

### 3. Előadás

Konstitúció, konfiguráció, konformáció.

Az izoméria fajtái.

A sztereoizoméria.

A kettős kötéshez kapcsolódó izoméria  
jelenségek.

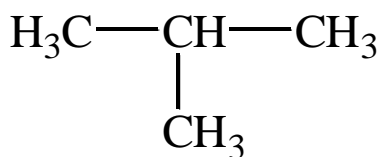
Az optikai izoméria.

Az optikai aktivitás és mérése.

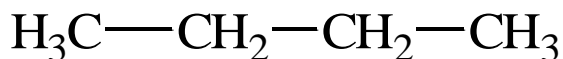
## 9. Konstitúció, konfiguráció, konformáció

**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

$C(sp^3)$	,	$C(sp^2)$	,	$C(sp)$
tetraéderes		planáris		lineáris

## Konformáció:

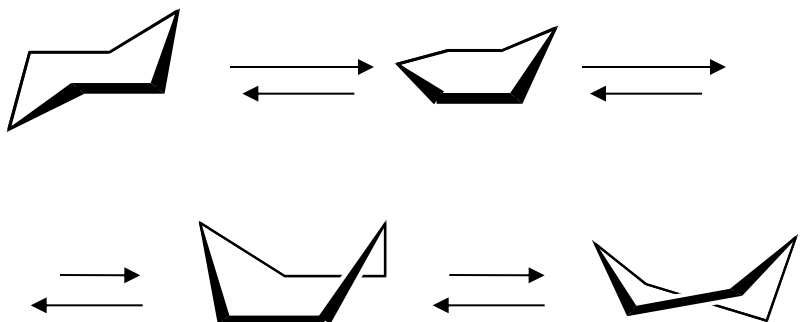
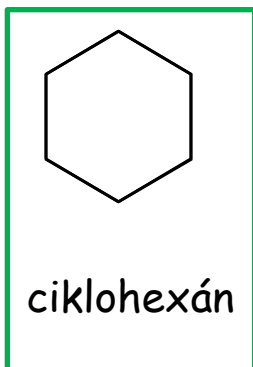
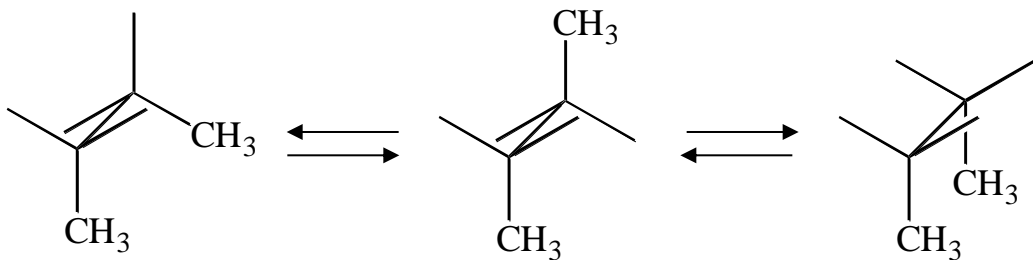
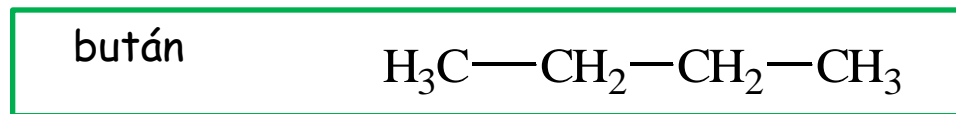
A molekula egy, lehetséges térszerkezete, téralkata, amelyet **számszerűen megadható térbeli koordinátákkal fejezhetünk ki.**

**Időben változó** jellegzetesség.

## Jellemzése:

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

## Példa:



# 10. IZOMÉRIA

(Greek  $\text{ισομερής}$ , isomerès; isos = "azonos", méros = "rész")

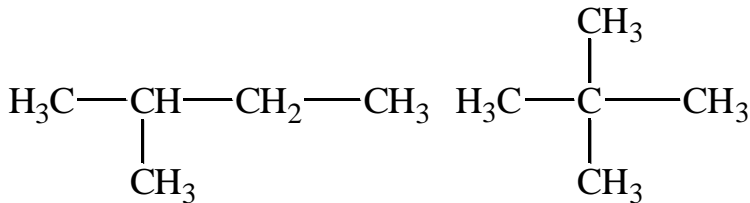
**Azonos** összegképletű, de **eltérő** szerkezetű molekulák

## Szerkezeti (konstitúciós) izoméria

Az atomok kapcsolódási sorrendje

### 1. Lánc-izoméria

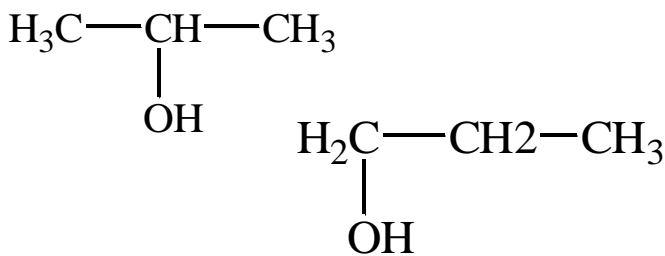
Pl.  $C_5H_{12}$



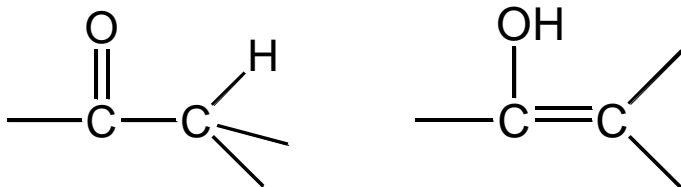
### 2. Helyzeti (szubsztitúciós)

izoméria

Pl.  $C_3H_8O$



### 3. Tautoméria Pl. keto - enol



## Sztereoizoméria

Azonos konstitúciójú, de eltérő térbeli elrendeződésű molekulák

### 1. Geometriai izoméria

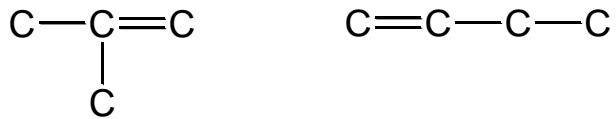
(cisz: „mellett”  
transz: „szemben”,  
E-Z izoméria)

### 2. Optikai izoméria

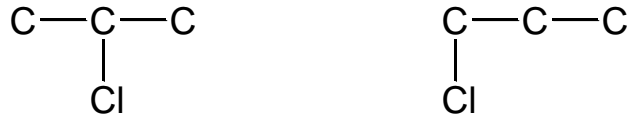
### 3. Konformációs izoméria

# 10.1. SZERKEZETI IZOMÉRIA

## 1. Lánc izoméria



## 2. Helyzet izoméria



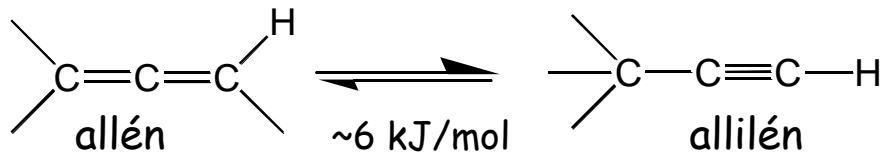
3. Tautoméria: Molekulán belül egy kettős kötés és egy H-atom elhelyezkedésének kétféle módja.

Jellemzés: A tautomerek képesek egymásba átalakulni.

(Dezmotrópia: Tautomerek elválaszthatósága.)

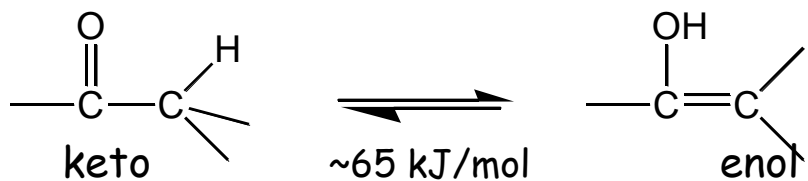
Típusai:

### 3.1. Allén-allilén

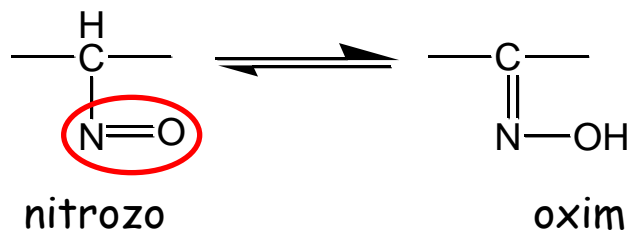


### 3.2. Keto-enol

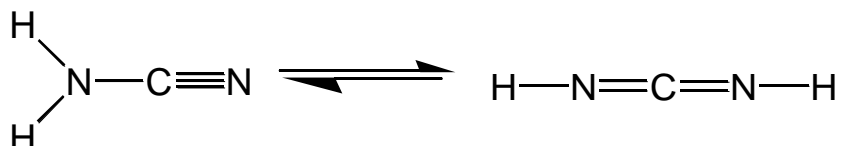
(oxo-vegyületek,  
telítetlen alkohol)



### 3.3 Nitrozo-oxim



### 3.4. Ciánamid- karbodiimid

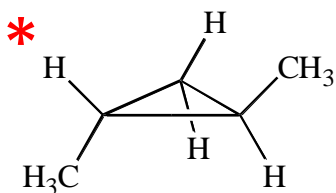


# 10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

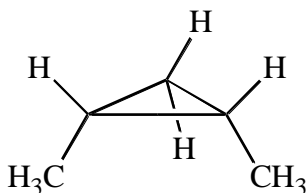
## Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés  
v. részleges kettős kötés.

pl. 1,2-dimetil-ciklopropán

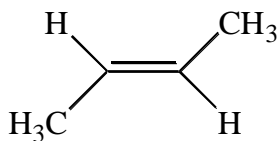


transz

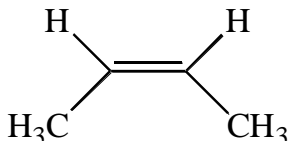


cisz

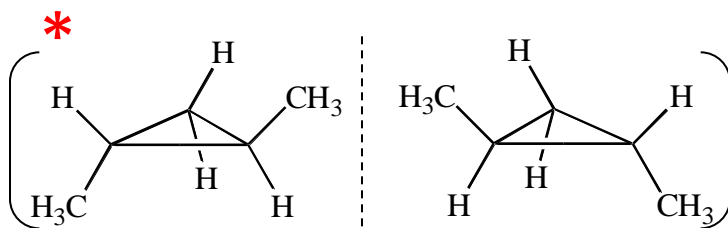
pl. 2-butén



transz



cisz



Kétféle transz-izomer

## Optikai izoméria

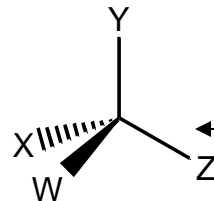
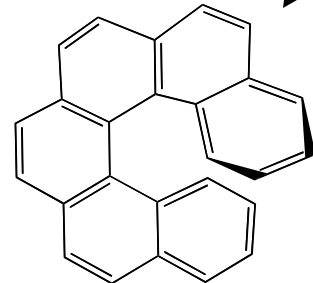
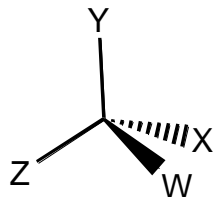
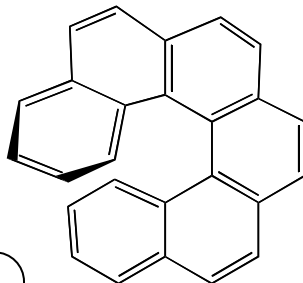
Aszimmetrikus  
Disszimmetrikus  
(csak szimmetriatengely van)

Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás  
„irányában” különböznek  
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai  
tulajdonság azonos.

Azonos energiatartalom.



## Konformációs izoméria

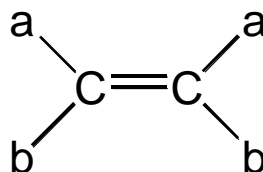
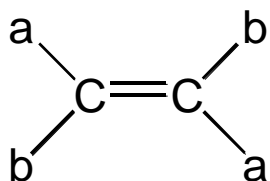
## 10.2.1. GEOMETRIAI IZOMÉRIA

### Jellemzése:

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

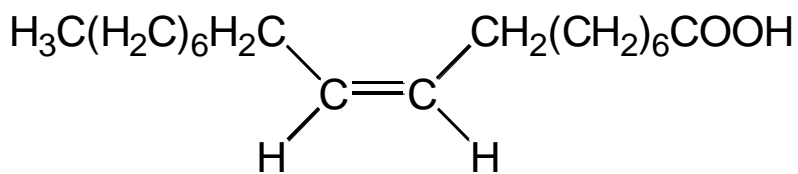
### Leírása, nomenklatúra:

#### 1. Cisz-transz rendszer

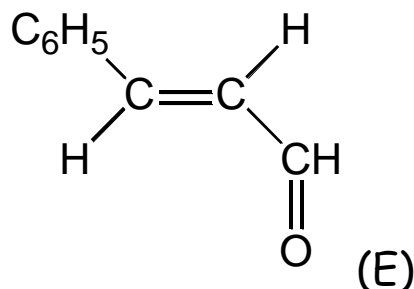


Ha van H (pl. a), akkor ennek helyzete szerint, ha nincs, akkor a „jobb” vs. „rosszabb” ligandum helyzete szerint.

#### 2. E-Z rendszer



olajsav (Z)



(E)

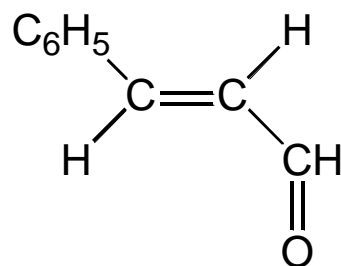
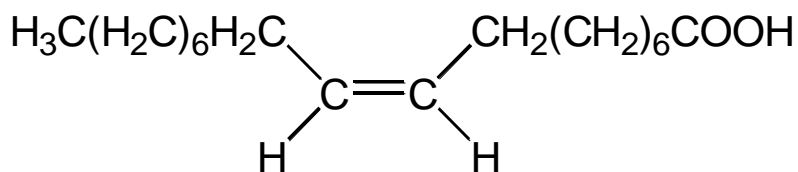
A szubsztituensek atomszáma szerint:

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

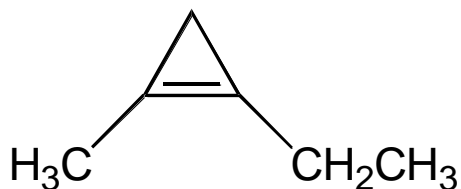
Magasabb rendszámú atom van ellenkező oldalon E („entgegen”)

## Típusai

### 1. Olefinek



### 2. Cikloolefinek

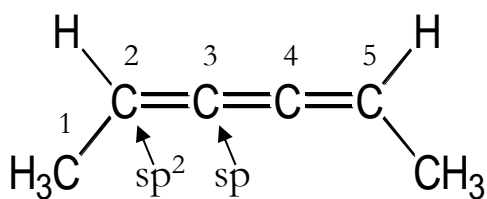


1-metil, 2-etil ciklopropén

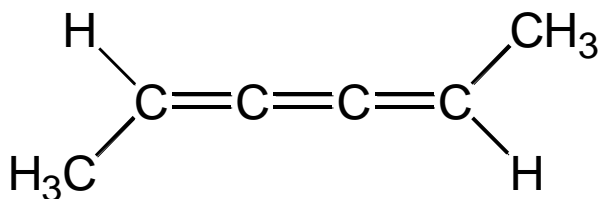
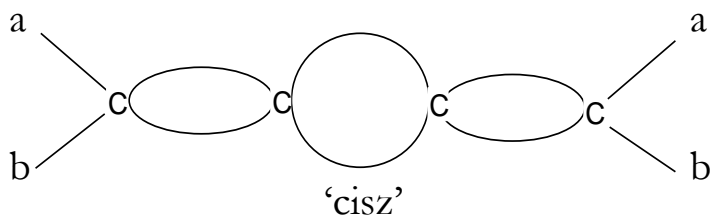
$\text{C}_3\text{-C}_7$  csak cisz,

$\text{C}_8$ -tól cisz/transz

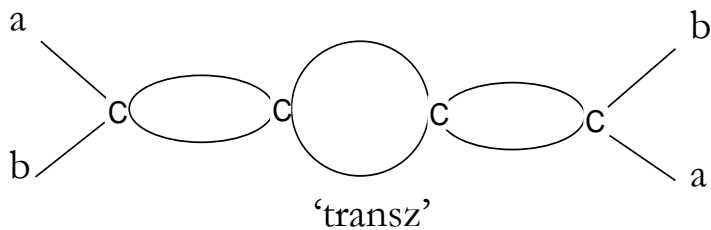
### 3. Kumulált triének pl. 2,3,4-hexatrién



cisz

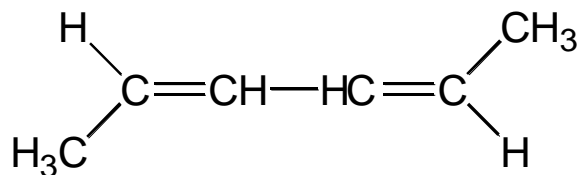


transz

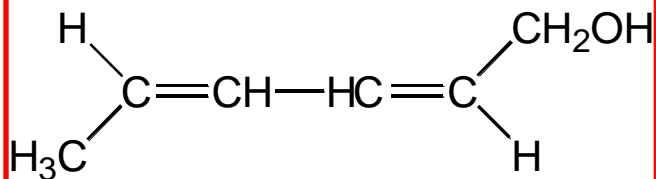




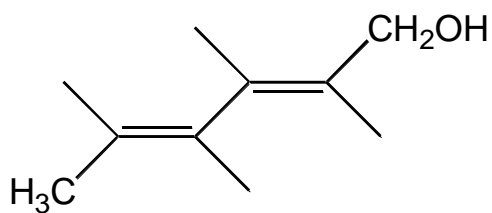
#### 4. Konjugált diének



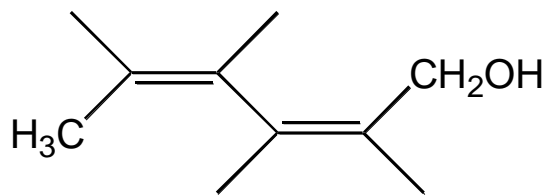
2,4-hexadién (3 izomer)



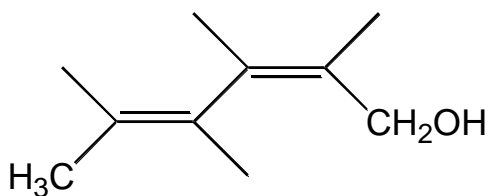
2,4-hexadienol (4 izomer)



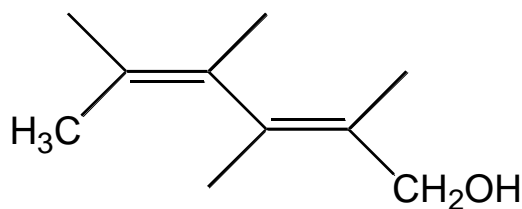
transz-transz



cisz-cisz

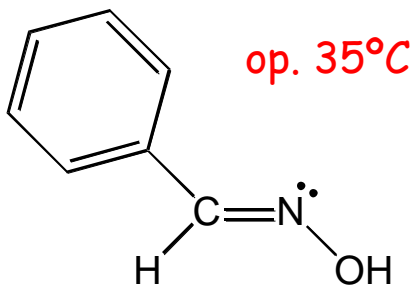


transz-cisz

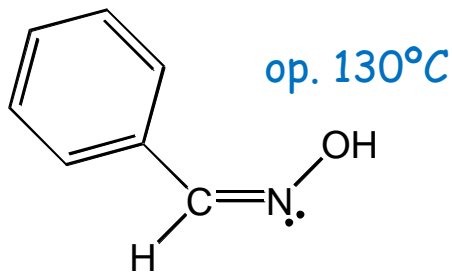


cisz-transz

#### 5. Oximok



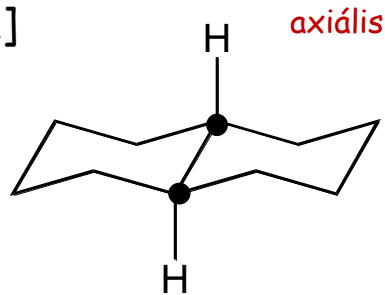
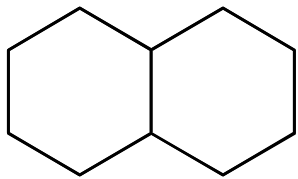
(szin)



(anti)

acetofenon (benzal) oxim

## 6. Cikloparaffinek [szteroidok]

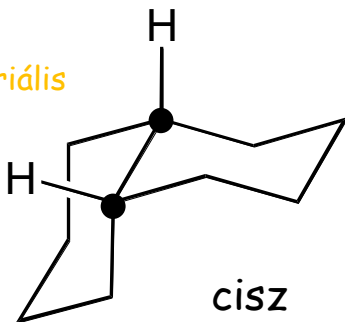


transz

dekalin



ekvatoriális



cisz

• anellációs C-atom

C-C kötések :

ekvatoriális - ekvatoriális

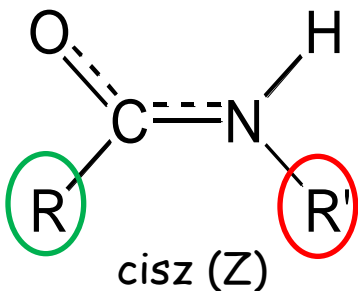
C-H kötések: axiális - axiális

op. - 31°C

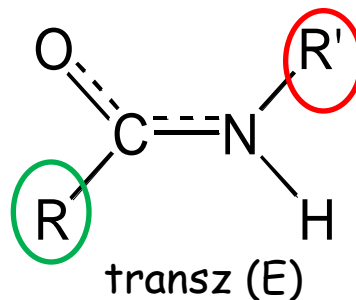
kevésbé stabil op. - 43°C

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

## 7. Karbonsav amidok [peptidek, fehérjék]



cisz (Z)



transz (E)

## SZERKEZETI FELTÉTELEK

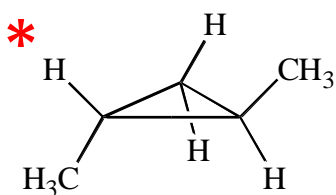
1. A C-atomhoz különböző szubsztituensek kapcsolódnak.
2. Kettős kötés vagy konjugált kötés vagy rögzített struktúra léte (pl. olefin, amid, cikloparaffin).

# 10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

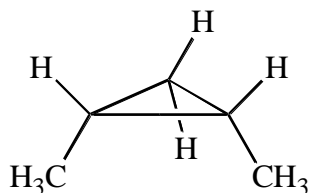
## Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés  
v. részleges kettős kötés.

pl. 1,2-dimetil-ciklopropán

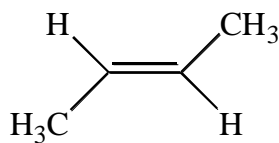


transz

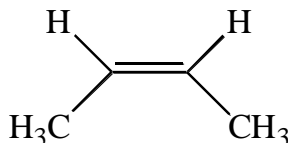


cisz

pl. 2-butén

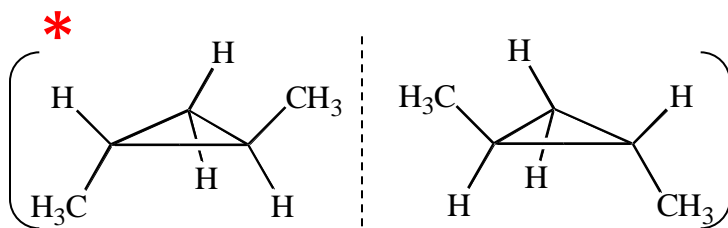


transz



cisz

Kétféle transz-izomer



## Optikai izoméria

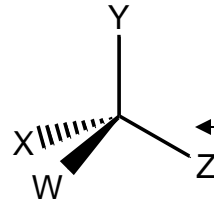
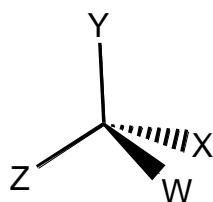
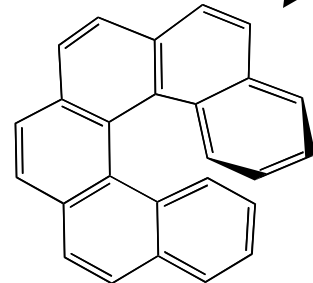
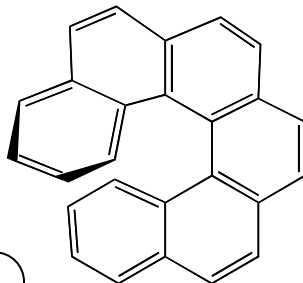
Aszimmetrikus  
Disszimmetrikus  
(csak szimmetriatengely van)

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

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

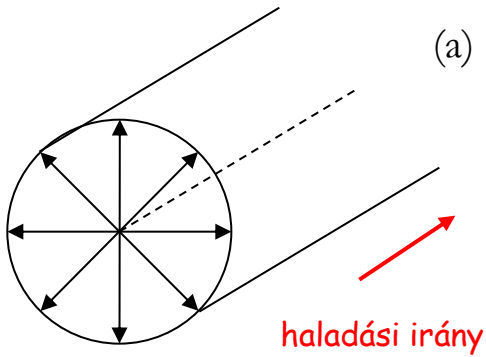
$\lambda = 589 \text{ nm}$

Királis centrumok koncentrációja

- $\alpha = 0$
- akirális molekula (pl. m-borkősav)
  - 50-50% elegye a királis térszerkezeteknek (racém elegy)

- $|\alpha| > 0$
- királis molekula
  - elegy, eltérő összetétellel  $\longrightarrow$  lásd optikai tisztaság!

# ALAPFOGALMAK

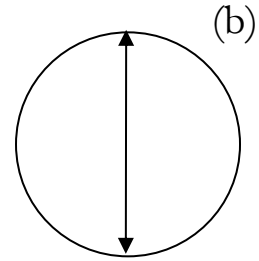


## NEM - POLÁROS FÉNY

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

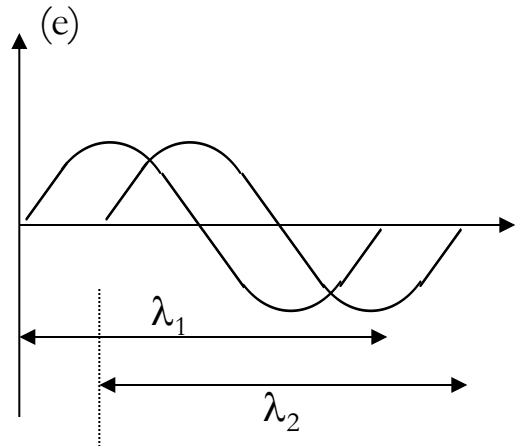
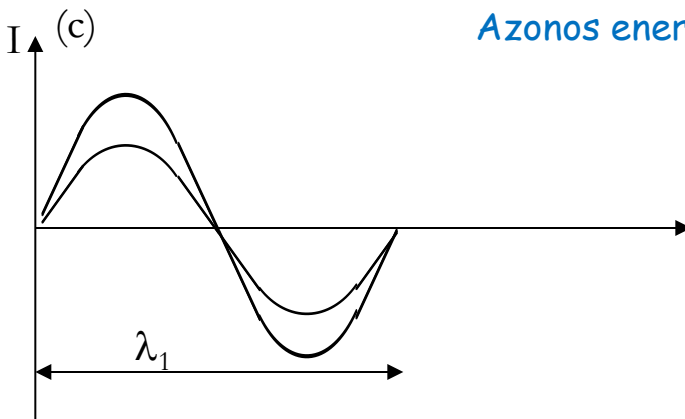
## POLÁROS FÉNY

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

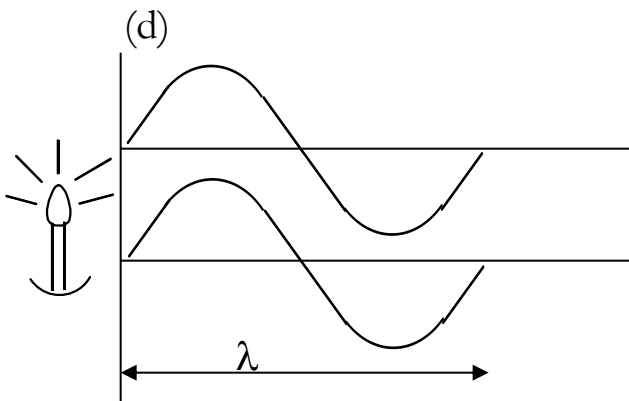


## MONOKROMATIKUS FÉNY

**Azonos energiájú fotonok** kilépése (c és e).



$$\lambda_1 = \lambda_2$$



## KOHERENS FÉNY

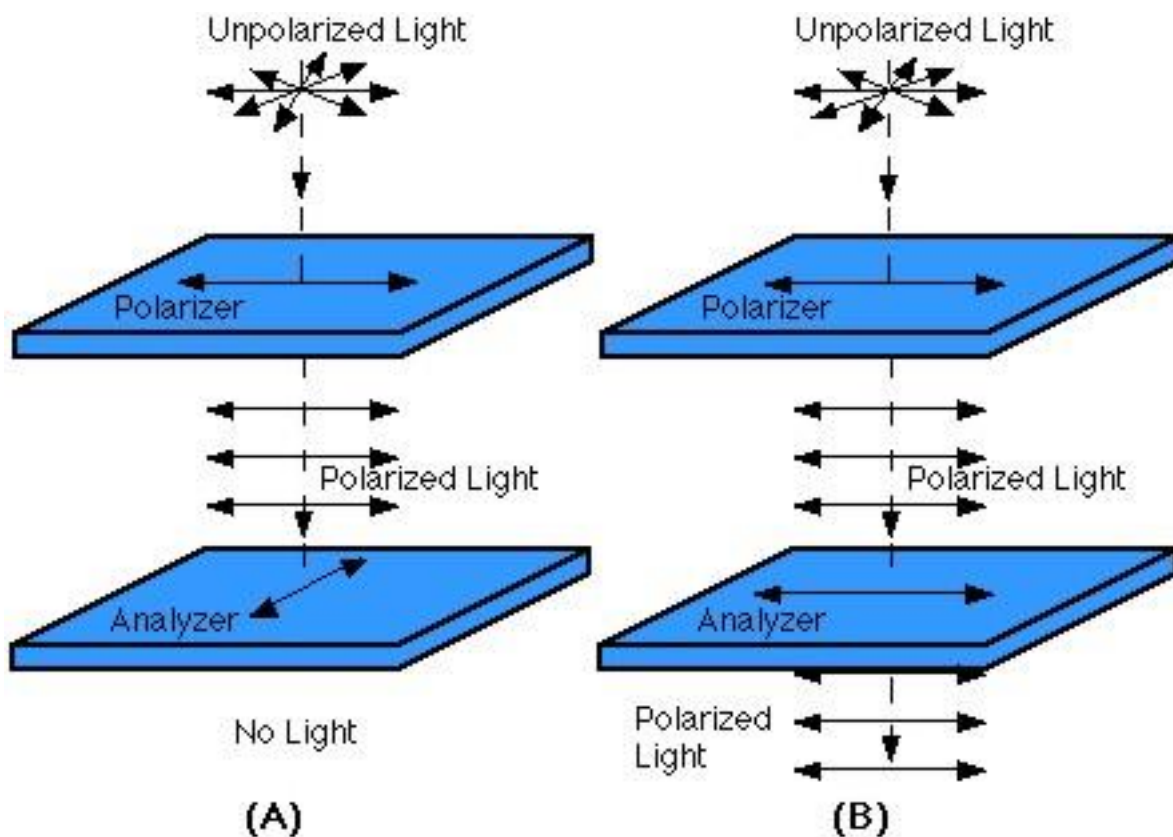
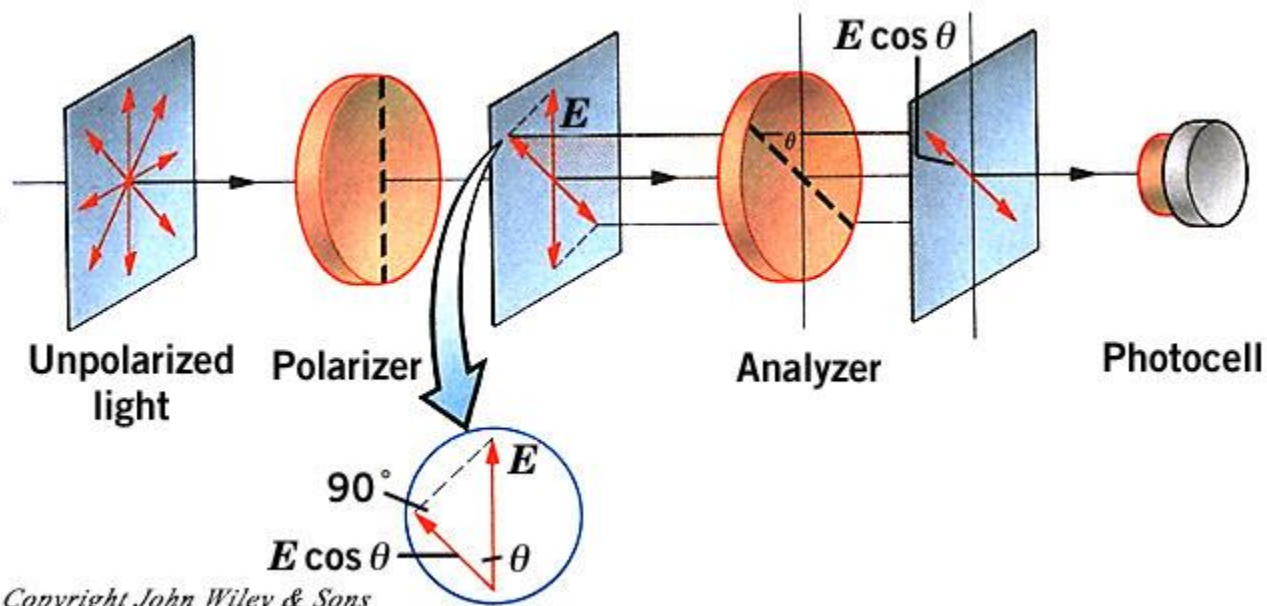
Olyan monokromatikus fény, amelynek **hullámai azonos fázisban** vannak (c és d).

**Lézer fényforrás:**

**monokromatikus, poláros, koherens, egy terjedési irányba haladó**

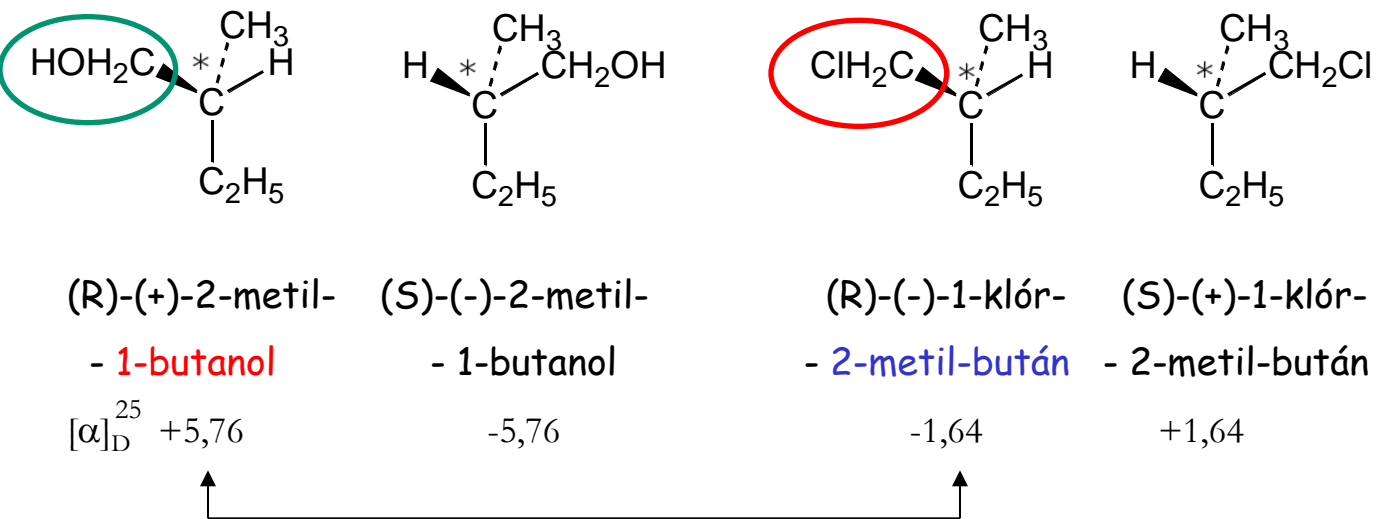
# Az optikai aktivitás mérése

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

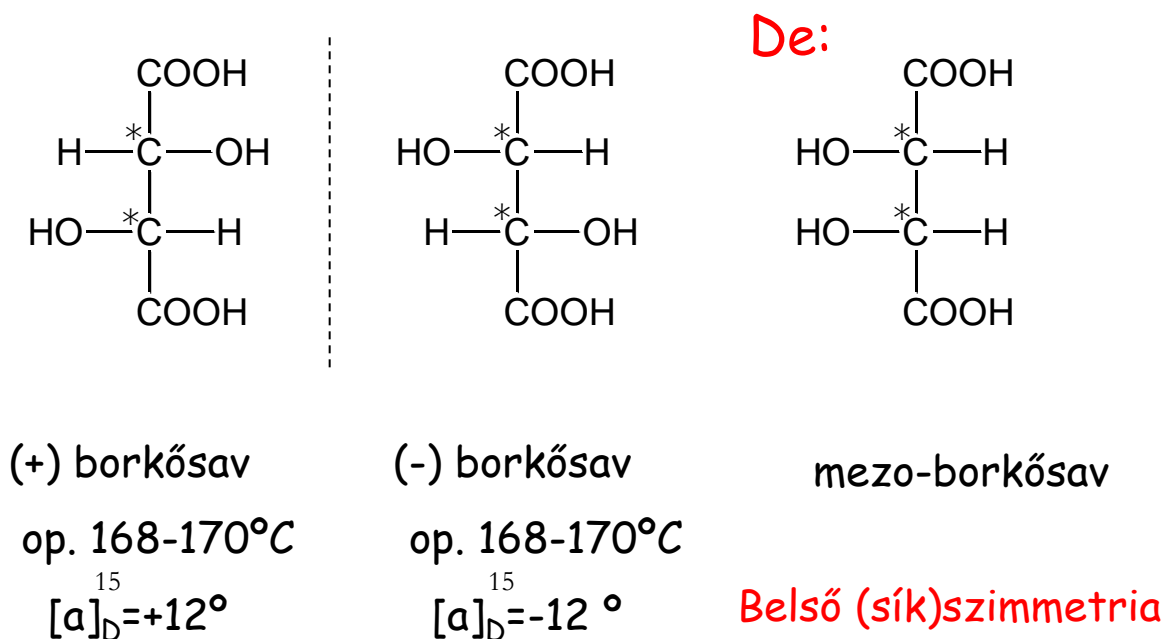


# I. MOLEKULÁK KIRALITÁSCENTRUMMAL

Egy királis szénatom (két optikai izomer)

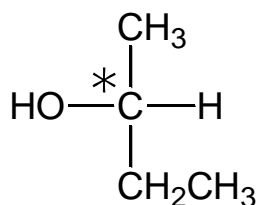


Két királis szénatom (három optikai izomer)

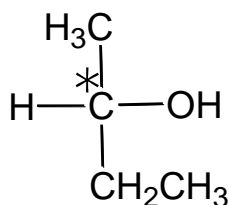


## ALAPFOGALMAK

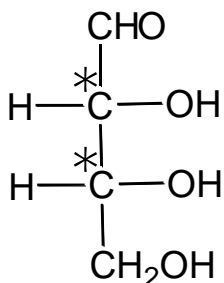
ENANTIOMEREK: olyan optikai izomerek, amelyekben **egy vagy több királis szénatom** van és az **összes** királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



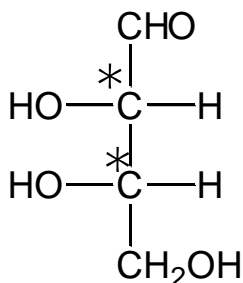
(R)-2-butanol



(S)-2-butanol



D-eritróz

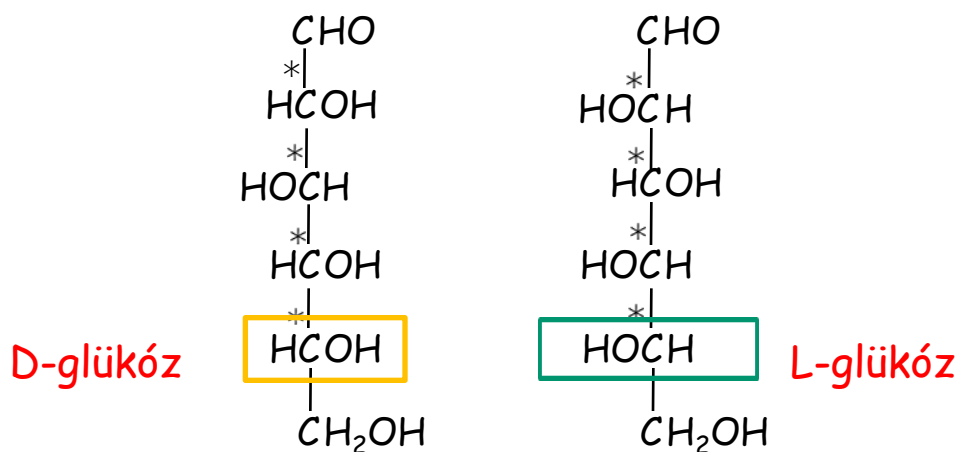
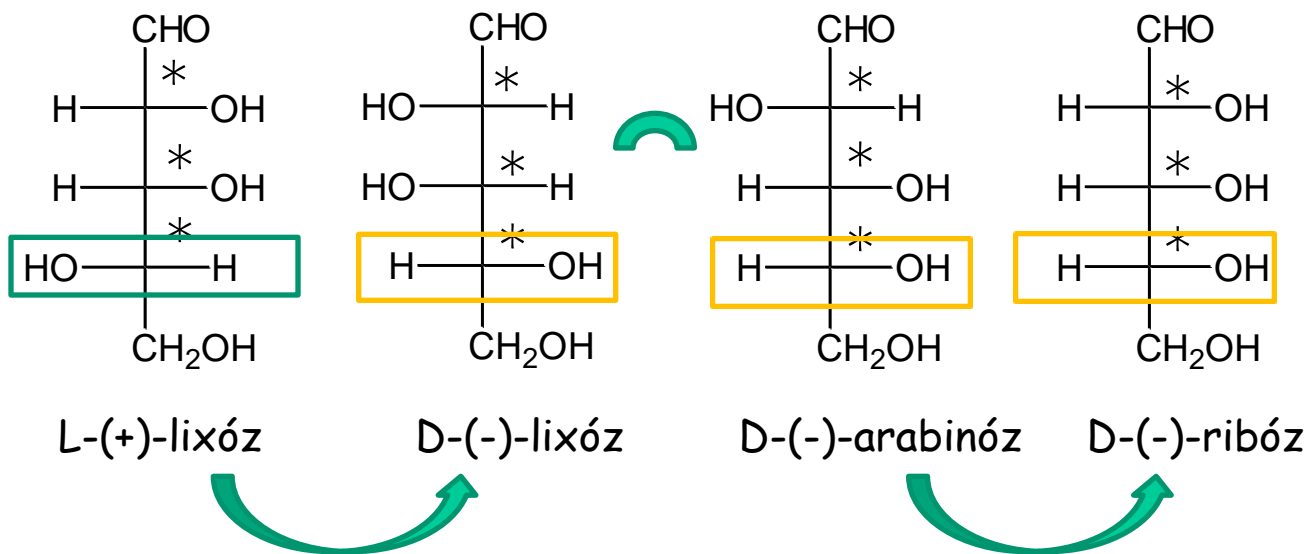


L-eritróz

Fizikai tulajdonságok azonosak.

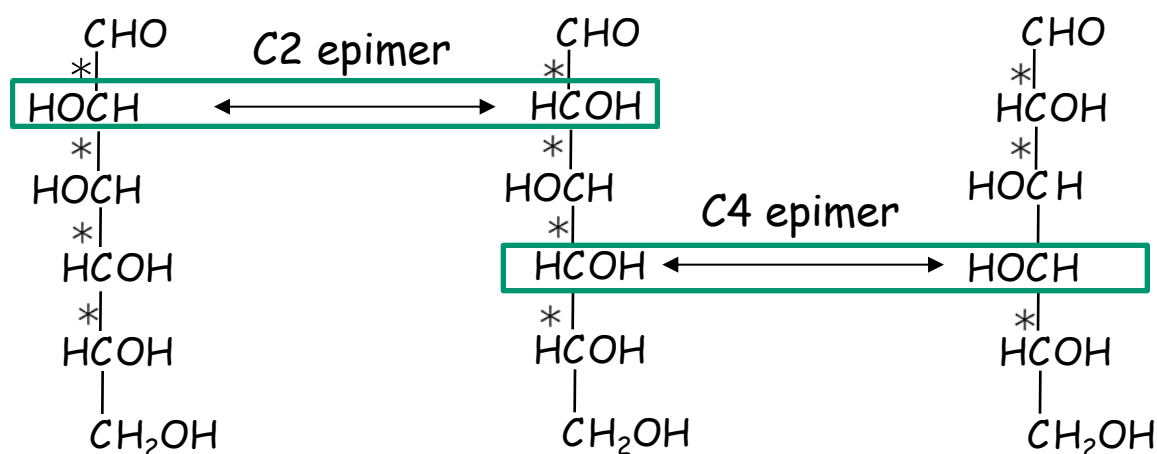


**DIASZTEREOMEREK:** olyan enantiomerek, amelyekben **több királis szénatom van** és ezek közül **egy vagy több - de nem az összes** - királis szénatomra nézve tükörképi viszony áll fenn.



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.

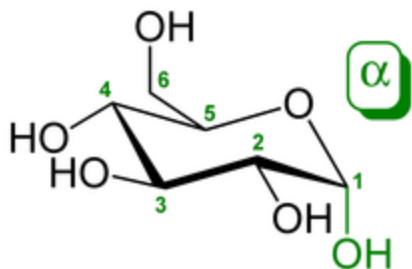


D-mannóz

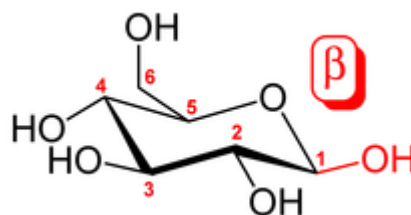
D-glükóz

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.

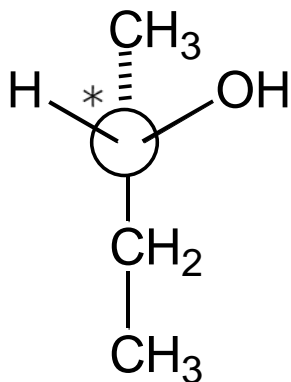
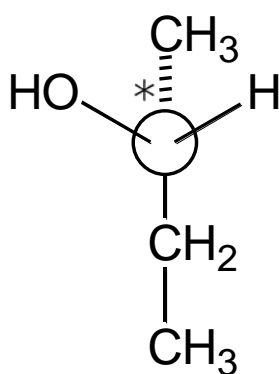
### a (D) - (L) - RENDSZER

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

---

## AZ OPTIKAI IZOMEREK NOMENKLATURÁJA I.

### AZ (R) - (S) RENDSZER



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

↑  
RECTUS

↑  
SINISTER

2-butanol

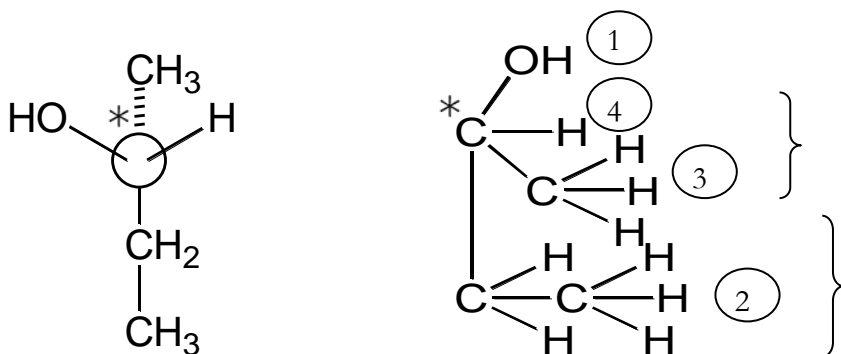
# CIP - SZABÁLYOK

## 1. A KIRÁLIS C-ATOMHOZ KAPCSOLÓDÓ ATOMOKAT

(CSOPORTOKAT) PRIORITÁSI SORRENDBE KELL ÁLLÍTANI (1,2,3,4)

1.1. A **LEGALACSONYABB ATOMSZÁM** → LEGALACSONYABB PRIORITÁS

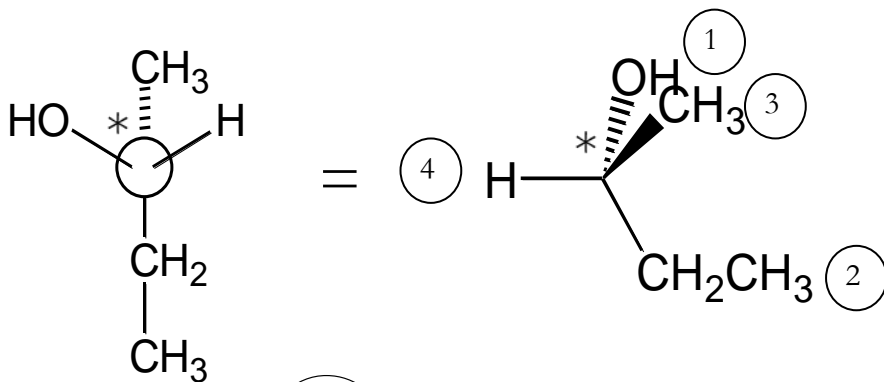
1.2. HA AZ ELSŐ CSOPORTBAN AZONOS ATOMSZÁMÚ A KAPCSOLÓDÓ ATOM, AZ AZOKHOZ KAPCSOLÓDÓ ATOMOKAT KELL FIGYELEMBE VENNI



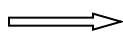
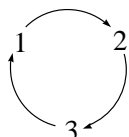
1.3. A **KETTŐS, HÁRMAS KÖTÉS 2X, 3X SZÁMÍT**



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



Óra járása szerint:



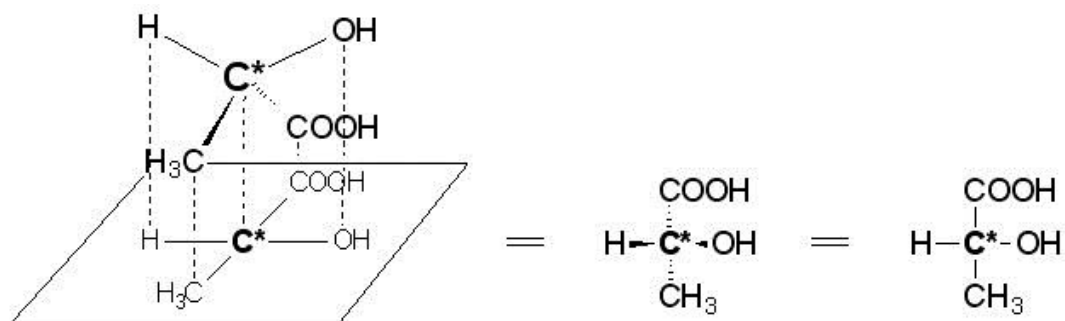
R-enantiomer



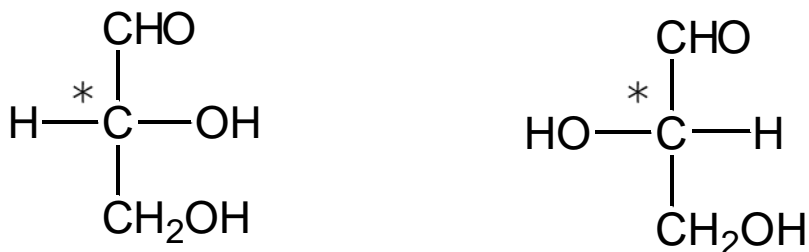
# AZ OPTIKAI IZOMEREK NOMENKLATÚRÁJA II.

## A (D) - (L) - RENDSZER

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

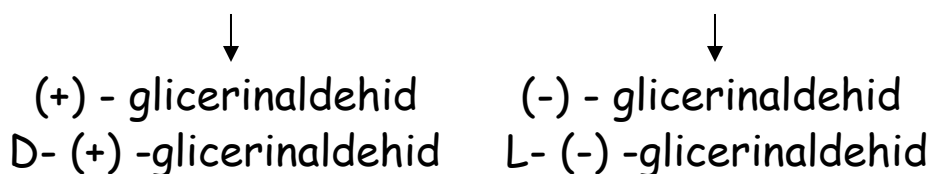


2. SZABÁLY: A CHO-tól (CO-tól) LEGTÁVOLABBI  
ASZIMMETRIÁS C-ATOM KIVÁLASZTÁSA



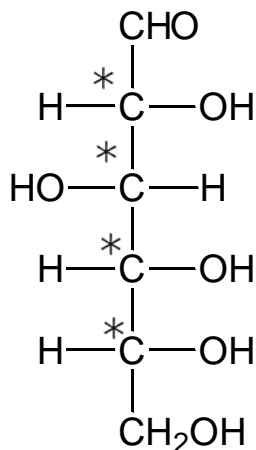
2,3-dihidroxi-propánal

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

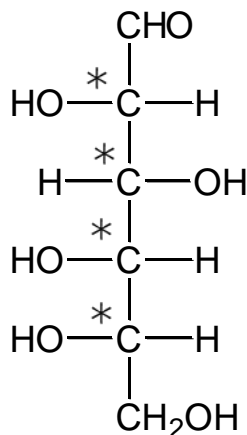


# KÖVETKEZMÉNYEK:

## SZÉNHYDRÁT NOMENKLATÚRA

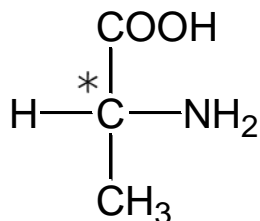


D-glükóz

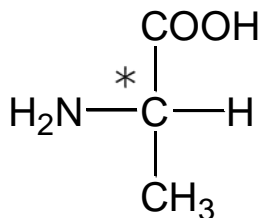


L-glükóz

## AMINOSAV NOMENKLATÚRA

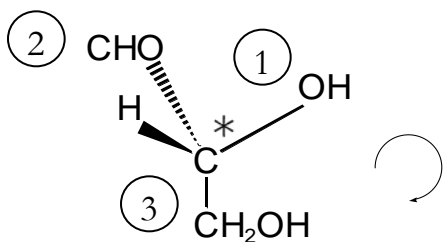


D-alanin



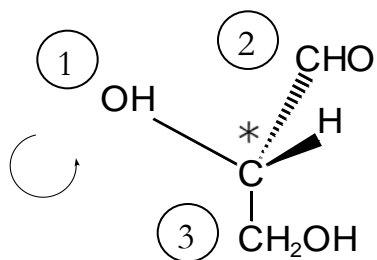
L-alanin

## ÖSSZEVETÉS A CAHN-INGOLD-PRELOG SZABÁLYAL



D-(+)-glicerinaldehyd

R-(+)-glicerinaldehyd



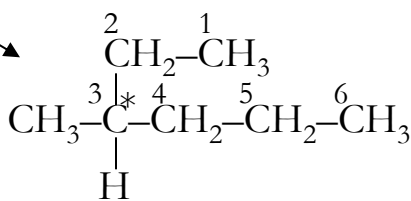
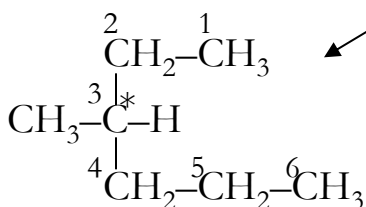
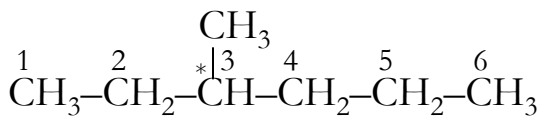
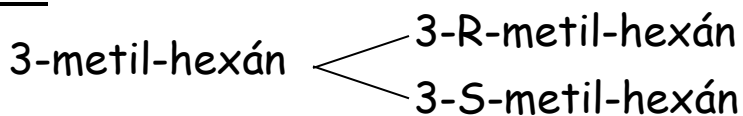
L-(-)-glicerinaldehyd

S-(-)-glicerinaldehyd

# MOLEKULÁK KIRALITÁS CENTRUMMAL

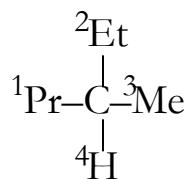
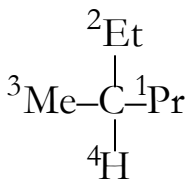
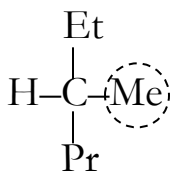
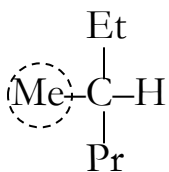
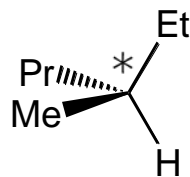
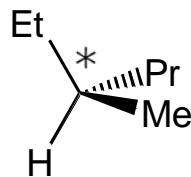
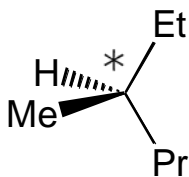
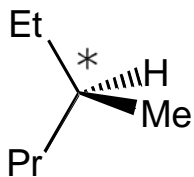
## EGY KIRALITÁS (ASZIMMETRIA) CENTRUM

Példa:



E. Fischer (1902)

Cahn-Ingold-Prelog (1956)



R

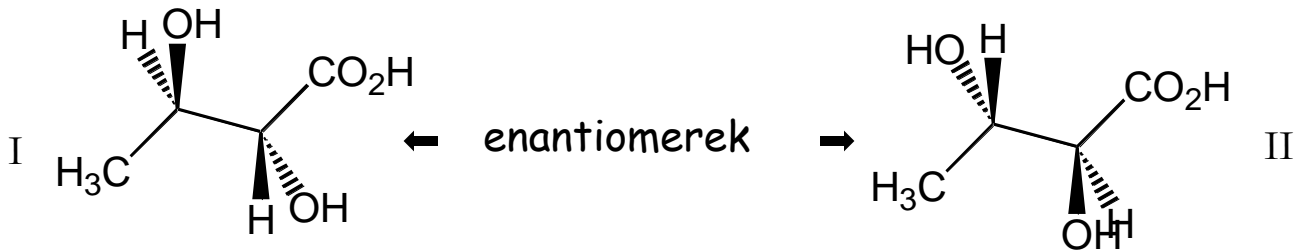
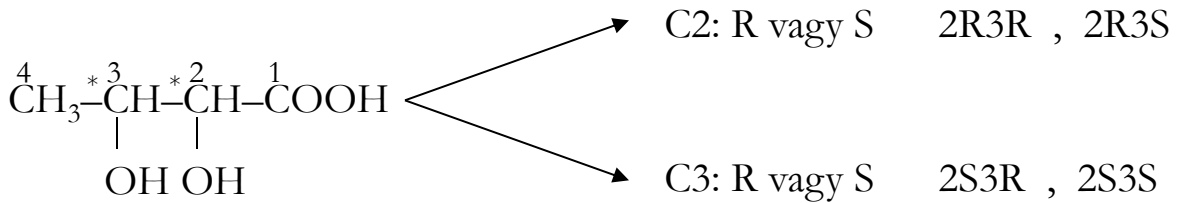
S

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):  $[\alpha]_D -17,8^\circ$



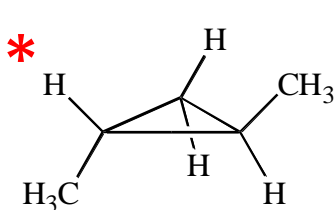


# 10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

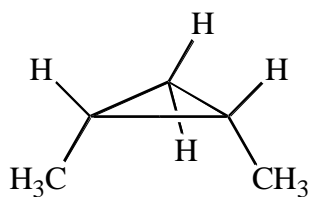
## Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés  
v. részleges kettős kötés.

pl. 1,2-dimetil-ciklopropán

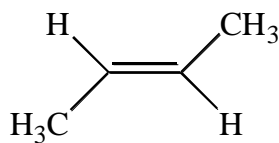


transz

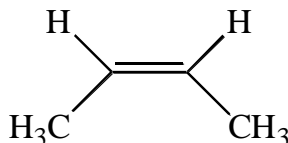


cisz

pl. 2-butén



transz



cisz

Kétféle transz-izomer

## Optikai izoméria

Aszimmetrikus

Disszimmetrikus

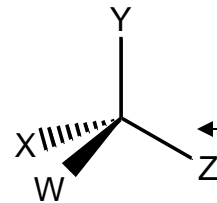
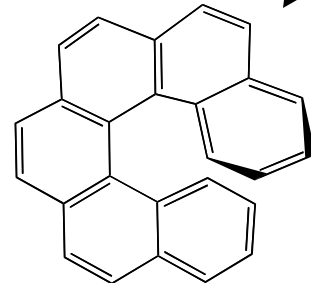
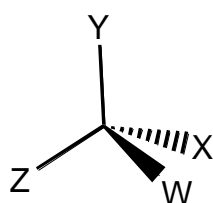
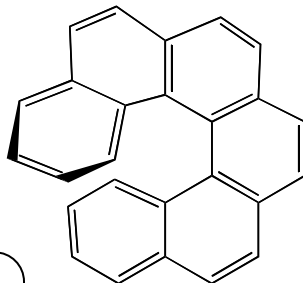
(csak szimmetriatengely van)

Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás  
„irányában” különböznek  
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai  
tulajdonság azonos.

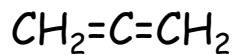
Azonos energiatartalom.



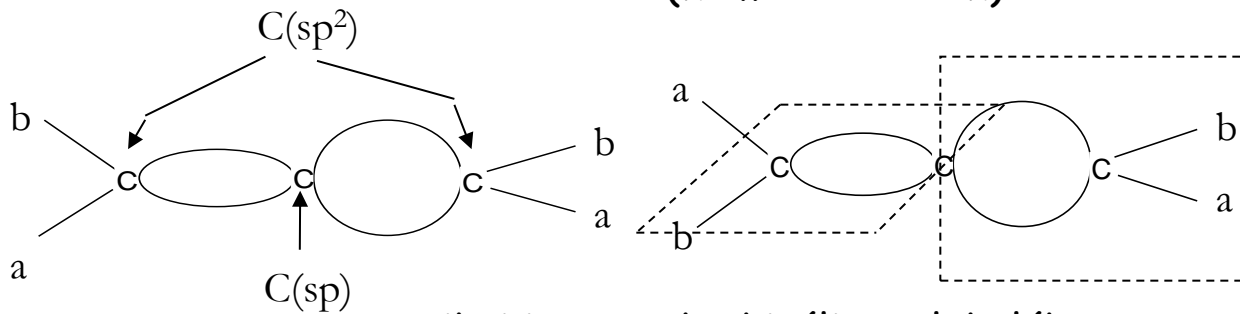
Konformációs izoméria

# MOLEKULÁK KIRALITÁSCENTRUM NÉLKÜL

## ALLÉN-IZOMÉRIA

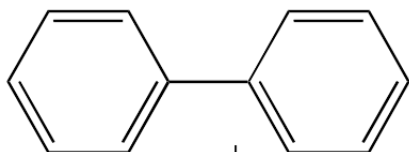


(kumulált diének)

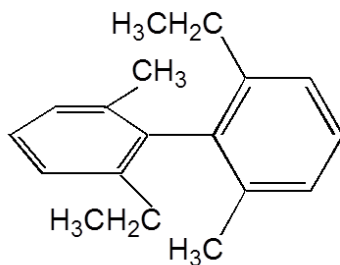
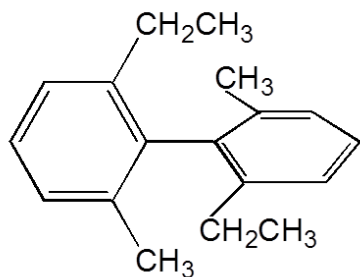


optikai izomerek, királis molekulák

## BIFENIL-IZOMÉRIA /DISSZIMETRIKUS/

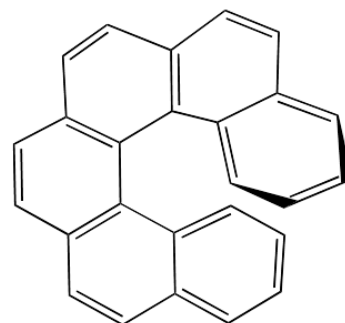
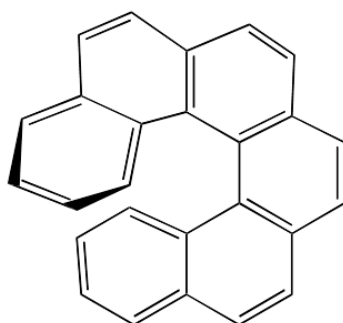


bifenil  
(nincs izomeria)



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

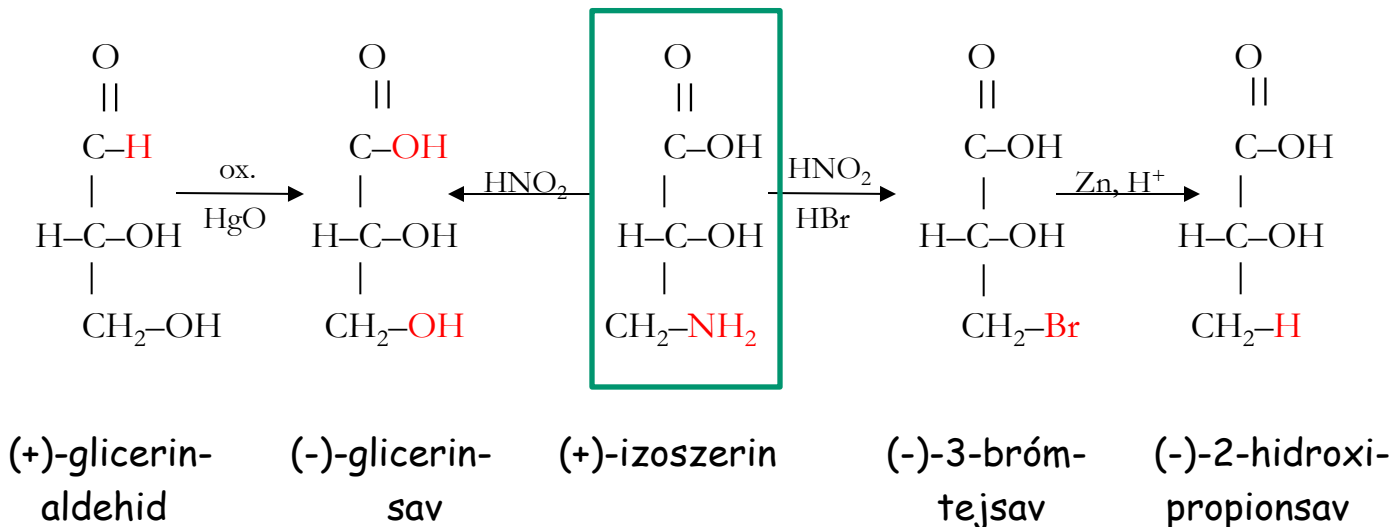
## RELATÍV KONFIGURÁCIÓ:

Viszonyítás egy önkényesen választott, ismert forgatású vegülethez.

## MÓDSZER:

Olyan kémiai reakciók alkalmazása, amelyeknek ismert a sztereoekémiája.

## PÉLDA:



## ABSZOLÚT KONFIGURÁCIÓ:

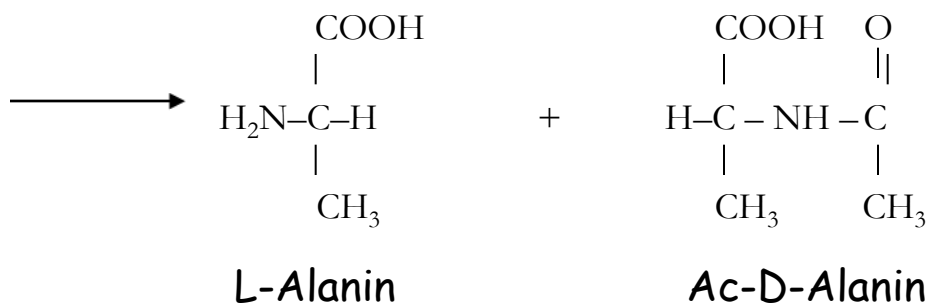
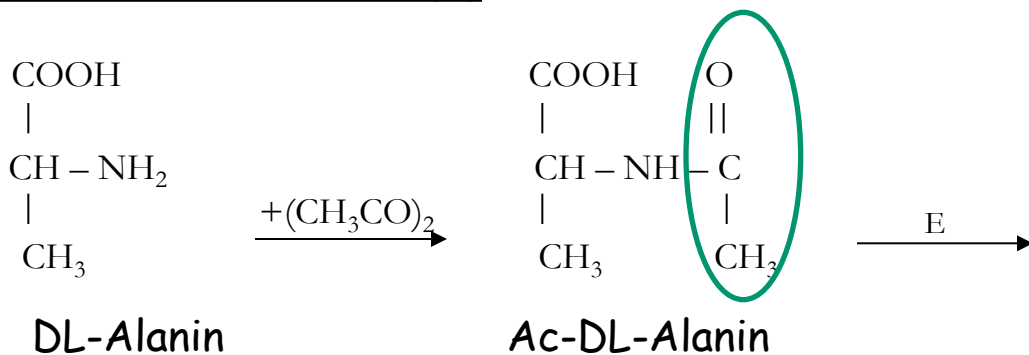
1951 óta! J.M. Bijvoet (Utrecht)

(+)-borkősav (X-Ray diffrakció)

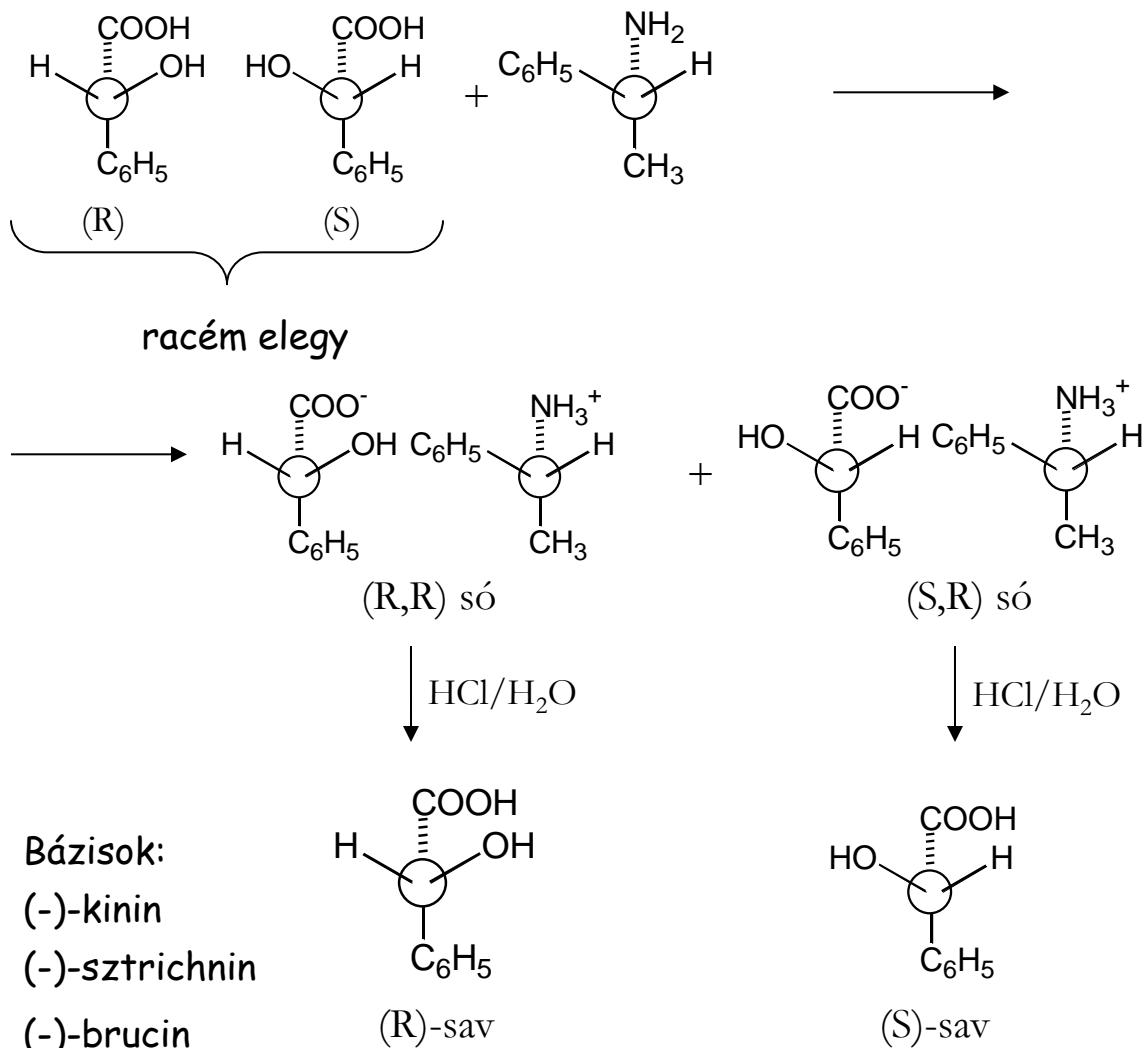
MÓDSZER: diffrakció

# ENANTIOMEREK ELVÁLASZTÁSA RACÉMES ELEGYBŐL

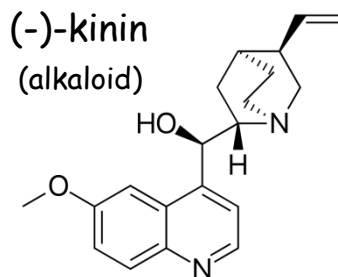
## 1. ENZIMATIKUS MÓDSZER (E)



## 2. DIASZTEREOMER SÓKÉPZÉS



•L. Pasteur 1848, L. Racemis (szőlő)



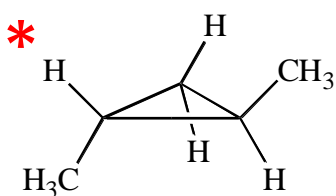
malária ellenes szer

# 10.2. SZTEREOIZOMÉRIA

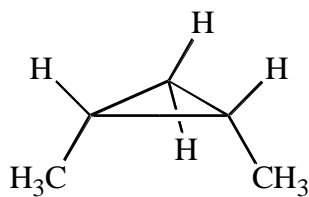
## Geometriai izoméria

Ciklizáltság v. kettős kötés  
v. részleges kettős kötés.

pl. 1,2-dimetil-ciklopropán

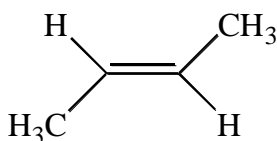


transz

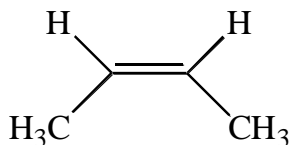


cisz

pl. 2-butén



transz



cisz

**\***

Kétféle transz-izomer

## Optikai izoméria

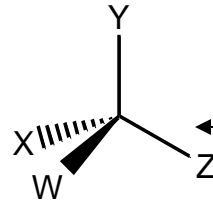
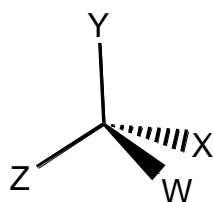
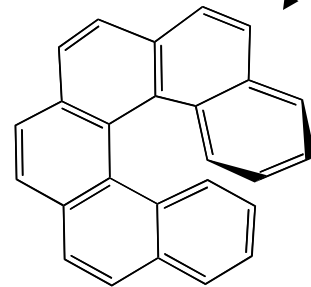
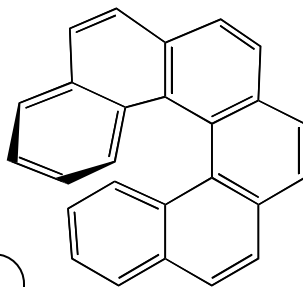
Aszimmetrikus  
Disszimmetrikus  
(csak szimmetriatengely van)

Királis vegyületek

Csak az optikai aktivitás  
„irányában” különböznek  
az enantiomerek.

Minden más fizikai, kémiai  
tulajdonság azonos.

Azonos energiatartalom.

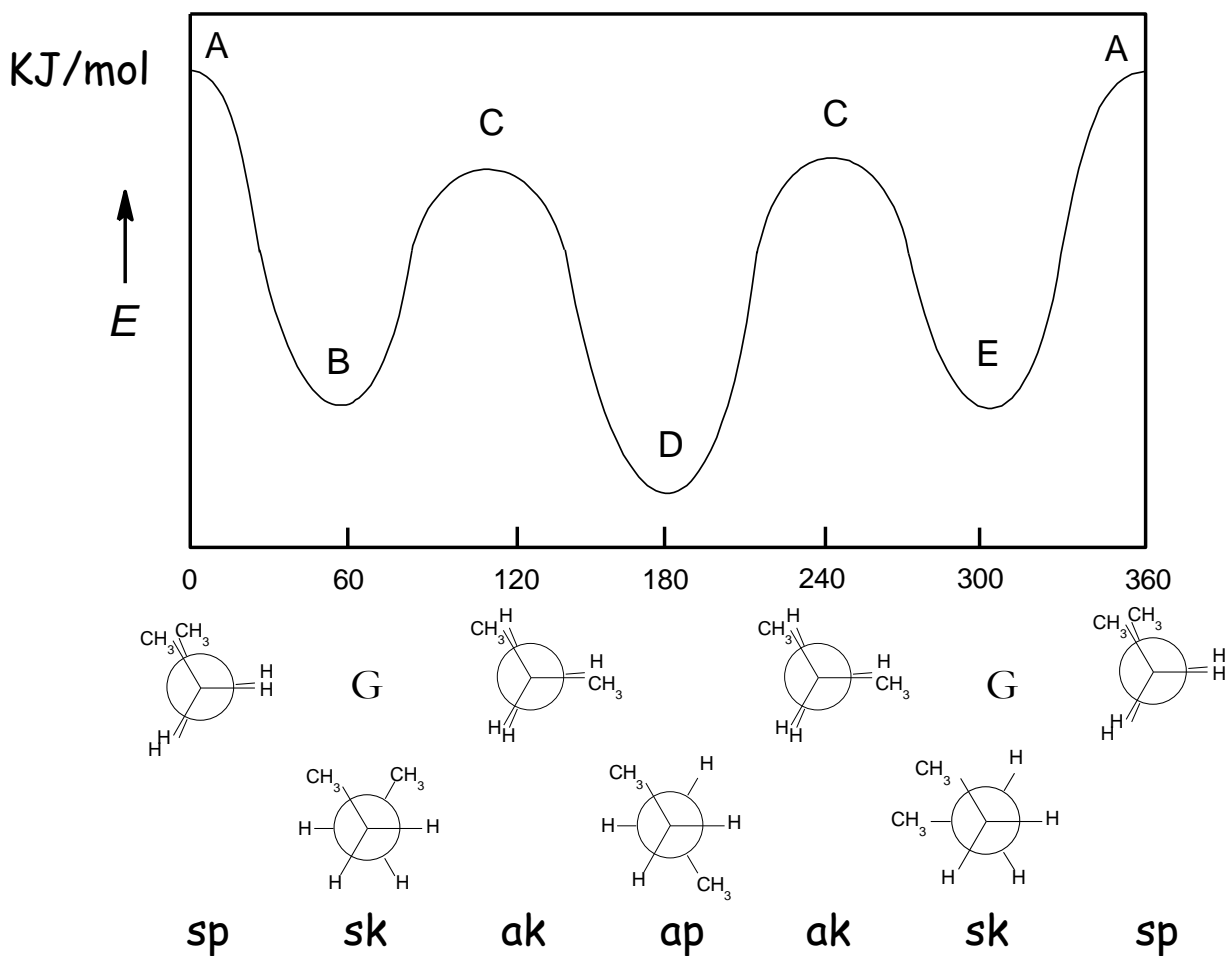
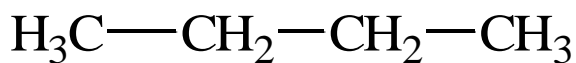
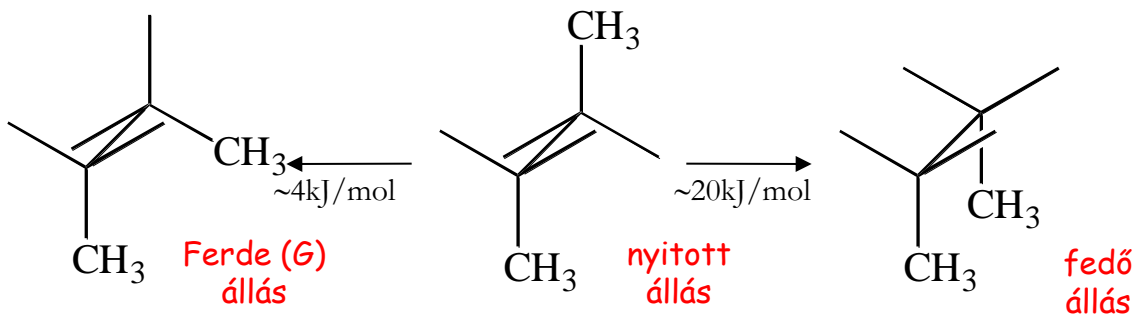


Konformációs  
izoméria



## 10.2.3. KONFORMÁCIÓS IZOMÉRIA

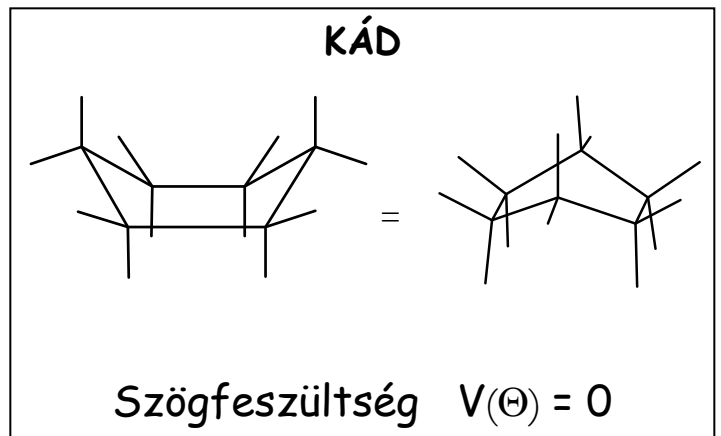
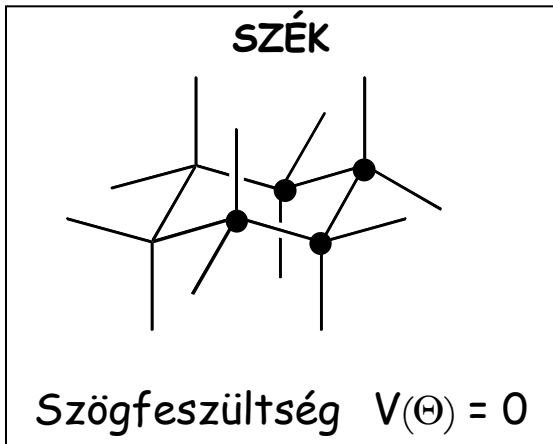
### 1) A BUTÁN KONFORMÁCIÓI



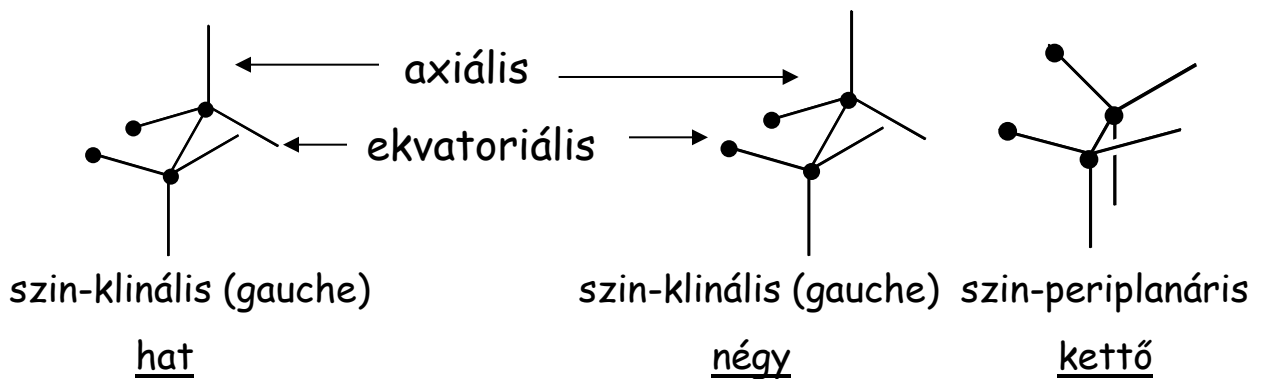
Rövidítések: s szin p periplanáris  
 a anti k klinális

## 2) CIKLOHEXÁN KONFORMÁCIÓI

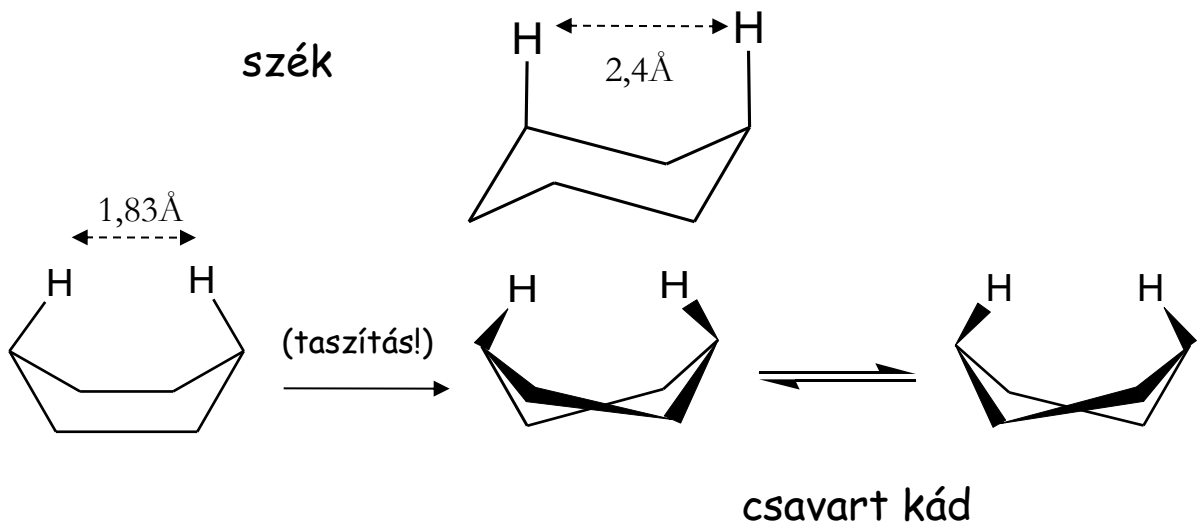
### a) szögfeszültség



### b) torziós feszültség



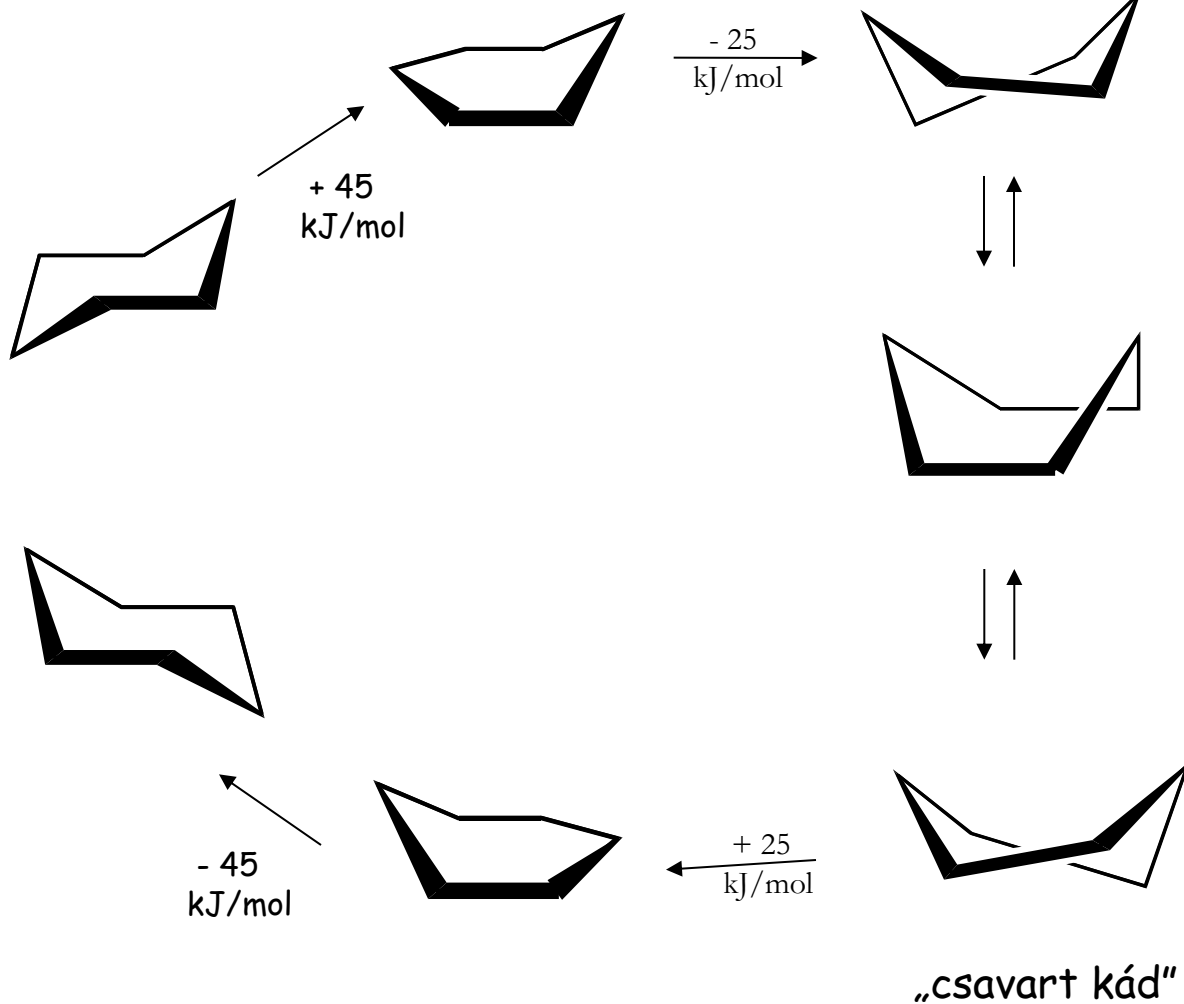
### c) „kölsönhatási feszültség”(nonbonded interaction)



# CIKLOHEXÁN KONFORMÁCIÓI - ÖSSZEGRÉS

„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

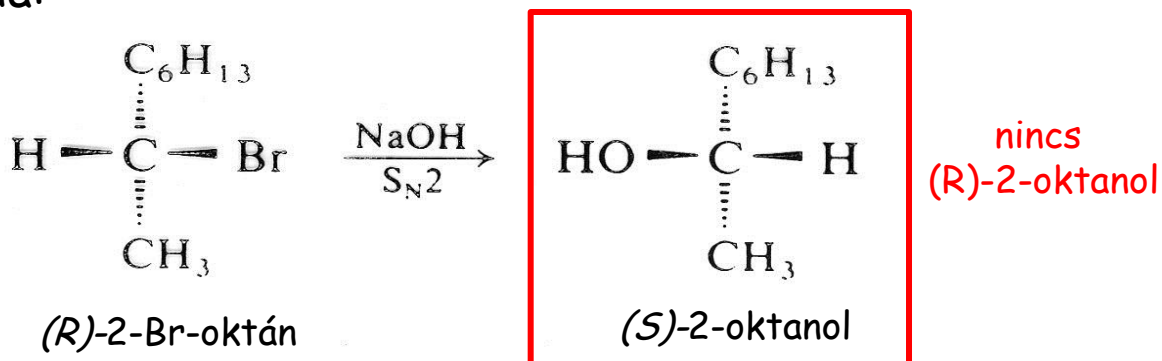
- kedvező

- átalakulás

# Térszerkezet - reaktivitás

Sztereospecifikus reakció: olyan reakció, amelyben az egyik sztereoizomer vegyület csak egyféle sztereoizomer terméket ad.

Példa:



Sztereoszelektív reakció: olyan reakció, amelyben adott vegyületből csak egyféle térszerkezetű termék keletkezik.

