

2. Előadás

Konstitúció, konfiguráció, konformáció.

Az izoméria fajtái.

A sztereoizoméria.

A kettős kötéshez kapcsolódó izoméria
jelenségek.

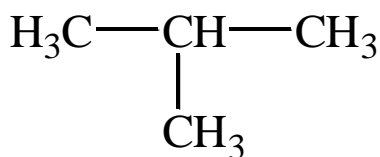
Az optikai izoméria.

Az optikai aktivitás és mérése.

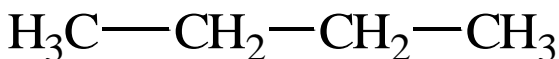
9. Konstitúció, konfiguráció, konformáció

Konstitúció: Az atomok kapcsolódási sorrendje

Példa: C_4H_{10}



2-metil-propán



bután

Konfiguráció:

Egyetlen, azonos atomhoz kapcsolódó ligandumok (atomok, atomcsoportok) egymáshoz viszonyított térbeli elrendeződésének módja.

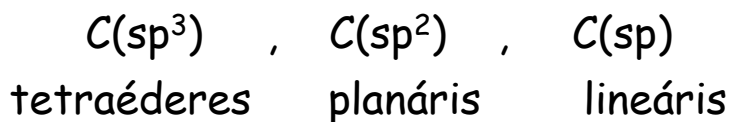
Állandó, időben nem változó jellegzetesség.

Jellemzése: - központi atom

- ligandumok száma
- kötések hossza
- kötésszög

Példa:

C-atom konfigurációi



Konformáció:

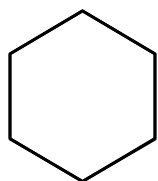
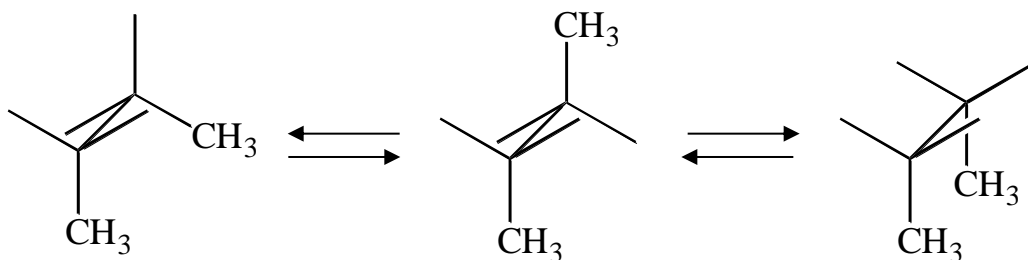
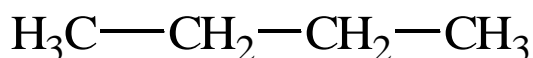
A molekula egy, lehetséges térszerkezete, téralkata, amelyet **számszerűen megadható térbeli koordinátákkal fejezhetünk ki**; ezek időben változhatnak.

Jellemzése:

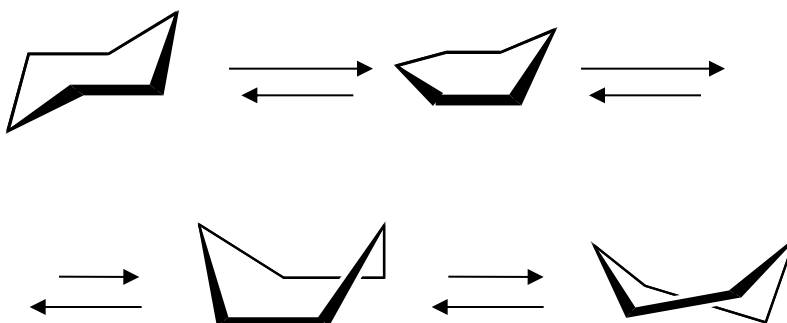
- atomok száma („központi”, „ligandum”)
- kötések hossza
- kötésszögek
- **egymással kovalens kötésben nem lévő atomok távolsága**

Példa:

bután



ciklohexán



10.1. SZERKEZETI IZOMÉRIA

1. Lánc izoméria



2. Helyzet izoméria



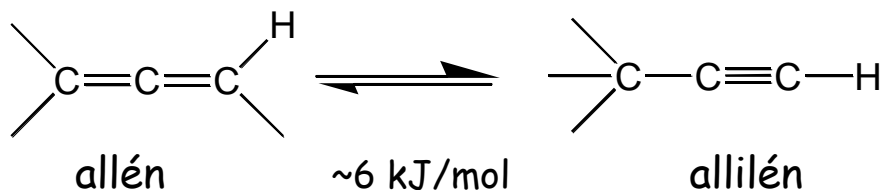
3. Tautoméria: Molekulán belül egy kettős kötés és egy H-atom elhelyezkedésének kétféle módja.

Jellemzés: A tautomerek képesek egymásba átalakulni.

(Dezmotrópia: Tautomerek elválaszthatósága.)

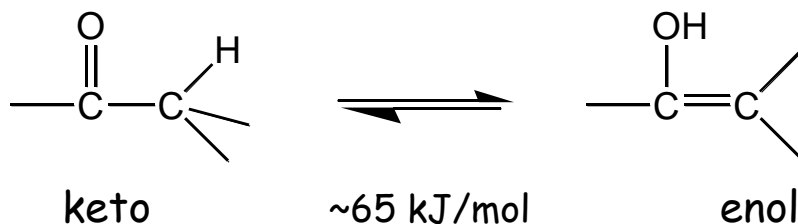
Típusai:

3.1. Allén-allilén

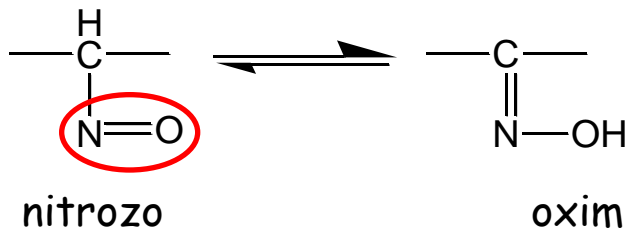


3.2. Keto-enol

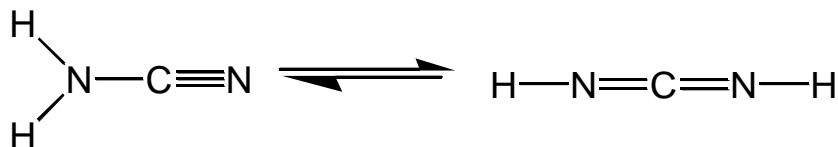
(oxo-vegyületek,
telítetlen alkohol)



3.3 Nitrozo-oxim



3.4. Ciánamid-
karbodiimid

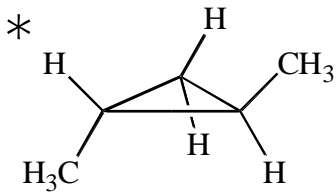


10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

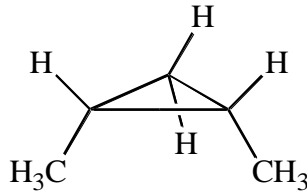
Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés
v. részleges kettős kötés.

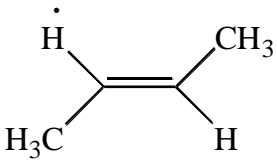
Pl. 1,2-dimetil-ciklopropán



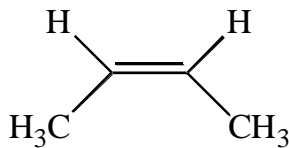
transz



cisz

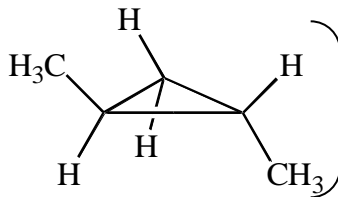
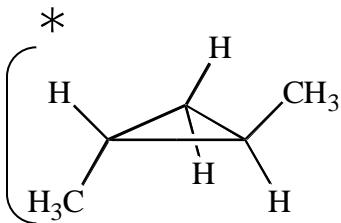


transz



cisz

pl. 2-butén



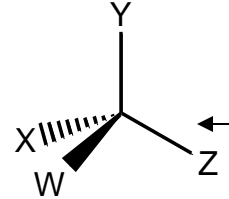
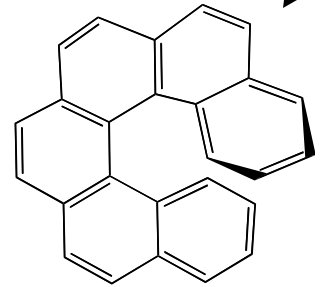
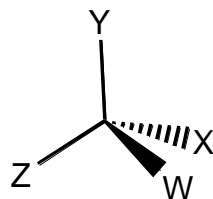
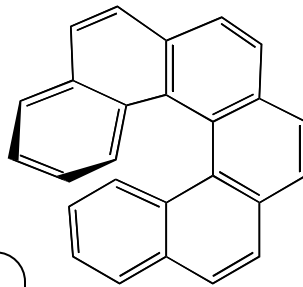
Optikai izoméria

Aszimmetrikus
Disszimmetrikus
(csak szimmetriatengely van)

Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás
„irányában” különböznek
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai
tulajdonság azonos.
Azonos energiatartalom.



Konformációs izoméria

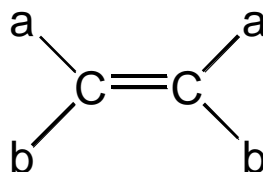
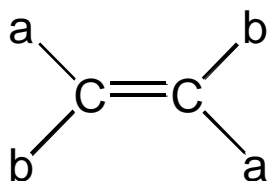
10.2.1. GEOMETRIAI IZOMÉRIA

Jellemzése:

1. A cisz-transz izomerek **közvetlenül össze nem kapcsolt atomjaik** egymástól való távolságában különböznek.
2. Energiatartalmuk, fizikai és kémiai tulajdonságaik egymástól különböznek.

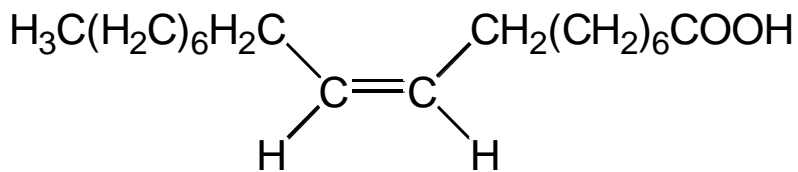
Leírása, nomenklatúra:

1. Cisz-transz rendszer

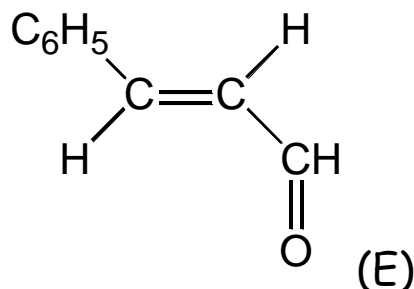


Ha van H (pl. a), akkor ennek helyzete szerint, ha nincs, akkor a „jobb” vs. „rosszabb” ligandum helyzete szerint.

2. E-Z rendszer



olajsav (Z)



(E)

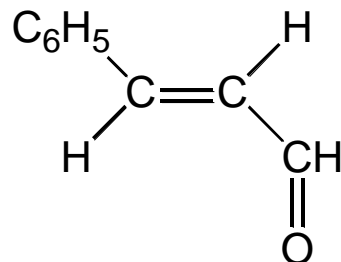
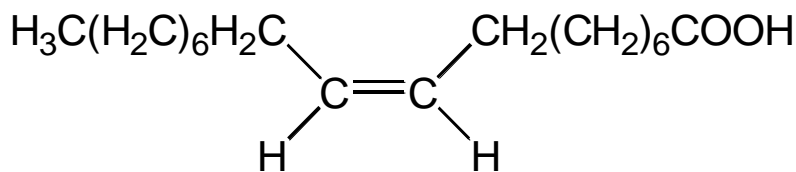
A szubsztituensek atomszáma szerint:

Magasabb rendszámú atom van azonos oldalon: Z („zusammen”)

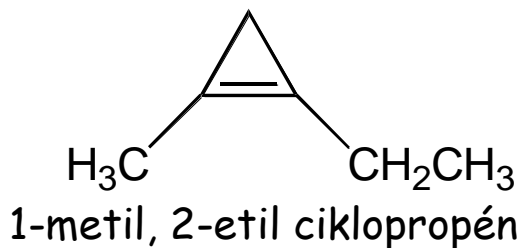
Magasabb rendszámú atom van ellenkező oldalon E („entgegen”)

Típusai

1. Olefinek

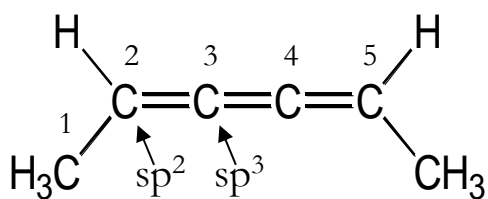


2. Cikloolefinek

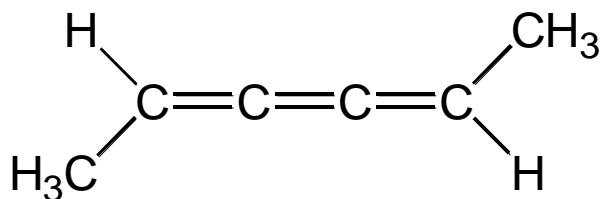


$\text{C}_3\text{-C}_7$ csak cisz,
 C_8 -tól cisz/transz

3. Kumulált triének



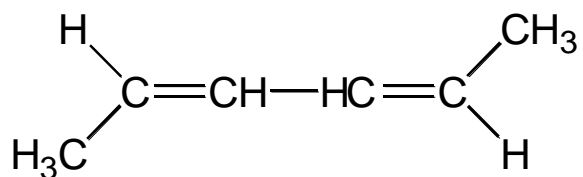
cisz



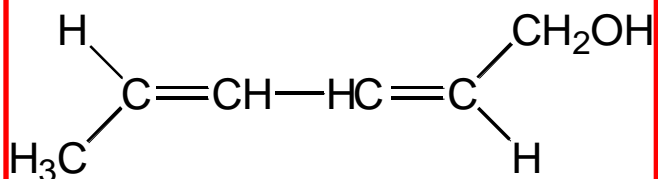
transz

2,3,4-hexatrién

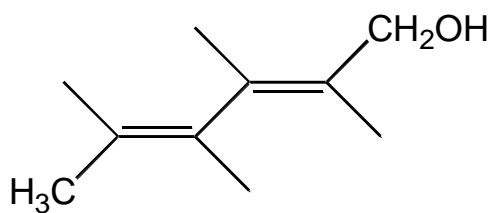
4. Konjugált diének



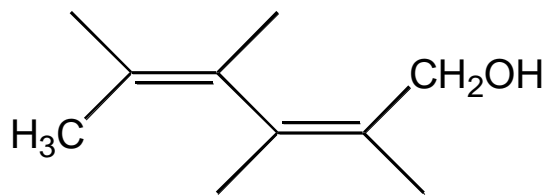
2,4-hexadién (3 izomer)



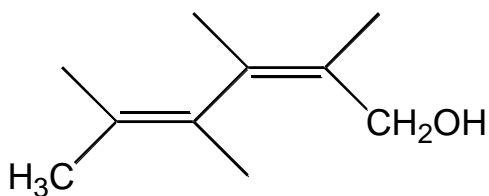
2,4-hexadienol (4 izomer)



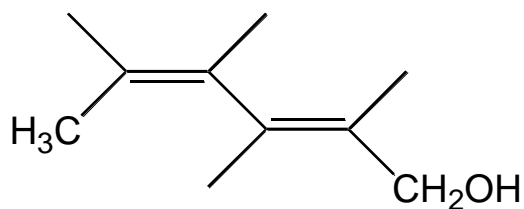
transz-transz



cisz-cisz

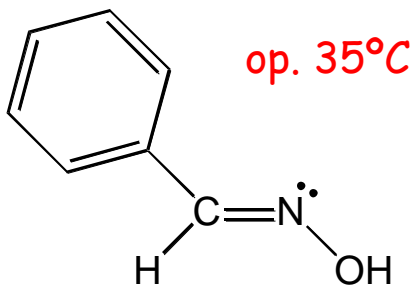


transz-cisz

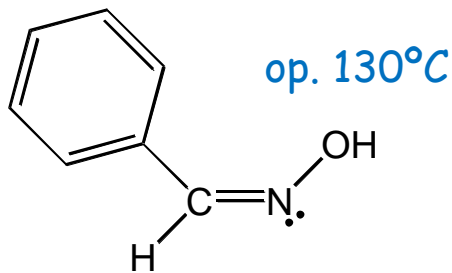


cisz-transz

5. Oximok



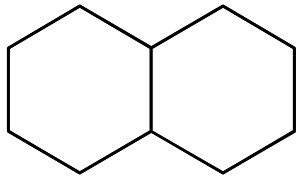
(szin)



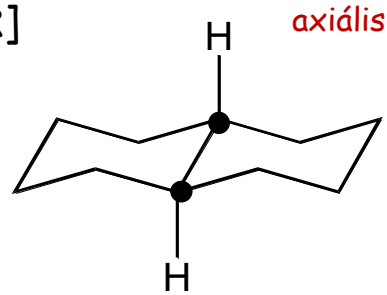
(anti)

acetofenon (benzal) oxim

6. Cikloparaffinek [szteroidok]



dekalin



transz

- anellációs C-atom

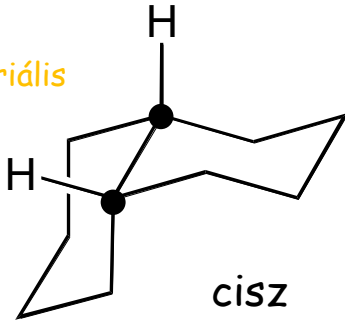
C-C kötések :

ekvatoriális - ekvatoriális

C-H kötések: axiális - axiális

op. - 31°C

ekvatoriális

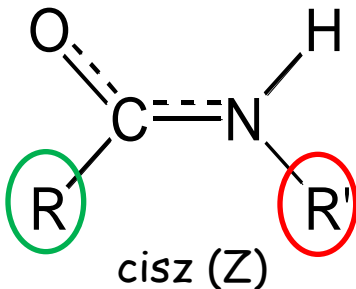


cisz

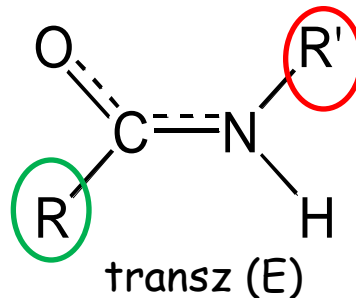
kevésbé stabil op. - 43°C

C-C kötések és C-H kötések (is): axiális - ekvatoriális,

7. Karbonsav amidok [peptidek, fehérjék]



cisz (Z)



transz (E)

SZERKEZETI FELTÉTELEK

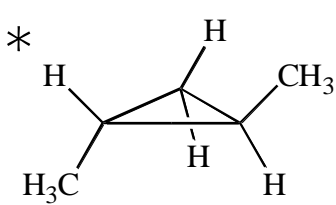
1. A C-atomhoz különböző szubsztituensek kapcsolódnak.
2. Kettős kötés vagy konjugált kötés vagy rögzített struktúra léte (pl. olefin, amid, cikloparaffin).

10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

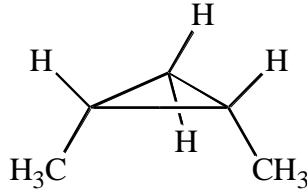
Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés
v. részleges kettős kötés.

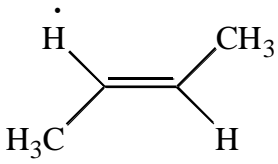
Pl. 1,2-dimetil-ciklopropán



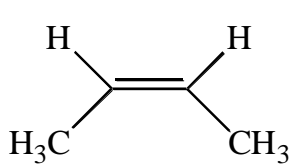
transz



cisz

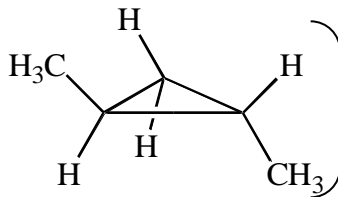
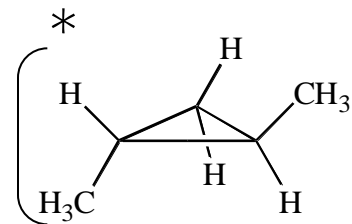


transz



cisz

pl. 2-butén



Optikai izoméria

Aszimmetrikus

Disszimmetrikus

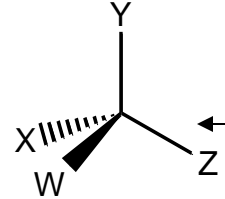
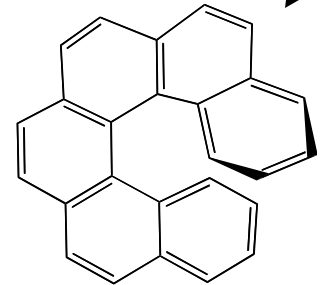
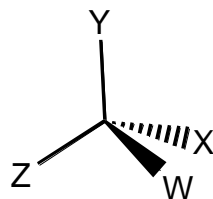
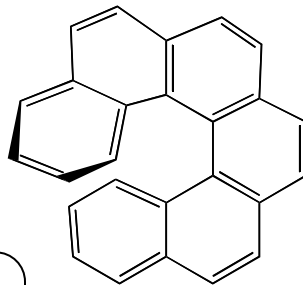
(csak szimmetriatengely van)

Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás
„irányában” különböznek
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai
tulajdonság azonos.

Azonos energiatartalom.



Konformációs izoméria

10.2.2. OPTIKAI IZOMÉRIA

| | | |
|--------------------|--------|---------------------------|
| Dominique F. Arago | (1811) | KVARCKRISTÁLYOK FORGATÁSA |
| Jean-Baptiste Biot | (1815) | OLDAT OPTIKAI AKTIVITÁS |
| Van't Hoff, Le Bel | (1874) | MOLEKULASZERKEZET |

OPTIKAILAG AKTÍV VEGYÜLETEK: A poláros fény síkját elforgatják.
FORGATÁS IRÁNYA:

Ha az óra járásával azonos, akkor elnevezése:

dexter (lat), dextrorotatory, jele: (+), d



Ha az óra járásával ellentétes, akkor elnevezése:

laevus (lat), levorotatory, jele: (-), l



OPTIKAI AKTIVITÁS MÉRÉSE

fajlagos (specifikus)
forgatóképesség

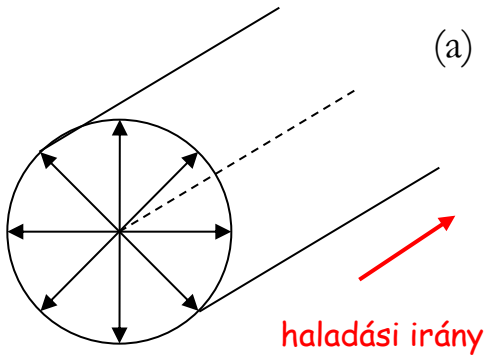
$$\alpha = [\alpha'] \cdot l \cdot c, \text{ ahol } [\alpha']_D^{25} = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

$\lambda = 589 \text{ nm}$

Királis centrumok koncentrációja

- $\alpha = 0$
- a. akirális molekula (pl. m-borkősav)
 - b. 50-50% elegye a királis térszerkezeteknek (racém elegy)
- $|\alpha| > 0$
- a. királis molekula
 - b. elegy, eltérő összetétellel \longrightarrow optikai tisztaság!

ALAPFOGALMAK

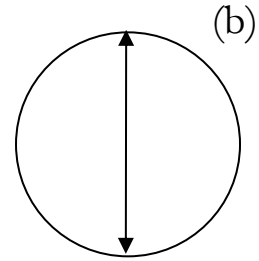


NEM - POLÁROS FÉNY

Olyan fény, amelyben **nincs kitüntetett irányú rezgési sík** (a).

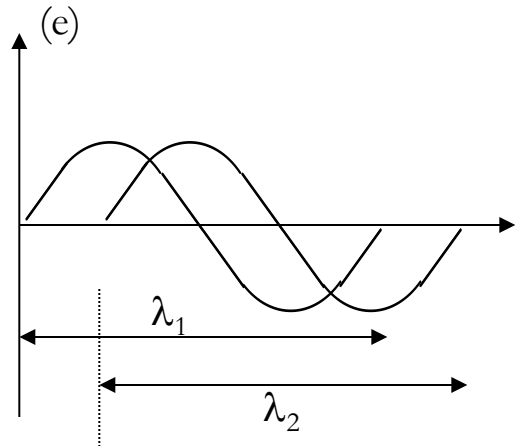
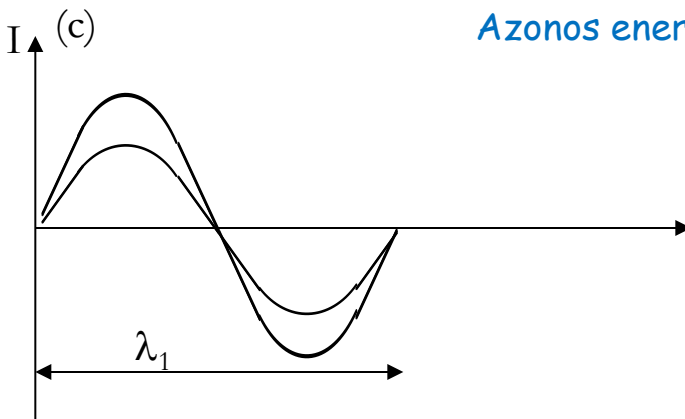
POLÁROS FÉNY

Olyan poli- vagy monokromatikus fény, amelyben a rezgési síknak **kitüntetett iránya** van (b).

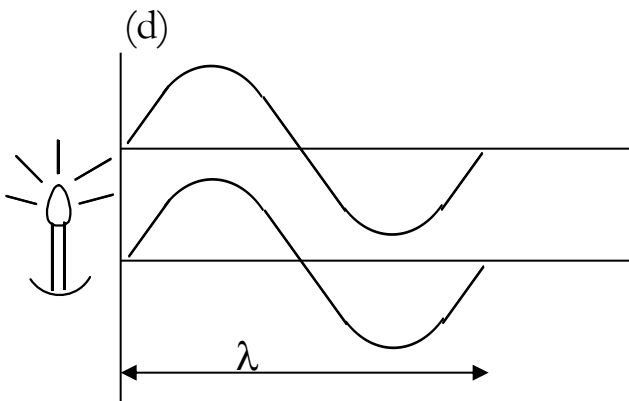


MONOKROMATIKUS FÉNY

Azonos energiájú fotonok kilépése (c és e).



$$\lambda_1 = \lambda_2$$



KOHERENS FÉNY

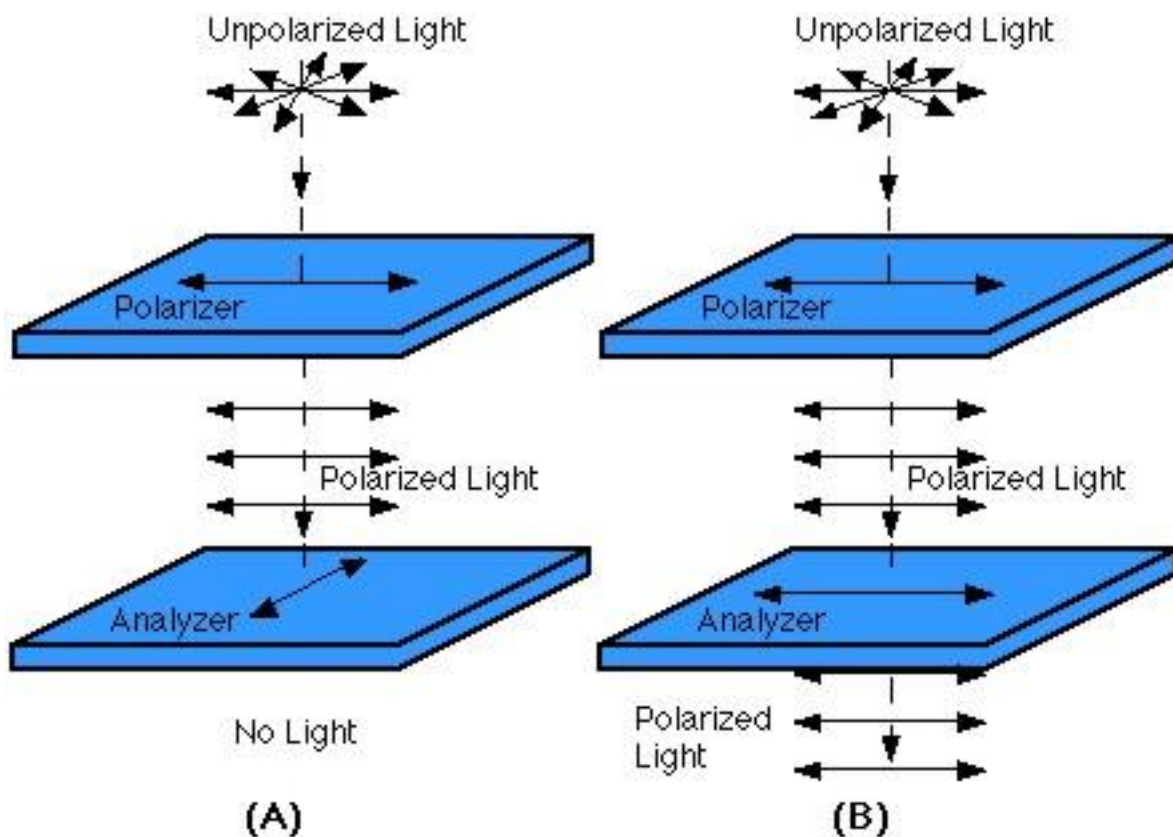
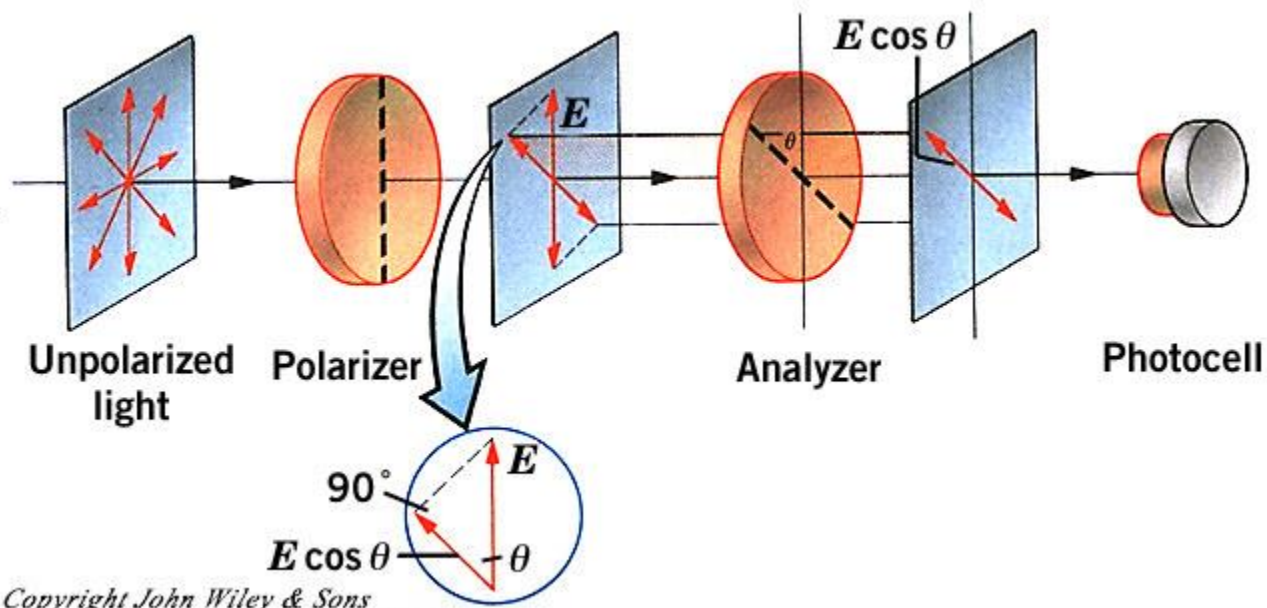
Olyan monokromatikus fény, amelynek **hullámai azonos fázisban** vannak (c és d).

Lézer fényforrás:

monokromatikus, poláros, koherens, egy terjedési irányba haladó

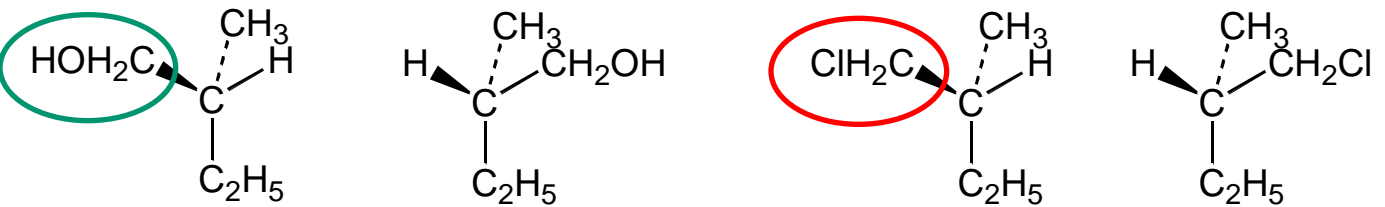
Az optikai aktivitás mérése

Fémgőz lámpák (Na-gőz) lámpa: monokromatikus, nem poláros, nem koherens, a tér minden irányába haladó.



I. MOLEKULÁK KIRALITÁSCENTRUMMAL

Egy királis szénatom (két optikai izomer)



(R)-(+)-2-metil-
- 1-butanol

(S)-(-)-2-metil-
- 1-butanol

(R)-(-)-1-klór-
- 2-metil-bután

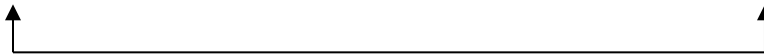
(S)-(+)-1-klór-
- 2-metil-bután

$[\alpha]_D^{25} +5,76$

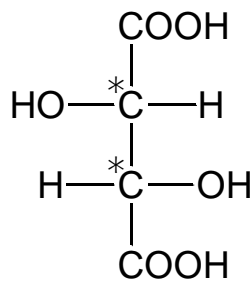
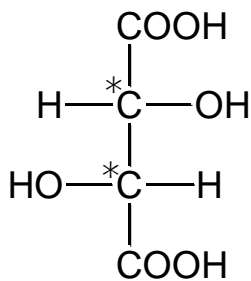
$-5,76$

$-1,64$

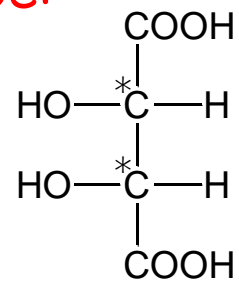
$+1,64$



Két királis szénatom (három optikai izomer)



De:



(+) borkősav

op. 168-170°C

$[\alpha]_D^{15} = +12^\circ$

(-) borkősav

op. 168-170°C

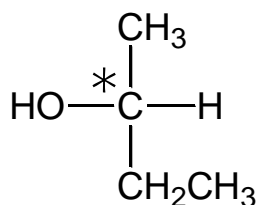
$[\alpha]_D^{15} = -12^\circ$

mezo-borkősav

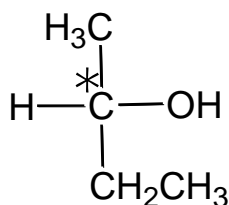
Belső (sík)szimmetria

ALAPFOGALMAK

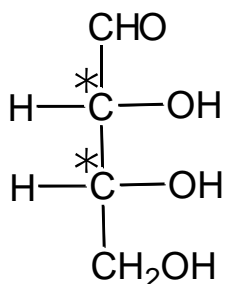
ENANTIOMEREK: olyan optikai izomerek, amelyekben egy vagy több **királis szénatom** van és az **összes** királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



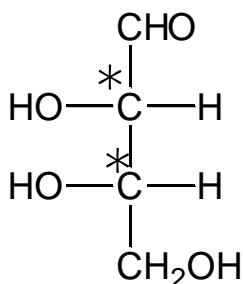
(R)-2-butanol



(S)-2-butanol



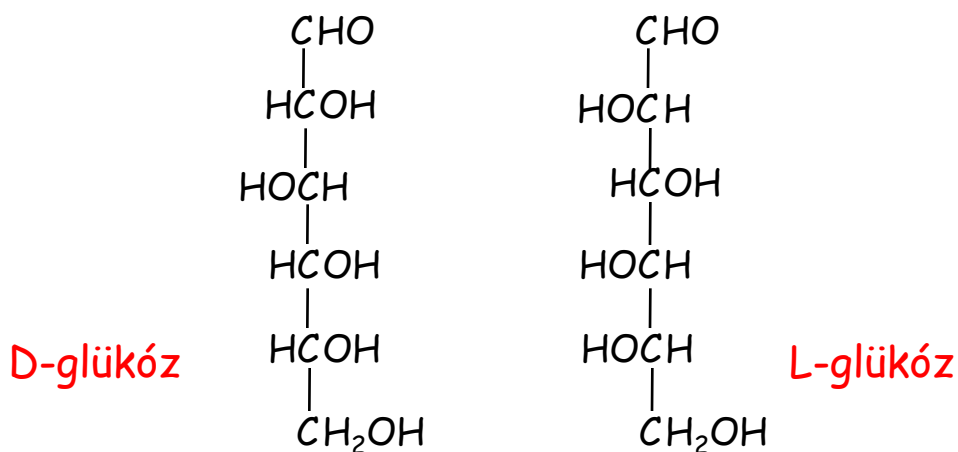
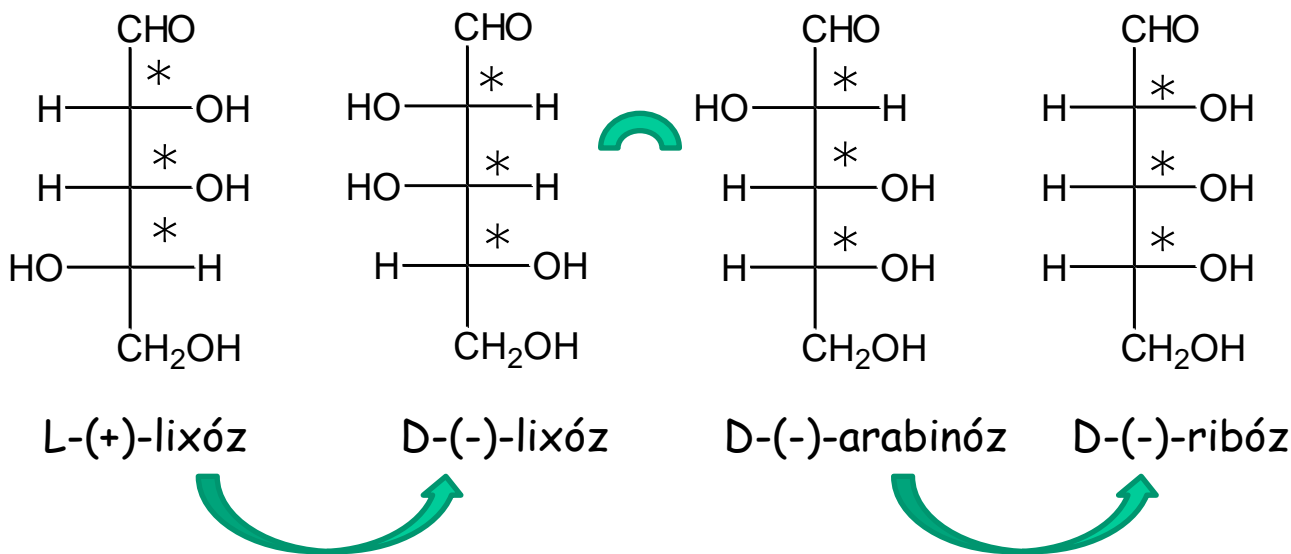
D-eritróz



L-eritróz

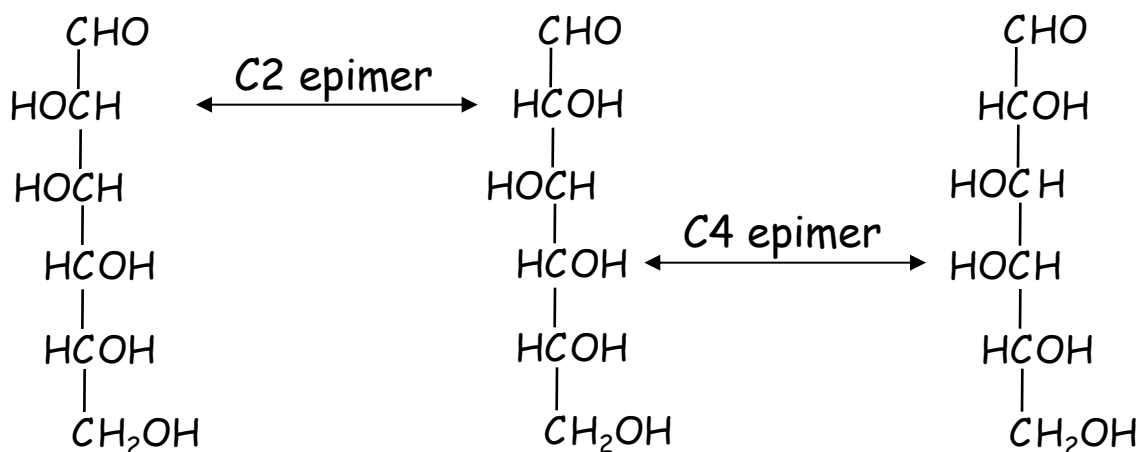
Fizikai tulajdonságok azonosak.

DIASZTEREOMEREK: olyan enantiomerek, amelyekben **több királis szénatom van** és ezek közül **egy vagy több - de nem az összes** - királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



Fizikai tulajdonságok eltérnek.

EPIMEREK : Olyan diasztereomerek, amelyekben **egy vagy több királis szénatom van** és ezek közül **csak egy királis szénatomra** nézve tükörképi viszony áll fenn.

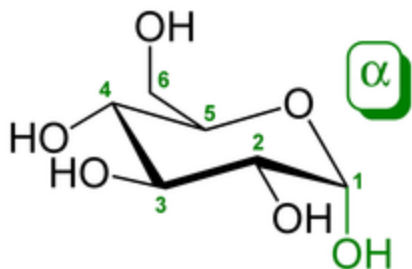


D-mannóz

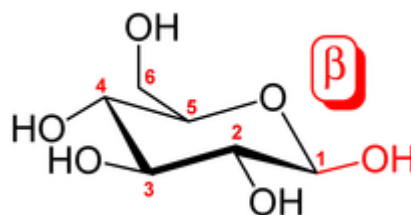
D-glükóz

D-galaktóz

ANOMEREK : Olyan epimerek (optikai izomerek), amelyekben egy vagy több királis szénatom van és ezek közül csak egy, a glikozidos (királis) szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



α -D-glükópiranóz



β -D-glükópiranóz

AZ OPTIKAI IZOMEREK NOMENKLATURÁJA I.

az (R) - (S) RENDSZER

R.S. Cahn (Anglia), C.K. Ingold (Anglia), V. Prelog (Svájc) , 1966

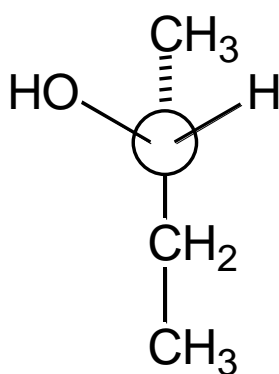
AZ OPTIKAI IZOMEREK NOMENKLATURÁJA II.

a (D) - (L) - RENDSZER

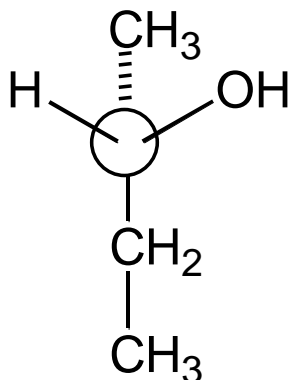
M.A. Rosanoff (New York University, USA), 1906

AZ OPTIKAI IZOMEREK NOMENKLATURÁJA I.

AZ (R) - (S) RENDSZER



I.



II.

2-butanol

Cahn-Ingold-Prelog-szabály
(R)-2-butanol; (S)-2-butanol



RECTUS



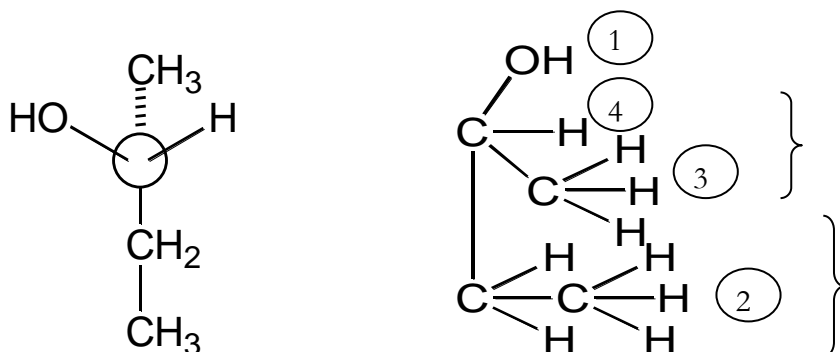
SINISTER

SZABÁLYOK

1. A KIRÁLIS C-ATOMHOZ KAPCSOLÓDÓ ATOMOKAT
(CSOPORTOKAT) PRIORITÁSI SORRENDBE KELL ÁLLÍTANI (1,2,3,4)

1.1. A LEGALACSONYABB ATOMSZÁM → LEGALACSONYABB PRIORITÁS

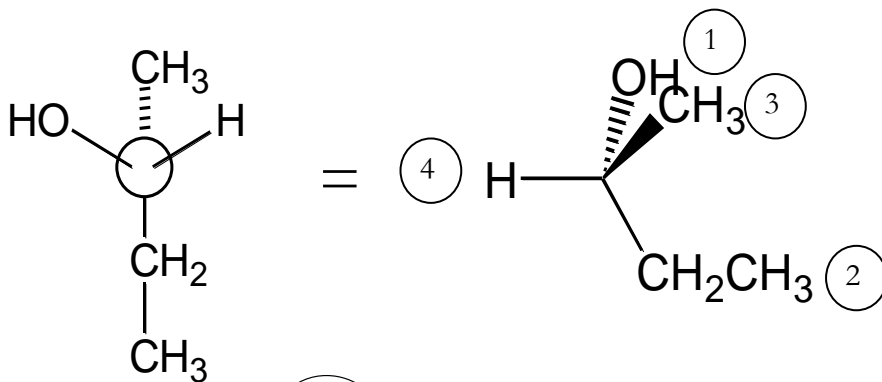
1.2. HA AZ ELSŐ CSOPORTBAN AZONOS ATOMSZÁMÚ A KAPCSOLÓDÓ ATOM, AZ AZOKHOZ KAPCSOLÓDÓ ATOMOKAT KELL FIGYELEMBE VENNI



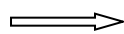
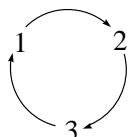
1.3. A KETTŐS, HÁRMAS KÖTÉS 2X, 3X SZÁMÍT



2. ÁLLÍTSUK ÚGY BE A MODELLT, HOGY A 4. SZÁMOT KAPOTT ATOM (CSOPORT) VELÜNK SZEMBEN, TŐLÜNK TÁVOL LEGYEN



Óra járása szerint:



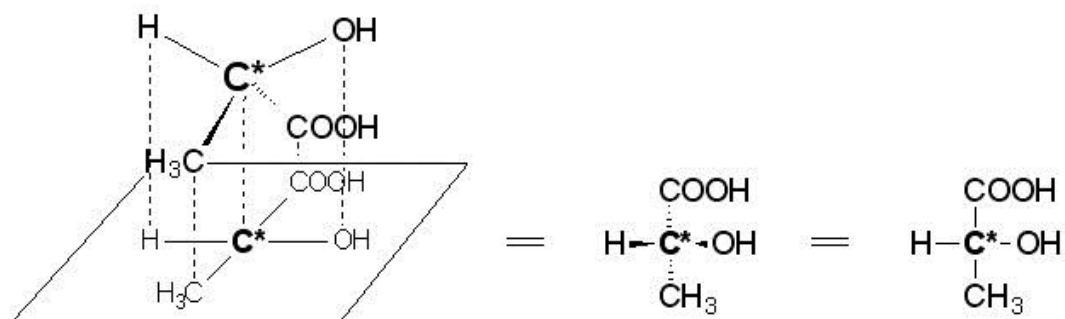
R-enantiomer



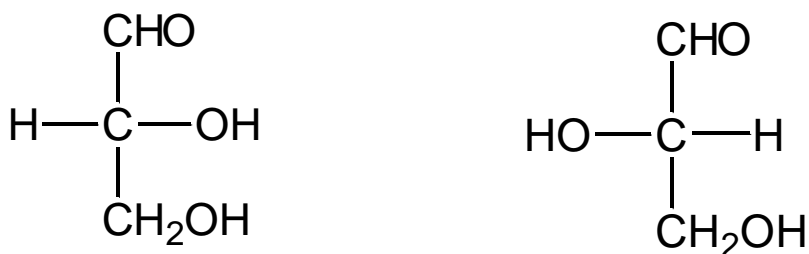
AZ OPTIKAI IZOMEREK NOMENKLATÚRÁJA II.

A (D) - (L) - RENDSZER

1. SZABÁLY: A LEGHOSSZABB C-LÁNC KIVÁLASZTÁSA,
FISCHER-PROJEKCIÓ (Észak-D él ORIENTÁCIÓ)

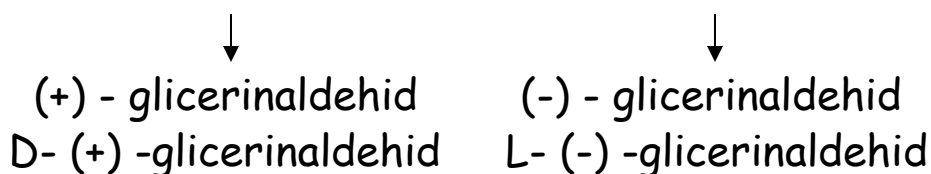


2. SZABÁLY: A CHO-tól (CO-tól) LEGTÁVOLABBI
ASZIMMETRIÁS C-ATOM KIVÁLASZTÁSA



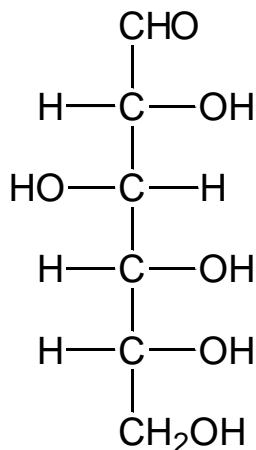
2,3-dihidroxi-propánal

3. SZABÁLY: A „2” ALATT LEÍRT C-ATOM HASONLÓSÁGA A
GLICERINALDEHIDHEZ, HA D \rightarrow akkor D

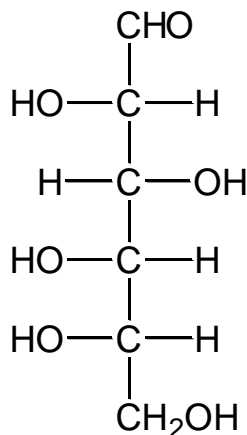


KÖVETKEZMÉNYEK:

SZÉNHYDRÁT NOMENKLATÚRA

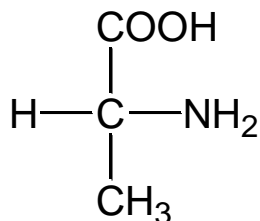


D-glükóz

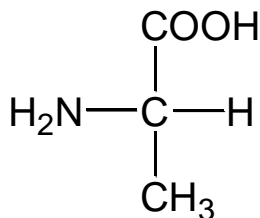


L-glükóz

AMINOSAV NOMENKLATÚRA

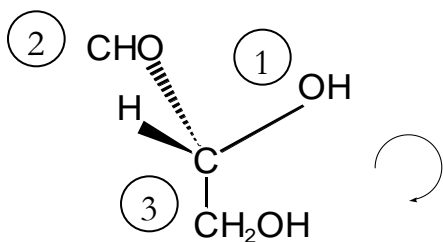


D-alanin



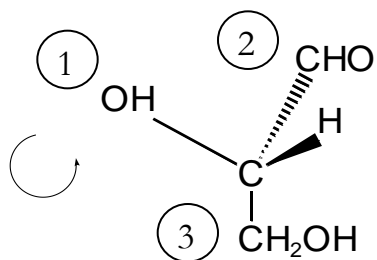
L-alanin

ÖSSZEVETÉS A CAHN-INGOLD-PRELOG SZABÁLYAL



D-(+)-glicerinaldehyd

R-(+)-glicerinaldehyd



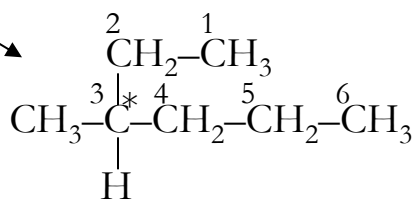
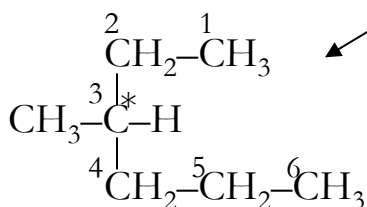
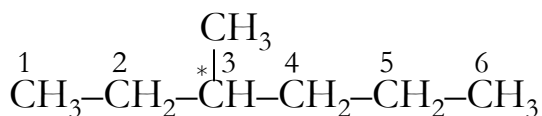
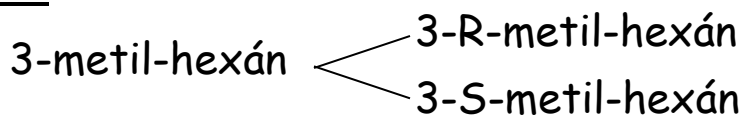
L-(-)-glicerinaldehyd

S-(-)-glicerinaldehyd

MOLEKULÁK KIRALITÁS CENTRUMMAL

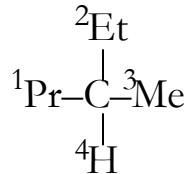
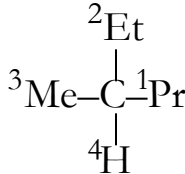
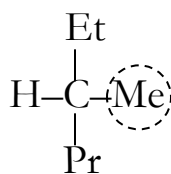
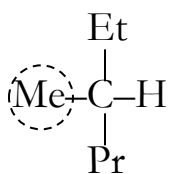
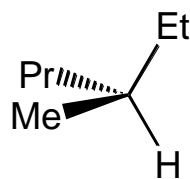
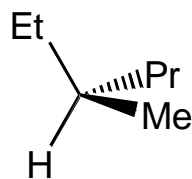
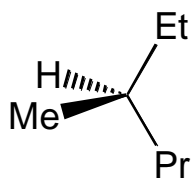
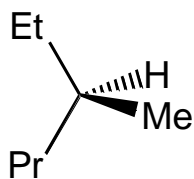
EGY KIRALITÁS (ASZIMMETRIA) CENTRUM

Példa:



E. Fischer (1902)

Cahn-Ingold-Prelog (1966)



R

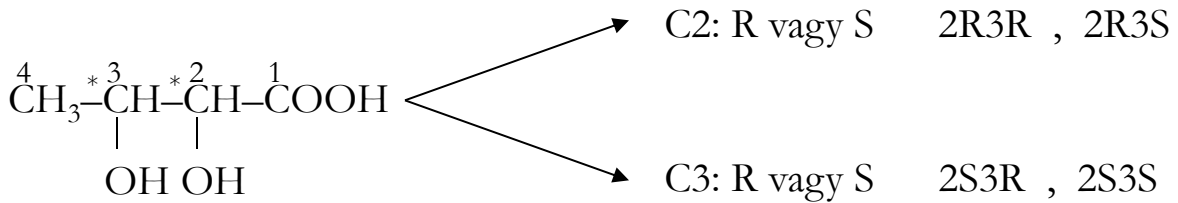
S

S

R

KÉT KIRALITÁSCENTRUM (KÜLÖNBÖZŐ TELÍTETTSÉGŰ)

Példa: 2,3-dihidroxi-butánsav



(2R,3R): $[\alpha]_D -9,5^\circ$

(2S,3S): $[\alpha]_D +9,5^\circ$

diasztereomerek

diasztereomerek

diasztereomerek

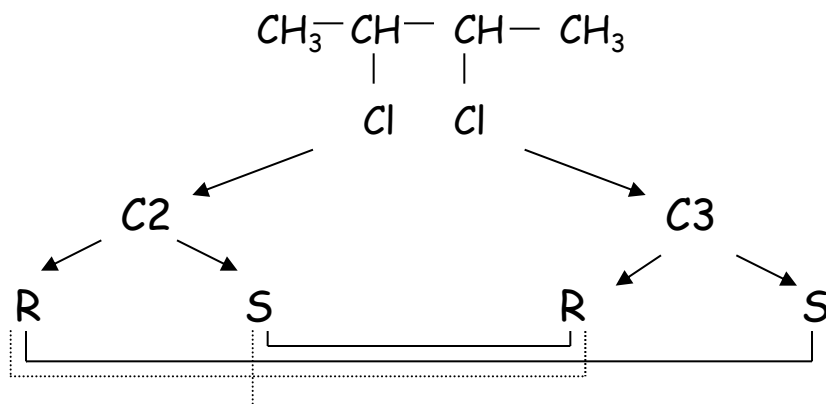


(2R,3S): $[\alpha]_D +17,8^\circ$

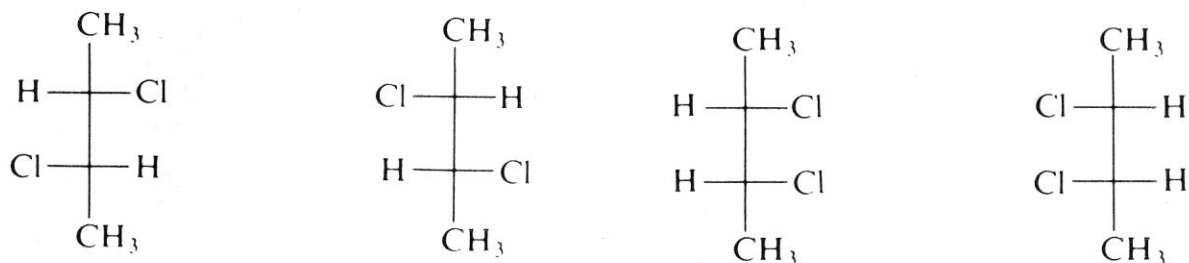
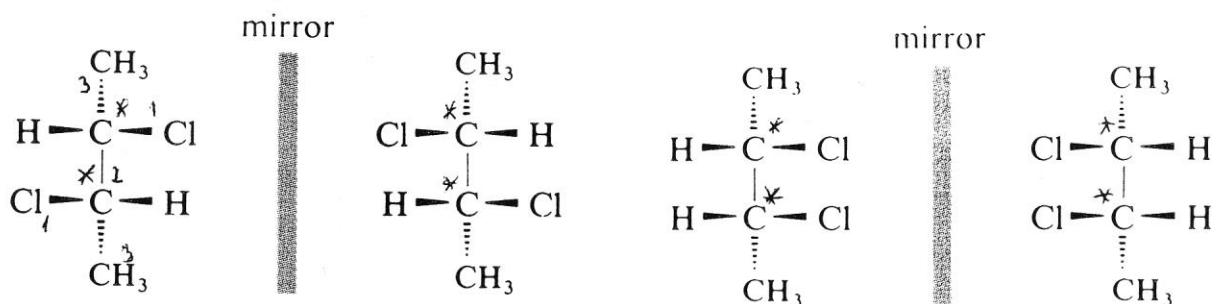
(2S,3R): $[\alpha]_D -17,8^\circ$

KÉT KIRALITÁSCENTRUM (AZONOS TELÍTETTSÉGŰ)

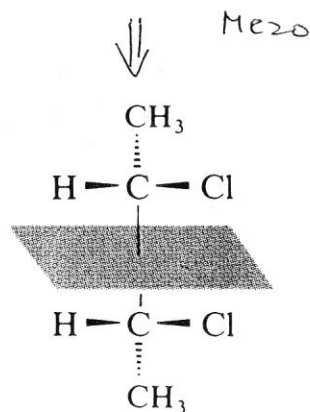
Példa: 2,3-diklór-bután



2R 3R
 2S 3S
 2R 3S
 2S 3R } azonos



Enantiomerek



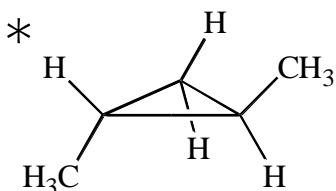
Királis szénatomok, akirális molekula

10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

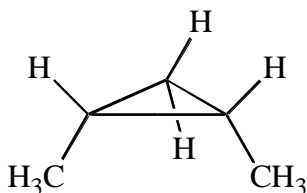
Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés
v. részleges kettős kötés.

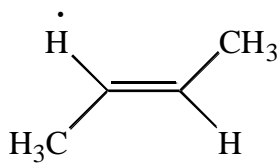
Pl. 1,2-dimetil-ciklopropán



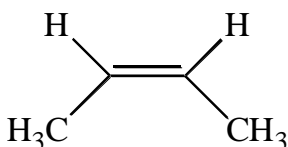
transz



cisz

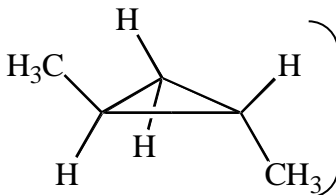
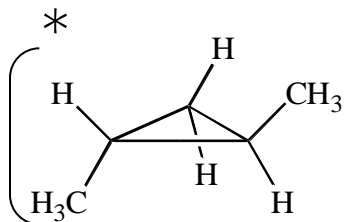


transz



cisz

pl. 2-butén



Optikai izoméria

Aszimmetrikus

Disszimmetrikus

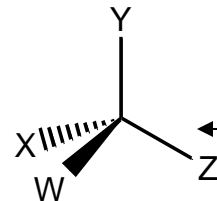
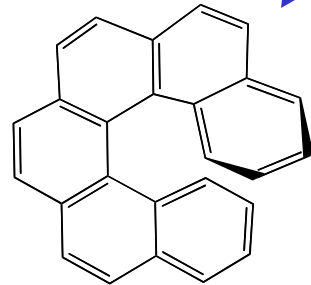
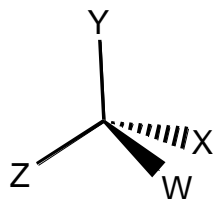
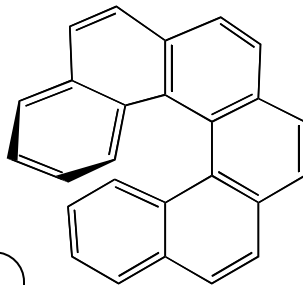
(csak szimmetriatengely van)

Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás
„irányában” különböznek
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai
tulajdonság azonos.

Azonos energiatartalom.

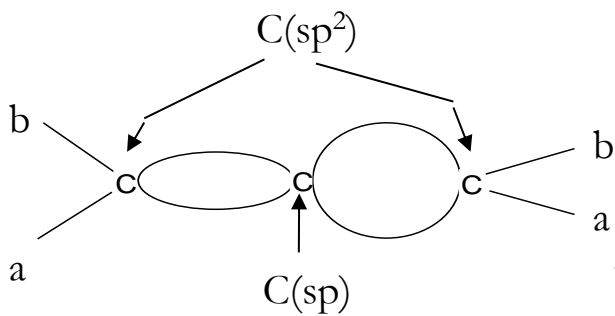


Konformációs izoméria

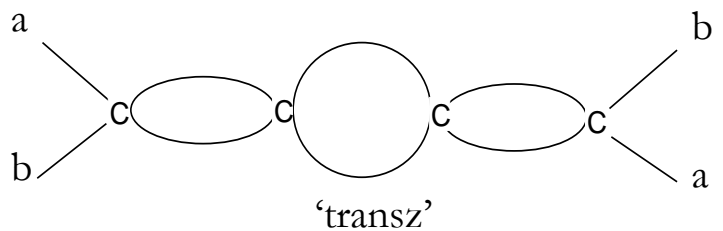
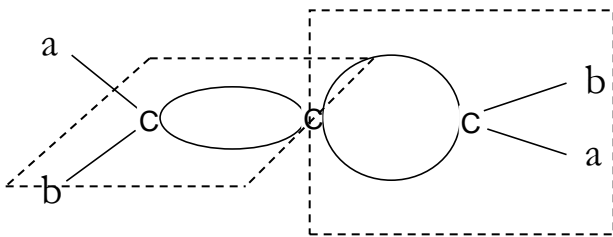
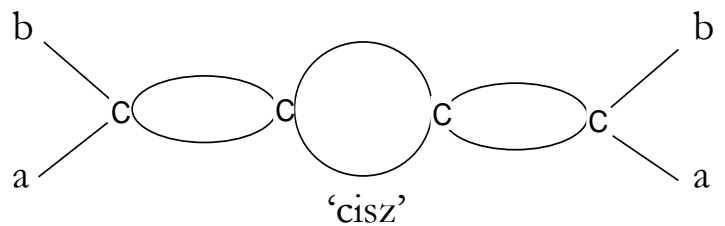
II. MOLEKULÁK KIRALITÁSCENTRUM NÉLKÜL

ALLÉN-IZOMÉRIA

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
(kumulált diének)



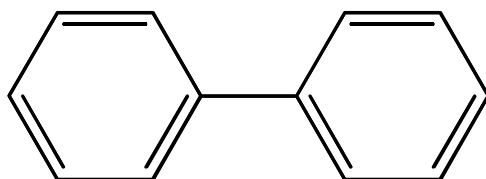
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
(kumulált triének)



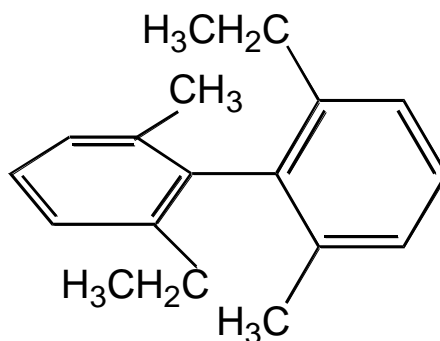
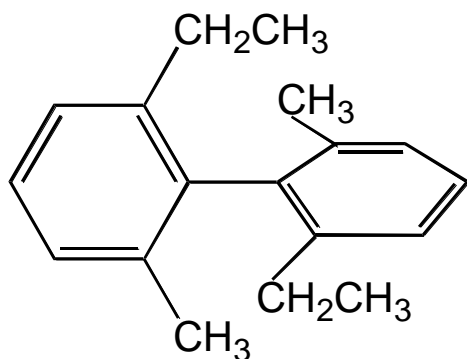
optikai izomerek
királis molekulák

geometriai izomerek
akirális molekulák

BIFENIL-IZOMÉRIA /DISSZIMETRIKUS/

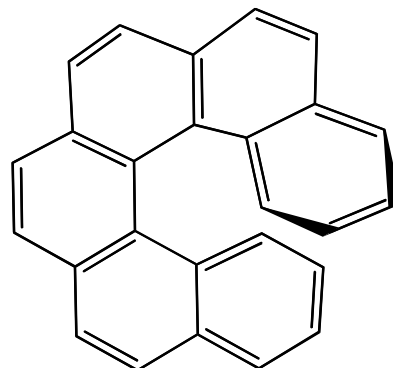
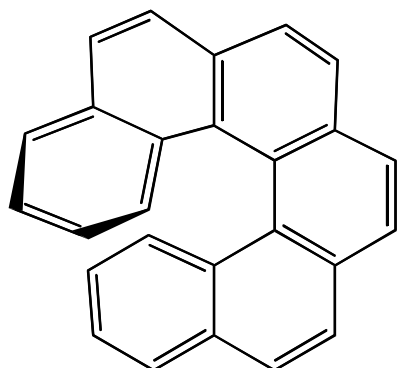


bifenil
(nincs izomeria)



Szusztituált bifenil: optikai izomerek, királis molekulák

HEXAHÉLICÉN-IZOMÉRIA



OPTIKAI TISZTASÁG

DEFINÍCIÓ: Egyetlen enantiomer van csak a mintában

PÉLDA: (S)-(+)-2-BUTANOL (100%) $[\alpha]_D^{25} = +13,52^\circ$

(S)-(+)-2-BUTANOL 50% } $[\alpha]_D^{25} = 0^\circ$
(S)-(-)-2-BUTANOL 50%

MÉRT ADAT: + 6,76°

MINTA TISZTASÁGA:

$$(+ 6,76^\circ / + 13,52^\circ) \times 100 = 50 \%$$

50% (S)-(+)-2-BUTANOL

25% (S)-(+)-2-BUTANOL

25% (S)-(-)-2-BUTANOL

RELATÍV ÉS ABSZOLÚT KONFIGURÁCIÓ

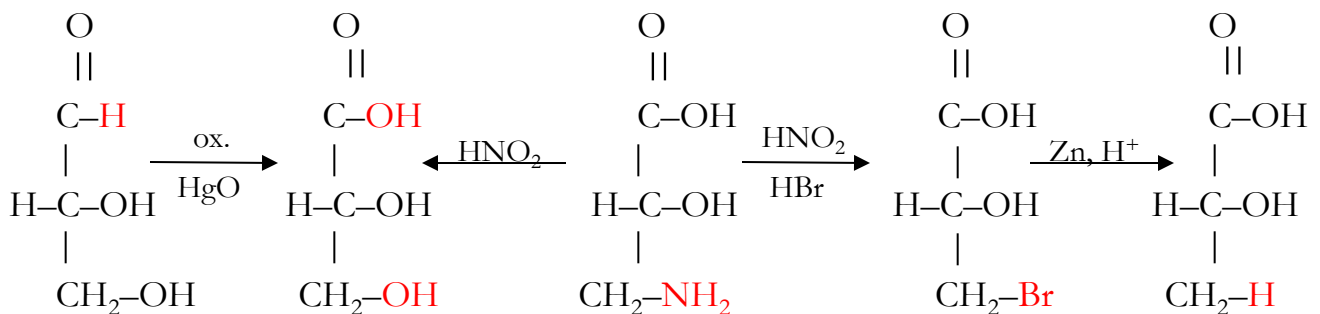
RELATÍV KONFIGURÁCIÓ:

Viszonyítás egy önkényesen választott, ismert forgatású vegyülethez.

MÓDSZER:

Olyan kémiai reakciók alkalmazása, amelyeknek ismert a sztereokémiája.

PÉLDA:



(+)-glicerinaldehid

(-)-glicerin-sav

(+)-izoszerin

(-)-3-brómtéjsav

(-)-2-hidroxi-propionsav

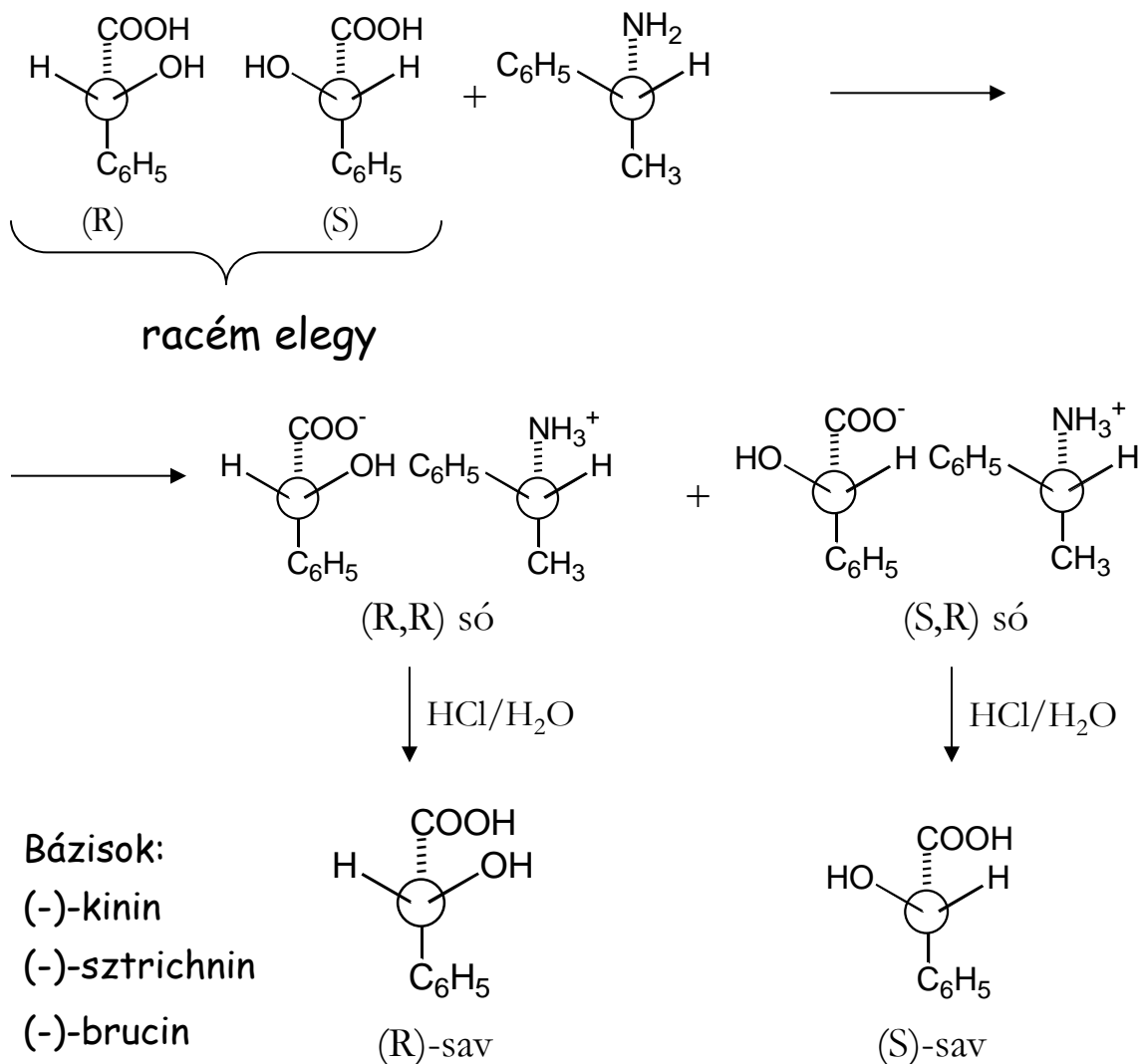
ABSZOLÚT KONFIGURÁCIÓ:

1951 óta! J.M. Bijvoet (Utrecht)

(+)-borkősav (X-Ray diffrakció)

MÓDSZER: diffrakció

2. DIASZTEREOMER SÓKÉPZÉS



Bázisok:

(-)-kinin

(-)-sztrichnin

(-)-brucin

Sav:

(+)- borkősav vagy

(-)-borkősav*

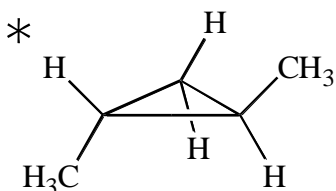
•L. Pasteur 1848, L. Racemis (szőlő)

10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

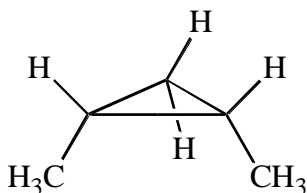
Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés
v. részleges kettős kötés.

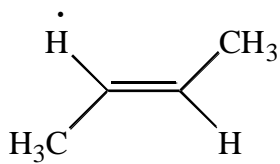
Pl. 1,2-dimetil-ciklopropán



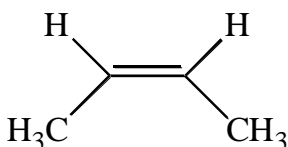
transz



cisz

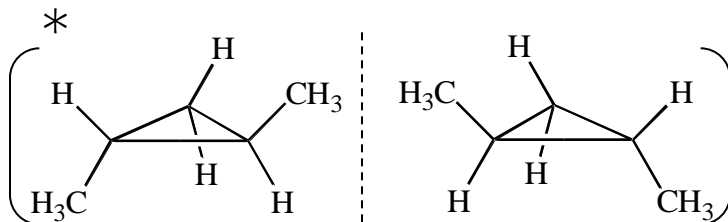


transz



cisz

pl. 2-butén



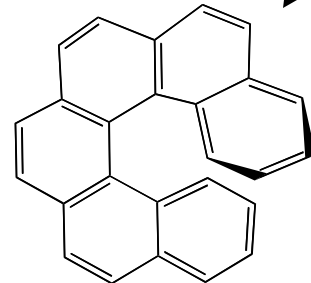
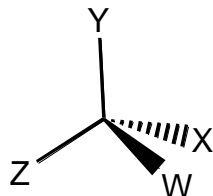
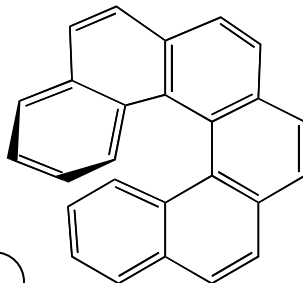
Optikai izoméria

Aszimmetrikus
Disszimmetrikus
(csak szimmetriatengely van)

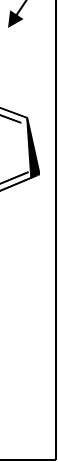
Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás
„irányában” különböznek
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai
tulajdonság azonos.
Azonos energiatartalom.

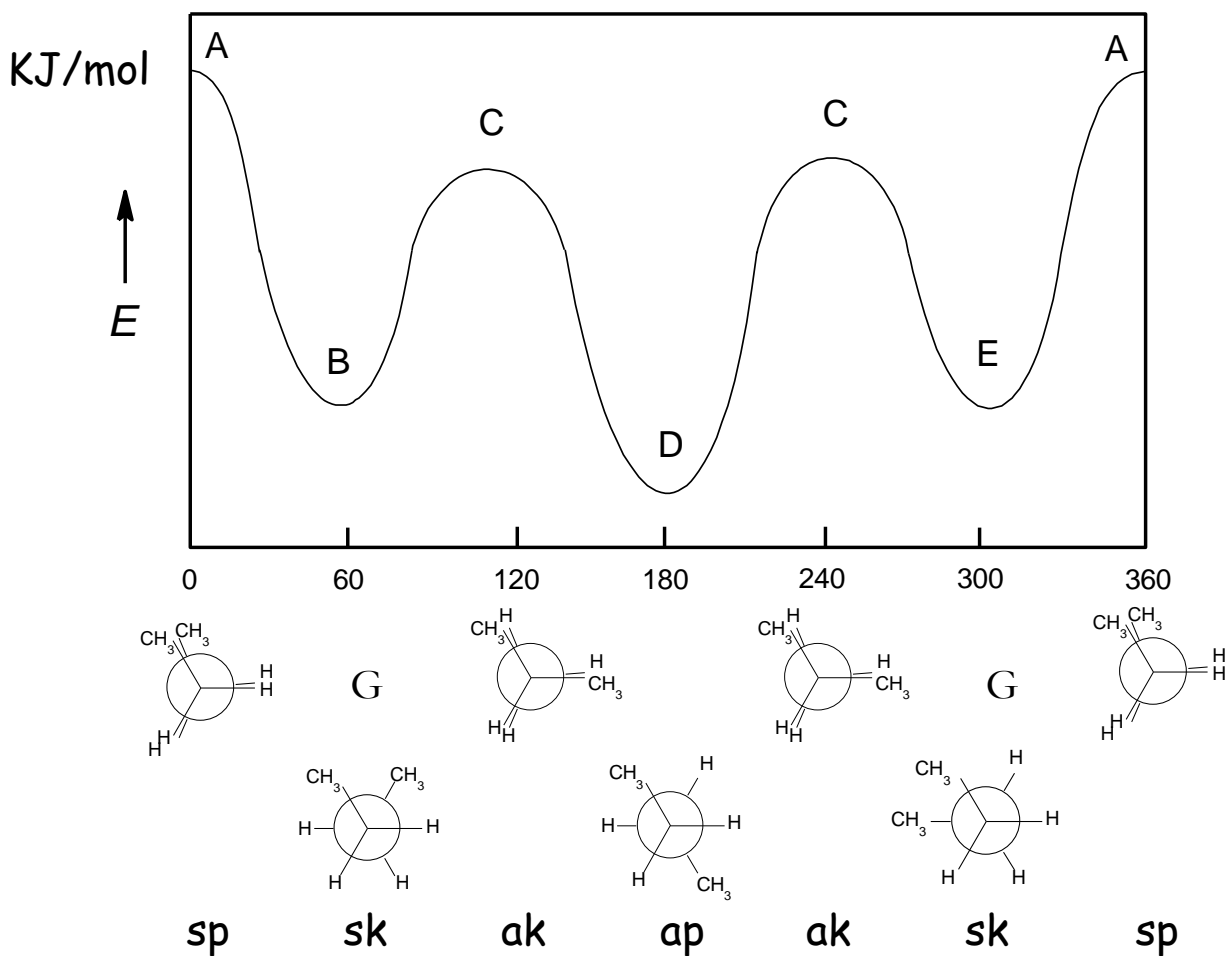
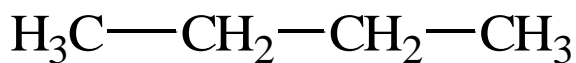
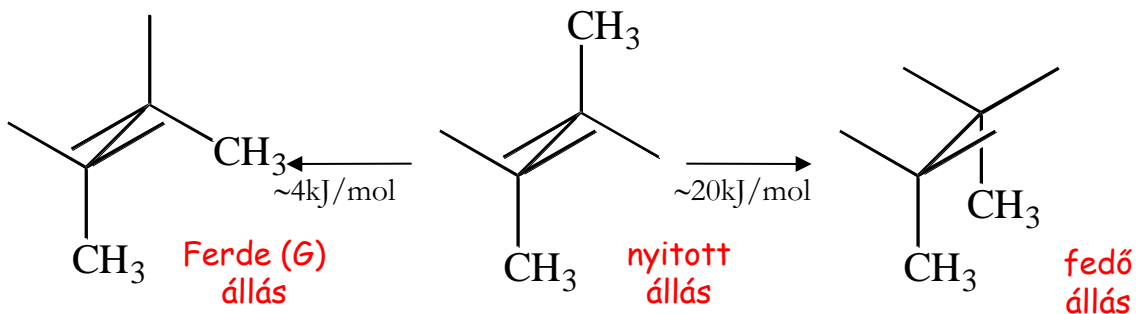


Konformációs
izoméria



10.2.3. KONFORMÁCIÓS IZOMÉRIA

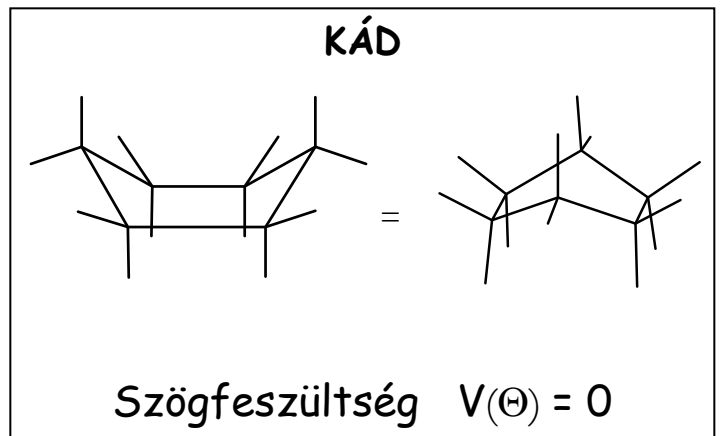
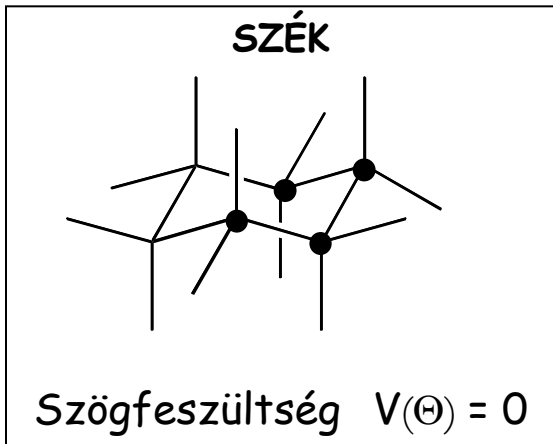
1) A BUTÁN KONFORMÁCIÓI



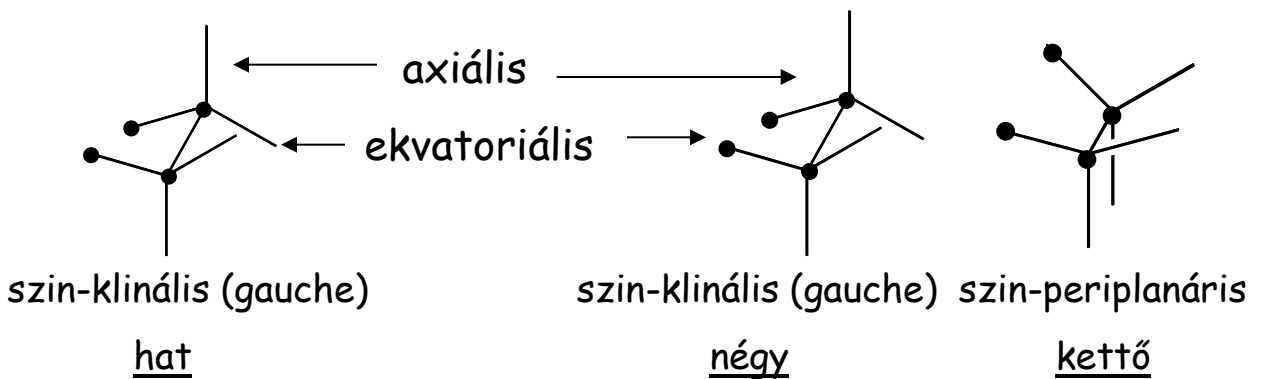
Rövidítések: s szin p periplanáris
 a anti k klinális

2) CIKLOHEXÁN KONFORMÁCIÓI

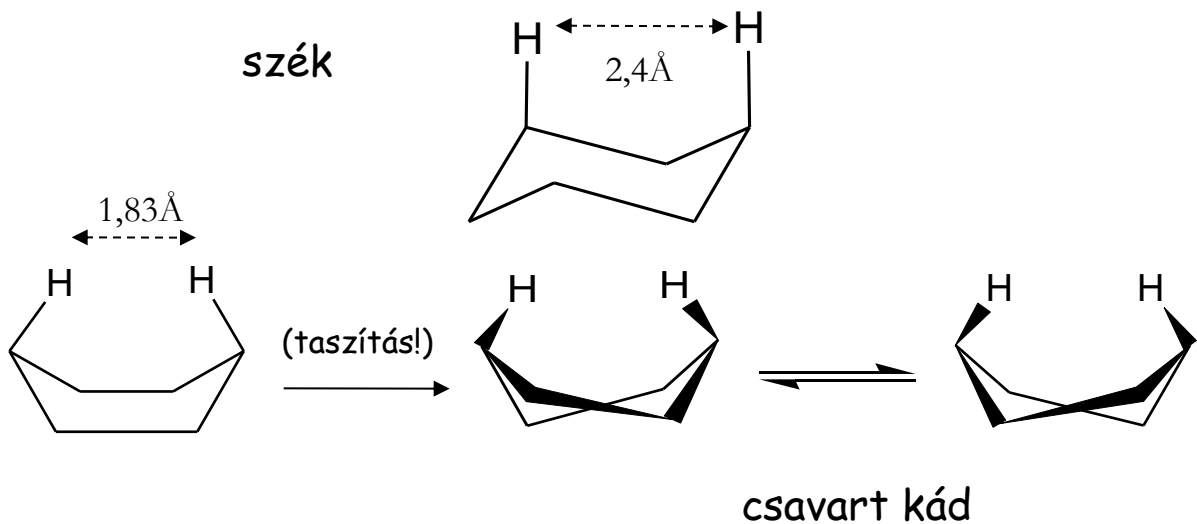
a) szögfeszültség



b) torziós feszültség



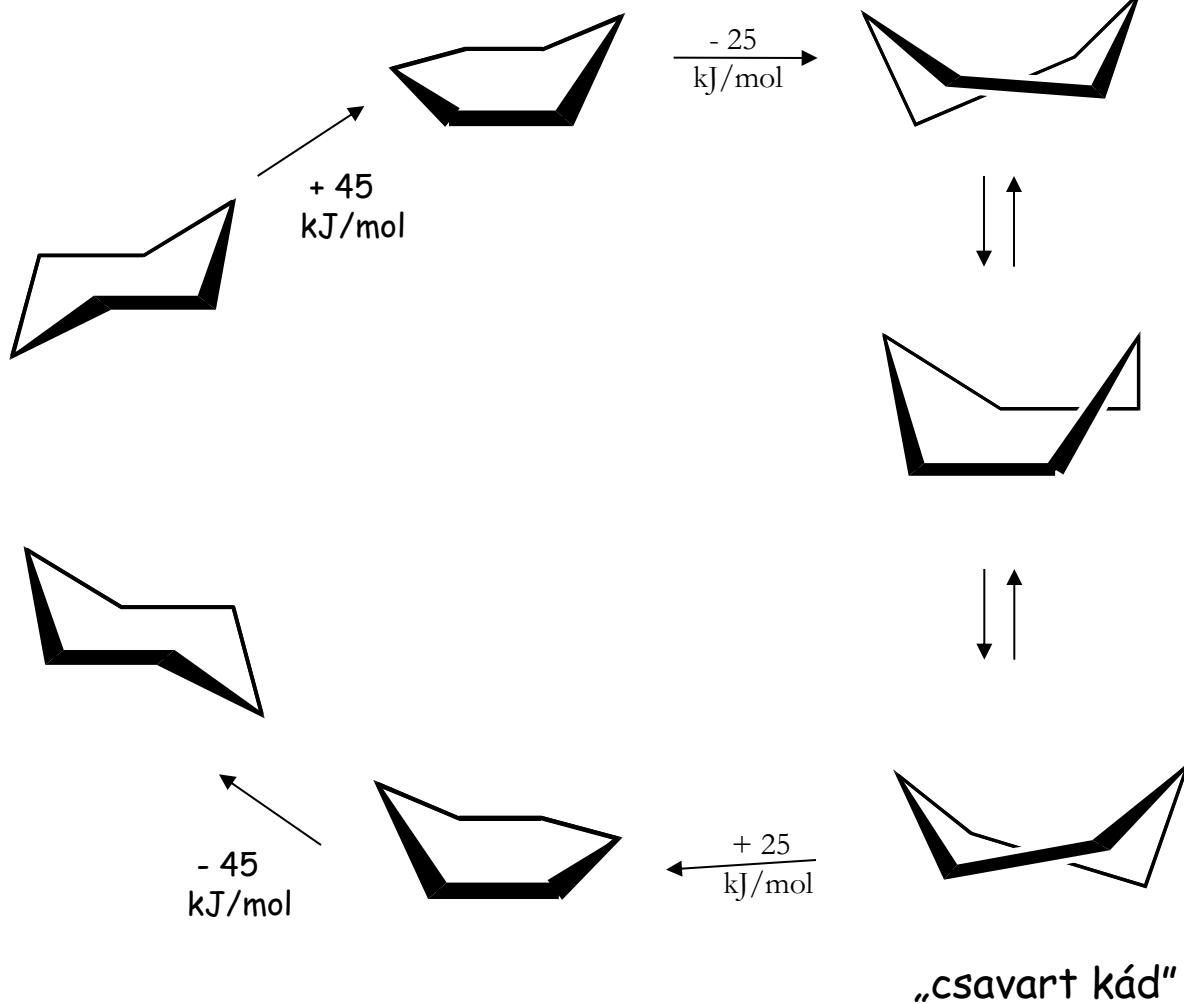
c) „kölsönhatási feszültség”(nonbonded interaction)



CIKLOHEXÁN KONFORMÁCIÓI - ÖSSZEGZÉS

„átrezgés”

„csavart kád”



$10^6/\text{sec}$

$> 99\%$ szék

Térszerkezet - izoméria

(Összefoglalás)

Konstitúció

Szerkezeti izoméria

- lánc

- helyzet

Konfiguráció

Geometriai [cisz-transz]

Optikai izoméria

Konformáció

Optikai izoméria

Konformációs izoméria

- lehetséges

- kedvező

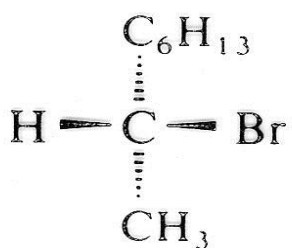
- átalakulás

Térszerkezet - reaktivitás

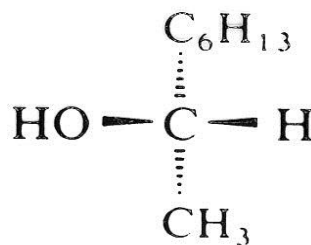
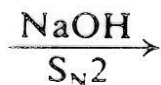
Sztereoszelektív reakció:

olyan reakció, amely csak az egyik sztereo-izomer vegyületen játszódik le. Pl. anhidridképződés fumársav v.ö. maleinsav

Példa:

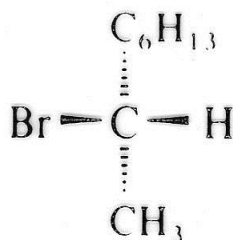


(R)-2-Br-oktán

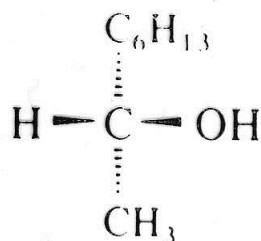
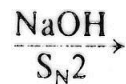


(S)-2-oktanol

nincs
(R)-2-oktanol



(S)-2-Br-oktán



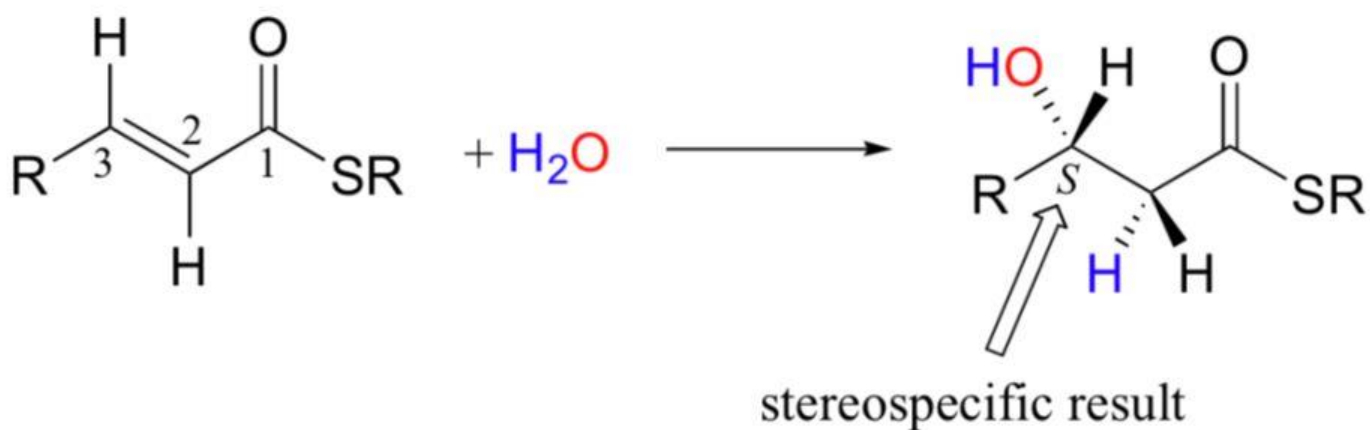
(R)-2-oktanol

nincs
(S)-2-oktanol

Sztereospecifikus reakció:

olyan reakció, amelyben

- (a) sztereokémiaiag különböző molekulák, különbözőterméket hoznak létre,
- (b) adott vegyület esetén csak adott térszerkezetű termék keletkezik.



Enzimkatalizálta reakciók mindig sztereospecifikusak