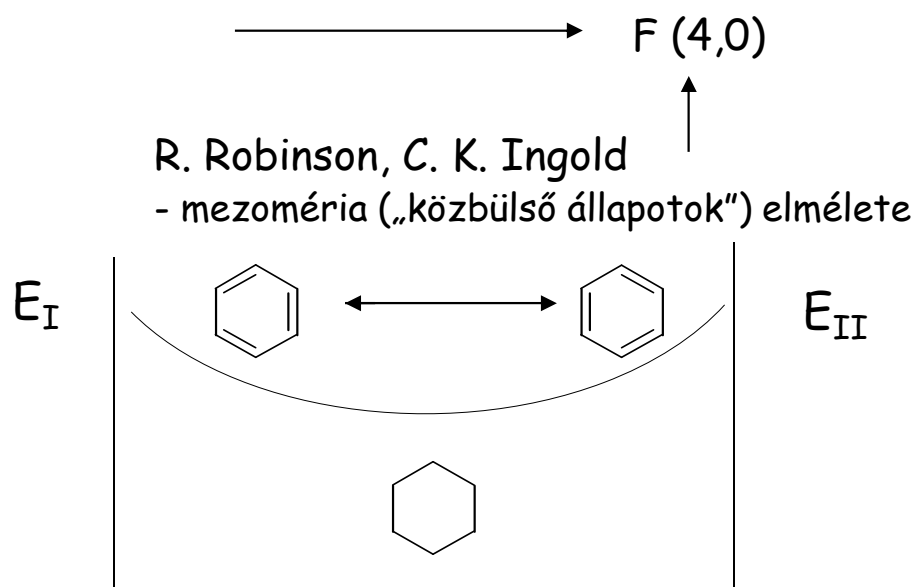
2.5.2. Szerkezetbizonyító szintézisek

1929		Hemin	H. Fischer	1930
1930	1950	A-vitamin		
1928	1933	C-vitamin	Szentgyörgyi A.	1937
1940	1960	klorofil	H. Fischer	
			R. B. Woodward	1965
1926	1953	nukleinsavak	L. Levene	
			A. R. Todd	1957
			J. D. Watson	
			M. H. F. Wilkins	
			F. H. C. Crick	1962
1953	1964	inzulin	F. Sanger	1958
			H. Zahn	
1973		B12 szintézis	S. B. Woodward	
1985		Fullerén	H. W. Kroto	1996

2.5.3. Elméletek

	szerves	szervetlen
1900	80 000	
1937	470 000	
1970	3 000 000	30 000
1994	12 000 000	50 000
2004	20 000 000	100 000, de fémorganikus: 1,5 millió

- 1916 Walter Kossel (1888 - 1956)
Gilbert N. Lewis (1875 - 1946)
- oktett-szabály
- ionos és kovalens kötés megkülönböztetése
- 1919 Irving Langmuir (1881 - 1957)
- vegyérték oktett elmélete
- elektronpárképződés → kémia kötés
- 1927 Nevil V. Sidgwick (1874 - 1952)
„The electronic theory of valence”
- 1923-1932 G. N. Lewis, C. K. Ingold, L. Pauling
- elektronegativitás/elektronaffinitás
- kötések állandó polározottsága
W. Pauli (1900 - 1959)
- periodusos-rendszer vs. elektronegativitás



1927-1939 L. Pauling, G. W. Wheland
Vegyértékkötés módszer („valence bond”): molekula elektron-szerkezetét az alkotó atomokhoz tartozó vegyérték elektronokból hozza létre.

F. Hung, R. S. Mulliken, E. Hückel
Molekulapálya módszer („molecular orbital”): a vegyértékelektronok több, a molekulát alkotó atom erőterében mozognak (delokalizáció).

Kvantummechanika - kvantumdinamika

Linus Carl Pauling (1901-1994)

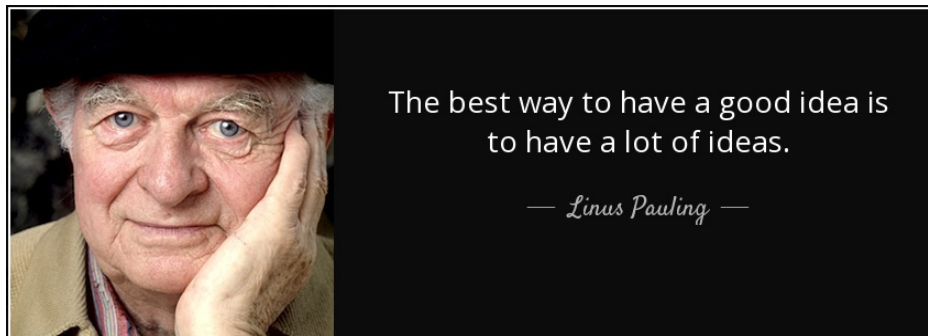


Nobel díj 1954 (kémia):

„kémiai kötés természetének kutatása terén elért eredményeiért, és ezeknek .. a szerkezetmeghatározásban történő felhasználásáért”

Nobel díj 1962 (béke):

„a nukleáris fegyverek tesztelése ellen folytatott tevékenységéért”



3. A szerves kémia Magyarországon

XIX. Század
1882-89

Fabinyi Rudolf (1849-1920)
Vegytani Lapok



XX. Század

Széki Tibor (1879-1950), Szeged 1935, Budapest 1948

Konek Frigyes (1867-1944)

Zechmeister László (1889-1971), karotinoidok, tankönyv

Zemplén Géza (1884-1956), szénhidrátok, Műegyetem

1945 Tanszékek (Tudományegyetem, Műegyetem, Orvosi,
Budapest, Szeged)

Iskolák

Flavonoidok

Bognár Rezső, KLTE
Farkas Lóránd, BME

Szénhidrátok

Csűrös Zoltán, BME
Deák Gyula, KOKI
Kuszman János, GYOKI

Karotinoidok

Cholnoky László, PTE

Peptidkémia

Bruckner Győző, ELTE
Bajusz Sándor, KOKI
Kovács Kálmán, SZOTE
Medzihradzky Kálmán, ELTE

Elméleti kémia

Müller Sándor, ELTE
Lempert Károly, BME
Messmer András, KKKI
Kucsman Árpád, ELTE

Szerkezetvizsgálat

Kajtár Márton, ELTE
Kálmán Alajos, KKKI

A KÍSÉRLETI CHEMIA ELEMEI

1897-1898 **I. Kötet** : **Általános chemia és elemi testek leírása.**

1. könyv. Általános kémia
2. könyv. Az elemi testek leírása

1906 (?) **II. Kötet** : **A törzsvegyületek és a carbonidok leírása.**

3. könyv. A törzsvegyületek leírása

1908 Than Károly elhunyt

2005 Fábián Éva, Vegyészeti Múzeum, Várpalota

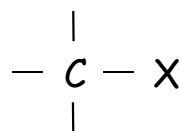
2007 Próder István levele

2013 Tömpe Péter, restaurálás, digitalizáció

2015 Megjelent
az első szerves kémia tankönyv

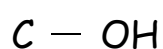
4.2. Funkciós csoportok szerint

Halogéntartalmú vegyületek (halogénezett szénhidrogének)



Oxigéntartalmú vegyületek

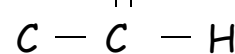
alkoholok



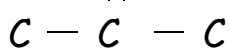
éterek



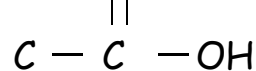
aldehidek



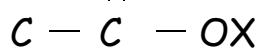
ketonok



karbonsavak

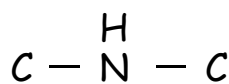
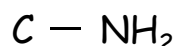


karbonsav származékok



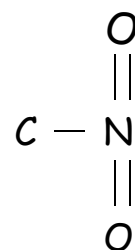
Nitrogéntartalmú vegyületek

aminok



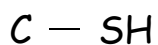
nitro vegyületek

nitrozó vegyületek



Kéntartalmú vegyületek

tiolok



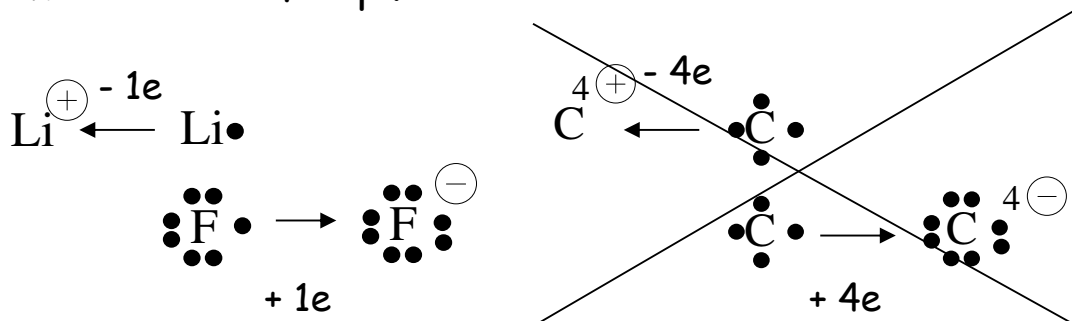
tioéterek



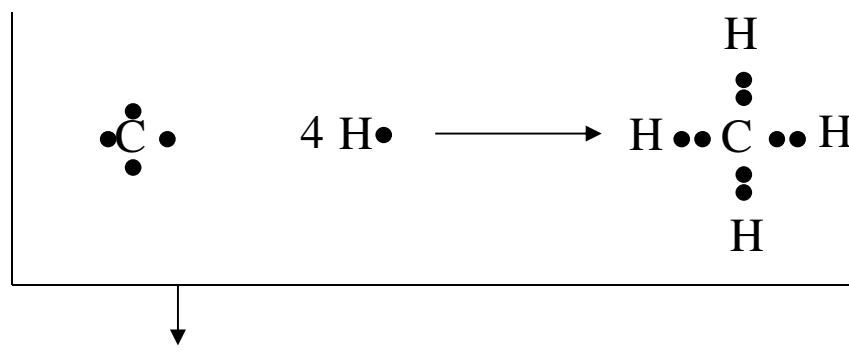
Fémorganikus vegyületek



a) Elektron transzfer pl. $\text{Li}^{\oplus}\text{F}^{\ominus}$



b) Elektron megosztás pl. CH_4



Szimmetrikus

A kötő elektronpár szimmetrikusan oszlik meg a két atom között.

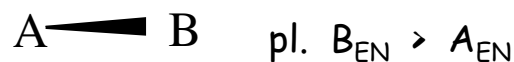


- o izolált molekula (gáz)
- o apoláros kötés
- o apoláros molekula

EN értékek	
C 2,5	O 3,5
H 2,15	F 3,95
N 3,0	

Aszimmetrikus

A kötő elektronpár közelebb „húzódik” a nagyobb elektron negativitású atomhoz.



- o folyadék, szilárd
- o poláros kötés
- o poláros molekula

ΔEN értékek	
C - H	$\Delta \text{EN} = 2,5 - 2,15 = 0,35$
C - F	$\Delta \text{EN} = 1,45$
C - O	$\Delta \text{EN} = 1,0$
C - N	$\Delta \text{EN} = 0,5$

5. 3. 2. Kvantumelméleti megközelítés

Kísérletekből adódó tapasztalatok:

- o Kötéstávolságok eltérőek (egyszeres, kettős, hármas..)
- o Kötésszög eltérő
(pl. metán HCH 109°, víz HOH 104°, H₂S 93°)
- o Töltéseloszlás aszimmetrikus
- o Sztereoizoméria, optikai aktivitás
- o Eltérő kémiai reaktivitás (egyszeres, kettős, hármas..)

Példák:

$C - C$	1,54 Å	HCH, CCC 109°
$C = C$	1,34 Å	HCH 116,7°; HCC 121,6°
$C \equiv C$	1,29 Å	CCH 180°

Elméleti megfontolások:

1924 L. De Broglie

Az elektron részecske és hullám.

1926 E. Schrödinger

Az elektron energiája kifejezhető egy hullámfüggvény (Ψ) megoldásaként.

Pauli elv: Egyazon atomban két vagy több elektron nem lehet egyidejűleg ugyanabban a kvantumállapotban.

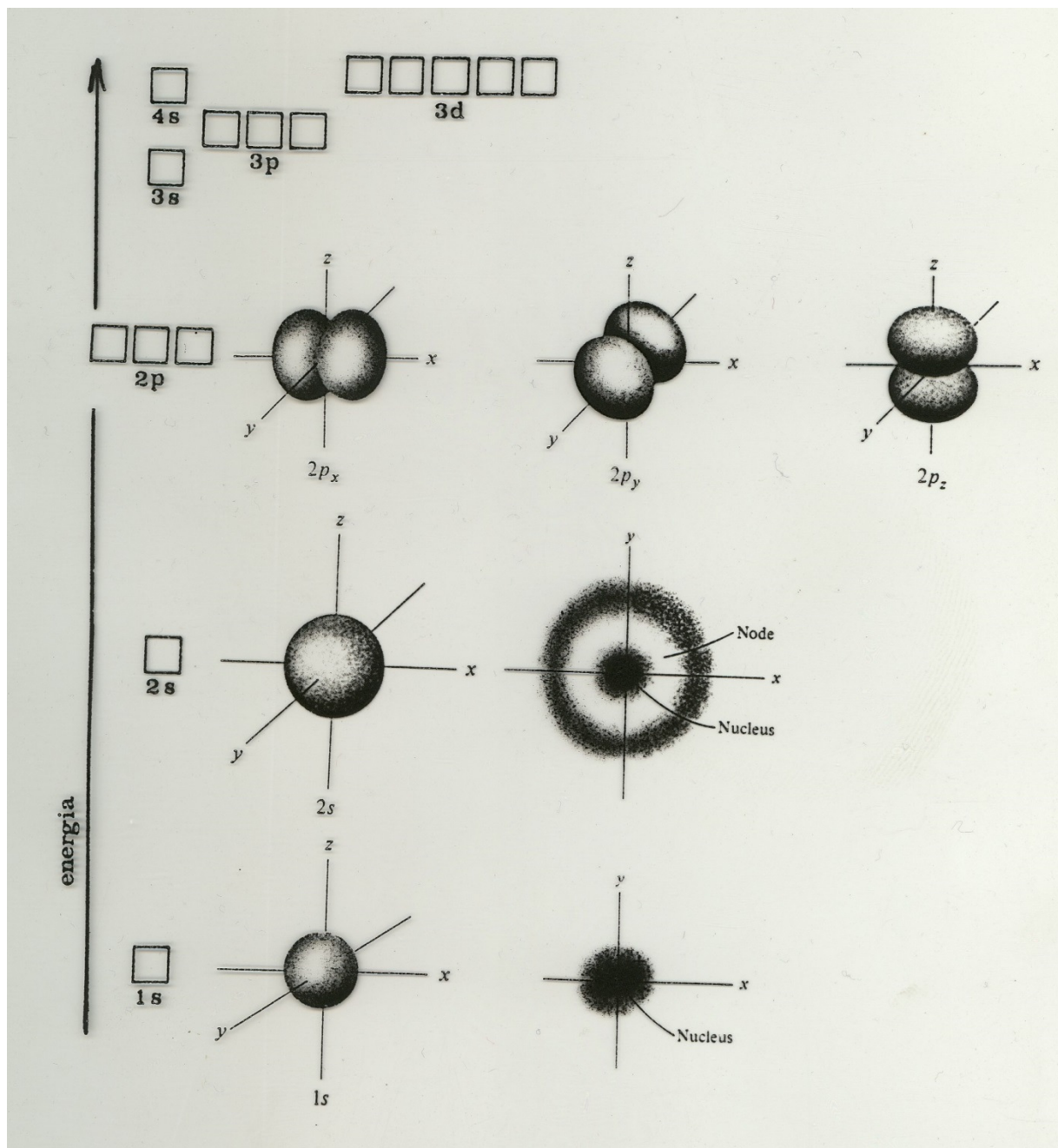
Hund szabály: Újabb kvantumpályára elektron nem kerül, amíg van betöltetlen, alacsonyabb energiájú pályán hely.

Schrödinger egyenlet: a) differenciál egyenlet

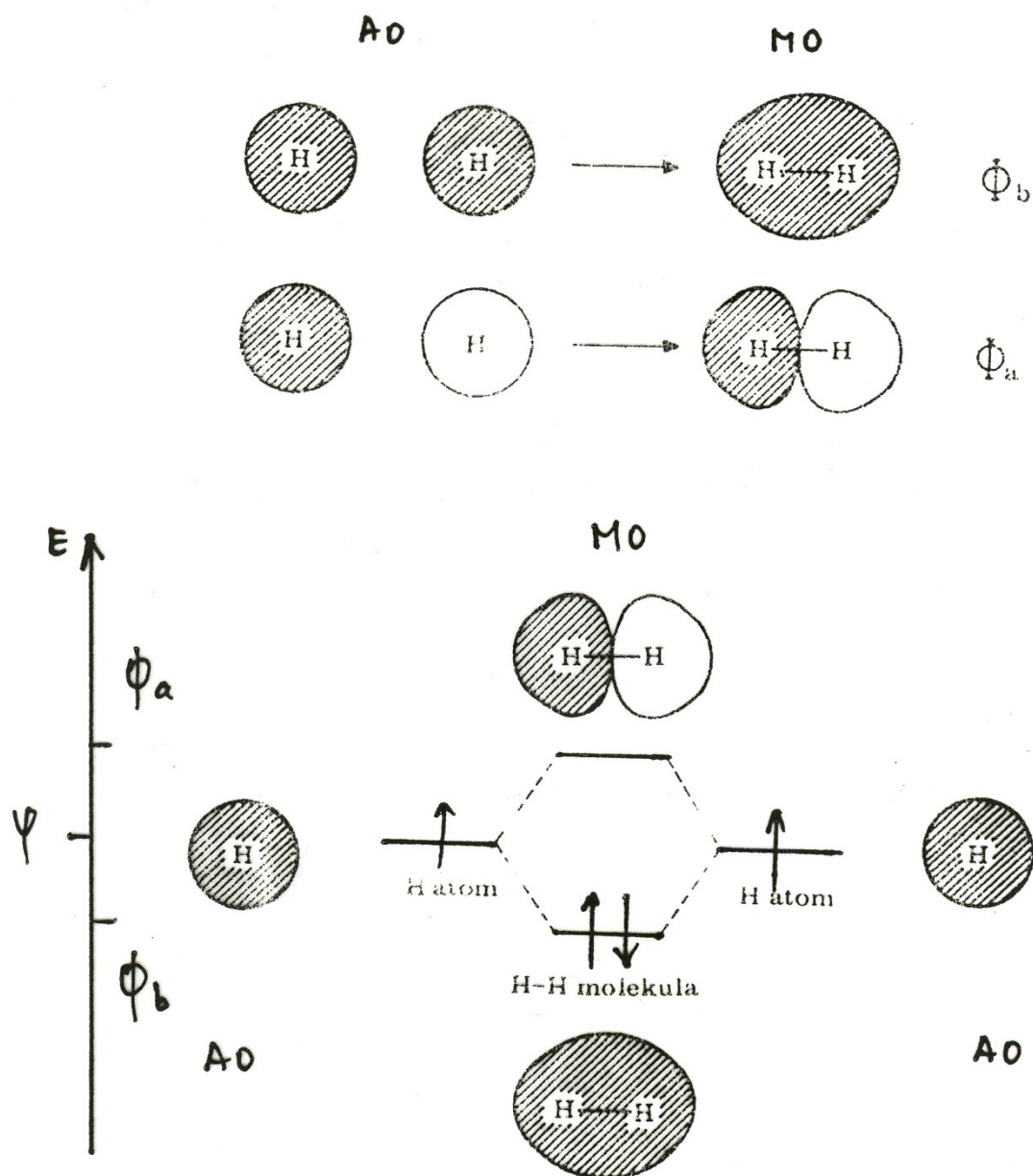
b) megoldásai hullámfüggvények (Ψ_n , $n = 1, \dots$)

c) a hullámfüggvényhez tartozó sajátérték az elektron energiája (E_n , $n = 1, \dots$)

Atompályák

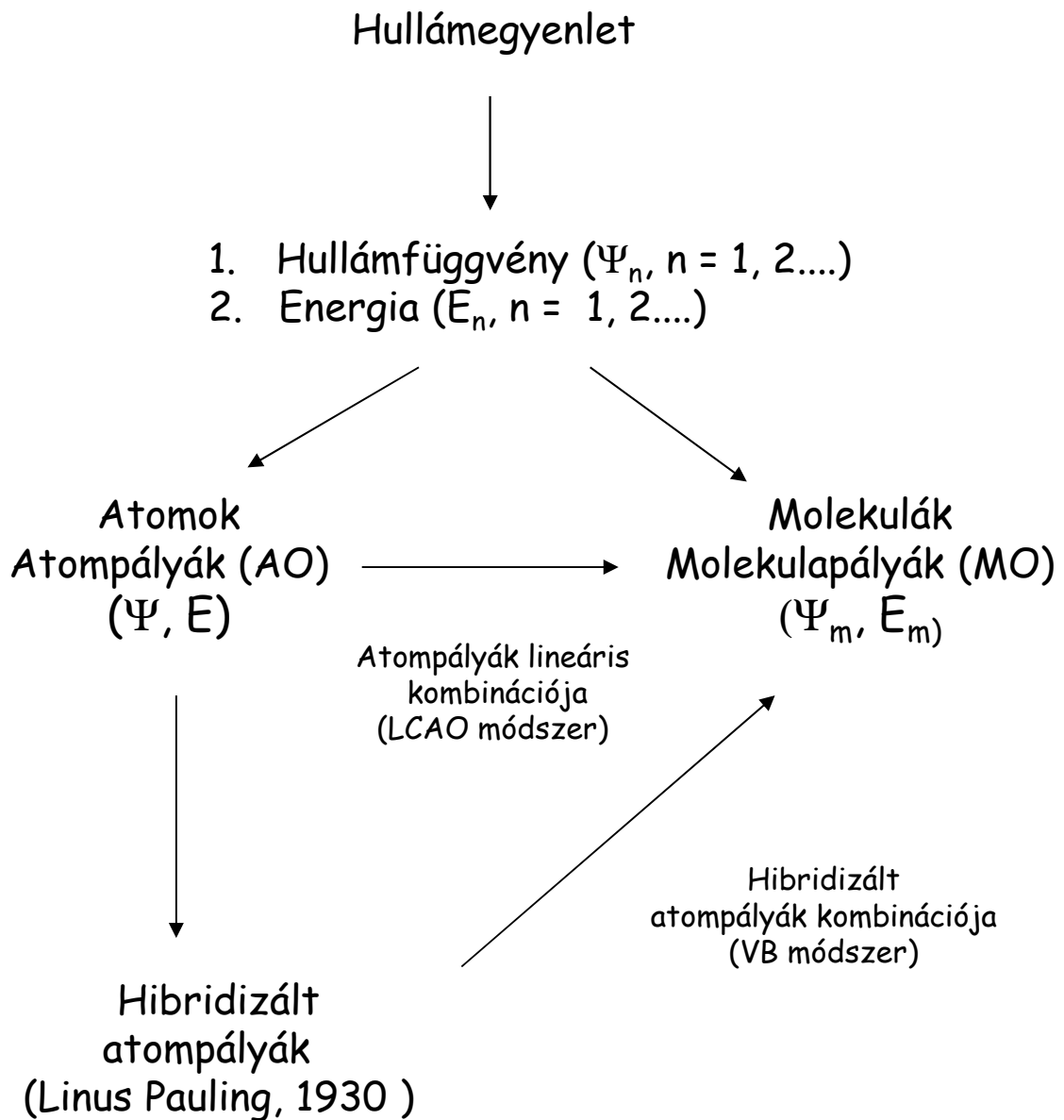


3.2.1. Molekulapálya (MO) módszer



3.2.2. Hibridizált atomi pályák (VB) módszer Lásd „A szénvegyületek kötése” fejezet

A kémiai kötés leírása (összegzés)



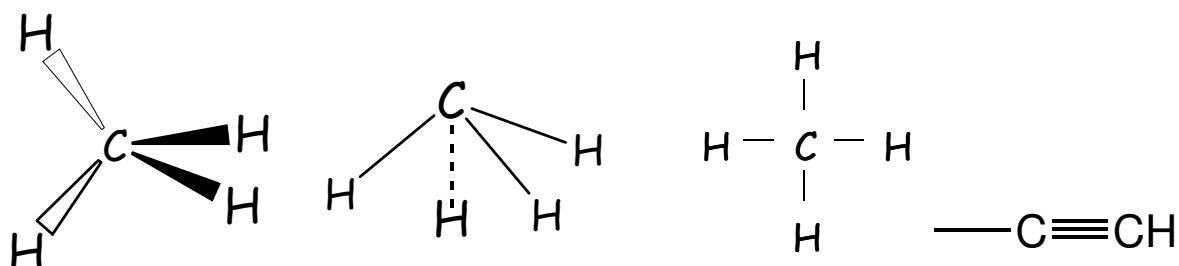
6. A szénvegyületek kötése - négyes, hármas, kettes koordinációs számú szénatommal.
7. Elektron effektusok. Konjugált kötés.
8. Szénvegyületek térbeli ábrázolása, projektív képletek.

6. A szénvegyületek kötése

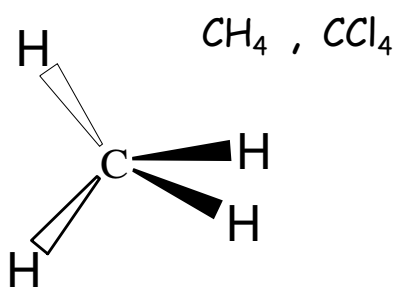
Szempon: A C atom koordinációs száma

Koordinációs szám: a kiválasztott szén atom körül elhelyezkedő atomok (ligandumok) száma, lehet 4,3 vagy 2

Konfiguráció: a térbeli elrendeződés egy bizonyos módja, az azonos atomhoz kapcsolódó ligandumok egymáshoz viszonyított térbeli elrendeződése.
lehet: tetraéderes, piramisos, koplanáris, lineáris



6.1. Szénatom négyes koordinációs számmal

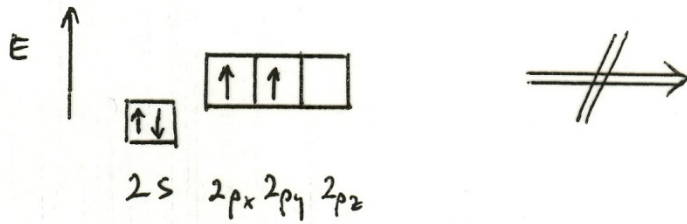


Jellemzés: - C atom a középpontban van,
- négy ligandum,
- a négy ligandum a C atomhoz közel, de egymástól távol van,
- egyforma kötésszögek (109°),
- tetraéderes konfiguráció.

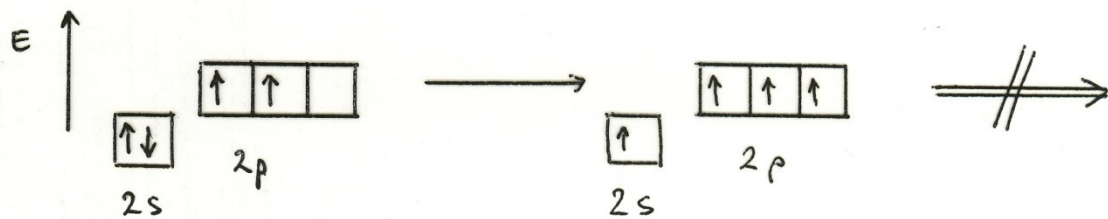
Bizonyíték: optikai izoméria

Levezetés: pálya hibridizáció

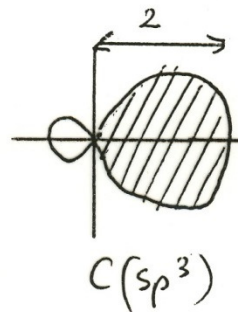
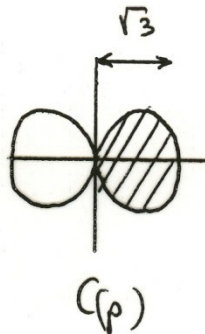
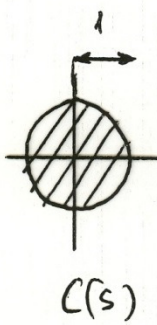
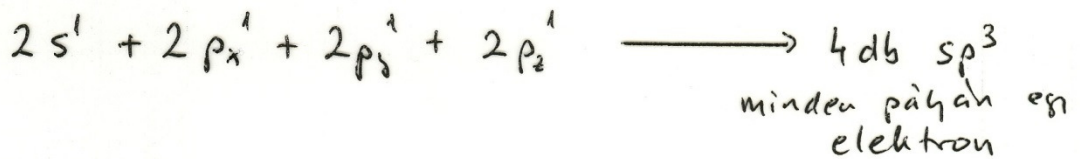
a) Alap állapotból



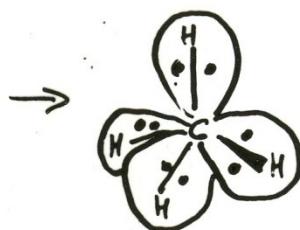
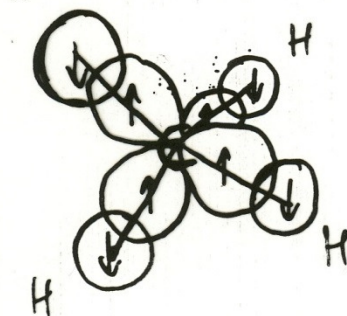
b) Gerjesztett állapotból



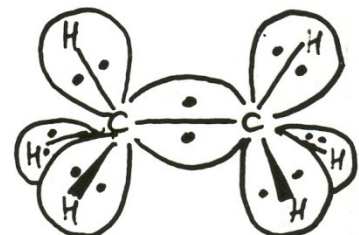
c) Pálya hibridizáció (Pauling)

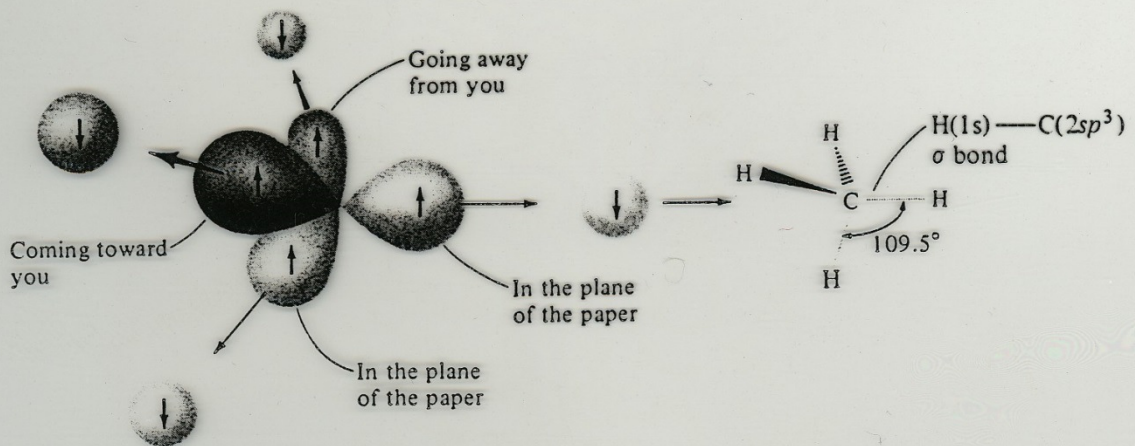
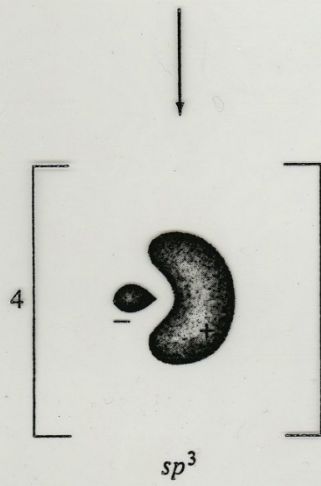
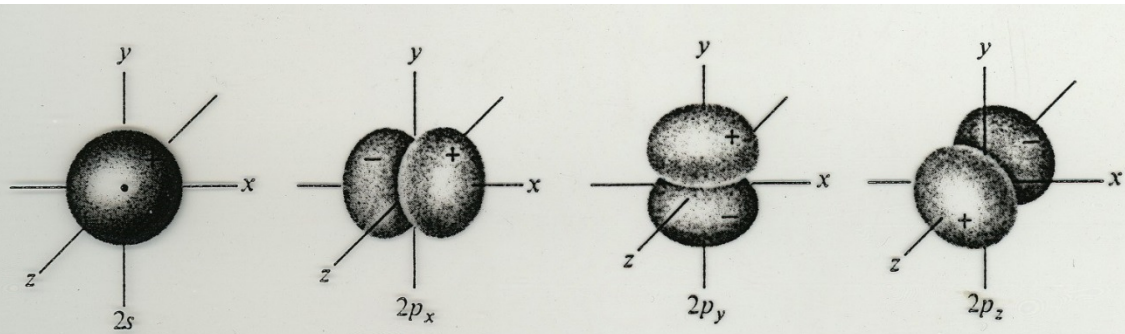


Példa: CH4

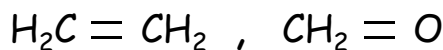


CH3 - CH3





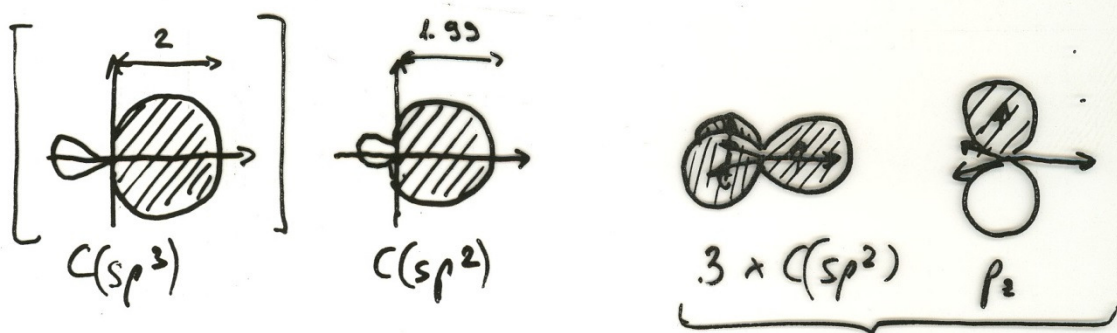
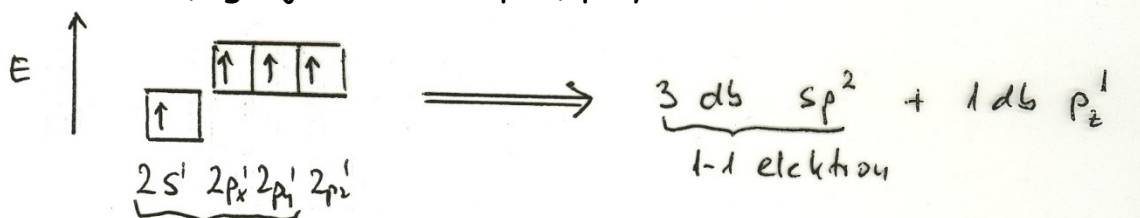
6.2. Szénatom hármas koordinációs számmal



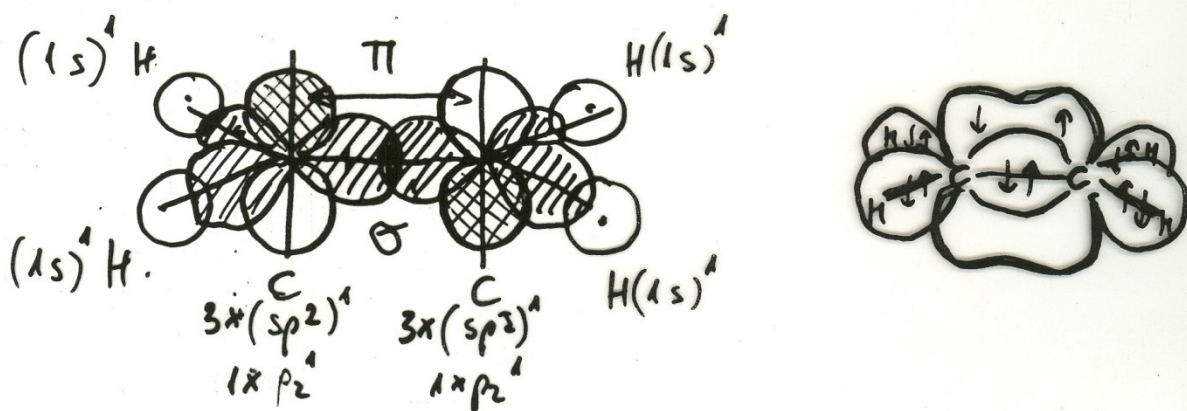
- Jellemzés:
- C atom a középpontban van,
 - három ligandum,
 - a négy atom egy síkban van,
 - a három ligandum a C atomhoz közel, de egymástól távol van,
 - kötésszög YCX és XCX 120° ,
 - planáris konfiguráció.

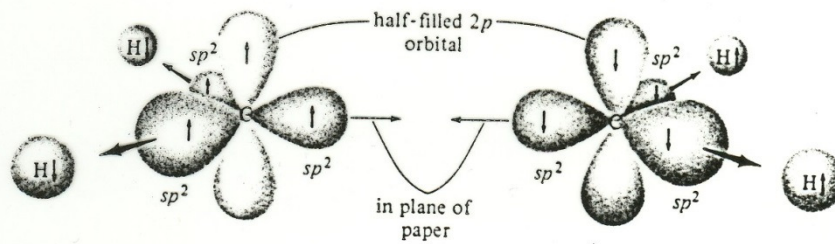
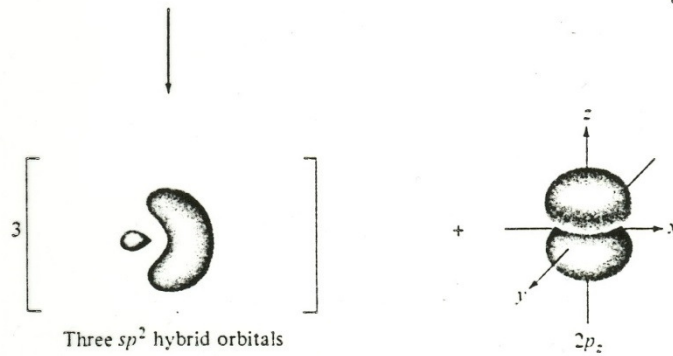
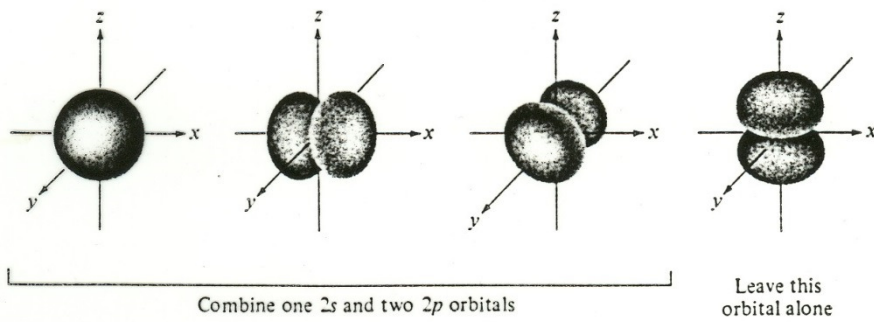
Bizonyíték: geometriai izoméria

Levezetés: (a gerjesztett állapot) pálya hibridizáció

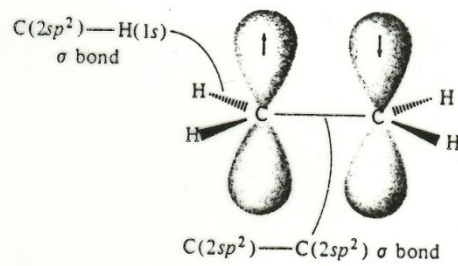


Példa: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

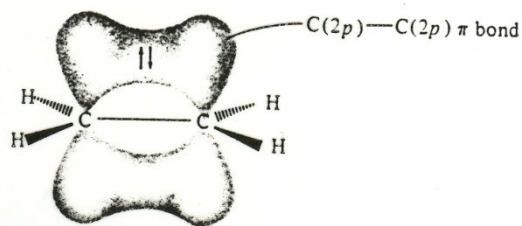




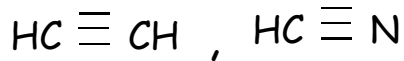
sp^2 hybrid orbitals of carbon overlap to form σ bonds to hydrogens and to each other



p orbitals that remain on carbons overlap to form π bond

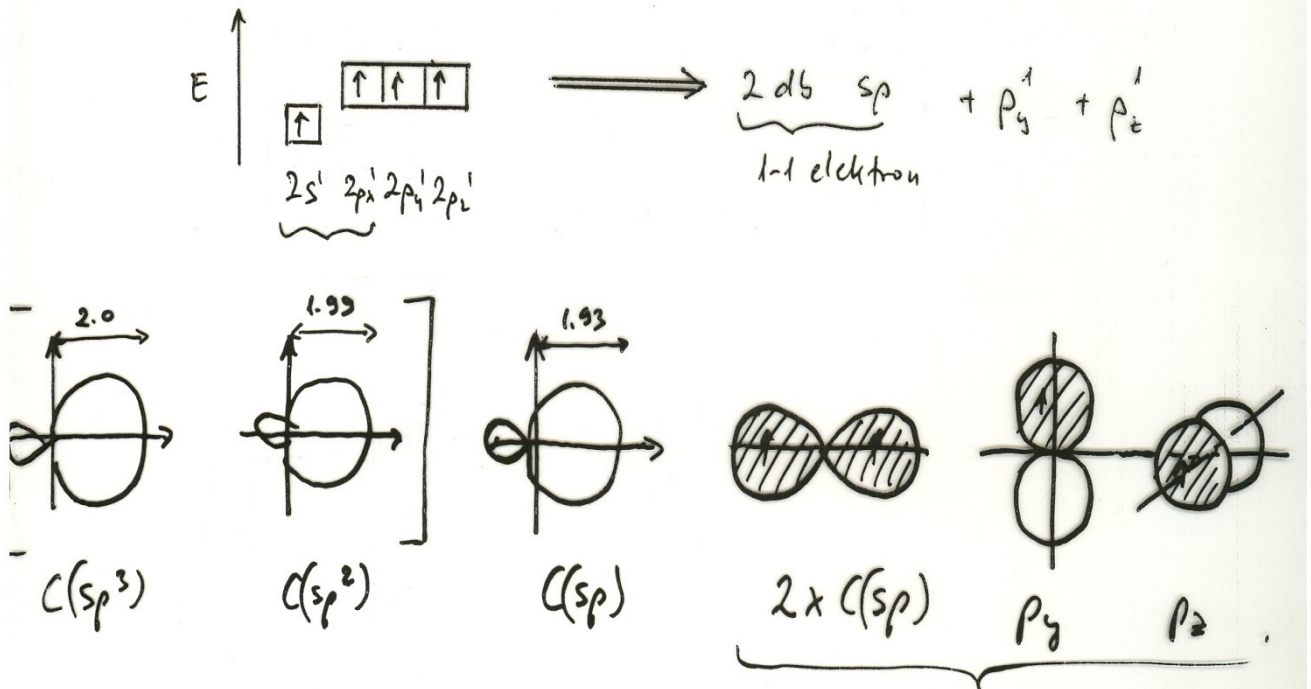


6.3. Szénatom kettes koordinációs számmal

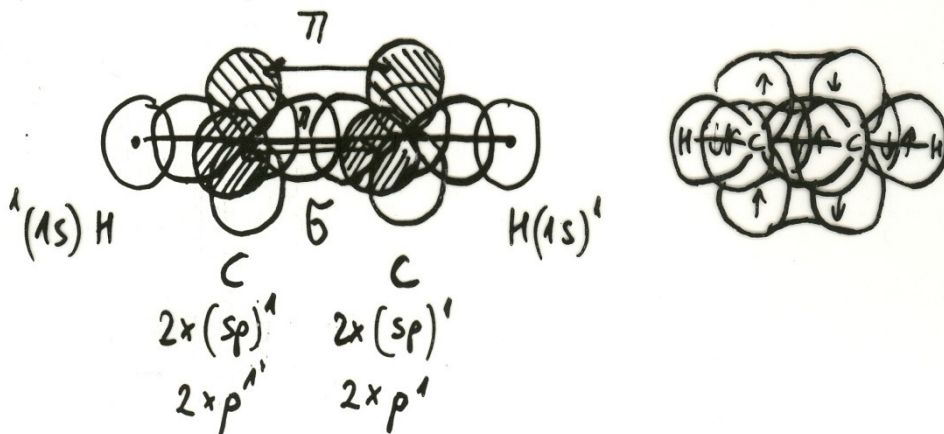


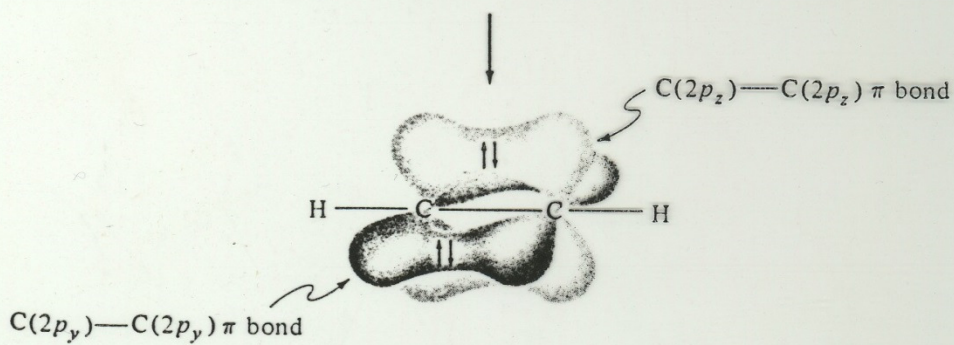
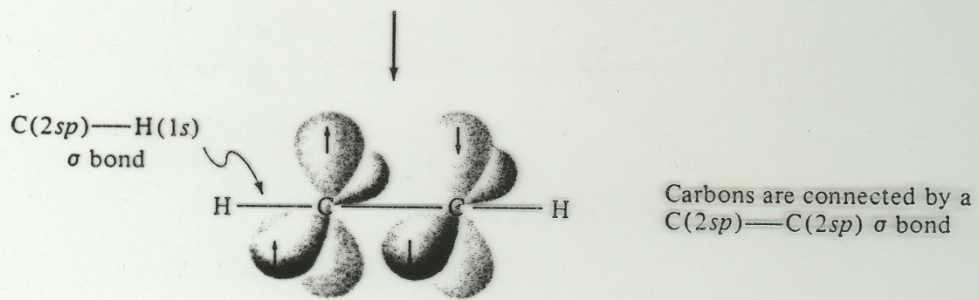
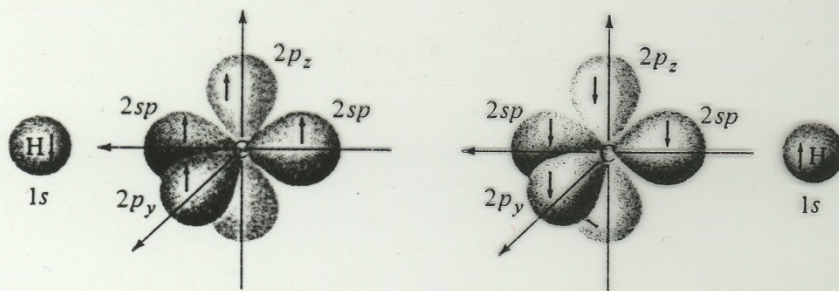
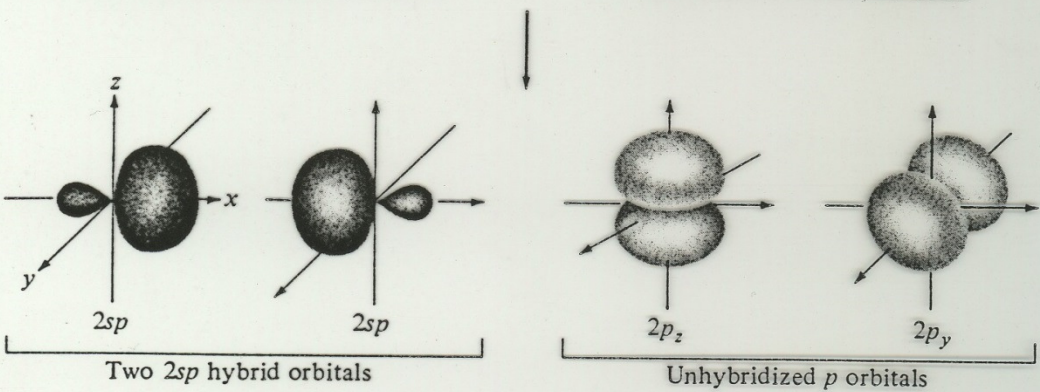
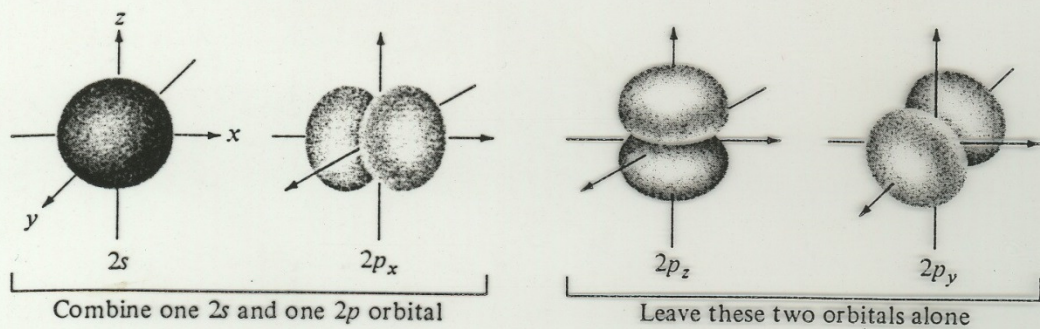
- Jellemzés:
- C atom a középpontban van,
 - két ligandum,
 - a három atom egyvonalban van,
 - a két ligandum a C atomhoz közel, de egymástól távol van,
 - kötésszög HCH 180° ,
 - lineáris konfiguráció.

Levezetés: (a gerjesztett állapot) pálya hibridizáció



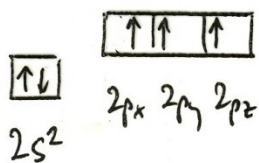
Példa: $\text{CH} \equiv \text{CH}$





6.4. Kiterjesztés: N,O tartalmú vegyületekre

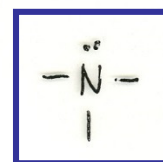
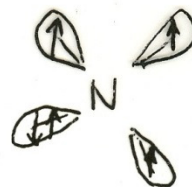
N



hibridizáció →

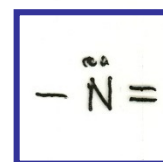
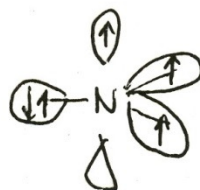
amin

a) 4 db sp³



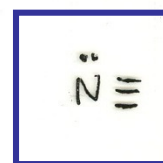
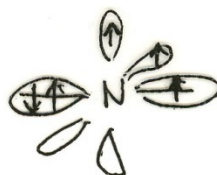
b) 3 db sp² + p

imin

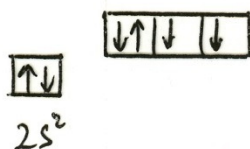


c) 2 db sp + p_x + p_y

nitril



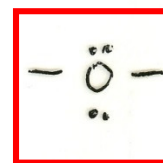
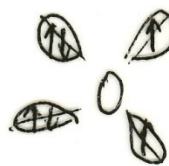
O



hibridizáció →

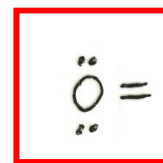
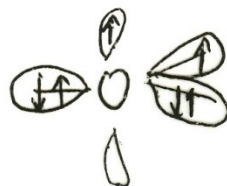
oxi

a) 4 db sp³



b) 3 db sp² + p

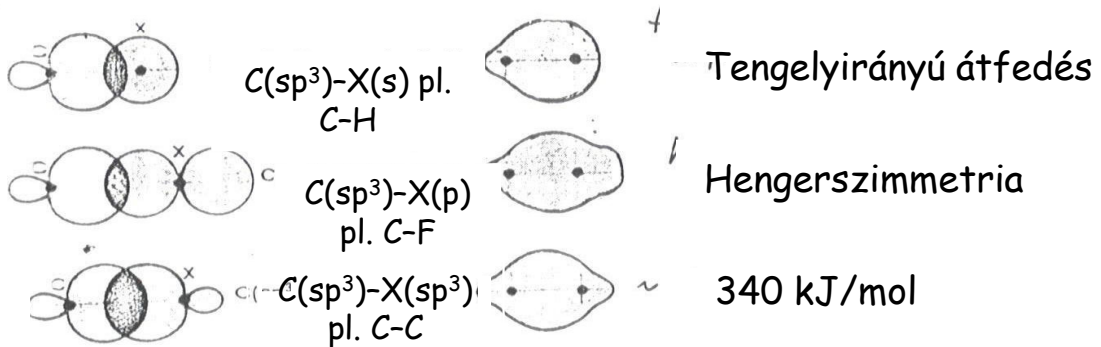
oxo



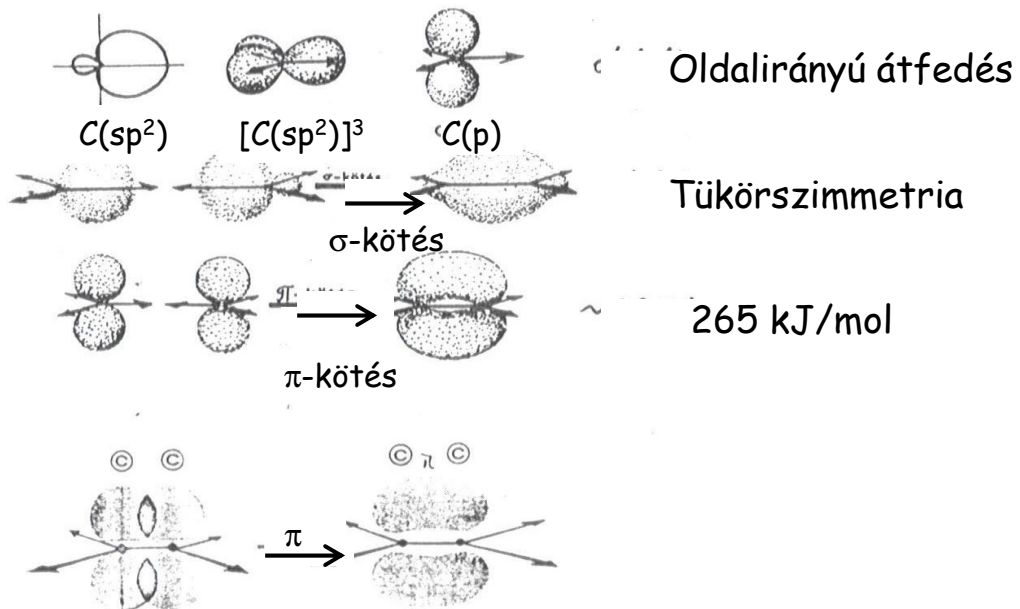
7. Elektroneffektusok: indukció és konjugáció

7. 1. Kötéstípusok

σ -kötés



π -kötés





7. 2. Elektroneffektusok eredete és típusai

Eredete: Elektronegativitásbeli (EN) különbségek.

Elektron eloszlásbeli különbségek.

Típusai:

KÖTÉS (rövidítés)	ELNEVEZÉS	JELÖLÉS	STATIKUS	DINAMIKUS
σ	Induktív		I_s	I_D
π	Konjugációs v. tautomer		M (mezomer)	E (elektromer)

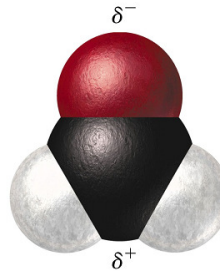
INDUKTÍV EFFEKTUS: STATIKUS (I_S)

Eredete - Két különböző EN atom kovalens kötésben
kötő elektronpár eltolódása.

Mértéke - Dipólusmomentum (dipólusnyomaték) $\mu = e \cdot l$ [Debye]

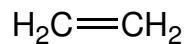
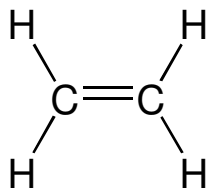
ha 1 Å távolságban van egy elektronnyi negatív illetve pozitív töltés,
akkor $\mu = 4,8$ D

Mérése - Dielektromos állandó (ϵ)
(paraffin: 1,9-2, 2, víz: 81, EtOH: 24)

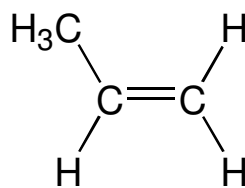


$\mu = 1,86$ D
(gázfázisú víz)

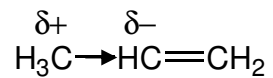
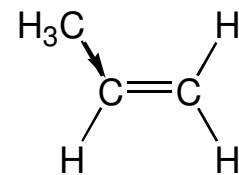
Példák:



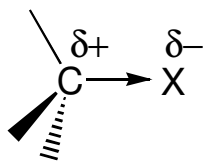
$$\mu=0$$



$$\mu=0,4\text{D}$$



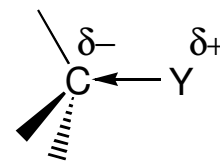
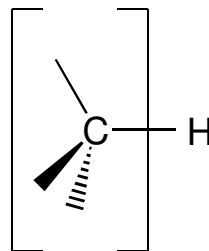
Az effektus előjele:



$$\text{EN}_X > \text{EN}_C$$

- I-effektus

X: "elektronvonzó"



$$\text{EN}_Y < \text{EN}_C$$

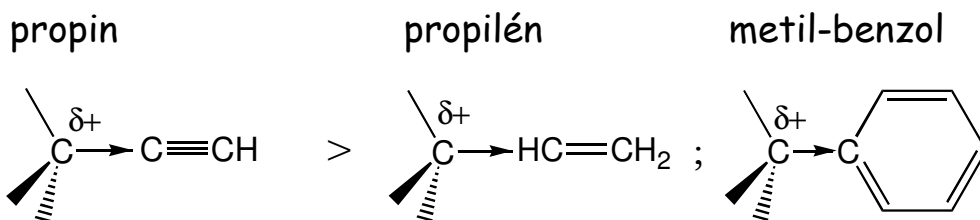
+ I-effektus

Y: "elektronküldő"

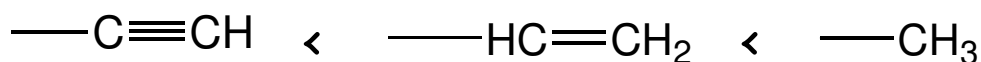
C-atomhoz kapcsolódó induktív effektusok

Konfiguráció EN = $C(sp) > C(sp^2) \gg C(sp^3)$

-I - effektus:

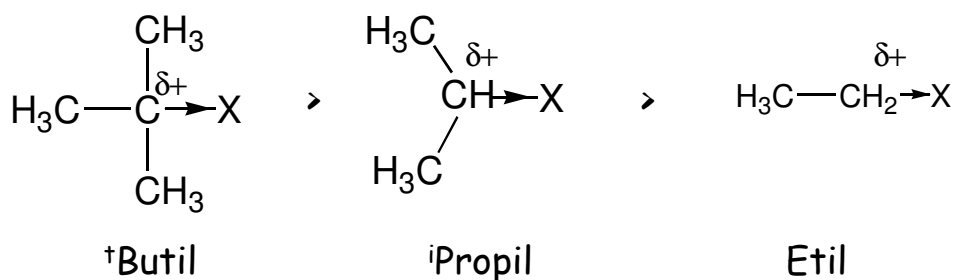


+I-effektus:



Rendűség EN = $-CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$

+I-effektus:



Lánchossz

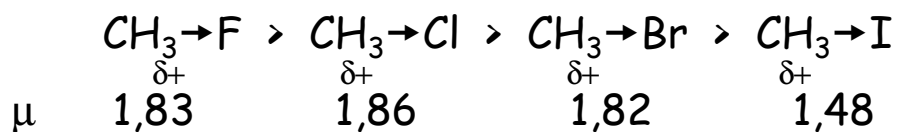
EN = $-CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH_2-CH_2-CH_3 > -CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$



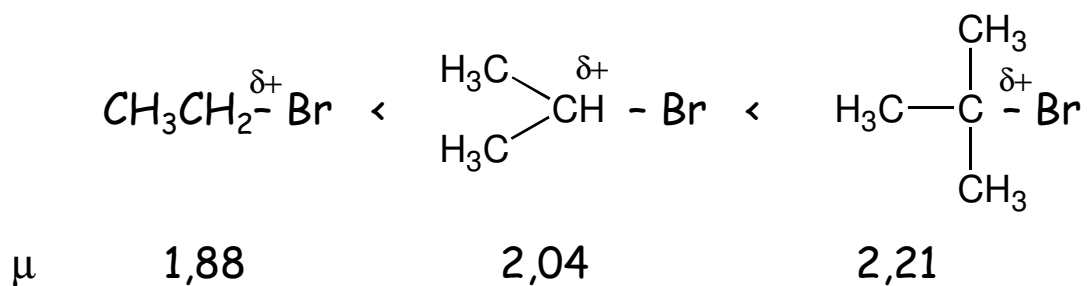
Halogénatomok -I-effektusa [ALKIL-HALOGENIDEK]



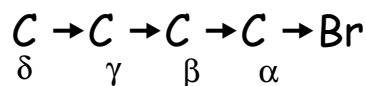
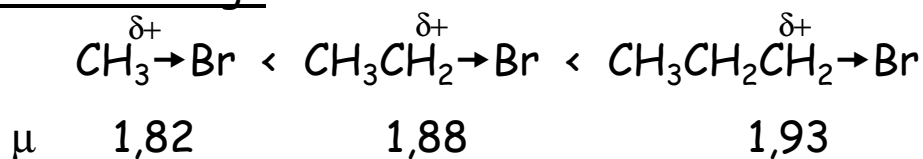
Halogén milyensége:



C-atom rendősége (primer, szekunder, terciér):



C-lánc hosszúsága:



Szubsztituált karbonsavak aciditása

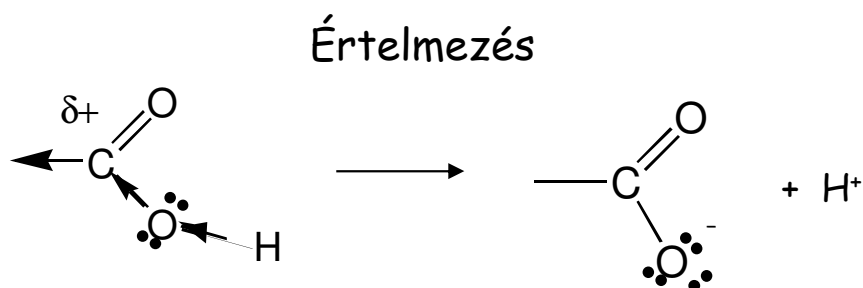
	pK _a
H-CH ₂ -COOH	4,76
I-CH ₂ -COOH	3,12
Br-CH ₂ -COOH	2,87
F-CH ₂ -COOH	2,68

- I-effektus: F > Cl > Br > I

Szubsztituált karbonsavak aciditása

	pK _a
CH ₃ -CH ₂ -CHCl-COOH	2,86
CH ₃ -CHCl-CH ₂ -COOH	4,05
CH ₂ Cl-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,52
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,82

-I-effektus: X_α > X_β > X_γ



INDUKTÍV EFFEKTUS: DINAMIKUS (I_D)

Eredete - Külső erőtér hatására a kovalens kötés
(kötő elektronpár, σ kötés) polarizálódik.

Külső erőtér - Ionok
- Dipólus

σ -kötések érzékenysége



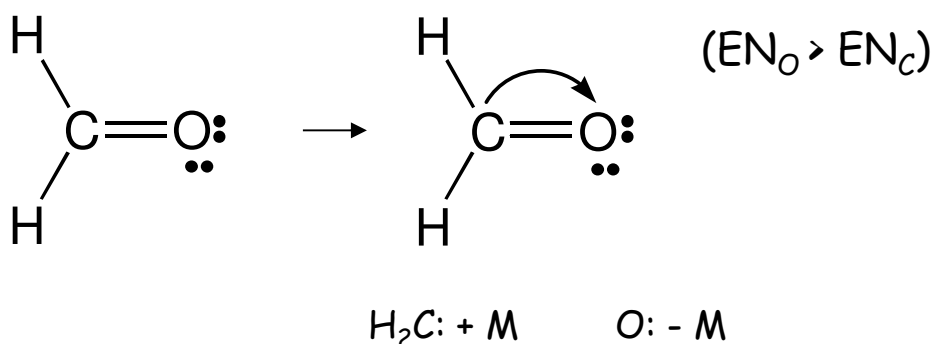
Tapasztalat:

- Nagy statikus I effektus jelenléte esetén kicsi a dinamikus I effektus hatása.
- Kis statikus I effektus jelenléte esetén a kötés érzékeny, nagy a dinamikus effektus hatása.

KONJUGÁCIÓS EFFEKTUS : STATIKUS (MEZOMER) [M]

Eredete - Két különböző EN atom között lokalizált π -elektronok, kötő elektronpár eltolódása.

Példák:



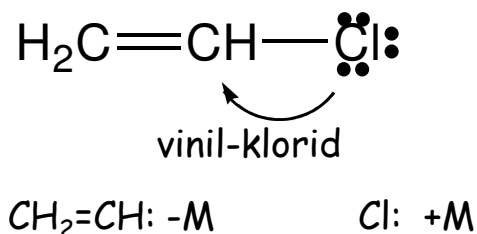
A π -elektronok három v. több atom erőterében delokalizálódnak:

A) Ha a π -kötések konjugált helyzetben vannak



1,3- butadién

B) Ha a π -kötésben résztvevő atomhoz nem-kötő elektronpárt tartalmazó atom is kapcsolódik



Előjel: Az atom, amely felé a π -elektronok elmozdulnak - M effektust képes kiváltani; amelyről elmozdultak, + M effektusra képes.

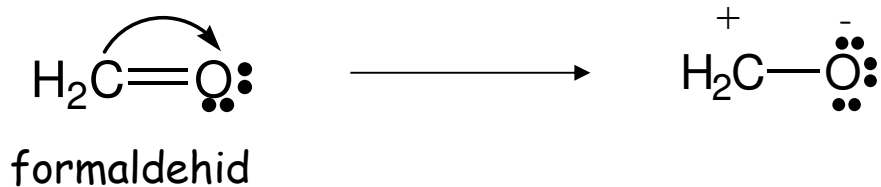
KONJUGÁCIÓS EFFEKTUS : DINAMIKUS (ELEKTROMER) [E]

Eredete - Külső erőtér hatására két atom között lokalizált π -elektronok (kötés) polarizálódik.
A külső hatás megszűntével „eltűnik”.

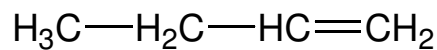
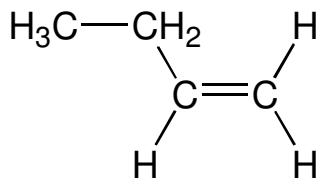
Külső erőtér - Ionok
- Dipólus

Tapasztalat: Teljes töltésszétválasztást is létrejöhet.

Példa:

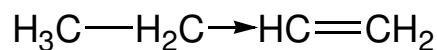


7. 3. Electron-effektusok együttes megjelenése

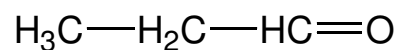
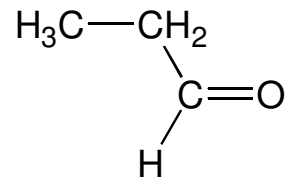


1-butén

$\mu = 0,3 \text{ D}$

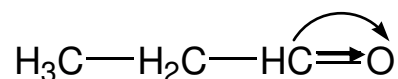


-I-effektus



1-propanal

$\mu = 2,5 \text{ D}$

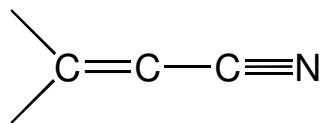
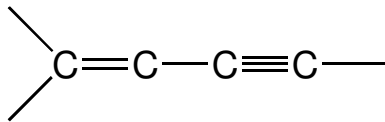
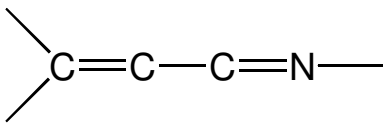
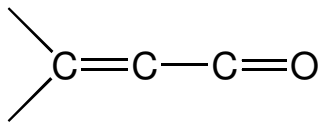
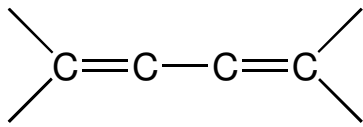


-I-effektus, -M-effektus

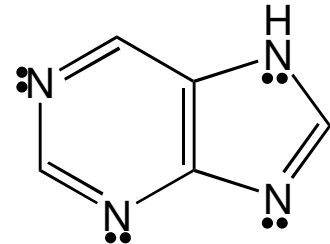
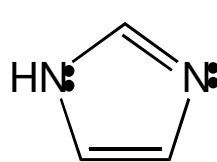
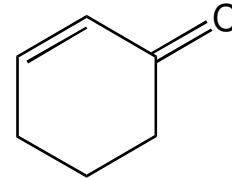
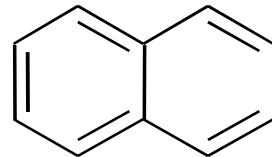
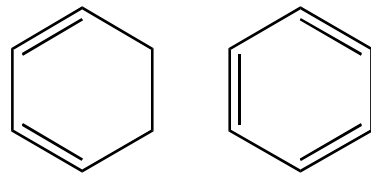
7.4. Konjugált kötés

Definíció: Olyan kovalens kötések rendszere, amelyben két kettős/hármas kötést egy egyszeres kötés választ el egymástól.

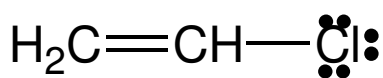
LINEÁRISAN KONJUGÁLT rendszer



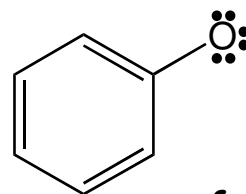
CIKLIKUSAN KONJUGÁLT rendszer



Definíció: Olyan kovalens kötések rendszere, amelyben a kettős kötésben résztvevő C-atomhoz nem-kötő elektront vagy elektronpárt tartalmazó atom kapcsolódik.



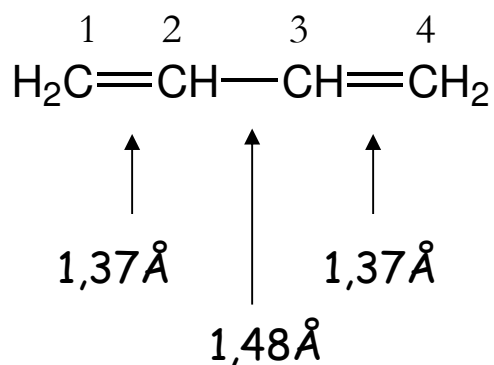
vinil-klorid



fenolát anion

7.4.1. Lineárisan konjugált rendszerek

a) Röntgen (X-ray) diffrakció

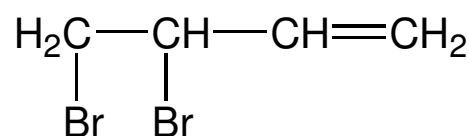
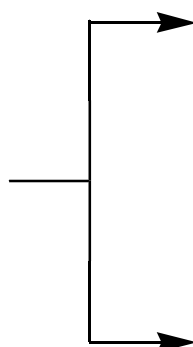
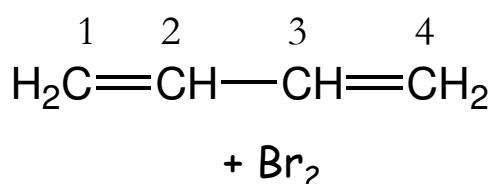


várható kötéshossz:

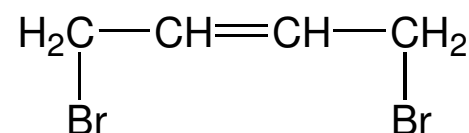
$\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ 1,54Å

$\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ 1,34Å

b) Brómozás



3,4-dibróm-1-butén



1,4-dibróm-2-butén

c) UV spektrum

	λ_{max} [nm]	$E=h\cdot\nu$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	162	↑
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	217	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	227	
Likopin (11 kettős kötés)	vörös	

ÉRTELMEZÉS:

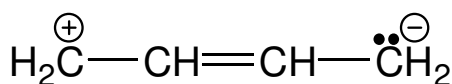
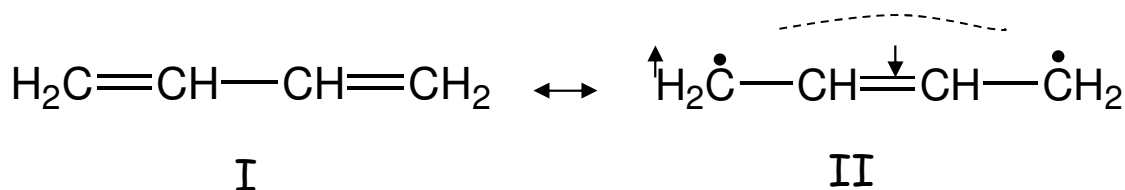
1. Az egyszeres és kettős kötések kölcsönhatnak.
2. Nincsenek külön (izolált) egyszeres és kettős kötések, hanem a π -elektronok az egész molekulára kiterjedő, delokalizált molekulapályán mozognak.

LEÍRÁS (példa: 1,3-butadién)

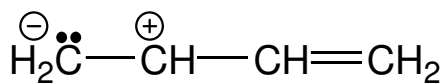
1. Oktett elv alapján (rezonancia szabályok, határszerkezetek).
2. MO elmélet alapján (atomi pályák kombinációja).

SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ OKTETT-ELV ALAPJÁN

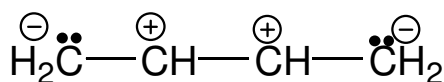
Határszerkezetek (I,II....)



III



IV

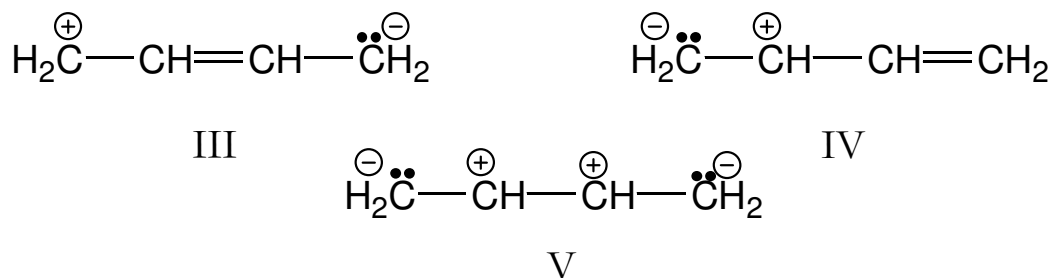


V

VI, VII, VIII

Rezonancia szabályok

- a) egységes szerkezet, oszcilláció nincs
- b) azonos számú π -elektron (π -kötés, magános elektronpár)
- c) azonos geometria, π -elektronok lokalizációja azonos (a valóságos) planáris σ -vázon
- d) elvileg lehetséges határszerkezetek felírása;
 - határszerkezetek súlyozása az izolált π -kötések száma szerint;
 - izovalens, heterovalens és poláros határszerkezetek



- e) magas energiaértékű határszerkezetek elhanyagolása.
Pl. **V** igen valószínűtlen.
- f) nem-egyforma energiaértékű határszerkezetek: a valóságos szerkezet a legkisebb energiájú határszerkezethez hasonlít
- g) egyforma energiaértékű határszerkezetek: a valóságos szerkezet mindkettőtől erősen eltér

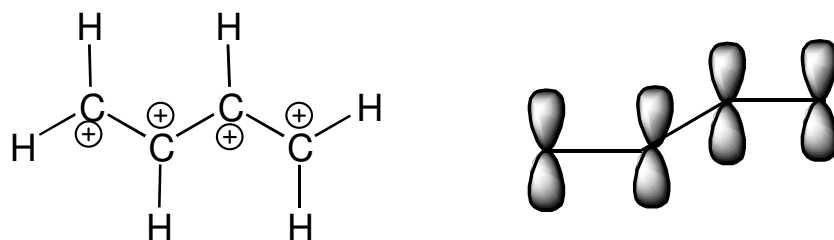
SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ MO ELMÉLET ALAPJÁN

1,3-butadién: 22 vegyértékelektron; 11 kötő elektronpár

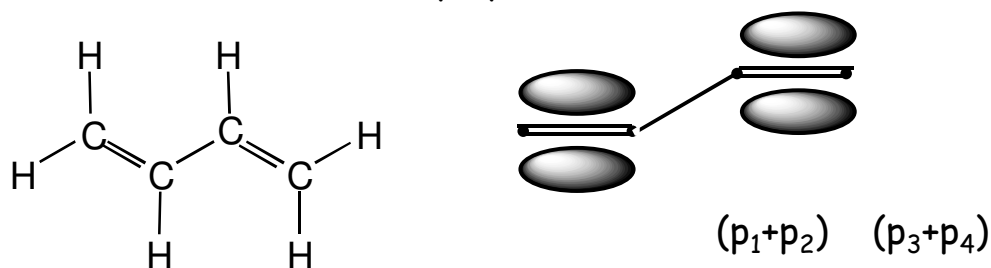
σ -váz: 18 vegyértékelektron; 9 kötő elektronpár

π -rendszer: 4 vegyértékelektron; 2 kötő elektronpár

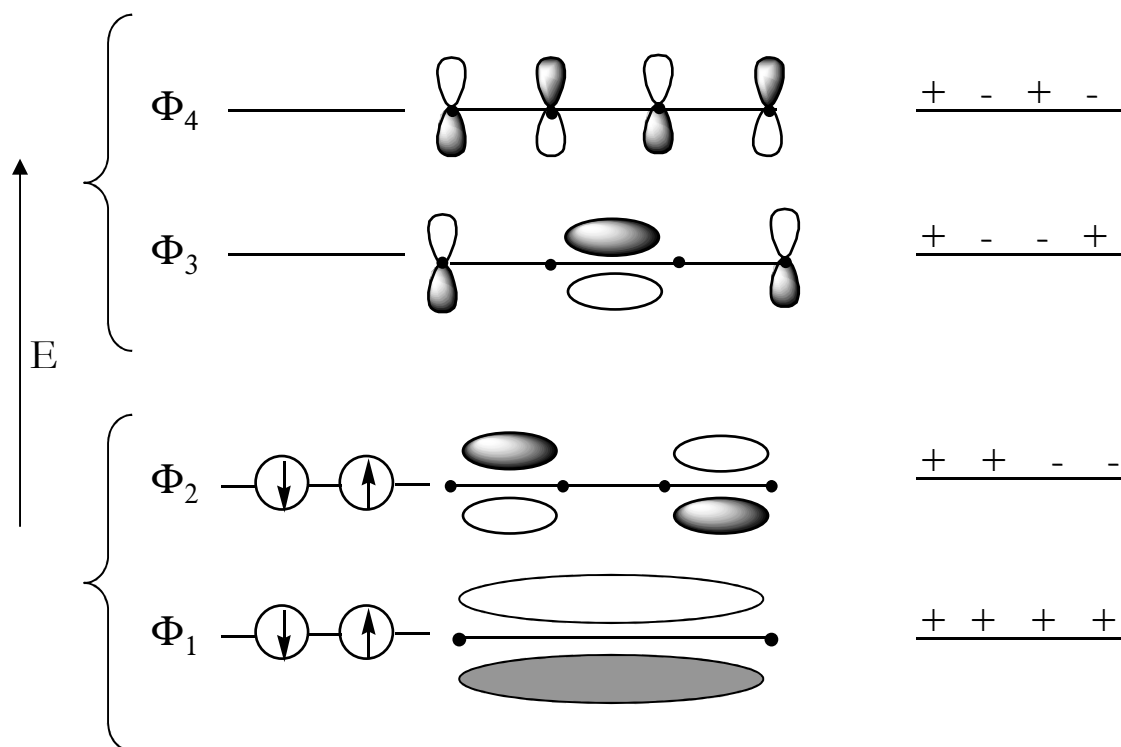
A. 4 π elektron 4 atomi p-pályán (lokalizált)



B. 4 π elektron 2 bicentrikus π -pályán

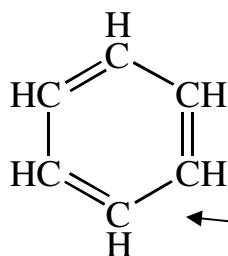


C. 4 π elektron 4 atomi p-pálya kombinációján



7.4.2. Ciklikusan konjugált rendszerek

a) Kötéstávolság



$C(sp^3)-C(sp^3)$ 1,54Å

$C(sp^2)-C(sp^2)$ 1,34Å

$CH-CH$ (benzol) 1,39Å

Nincs különbség. (Nincs izoméria.)

b) Reaktivitás (összevetés)

	Reagens	$H_2C=CH-CH=CH-CH=CH_2$ 1,3,5-hexatrién
	HNO_3/H_2SO_4	
	$Br_2 + FeBr_3$	$Br-CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2-Br$ 1,6-dibróm-2,4-butadién
	$H_2/kat.$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ hexán

c) UV spektrum

	λ_{max} [nm]
$H_2C=CH_2$	162
$H_2C=CH-CH=CH_2$	217
	200

ÉRTELMEZÉS:

1. Nincs izolált egyszeres és kettős kötés.
2. A π -elektronok delokalizálódnak a teljes kötésrendszeren.

AROMÁS VEGYÜLETEK

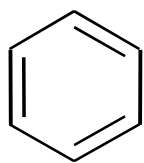
(Aroma [ἄρωμα, görög] fűszer, kellemes illat)

AROMÁS JELLEG FELTÉTELEI

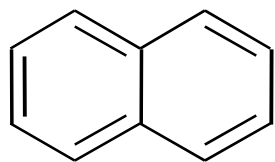
☺ = aromás ☹ = nem aromás

1. A gyűrűt felépítő atomok egy síkban vannak, koplánáris szerkezet, sp^2 konfiguráció.
2. A gyűrűt felépítő atomoknak van egy, a síkra merőleges **szabad p** pályája.
3. A delokalizált molekulapályára kerülő p és/vagy nem-kötő elektronok száma $4n + 2$, ahol $n = 0, 1, 2, \dots$
(HÜCKEL - szabály)

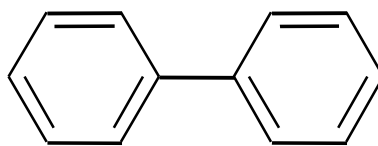
Példák



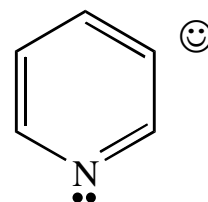
benzol



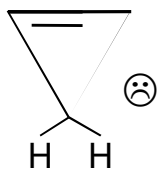
naftalin



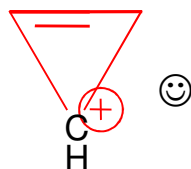
bifenil



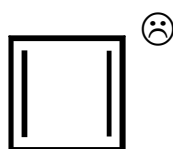
piridin



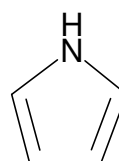
ciklopropén



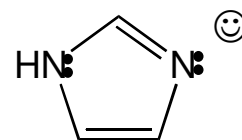
ciklopropenil



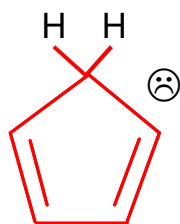
ciklobutadién



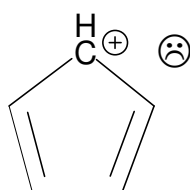
pirrol



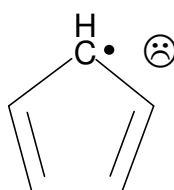
imidazol



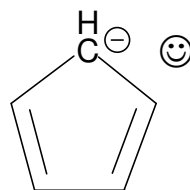
ciklo-
pentadién



kation

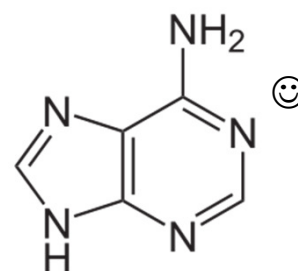


gyök

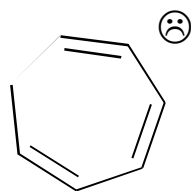


anion

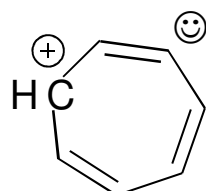
ciklopentadienil



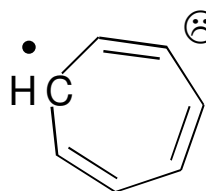
adenin



cikloheptadién

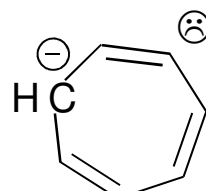


kation

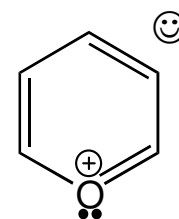


cikloheptadienil

gyök

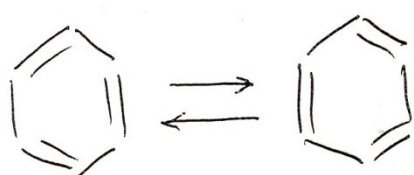
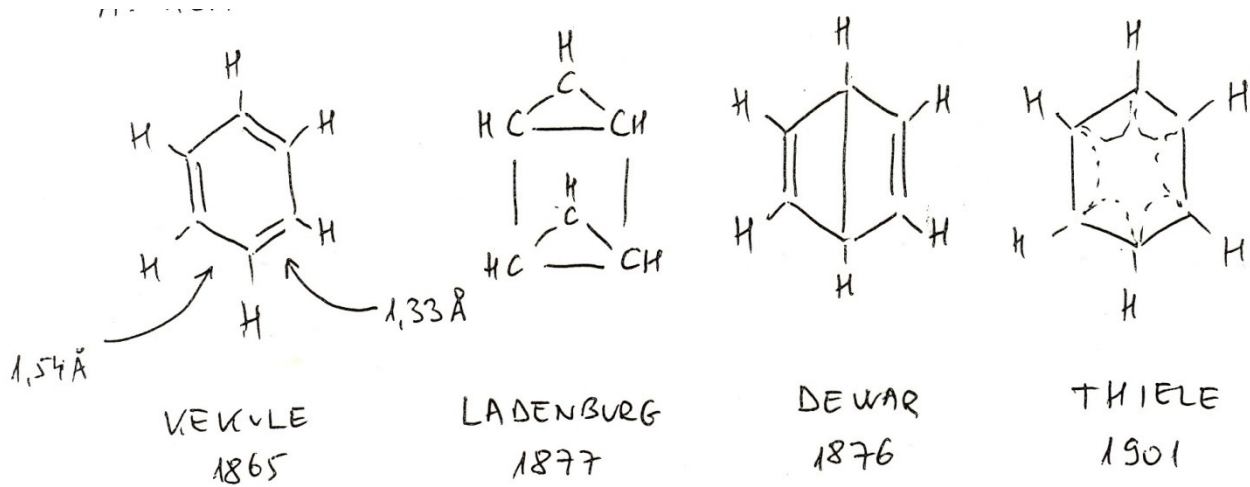


anion

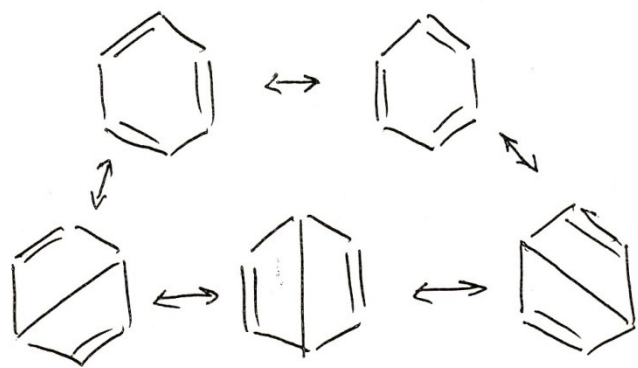


pirillium kation

SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ OKTETT-ELV ALAPJÁN



KEKULÉ -
 ↓
 - LADENBURG



PAULING "Hibridformák"

SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ MO ELMÉLET ALAPJÁN

σ - váz:

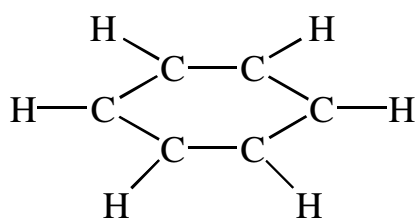
6 db $C(sp^2) - C(sp^2)$ kötés: 12 elektron

6 db $C(sp^3) - H(s)$ kötés: 12 elektron

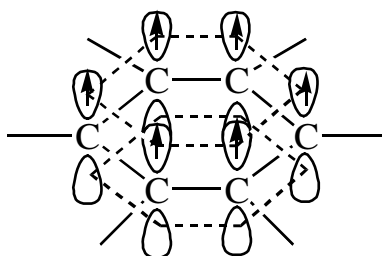
π - váz:

6db $C(p)$ 6 elektron

30 elektron



σ



π

6 p-pálya lineáris kombinációja:
3 kötő, 3 lazító molekulapálya

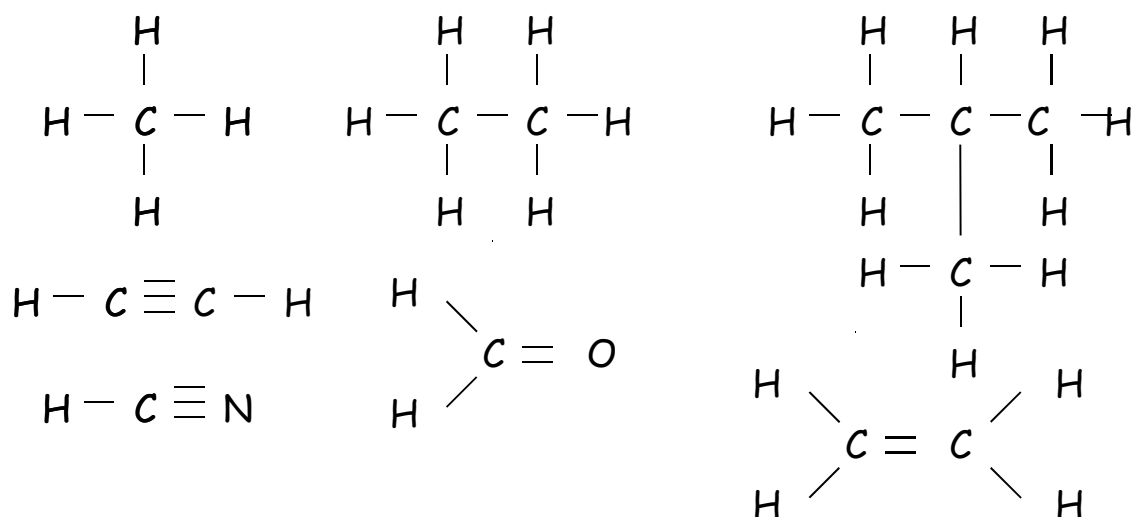
Jellemzés:

a pályák folyamatos és folytonos átfedése,
planáris gyűrű,

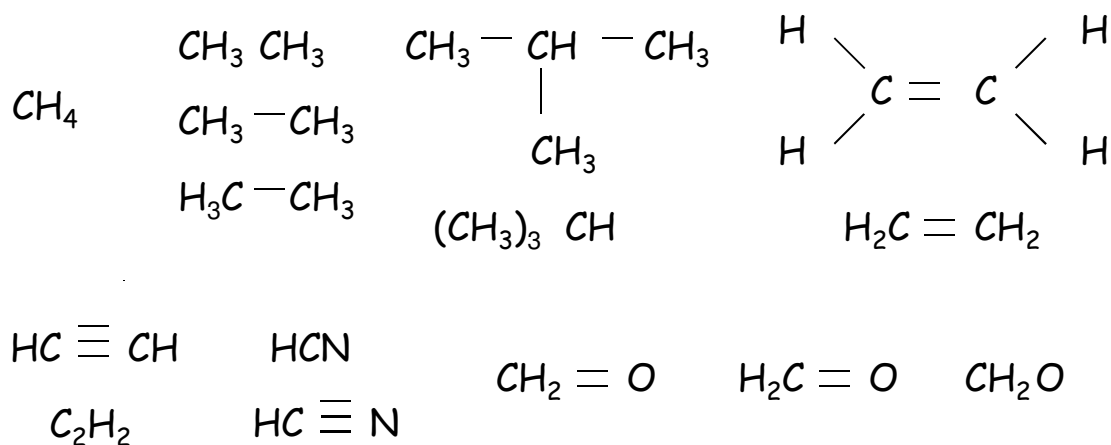
kötés szögek: $CCC < 120^\circ$ $HCC < 120^\circ$

8. Szerkezetábrázolás

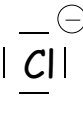
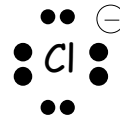
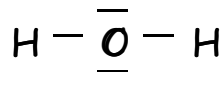
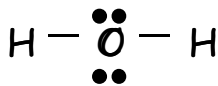
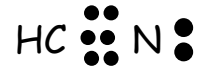
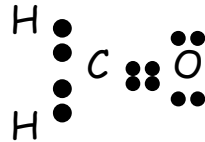
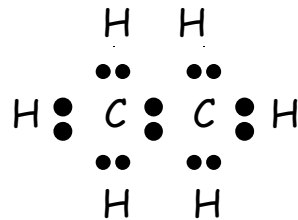
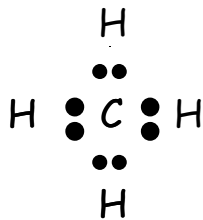
Szerkezeti képletek (vegyértékelmélet, 1870)



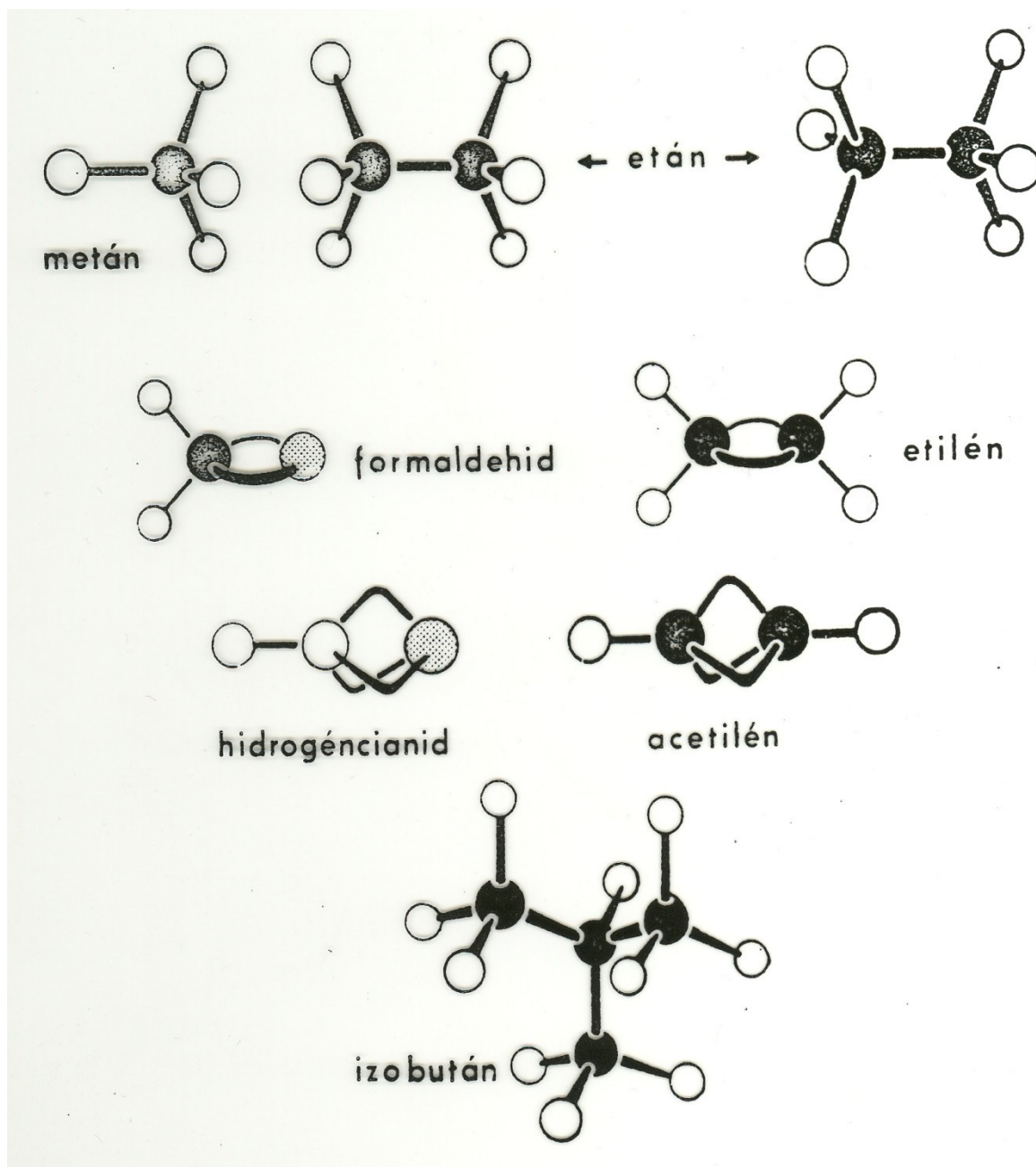
Összevont szerkezeti képletek (1916)



Elektronképletek (oktett elmélet)

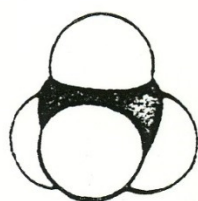
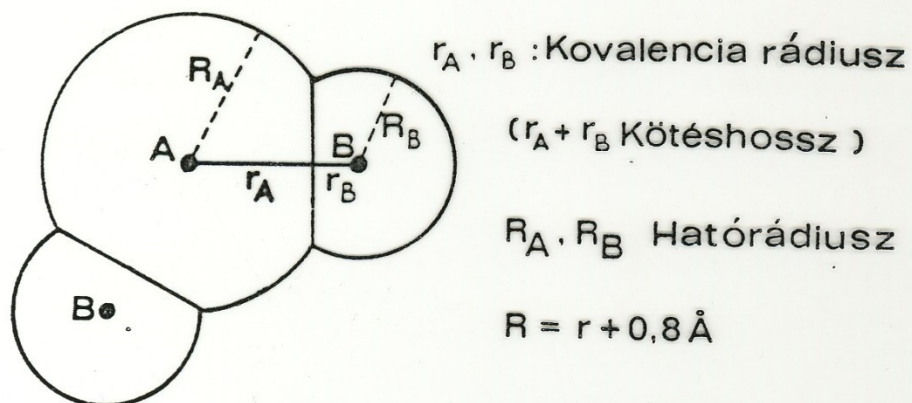


Rudas gömbmodellek (Dreiding modell)

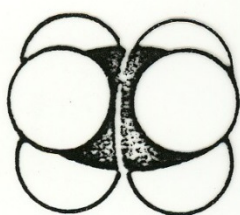


Kötéshossz arányos rudak, atom: gömb, tetraéder

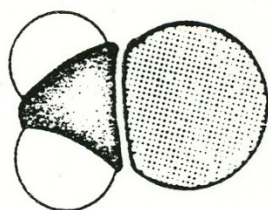
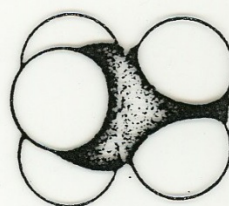
Stuart-Briegleb modellek



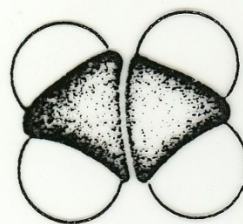
metán



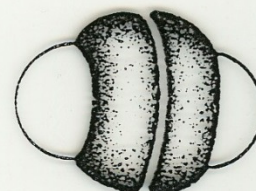
etán



formaldehid



etilén

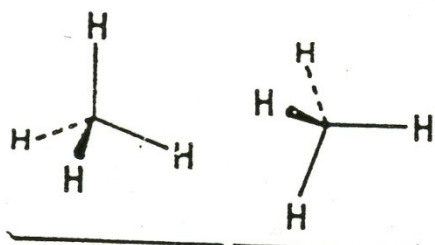


acetilén

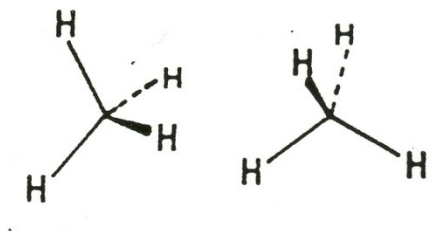
Méret- és alakhú modellek
 (kötéshossz, kötésszög, hatórádiusz)

Sztereoeképletek

Cabcd strukturák pl: CH_4

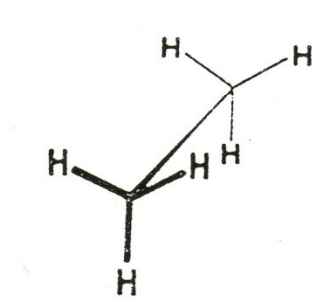


egy H "kiemelése"

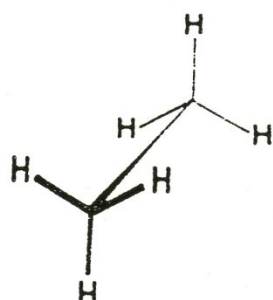


két H "kiemelése"

abcC-Cabc strukturák pl: CH_3-CH_3

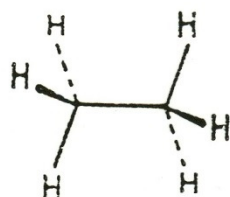
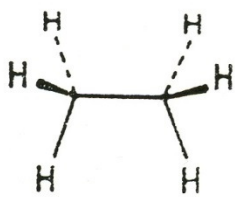


fedő állás
(eclipsed)



nyitott állás
(staggered)

"fűrészbak"-
ábrázolás

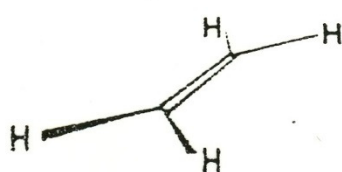
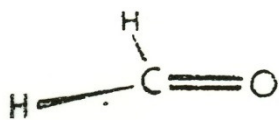


"szaggatottvonal-ék"
ábrázolás

abC=X

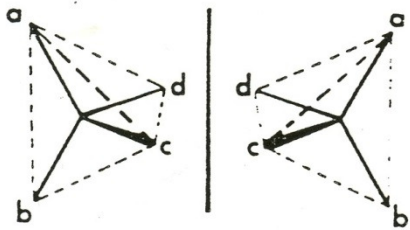
abC=Cab strukturák

pl: $\text{CH}_2=\text{O}$
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

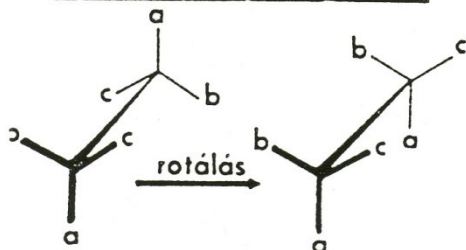


h) PROJEKTIV KÉPLETEK

Cabcd struktúra



abcC-Cabc strukturák

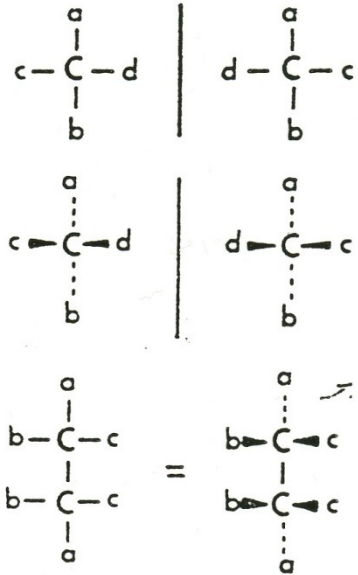


nyitott állás fedő állás

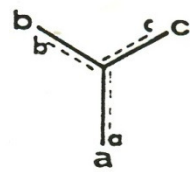
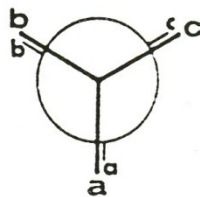
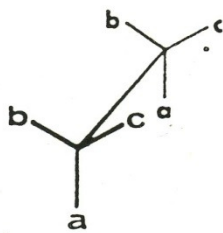
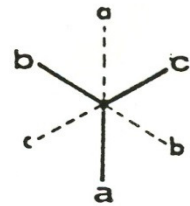
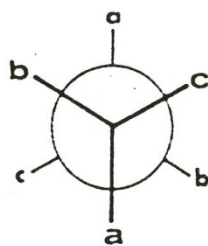
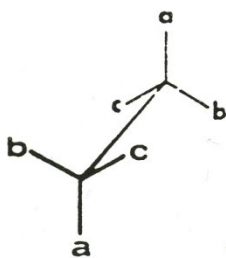
abC=Cab strukturák



függőleges élt papírra helyezni!



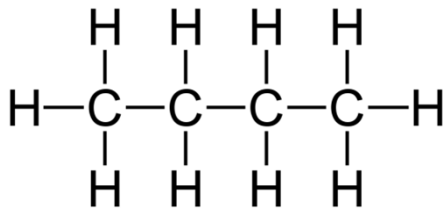
NEWMAN-KÉPLETEK



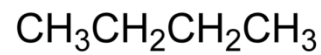
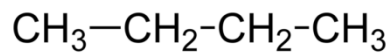
Egy példa: n-bután, C_4H_{10}

Molekula (összeg) képlet: C_4H_{10}

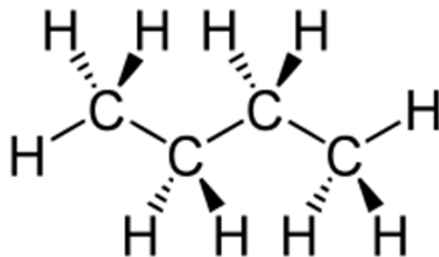
Szerkezeti képlet:



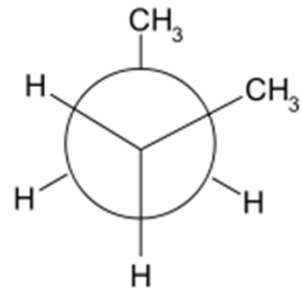
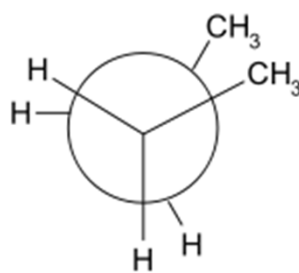
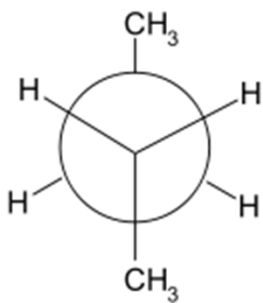
sík képlet



egyszerűsített konstitúciós képletek



térbeli éleket leíró konstitúciós képlet



konformációs képlet