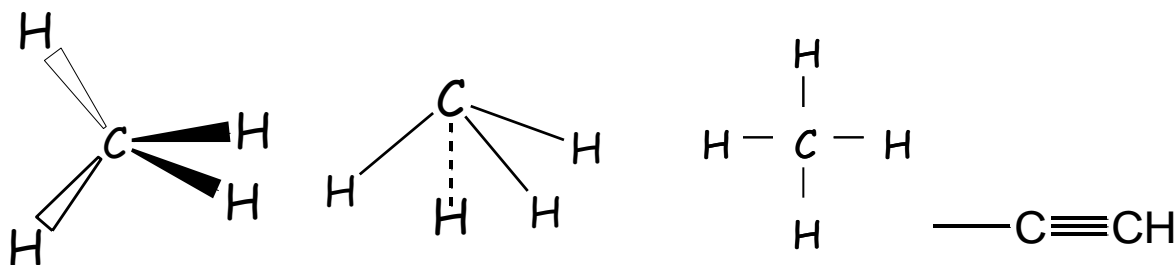


6. A szénvegyületek kötése

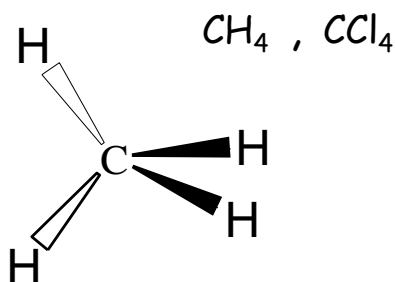
Szempont: A C atom koordinációs száma

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



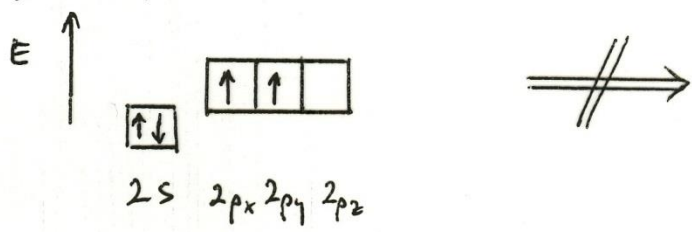
Jellemzés:

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

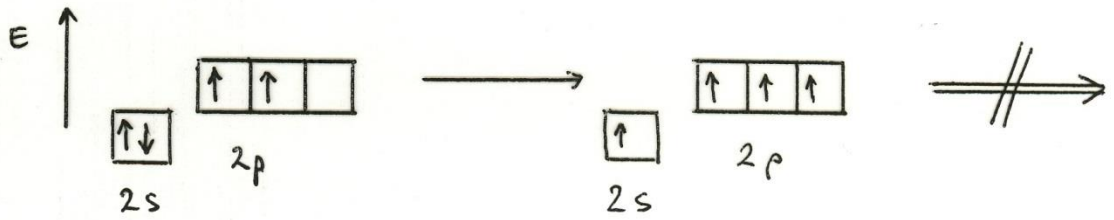
Bizonyíték: optikai izoméria

Levezetés: pálya hibridizáció

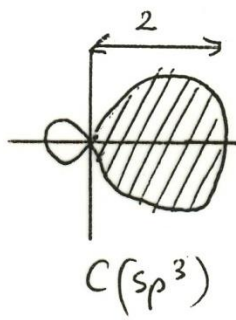
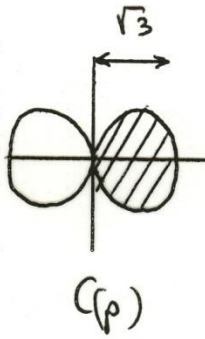
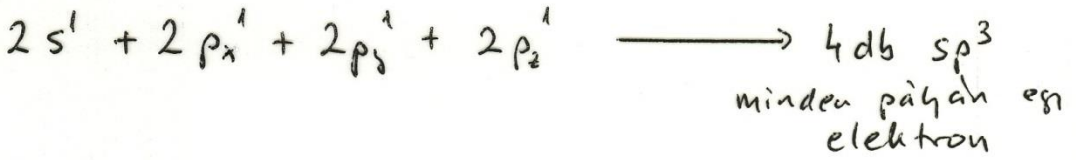
a) Alapállapotból



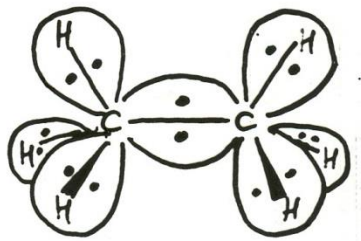
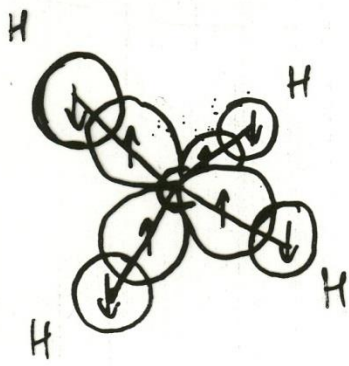
b) Gerjesztett állapotból

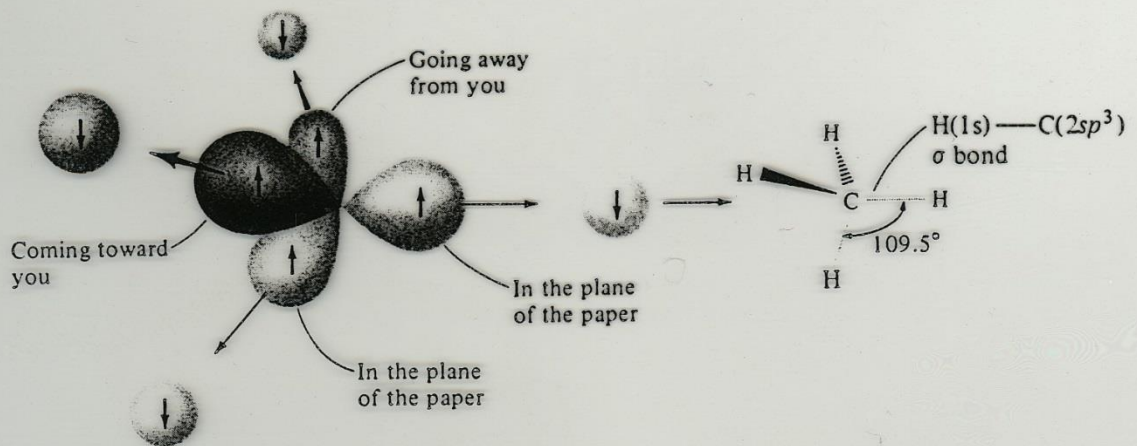
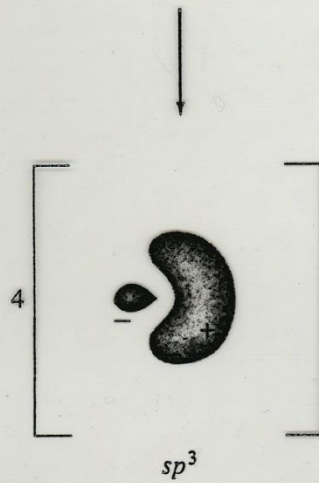
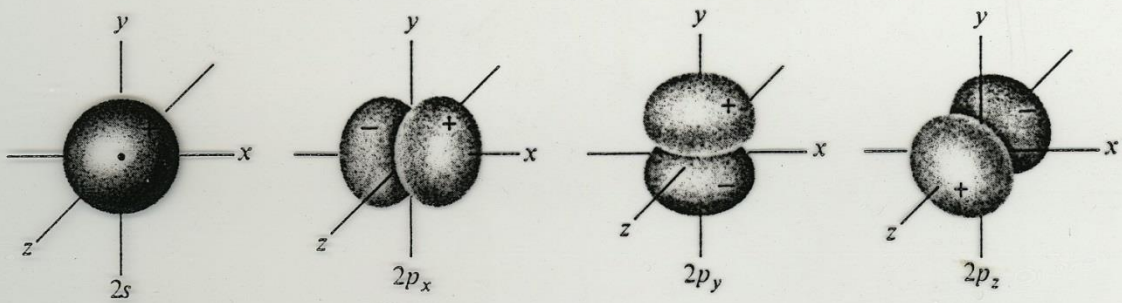


c) Pálya hibridizáció (Pauling)

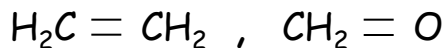


Példa:





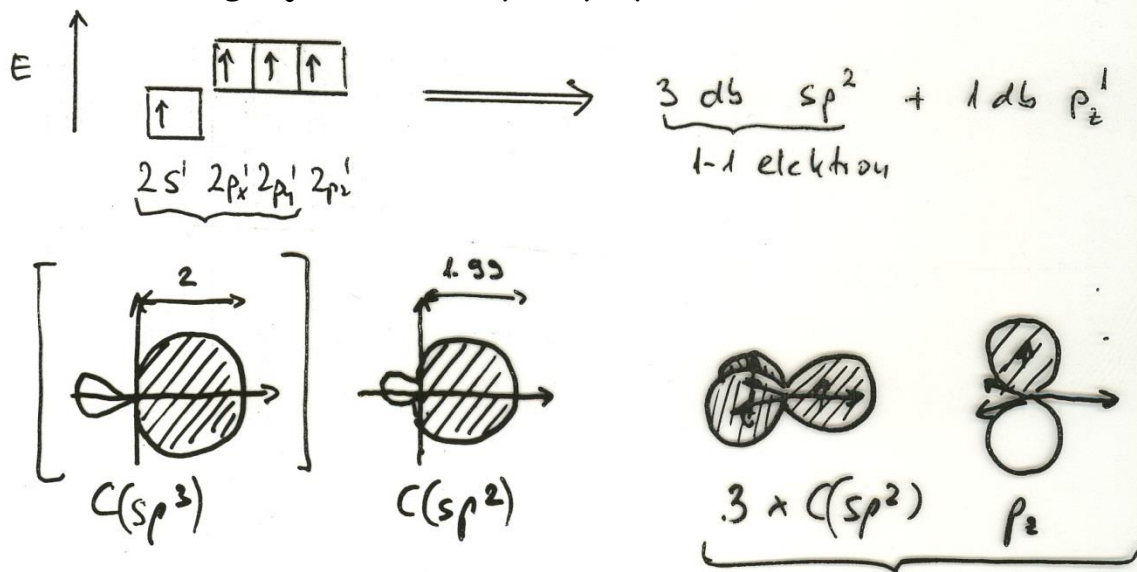
6.2. Szénatom hármas koordinációs számmal



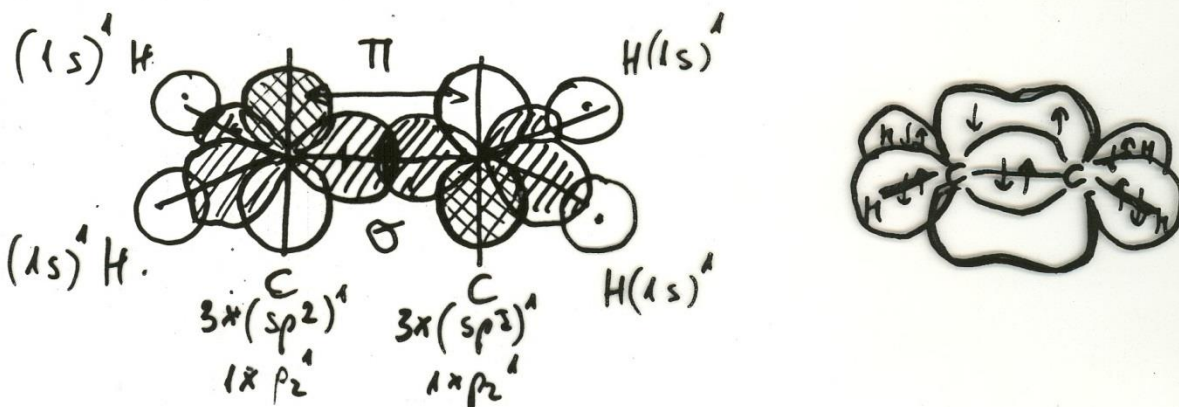
- Jellemzés:
- C atom a középpontban van,
 - három ligandum,
 - a négy atom egy síkban van,
 - a három ligandum a C atomhoz közel, de egymástól távol van,
 - kötésszög YCX és XCX 120° ,
 - planáris konfiguráció.

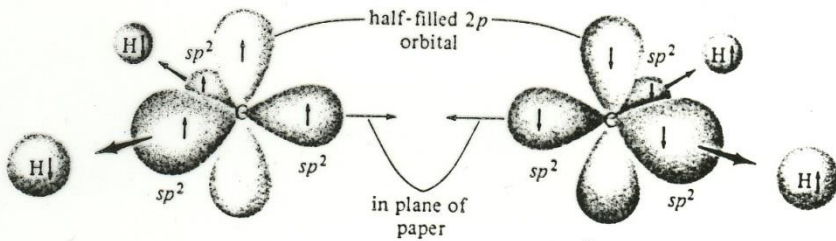
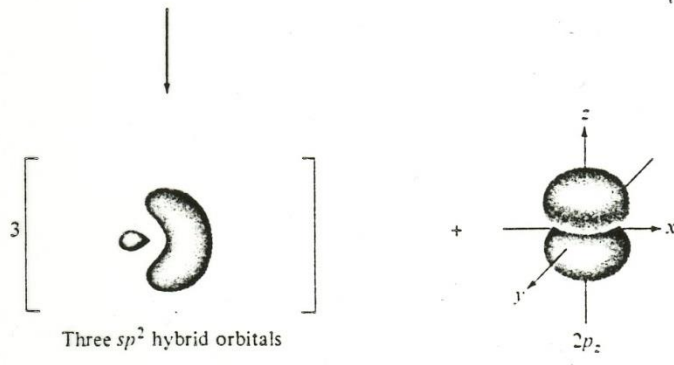
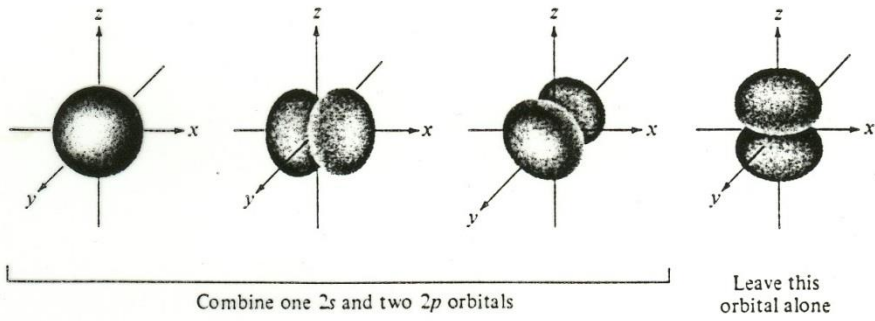
Bizonyíték: geometriai izoméria

Levezetés: (a gerjesztett állapot) pálya hibridizáció

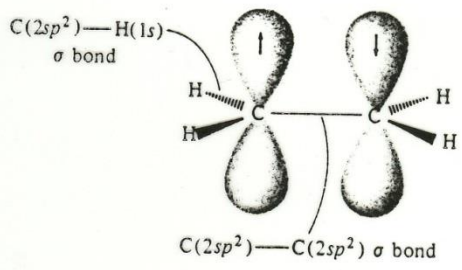


Példa: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

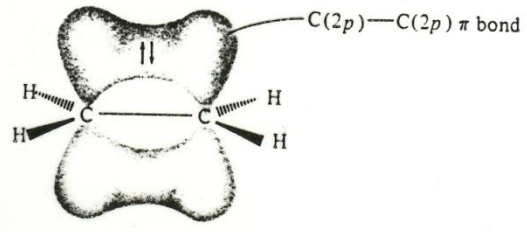




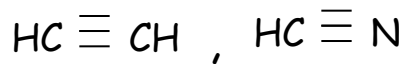
sp^2 hybrid orbitals of carbon overlap to form σ bonds to hydrogens and to each other



p orbitals that remain on carbons overlap to form π bond

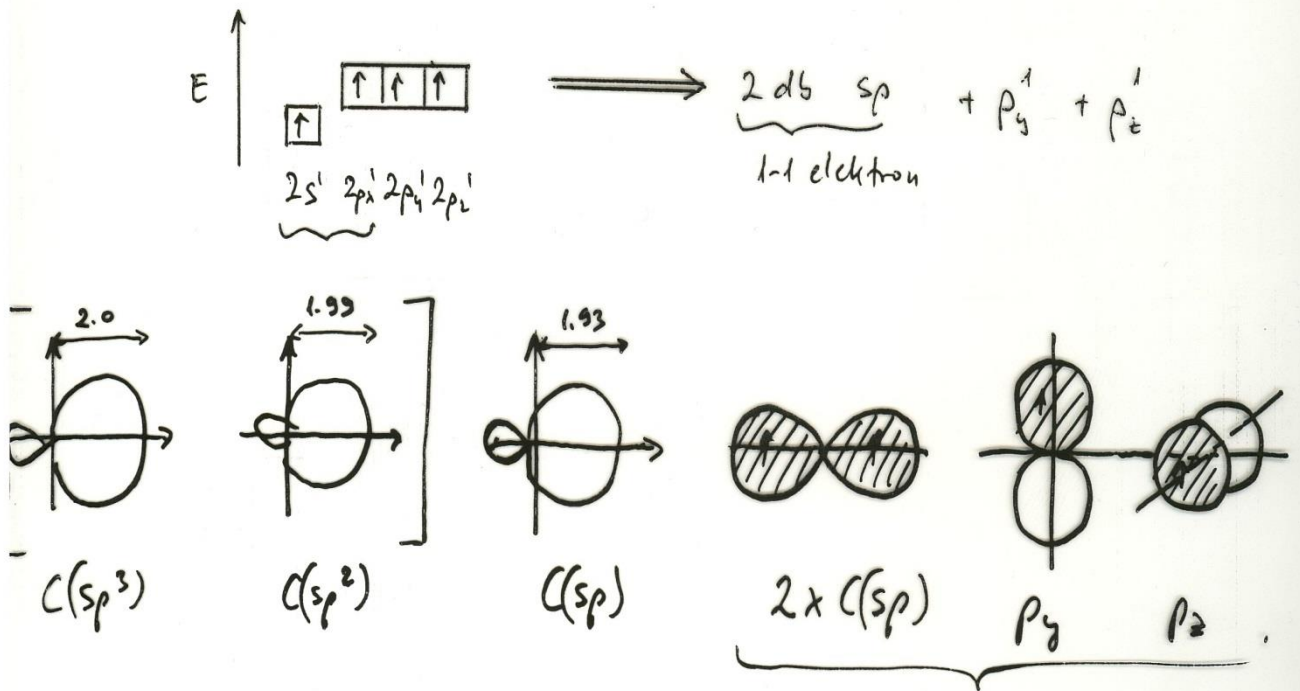


6.3. Szénatom kettős koordinációs számmal

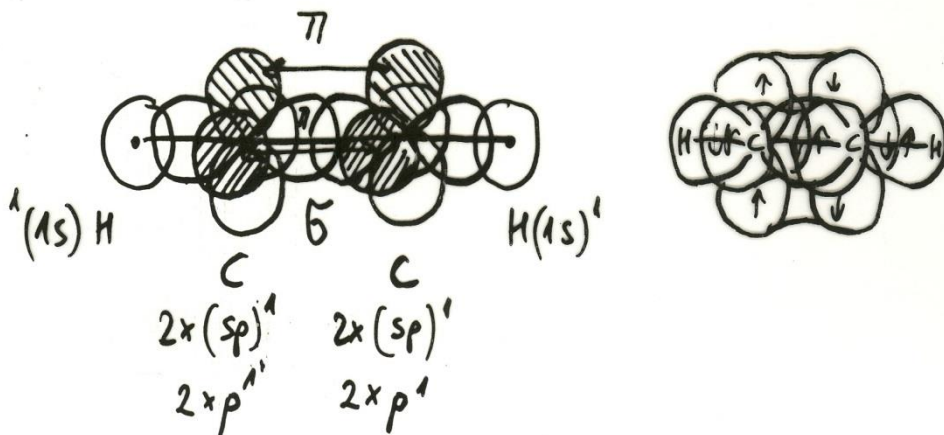


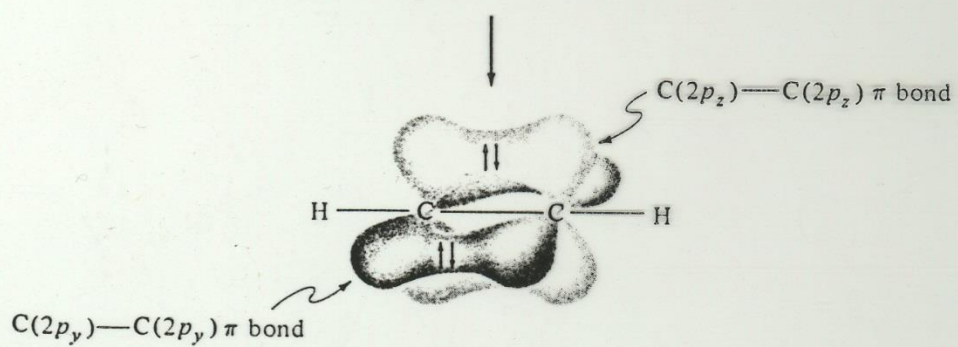
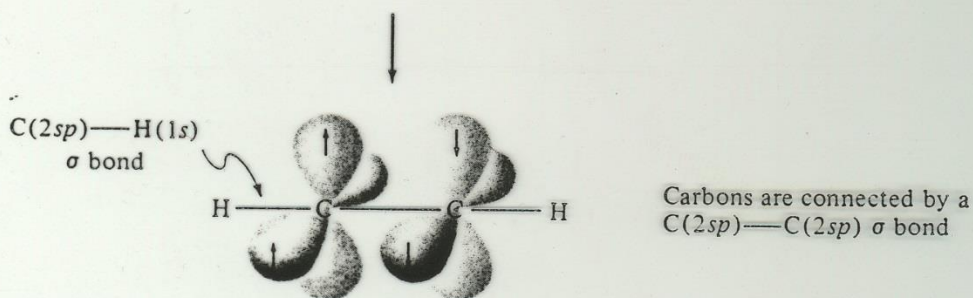
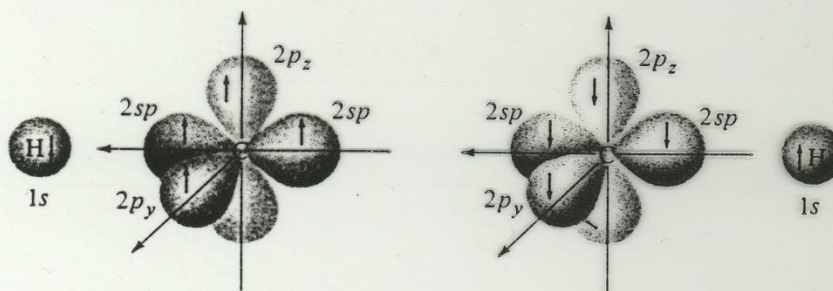
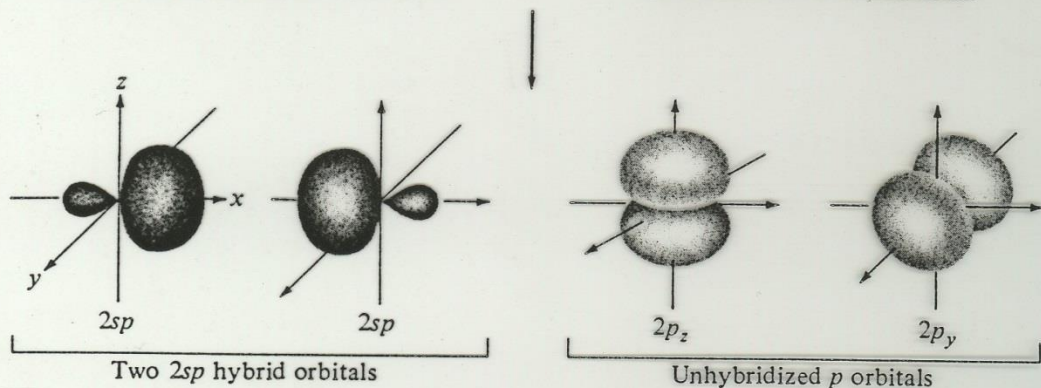
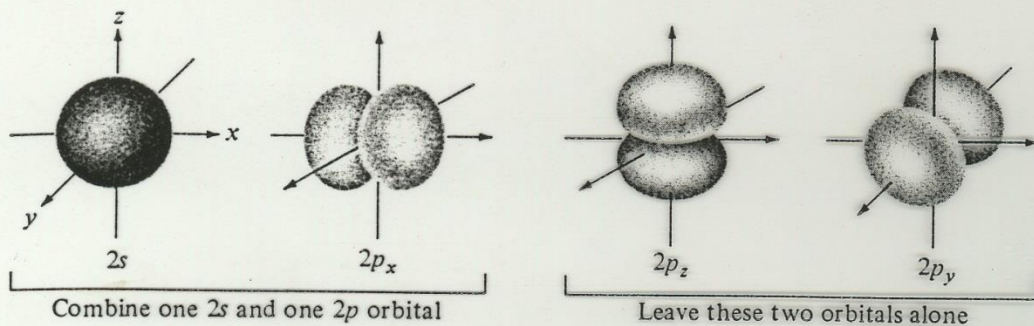
- Jellemzés:
- C atom a középpontban van,
 - két ligandum,
 - a három atom egyvonalban van,
 - a két ligandum a C atomhoz közel, de egymástól távol van,
 - kötésszög HCH 180° ,
 - lineáris konfiguráció.

Levezetés: (a gerjesztett állapot) pálya hibridizáció



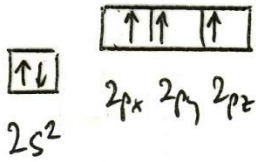
Példa: $\text{CH} \equiv \text{CH}$





6.4. Kiterjesztés: N,O tartalmú vegyületekre

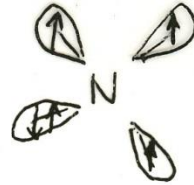
N



hibridizáció →

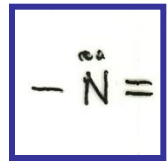
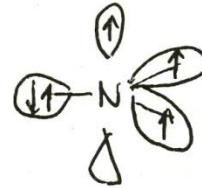
amin

a) 4 db sp^3



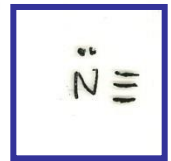
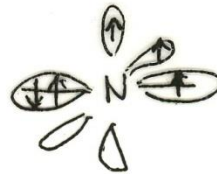
b) 3 db $sp^2 + p$

imin

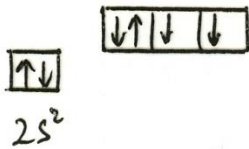


c) 2 db $sp + p_x + p_y$

nitril



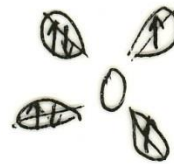
O



hibridizáció →

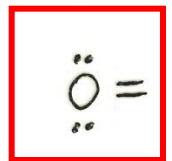
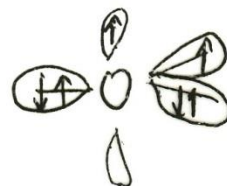
oxi

a) 4 db sp^3



b) 3 db $sp^2 + p$

oxo



SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ MO ELMÉLET ALAPJÁN

σ - váz:

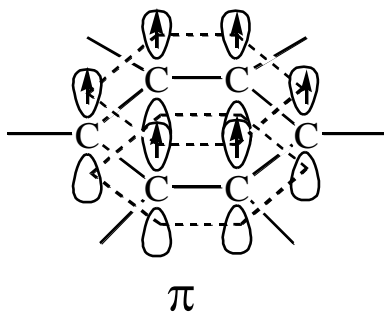
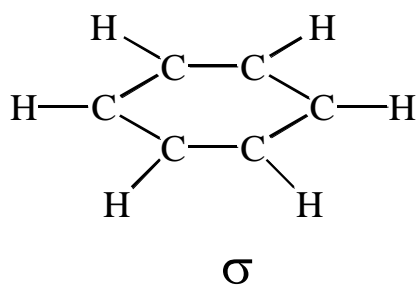
6 db $C(sp^2) - C(sp^2)$ kötés: 12 elektron

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

π - váz:

6db $C(p)$ 6 elektron

30 elektron



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

Jellemzés:

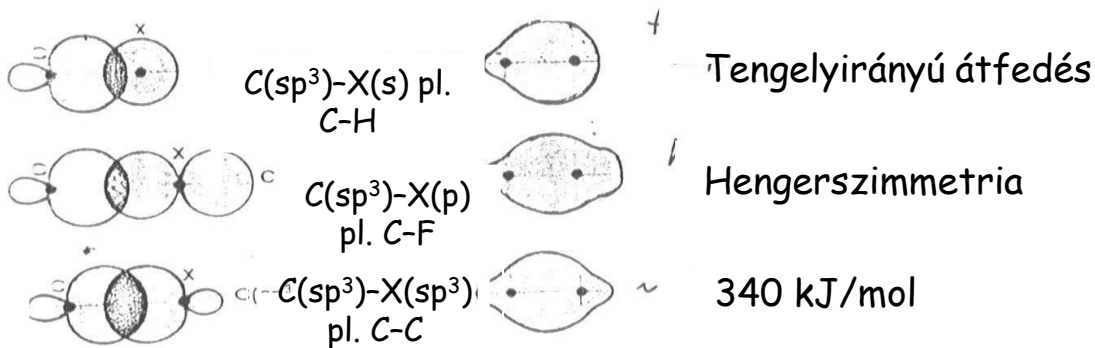
a pályák folyamatos és folytonos átfedése,
planáris gyűrű,

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

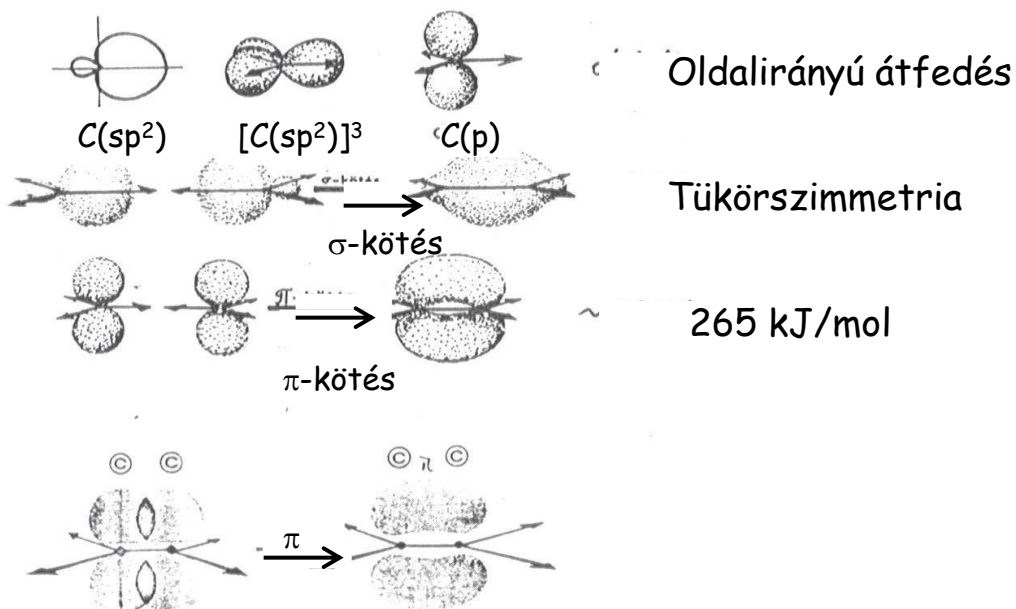
7. Elektroneffektusok: indukció és konjugáció

7. 1. Kötéstípusok

σ -kötés



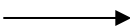

π -kötés



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.

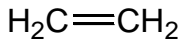
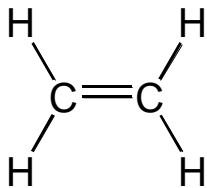
Mértéke - Dipólusmomentum (dipólusnyomaték) $\mu = e \cdot l$ [Debye]
ha 1 Å távolságban van egy elektronnyi negatív illetve pozitív töltés,
akkor $\mu = 4,8 \text{ D}$

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

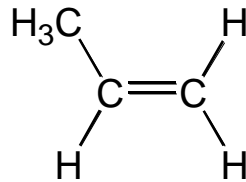


$\mu = 1,86 \text{ D}$
(gázfázisú víz)

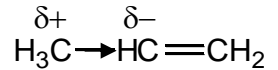
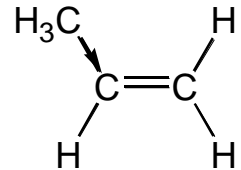
Példák:



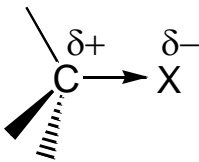
$$\mu=0$$



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



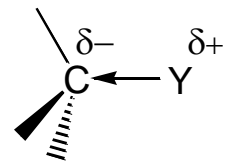
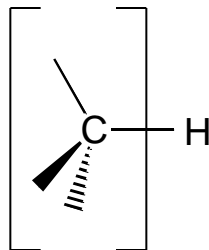
Az effektus előjele:



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

- I-effektus

X: "elektronvonzó"



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

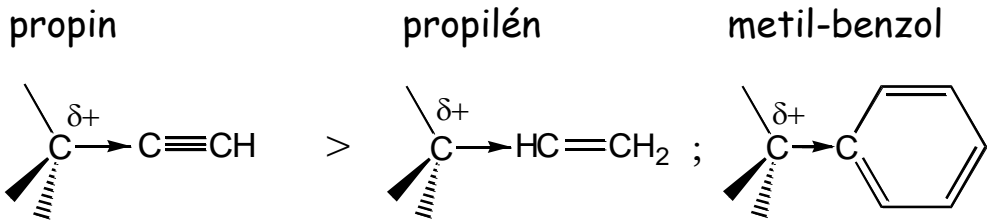
+ I-effektus

Y: "elektronküldő"

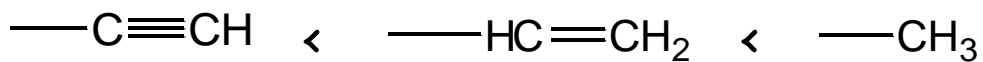
C-atomhoz kapcsolódó induktív effektusok

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

-I - effektus:

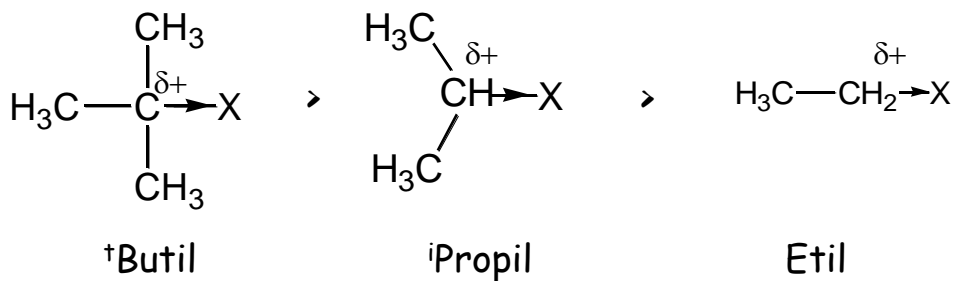


+I-effektus:



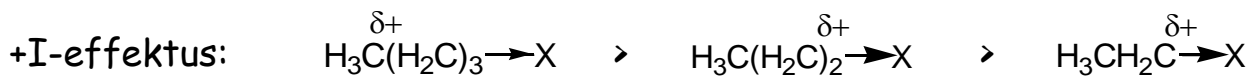
Rendűség $EN = -\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{C}(\text{CH}_3)_3$

+I-effektus:



Lánchossz

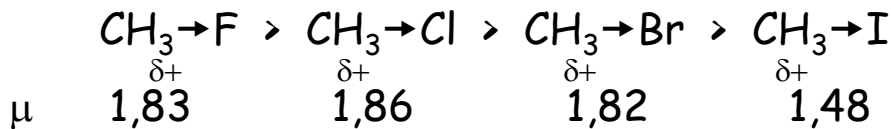
$EN = -\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



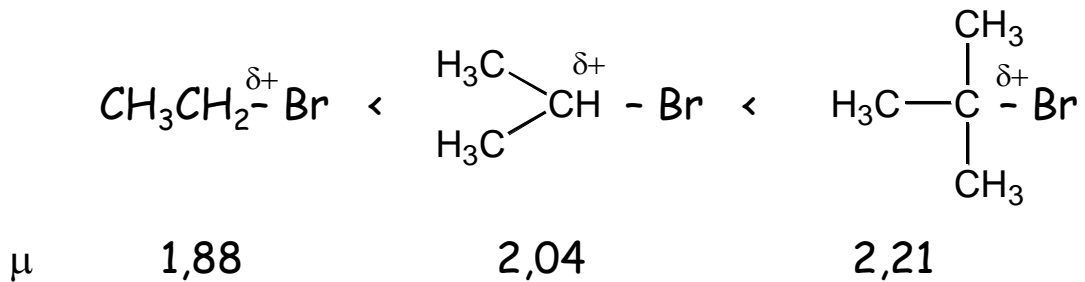
Halogénatomok -I-effektusa [ALKIL-HALOGENIDEK]



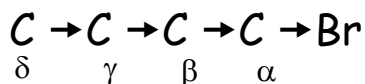
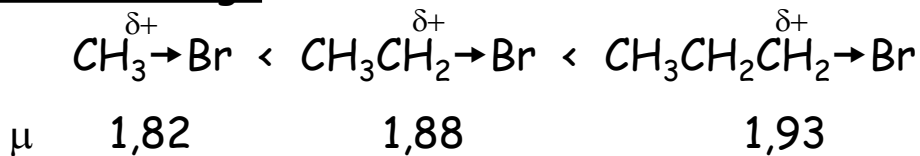
Halogén milyensége:



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



C-lánc hosszúsága:



Szubsztituált karbonsavak aciditása

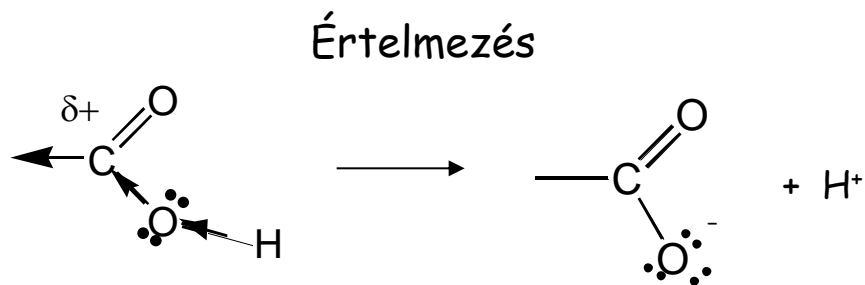
	pK _a
H-CH ₂ -COOH	4,76
I-CH ₂ -COOH	3,12
Br-CH ₂ -COOH	2,87
F-CH ₂ -COOH	2,68

- 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



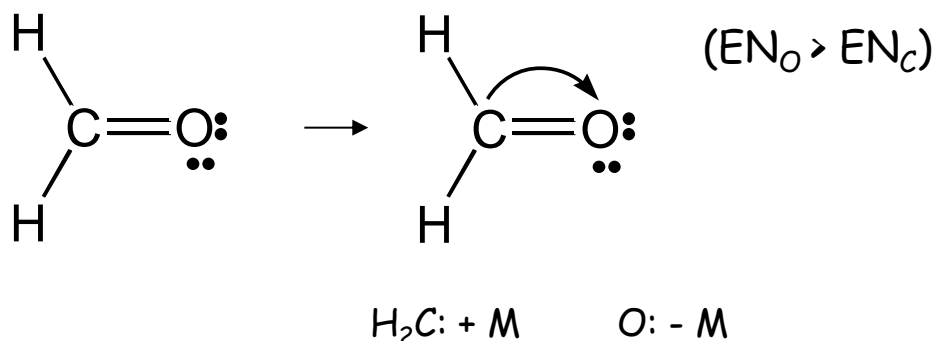
Tapasztalat:

- 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]

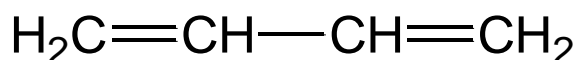
Eredete - Két különböző EN atom között lokalizált π -elektronok, kötő elektronpár eltolódása.

Példák:



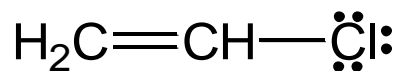
A π -elektronok három v. több atom erőterében delokalizálódnak:

A) Ha a π -kötések konjugált helyzetben vannak

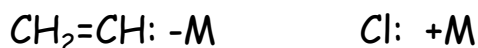


1,3- butadién

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



vinil-klorid



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

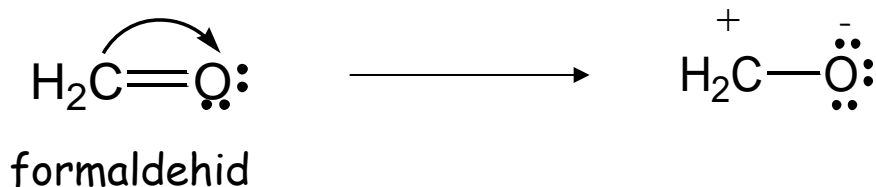
KONJUGÁCIÓS EFFEKTUS : DINAMIKUS (ELEKTROMER) [E]

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

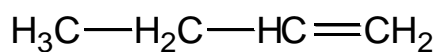
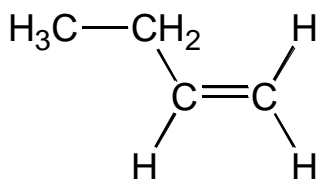
Külső erőtér - Ionok
- Dipólus

Tapasztalat: Teljes töltésszétválasztást is létrejöhet.

Példa:

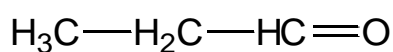
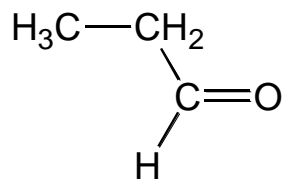


7. 3. Electron-effektusok együttes megjelenése



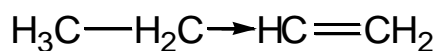
1-butén

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

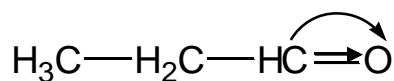


1-propanal

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



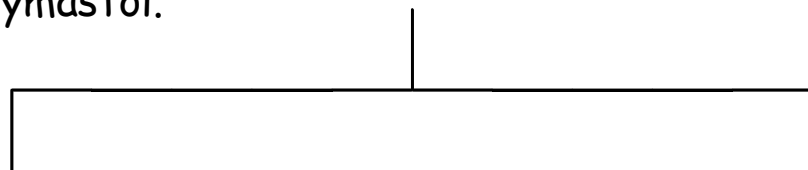
-I-effektus



-I-effektus, -M-effektus

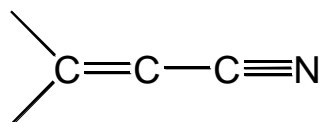
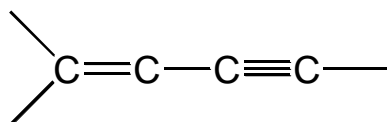
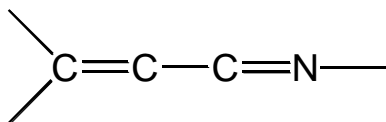
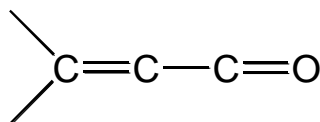
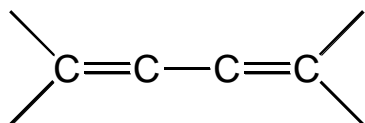
7.4. Konjugált kötés

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



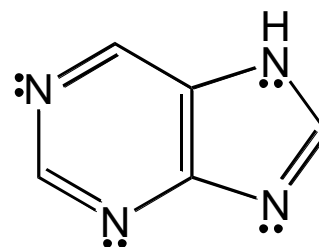
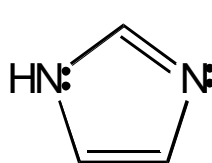
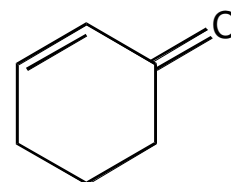
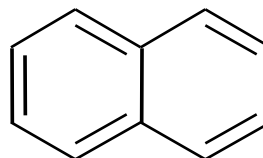
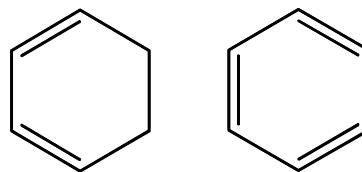
LINEÁRISAN KONJUGÁLT

rendszer

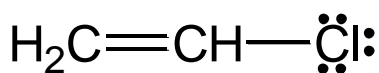


CIKLIKUSAN KONJUGÁLT

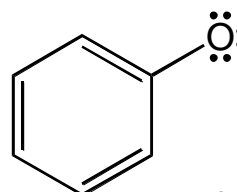
rendszer



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



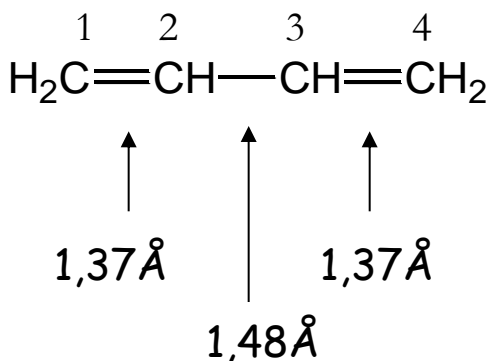
vinil-klorid



fenolát anion

7.4.1. Lineárisan konjugált rendszerek

a) Röntgen (X-ray) diffrakció

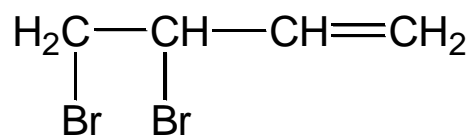
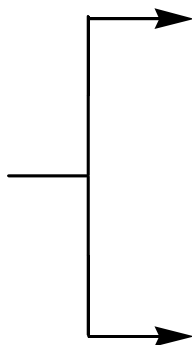
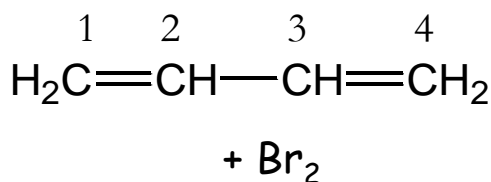


várható kötéshossz:

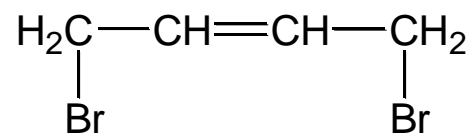
$\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ 1,54Å

$\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ 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:

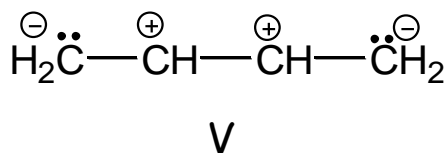
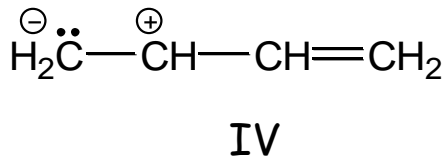
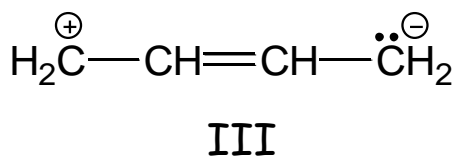
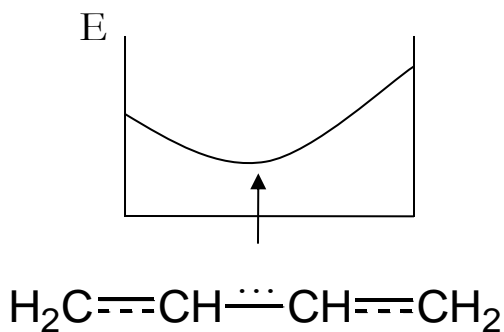
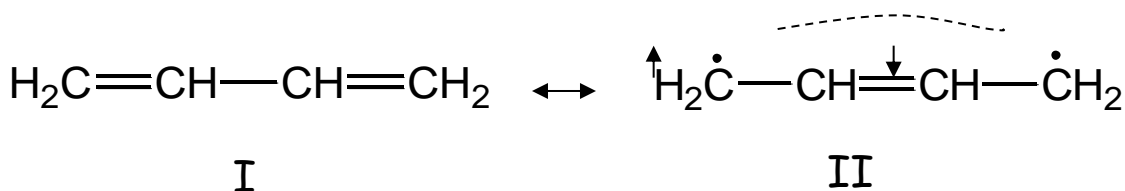
1. Az egyszeres és kettős kötések kölcsönhatnak.
2. Nincsenek külön (izolált) egyszeres és kettős kötések, hanem a π -elektronok az egész molekulára kiterjedő, delokalizált molekulapályán mozognak.

LEÍRÁS (példa: 1,3-butadién)

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

SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ OKTETT-ELV ALAPJÁN

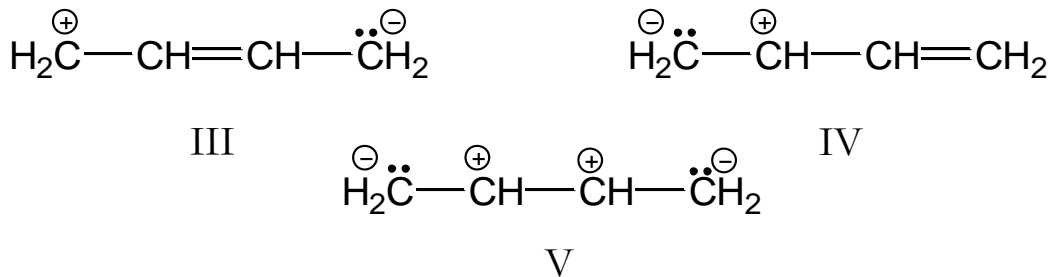
Határszerkezetek (I,II....)



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

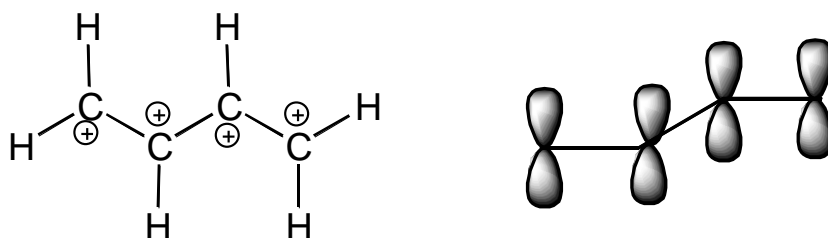
SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ MO ELMÉLET ALAPJÁN

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

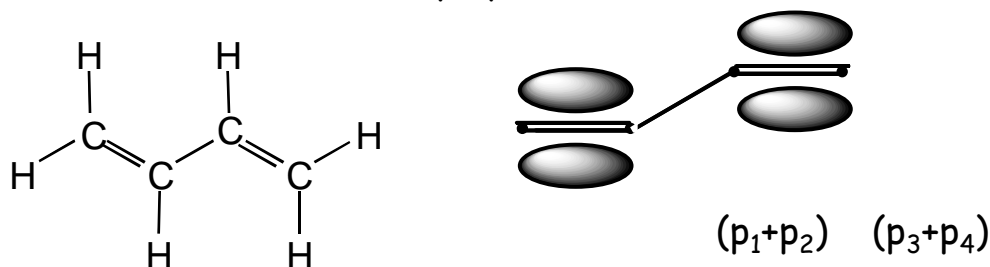
σ -váz: 18 vegyértékelektron; 9 kötő elektronpár

π -rendszer: 4 vegyértékelektron; 2 kötő elektronpár

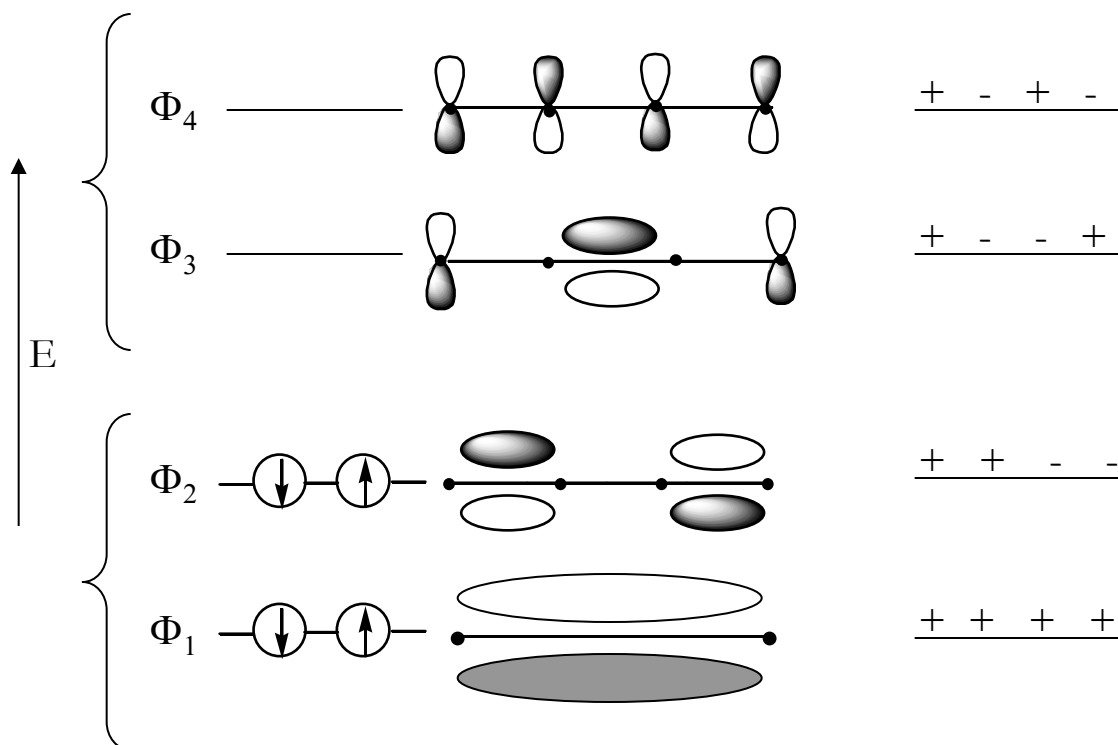
A. 4 π elektron 4 atomi p-pályán (lokalizált)



B. 4 π elektron 2 bicentrikus π -pályán

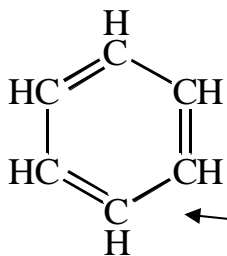


C. 4 π elektron 4 atomi p-pálya kombinációján



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

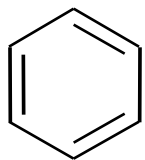
(Aroma [ἄρωμα, görög] fűszer, kellemes illat)

AROMÁS JELLEG FELTÉTELEI

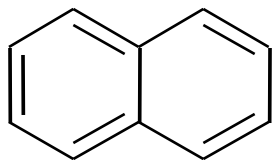
☺ = aromás ☹ = nem aromás

1. A gyűrűt felépítő atomok egy síkban vannak, koplanáris 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)

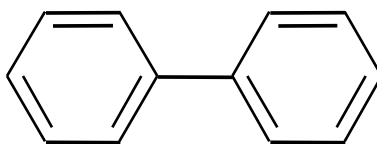
Példák



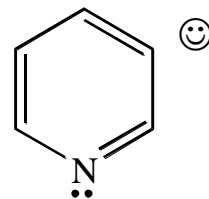
benzol



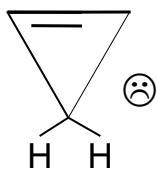
naftalin



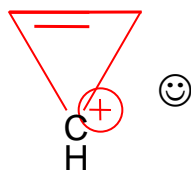
bifenil



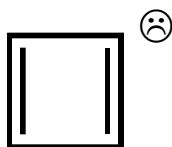
piridin



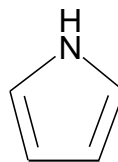
ciklopropén



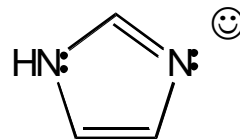
ciklopropenil



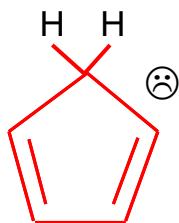
ciklobutadién



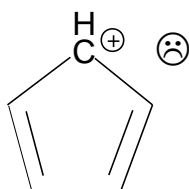
pirrol



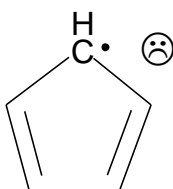
imidazol



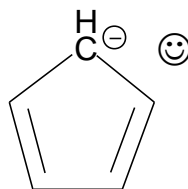
ciklo-
pentadién



kation

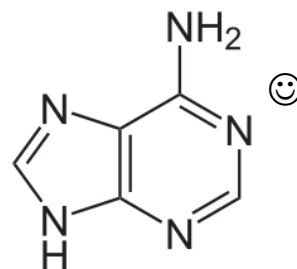


gyök

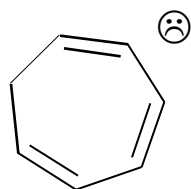


anion

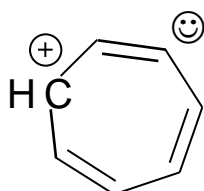
ciklopentadienil



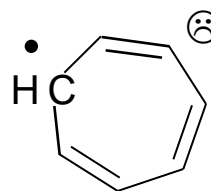
adenin



cikloheptadién

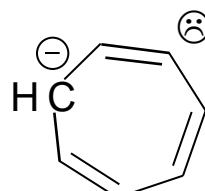


kation

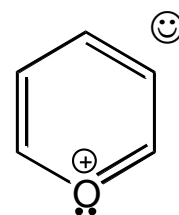


cikloheptadienil

gyök

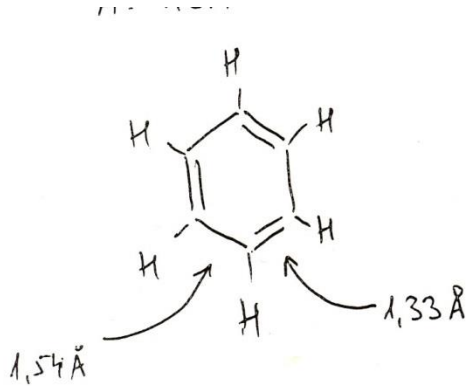


anion

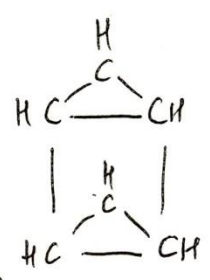


pirillium kation

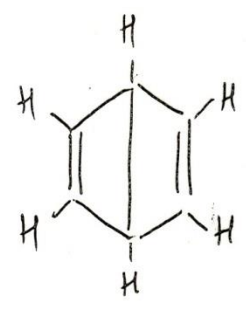
SZERKEZETÁBRÁZOLÁS AZ OKTETT-ELV ALAPJÁN



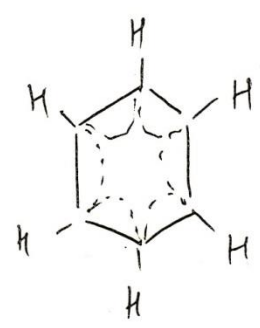
KEKULÉ
1865



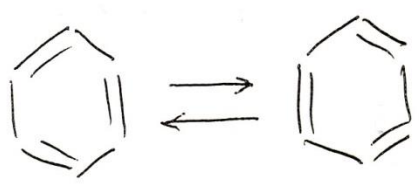
LADENBURG
1877



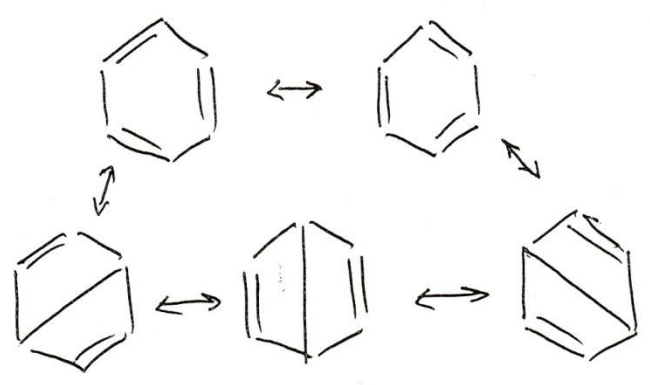
DEWAR
1876



THIELE
1901



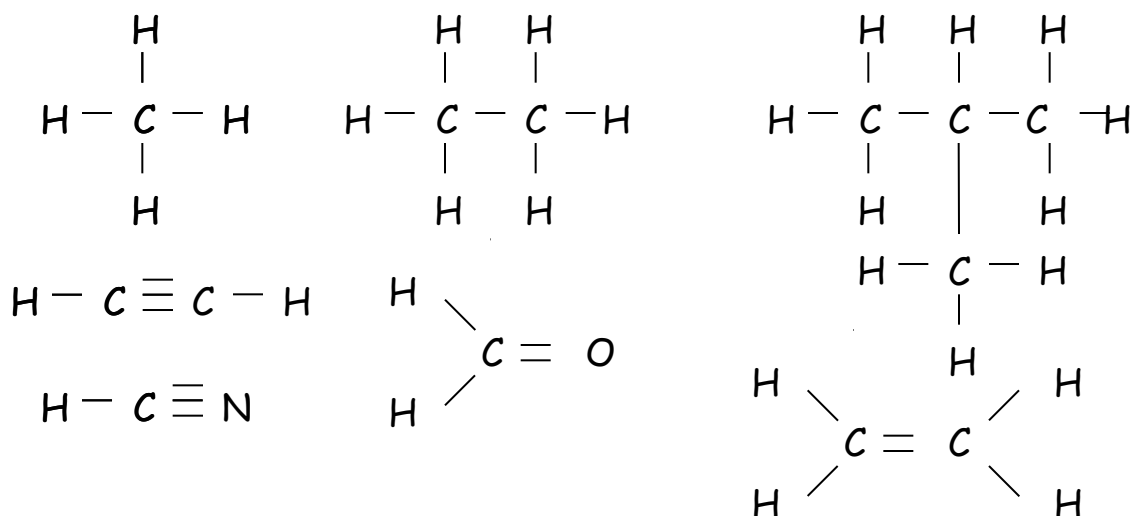
KEKULÉ -
↓
- LADENBURG



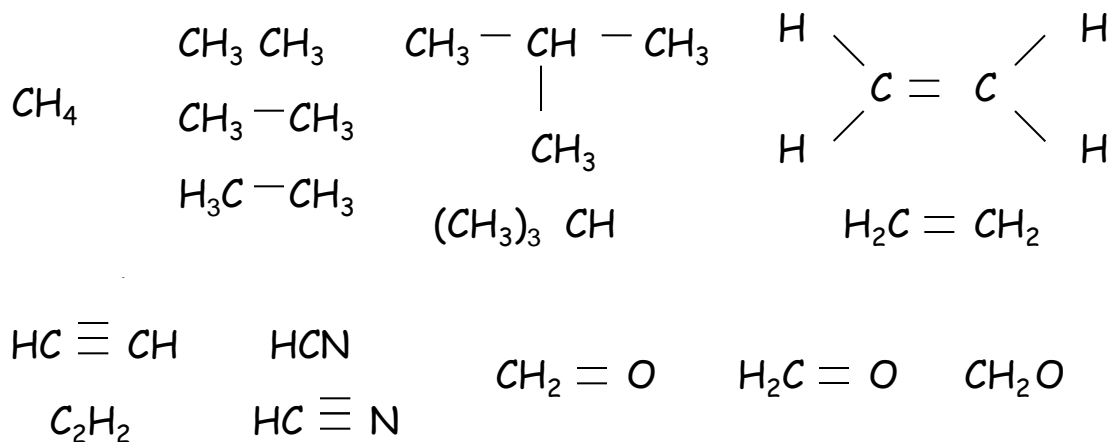
PAULING "Hátarformák"

8. Szerkezetábrázolás

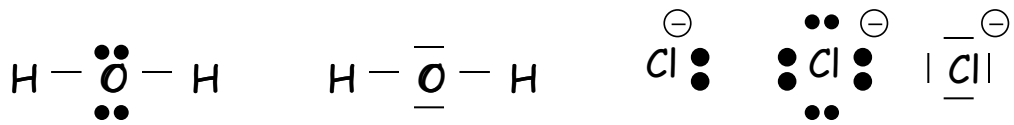
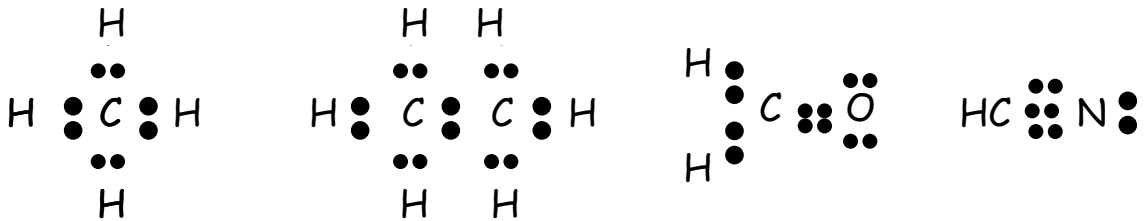
Szerkezeti képletek (vegyértékelmélet, 1870)



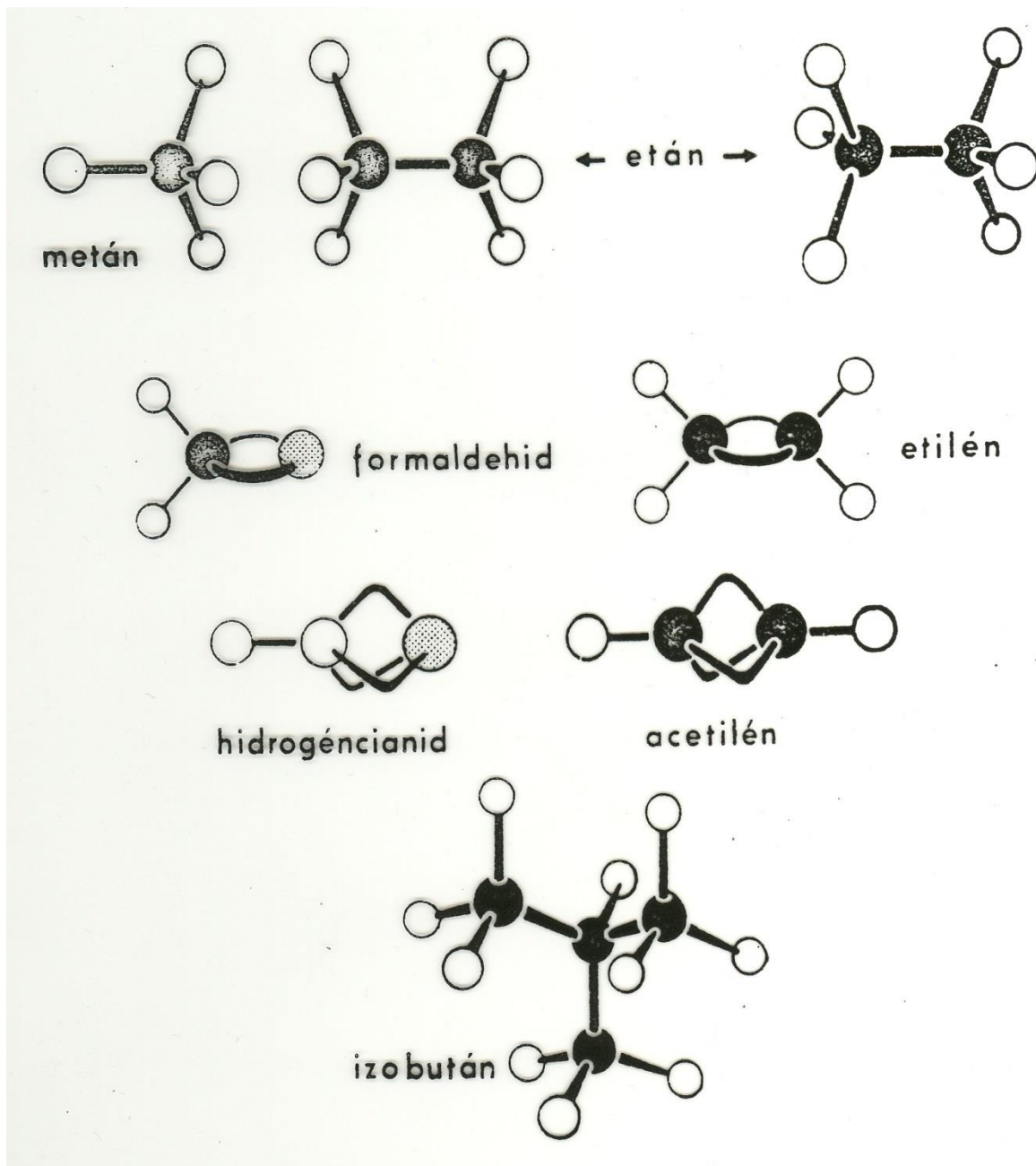
Összevont szerkezeti képletek (1916)



Elektronképletek (oktett elmélet)

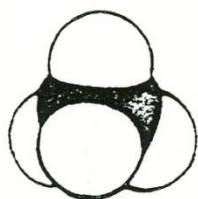
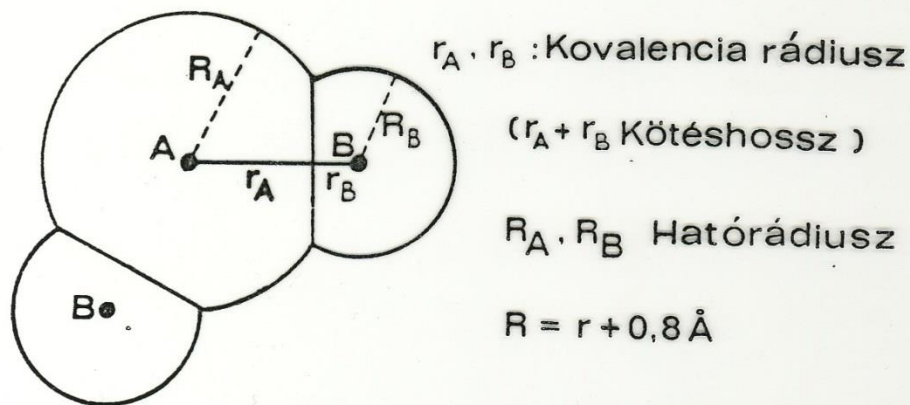


Rudas gömbmodellek (Dreiding modell)

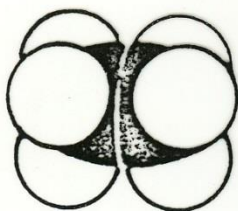


Kötéshossz arányos rudak, atom: gömb, tetraéder

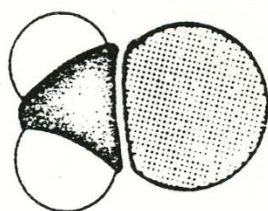
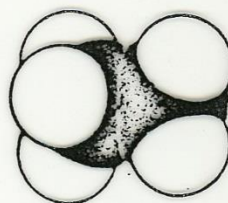
Stuart-Briegleb modellek



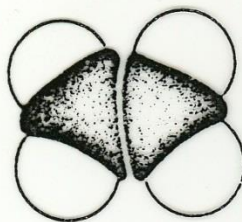
metán



etán



formaldehid



etilén

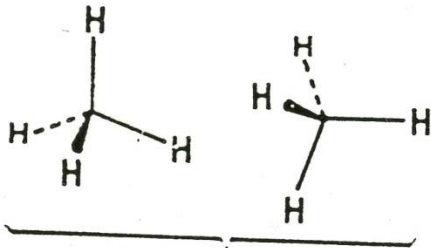


acetilén

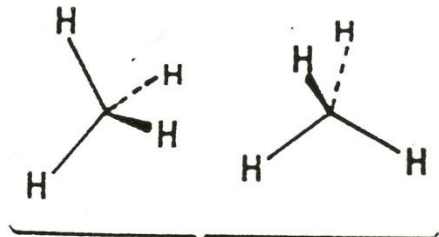
Méret- és alakhű modellek
(kötéshossz, kötésszög, hatórádiusz)

Sztereoképletek

Cabcd strukturák pl: CH_4

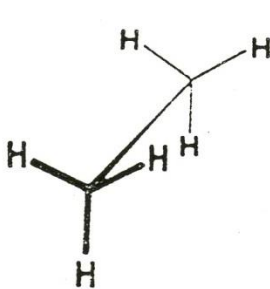


egy H" kiemelése"

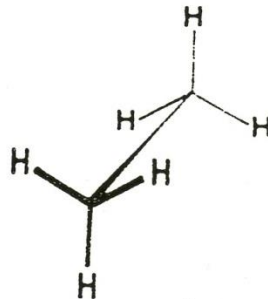


két H" kiemelése"

abcC-Cabc strukturák pl: CH_3-CH_3

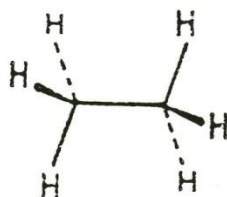
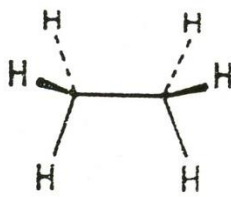


fedő állás
(eclipsed)



nyitott állás
(staggered)

"fűrészbak"-
ábrázolás



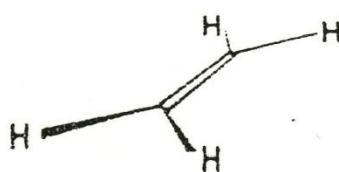
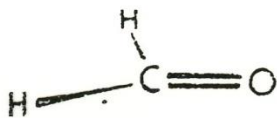
"szaggatottvonal-ék"
ábrázolás

abC=X

abC=Cab strukturák

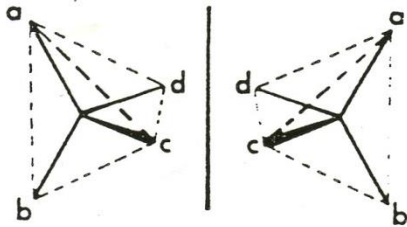
pl: $\text{CH}_2=\text{O}$

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$

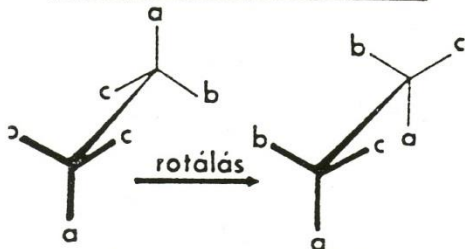


h) PROJEKTIV KÉPLETEK

Cabcd struktúra



abcC-Cabc strukturák

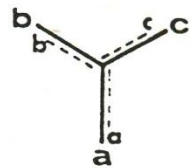
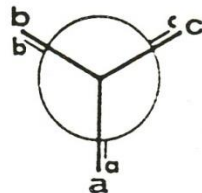
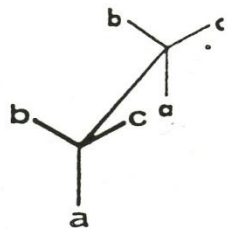
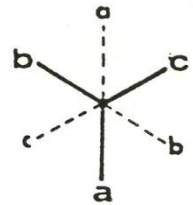
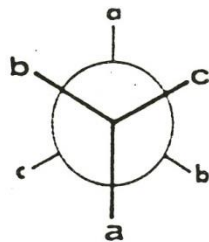
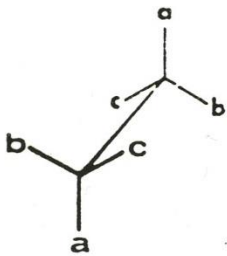


nyitott állás fedő állás

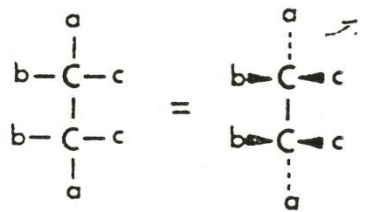
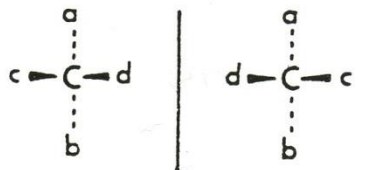
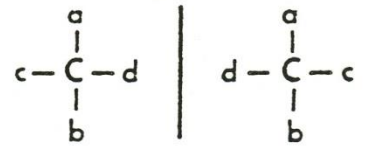
abC=Cab strukturák



NEWMAN-KÉPLETEK



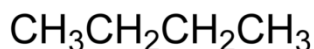
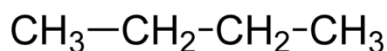
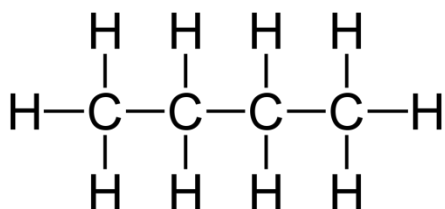
függőleges élt papírra helyezni!



Egy példa: n-bután, C_4H_{10}

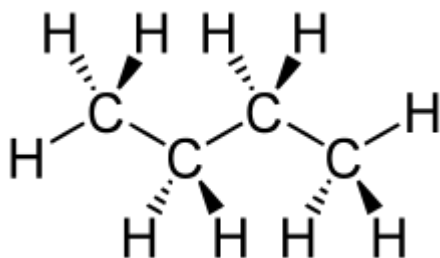
Molekula (összeg) képlet: C_4H_{10}

Szerkezeti képlet:

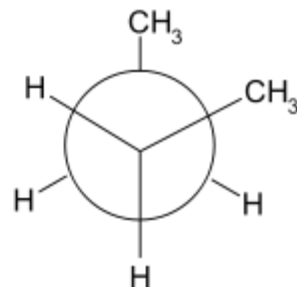
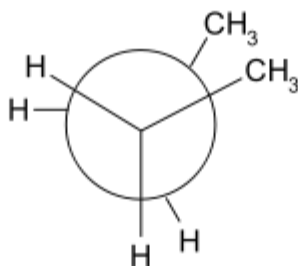
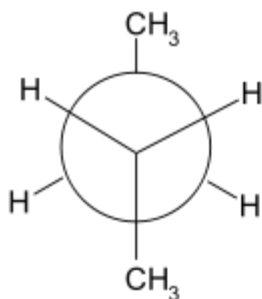


sík képlet

egyszerűsített konstitúciós képletek



térbeli éleket leíró konstitúciós képlet



konformációs képlet