

A Molekulák Világa Szerves Kémia

Erdélyi Áron

2018.09.12.

Tartalomjegyzék

1 Bevezetés a Szerves Kémiába	2
1.1 Nevezéktani elvárások	2
1.2 SMILES	2
1.3 InChI	2
1.4 Szubsztitúciós nevezéktan	3
2 Szerves csoportok	4
2.1 Szénhidrogének téralkata	4
2.1.1 Newman projekció	4
2.1.2 Konformációk	4
3 Sztereokémia	6
3.1 Kiralitás	6
3.1.1 Típusai	6
3.2 Konfigurációs izoméria	6
3.2.1 Konfigurációs diasztereoméria	6
3.2.2 Konfigurációs enantiomerek	6
3.2.3 Konfiguráció megadása	7
3.2.4 Abszolút konfiguráció	7
4 Gyűrűs vegyületek	8
4.1 Konjugált kettőskötés rendszerek	8
4.2 Aromás vegyületek	8
4.2.1 Az aromás rendszer kialakulásának feltételei	8
4.3 Antiaromás vegyületek	8
4.3.1 Az antiaromás rendszer kialakulásának feltétele	8
5 Aminosavak, bázisok	9
5.1 Fehérjék építőkövei	9
5.2 Nukleinsavakban előforduló bázisok	9
5.2.1 Pirimidin bázisok	9
5.2.2 Purin bázisok	9
6 Reakciókinetika	10
6.1 A reakciósebesség	10
6.2 A reakció rendje	10
6.3 A reakciósebesség hőmérsékletfüggése	10
6.4 Aktivált komplex, átmeneti állapot, átmeneti szerkezet	11
6.5 Elemi reakció, összehangolt és egyidejű reakciólépés	11
7 Reakciótípusok	12
8 UV-VIS spektroszkópia	13
9 NMR spektroszkópia	14
10 2017-es ZH kérdései és válaszai	15

1 Bevezetés a Szerves Kémiába

1.1 Nevezéktani elvárások

1. Legyen informatív
2. Legyen egyértelmű (leírás $\rightarrow$ 1 vegyület)
3. Egyediség (vegyület $\rightarrow$ 1 leírás)
4. Algoritmizálható szabályok
5. Képes legyen a vegyületről meglévő tudásunkat hűen visszaadni
6. Számítógépes támogatás

1.2 SMILES

1986-ban David Weininger találta ki a SMILES reprezentációt. Szabályai:

1. Atomokat a vegyjelük reprezentálja
2. Hidrogén atomok impliciten (szabad vegyértékekettéltik (a hidrogénatomokat nem írjuk ki))
3. Szomszédos atomok egymás mellett
4. Kettős kötések jele '='
5. Hármaskötések jele '#'
6. Elágazások jelzése zárójelekkel
7. Aromaskötések jele: ':'
8. sp^2 -es atomokat kisbetűvel írjuk
9. Gyűrűk leírásához az összekötendő atomok számot kapnak

Példák	SMILES	Vegyület
	CCCC	Bután
	NC(C)C(=O)O	Alanin
	c1ccccc1	Benzol

1.3 InChI

2001-ben az IUPAC elindította az InChI alapjainak kidolgozását, ebbenrészt vett a NIST. A cél egy valóban egységes és általánosan használható azonosító kidolgozása volt.

Az InChI a kémiai szerkezeteket 5 ún. rétegben írja le:

1. konnektivitás
2. tautomeria
3. izotópösszetétel
4. sztereokémia
5. elektronikus szerkezet.

Az InChI algoritmusnak 3 fő lépése van:

1. normalizálás (redundáns információk eltávolítása)
2. kanonizálás (egyértelmű atomazonosítók hozzárendelése)
3. szerializálás (karakterlánc hozzárendelése)

Ma már számos adatbázisprogram támogatja.

1.4 Szubsztitúciós nevezéktan

Ez a nevezéktan, amit szóban használunk, évszázadok alatt alakult ki, az alapján, hogy hogyan lehet szóban a legyorsabban leírni egy adott szerves vegyületet. Szabályai:

1. Megkeressük a leghosszabb szénláncot. Ha nem egyértelmű, azt válasszuk, amelyiken több funkcióscsoport van.
2. Megszámozzuk a lánc atomjait, attól a végtől kezdve, amelyikhez közelebb esnek a szubsztituensek. Ha nem egyértelmű, akkor amelyikhez közelebb esik a második, stb...
3. Nevezzük el az alkilcsoportokat.
4. A csoportokat ABC sorrendben soroljuk fel, mindegyik elé odaírjuk, melyik pozícióhoz kapcsolódik. A többször jelen lévő csoportok di-, tri-, tetra- stb. Előtagot kapnak.

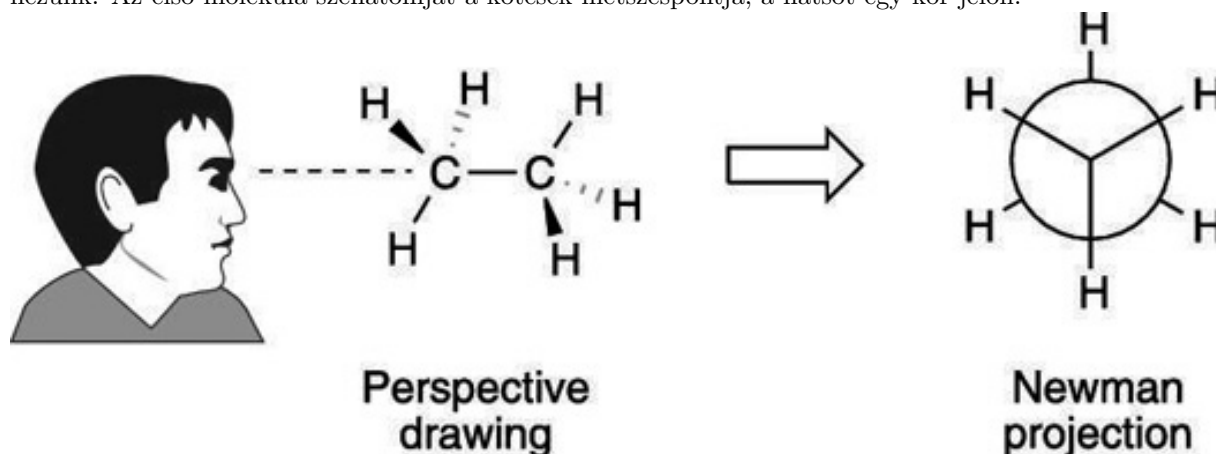
2 Szerves csoportok

2.1 Szénhidrogének téralkata

Az etán molekula két metil (CH_3) csoportból áll, 2 átfedő sp^3 hibridpályával, ezért szigma kötés alakul ki a két szénatom között. A szénatomok körüli elrendeződés közel tetraéderes.

2.1.1 Newman projekció

Ezt és más hasonló elrendezésű, 1-es kötéssel rendelkező molekulákat Newman projekcióval ábrázoljuk. A molekulát beállítjuk, úgy, hogy a két szénatom közötti kötés egybeessen azzal a szakasszal, amerre nézünk. Az első molekula szénatomját a kötések metszéspontja, a hátsót egy kör jelöli:

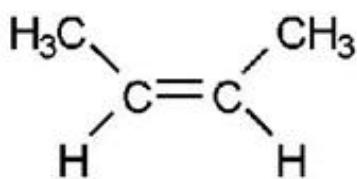


2.1.2 Konformációk

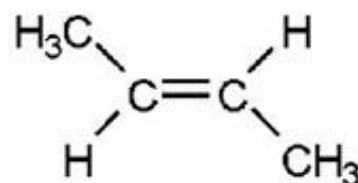
A kötések elfordulásával létrejövő téralakok neve a konformáció. **Konformereknek** nevezzük azokat a konformációkat, ahol az energia minimalizálódott.

A **diéderes szög** 4 atom definiálja. A szög az első három atom által kifeszített sík és a második három atom által kifeszített sík által bezárt szög.

Fontos megemlíteni, a legalább két szénatomos szerves molekulák esetén beszélhatunk a **cisz** és a **transz** konformációról. Ezek a konformációk, a ligandumok nagyságaitól függenek. Abban az esetben beszélünk **cisz** konformációról, ha a nagyobb ligandumok egymással szemben állnak. Ellenkező esetben **transz** konformációs izomerről beszélünk.



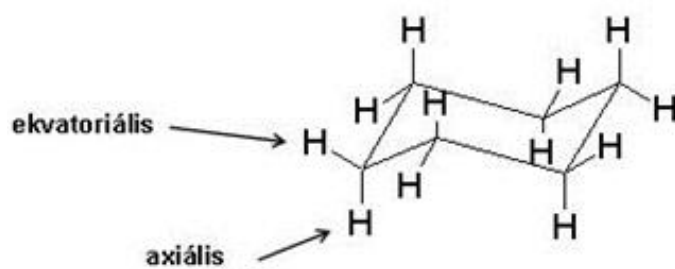
cisz-but-2-én
(Z)-but-2-én



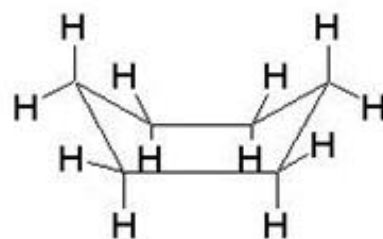
transz-but-2-én
(E)-but-2-én

A ciklohexánoknál 2 konformáció jöhet létre. Ha a gyűrűs struktúra minden három szénatom által bezárt legkisebb szögei hegyesszögek, akkor **kád** konformációról, ha van tompaszög, akkor **szék** konformációs izomernek nevezzük.

A ciklohexán gyűrű konformációi



„szék” konformáció



„kád” konformáció

3 Sztereokémia

Izomerek

- Konstitúciós izomerek: Az atomok kapcsolódási sorrendje eltérő
- Tautomerek: Ugyan az a vegyület két féle szerkezettel reagál
- Sztereoizomerek: Azonos konstitúció, eltérő térbeli szerkezet
 - Diasztereomerek: Nem enantiomerek
 - Konformációs diasztereomerek: Kötésmenti rotációval átalakíthatók egymásba
 - Konfigurációs diasztereomerek: Kötésmentirotációval nem alakíthatók át egymásba
 - Akirális diasztereomerek: Cisz-transz izomerek
 - Királis diasztereomerek: Több kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületek
 - Enantiomerek: Fedésbe nemhozható tükörképi párok
 - Konfigurációs enantiomerek: Kötésmenti rotációval nem átalakíthatók egymásba
 - Konformációs enantiomerek: Kötésmenti rotációval átalakíthatók egymásba

3.1 Kiralitás

A királis (kezes) tárgyak tükörképükkel nem hozhatók fedésbe sem rotáció, sem translációs mozgással (kivéve a molekulán belüli rotáció lehetőségét a konformációs sztereoizomerek esetében).

A kiralitás szerkezeti feltétele: a tárgynak ne legyen tükrözési szimmetriatengelye.

3.1.1 Típusai

1. Centrális kiralitás
 - (a) Sztereogén centrum (R,S,L,D)
 - (b) Egy királis (szén)atom
 - (c) Több királis szénatom
2. Axális kiralitás
 - (a) Tengely körüli elhelyezkedés (R,S)
 - (b) allénizoméria, spirovegyületek, atropizoméria
3. Planáris kiralitás
 - (a) Síkhoz viszonyított helyzet (P, pR, M, pS)
 - (b) csavartkádak, transz cikloalkén
4. Helikális kiralitás
 - (a) Nem síkbeli csavarvonalak (P, M)
 - (b) alkán konformerek
 - (c) helicének

3.2 Konfigurációs izoméria

3.2.1 Konfigurációs diasztereoméria

Fizikai és kémiai tulajdonságaik eltérnek.

3.2.2 Konfigurációs enantiomerek

Fizikai és kémiai tulajdonságok megegyeznek, kivéve

1. azonos mértékű, de ellentétes irányú optikai forgatóképesség
2. eltérő reaktivitás más királis vegyületekkel való reakcióban.

3.2.3 Konfiguráció megadása

1. Abszolút: atomokonkrét térbeli helyzete, szabályok alapján (pl.: CIP)
2. Relatív: referenciavegyülethez viszonyítva
3. Optikai forgatás iránya: mérés alapján

Nincs egyértelmű összefüggés a háromféle módon megadott konfiguráció között!

3.2.4 Abszolút konfiguráció

1. A sztereocentrumhoz közvetlenül kapcsolódó atomok rangsorba állítása. Az atomok rangja rendszámmal nő.
2. Ha két szubsztituens atom rangja azonos, akkor a konnektivitás menetén, az első különbséget keressük.
3. A vizsgált molekulát ekkor beforgatjuk úgy, hogy a legkisebb rangsorú atomot kitakarja a kiralitáscentrum. Ekkor ha az atomok rangsora óráiránnyal egy irányba növekszik, akkor **R**, amúgy **S** konfigurációjú.

4 Gyűrűs vegyületek

4.1 Konjugált kettőskötés rendszerek

Az energiakülömbőség a HOMO-LUMO pályák között egyre kisebb. Ez az energiakülömbőség a látható fény spektrumába esik, ezért ha az elektronjai gerjesztődnek, akkor a visszaverődő fény a látható, monokromatikus fény lesz.

4.2 Aromás vegyületek

4.2.1 Az aromás rendszer kialakulásának feltételei

1. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer legyen
2. $4n + 2$ elektron részvétele a delokalizációban (Hückel szabály)
3. A gyűrűrendszert alkotó atomváz koplanáris, vagy közel koplanáris legyen

Aromaticitás: az elektron köráram stabilizálja a rendszert.

Paramágneses gyűrűáram: a külső H atomok kémiai eltolódása magasabb, mint a megfelelő nemaromás rendszer esetén.

4.3 Antiaromás vegyületek

4.3.1 Az antiaromás rendszer kialakulásának feltétele

1. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer legyen
2. $4n$ elektron részvétele a delokalizációban
3. A gyűrűrendszert alkotó atomváz koplanáris, vagy közel koplanáris legyen

Antiaromaticitás: az elektron köráram destabilizálja a rendszert.

Paramágneses gyűrűáram: a külső H atomok kémiai eltolódása alacsonyabb, mint a megfelelő nemaromás rendszer esetén.

5 Aminosavak, bázisok

5.1 Fehérjék építőkövei

Királis α -aminosavak (a karboxilcsoportot követő szénatom a szerves kémiában a 2. szénatom, biokémiában α -szénatom, ehhez kapcsolódik az aminocsoport, ezért α -aminosav)

2 aminosav, a treonin és izoleucin 2 királis szénatommal rendelkezik, fehérjékben a 4 sztereoizomer közül csak az egyik fordul elő.

Két aminosav peptidkötéssel kapcsolódhat össze. Általában egy aminosav-molekula karboxilcsoportjából és egy másik aminosav-molekula aminocsoportjából vízkilépéssel (kondenzáció) keletkezik. Eredménye erős, kovalens kötéssel összekapcsolt dipeptid. Ebből polipeptid lánc lehet. A peptidkötések hidrolízissel felszakíthatók, így aminosavakra bonthatók. Megtalálható a nukleinsavakban gyűrűs amidok formájában, a fehérjékben és a szintetikus műszálak bizonyos típusában (poliamidok).

5.2 Nukleinsavakban előforduló bázisok

5.2.1 Pirimidin bázisok

1. Citozin (C)
2. Uracil (U)
3. Timin (T)

5.2.2 Purin bázisok

1. Guanin (G)
2. Adenin (A)

Ezek a bázisok páronként (Guanin-Citozin, Adenin-Tirimin) "összeillenek" és 2 vagy 3 H-kötéssel óriási stabilizációt érnek el.

Ezeknek a bázisoknak, ha az 1. számú N-atomját kondenzációval összekötjük a ribofruktóz 1. C-atomjával, egy stabil molekulát kapunk (citidin, uridin, tiridin, adenzin, guanozin).

Adott két ilyen molekulának 5. és 3. szénatomjait ha egy foszfáttal közvetítve kondenzációval összekötünk, akkor "végtelen" hosszú α -héliceket kapunk.

Ha kombnáljuk az előző 3 történet, kapjuk a DNS antiparallel láncokat.

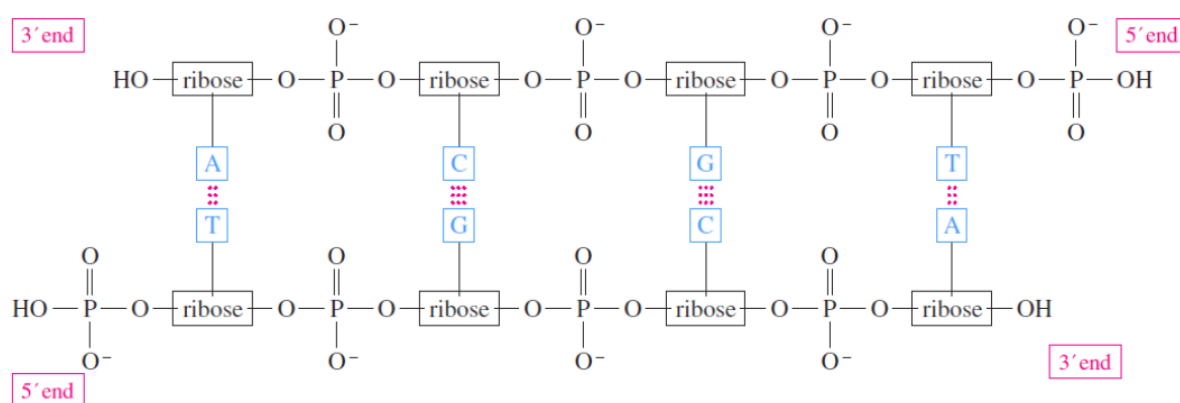


FIGURE 23-26

6 Reakciókinetika

A tapasztalatok szerint a kémiai reakciók ritkán mennek végbe úgy, ahogy azt a sztöchiometriai egyenlet alapján várnánk. A legtöbb átalakulás nem egyetlen reakciólépés eredménye, hanem több egyszerűbb, egymás után (sorosan) vagy egymás mellett (párhuzamosan) lezajló elemi folyamat eredőjének tekinthető. Ezeket az elemi folyamatokat nevezzük reakciólépéseknek. Egy konkrét reakció esetében ezeknek az elemi lépéseknek az összességét nevezzük a reakció mechanizmusának, vagyis a mechanizmus megadásával leírjuk a reakció során lejátszódó részfolyamatokat, a fennálló egyensúlyokat, és megadjuk az esetleg képződő közti termékeket.

A reakciókinetikai vizsgálatok elsődleges célja a folyamat sebességének megállapítása, illetve a folyamat időbeli lefolyását leíró izoterm bruttó sebességi egyenlet megalkotása. További cél lehet a reakció időbeli lefolyásának vizsgálatából és az esetleges közti termékek azonosítása során szerzett információk alapján a reakció mechanizmusának megadása.

6.1 A reakciósebesség

Ha vizsgálunk egy homogén reakciót, amely állandó térfogaton és hőmérsékleten irreverzibilisen és kvantitatíve játszódik le (közttermékek felhalmozódása nélkül) a következő sztöchiometriai egyenlet szerint:



akkor a reakciósebességet úgy is definiálhatjuk, mint a reakció partnerek vagy a termékek koncentrációjának időbeli változását:

$$v = -\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{v_X} \frac{d[X]}{dt} = -\frac{1}{v_Y} \frac{d[Y]}{dt}$$

ahol $[A]$, $[B]$, $[X]$, $[Y]$ az A,B,X,Y anyagok pillanatnyi koncentrációi, a v_A , v_B , v_X , v_Y az egyenlet sztöchiometriai együtthatóit jelenti.

6.2 A reakció rendje

Mivel minden elemi reakciólépés csak úgy mehet végbe, hogy a megfelelő energiájú komponensek érintkezésbe kerülnek egymással, a sikeres találkozások, ütközések valószínűsége, azaz a reakció ezzel arányos sebessége adott hőmérsékleten a reagáló anyagok pillanatnyi koncentrációjának a függvénye. A sebességi egyenlet ezen gondolatmenet alapján:

$$v = \frac{dc_B}{dt} = k c_A^{r_A} c_B^{r_B} c_C^{r_C} \dots$$

ahol k reakciósebességi együtthatója, és $\sum_i r_i = r$ a reakció rendűsége (bruttó rendűsége, kinetikai rendje) az r_A , r_B , r_C reakcióban résztvevő komponensekre vonatkozó részrend, c_A , c_B , c_C az egyes reakciópartnerek pillanatnyi koncentrációja. A fenti egyenletben szereplő sebességi együtthatót és a részrendeket kísérletileg kell meghatározni!

Egy adott reakció esetén a rendet kísérletileg kell meghatározni, ezért a reakció rendűségét mindig szigorúan meg kell különböztetni a reakció molekularitásától. A reakció molekularitása ugyanis már a reakció mechanizmusával összefüggő fogalom, és azt mutatja meg, hogy az adott reakciólépés hány molekula kémiai kölcsönhatása során jön létre. Ebből nyilvánvaló, hogy molekularitásról valójában csakis elemi reakciók esetében beszélhetünk.

6.3 A reakciósebesség hőmérsékletfüggése

Általános tapasztalat, hogy a homogén kémiai reakciók egy részének sebessége növekszik a hőmérséklet növekedésével. Kísérleti vizsgálatok alapján állította fel Arrhenius a következő összefüggést:

$$k_r = A e^{-E_a/RT} \quad \text{vagy} \quad \lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3RT}$$

Ahol k a reakció sebességi együtthatója, A az ún. preexponenciális együttható, (értelmezésével a reakciósebességi elméletek foglalkoznak), E -t pedig aktiválási energiának hívjuk.

Az összefüggés csak szűk hőmérséklet intervallumban érvényes, mert A és E_a egyaránt függhetnek a hőmérséklettől. Az összefüggés csak akkor érvényes, ha a folyamat egyszerű és termikus aktiválású.

6.4 Aktivált komplex, átmeneti állapot, átmeneti szerkezet

Az **aktivált komplex** az atomok olyan elrendeződése (összességében neutrális vagy töltéssel rendelkező) ami a potenciális energiagörbe maximumának felel meg, amely leírja reaktáns(ok) termék(ek)ké történő alakulását egy reakciólépés során, és tartalmazza a reakció körülményei között jellemző vibrációkat és rotációkat.

Az **átmeneti állapot** (transition state, TS) olyan hipotetikus termodinamikai állapot, amely egy adott reakciólépés energiaprofilja maximumának felel meg.

Az **átmeneti szerkezet** olyan hipotetikus, statikus térbeli atomi elrendeződés, amely egy adott reakciólépés energiaprofilja maximumának felel meg, mely leírja reaktáns(ok) termék(ek)ké történő alakulását egy reakciólépés során. A fogalmat rendszerint olyan szerkezetekre értjük, amelyeket elméleti számításokból kapunk, és az atomi elrendeződéseket a vibrációs és rotációs mozgások mellőzésével írja le.

6.5 Elemi reakció, összehangolt és egyidejű reakciólépés

Elemi reakció: egy komplex reakcióséma egyetlen lépése, amelyben nincsenek intermedierek és egyetlen átmeneti állapoton keresztül játszódik le.

Összefüggőnek mondjuk azokat a változásokat, amelyek ugyanazon reakciólépés során játszódnak le. Lehetnek, de nem feltétlenül egyidejűek.

Egyidejűek az egy reakciólépés során pontosan időben ugyanakkor lezajló változások, szükségszerűen összefüggőek.

7 Reakciótípusok

8 UV-VIS spektroszkópia

9 NMR spektroszkópia

10 2017-es ZH kérdései és válaszai

Q: Az ... reakció lefutása során az érintett kiralitáscentrumok körül ... képződése történik.

A:

1. SN1, racém termék
2. SN2, inverz kiralitású termék

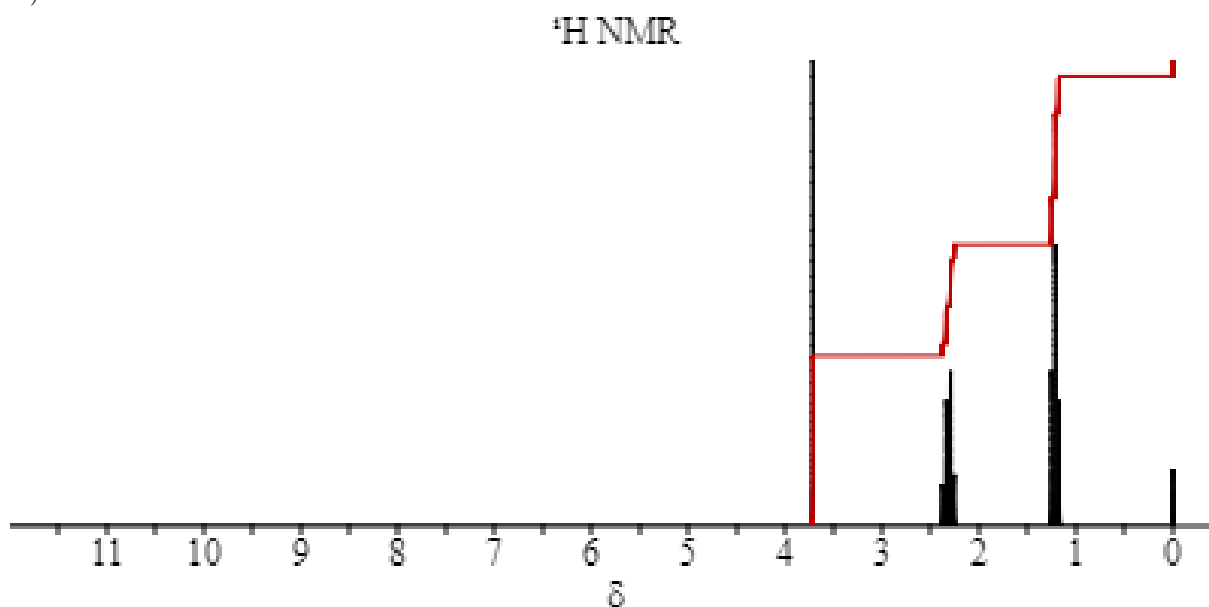
Q: Az alábbiak egyértelműen csak egy - adott fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságokkal rendelkező - molekulát azonosítanak.

A:

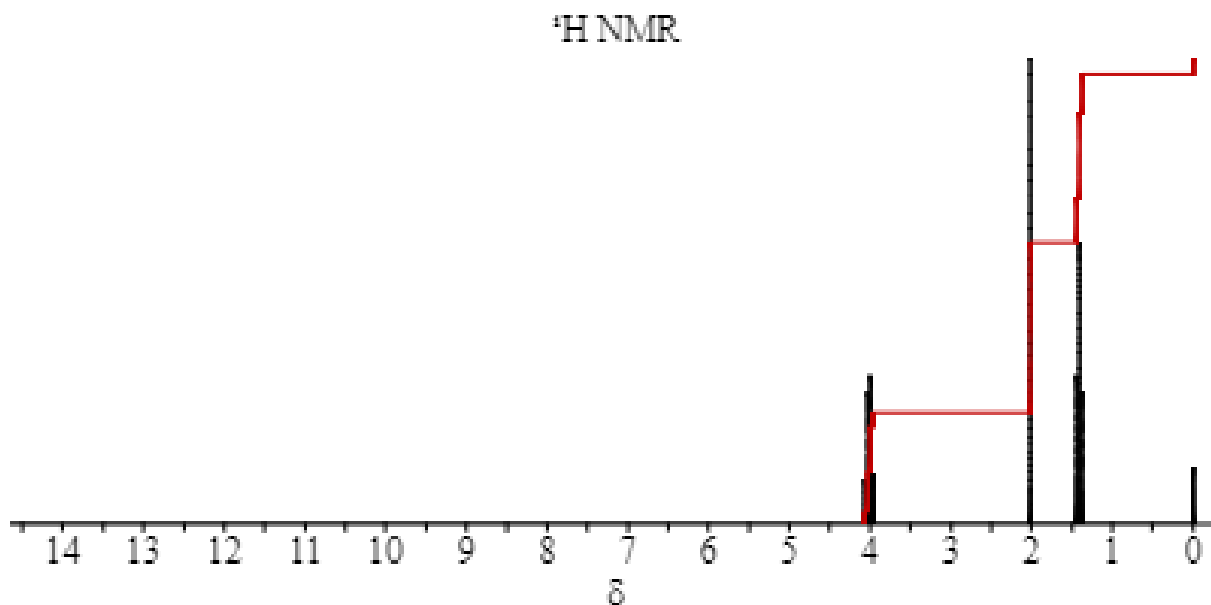
1. InChi leírás
2. kémiai nevezéktan által adott név
3. Fischer projekcióval rajzolt szerkezet

Q: Adja meg az alábbi spektrumhoz a megfelelő molekulákat.

A)



B)



A:

1. A3 CCC(=O)OC
2. B2 CC(=O)OCC

Q: Királis enantiomerek olyan sztereoizomerek, amelyek ...

A: Egymással fedésbe nem hozható tükörképi párjai egymásnak.

Q: Az alábbi spektroszkópai módszerek részletes információt adnak a molekula szerkezetéről.

A:

1. IR spektroszkópia
2. MS-tömegspektroszkópia
3. ¹³C-NMR

Q: Az ¹H-NMR és ¹³C-NMR spektroszkópai módszerek esetén ...

A:

1. Akár egy mérésben is kaphatunk információt mindkét spektrumról
2. Mindkettő a szerves molekula szerkezetéről ad részletes információt

Q: Az ¹H-NMR spektroszkópiában a kémiai eltolódás mértéke ...

A: Függ a vizsgált H atommagokat körülvevő elektronfelhő méretétől.

Q: A Cahn-Ingold-Prelog (CIP) szabályok ...

A:

1. A molekulák kiralitáscentrumainak abszolút (R/S) konfigurációjának meghatározásához használatosak
2. A szubsztituensek prioritása alapján határozzák meg a konfigurációt

Q: Kétmolekulás elemi reakció esetén a(z) ...

A:

1. sebesség függ a hőmérséklettől
2. reakció sebessége függ mindkét anyag koncentrációjától

Q: Az alábbi csoportok közös tulajdonsága ... Amino-, nitro-, nitrózó-, amidcsoport.

A: N-atomot tartalmaz

Q: A Fischer projekció segítségével ...

A: Megadható a molekula abszolút konfigurációja a kiralitáscentrumoknál

Q: Aromás rendszer esetén ...

A:

1. heteroatom is szerepelhet a gyűrűben.
2. a delokalizációnak gyűrűstabilizáló szerepe van.

Q: A királis diasztereomerek olyan sztereoizomerek, amelyek ...

A: Egymással fedésbe nem hozhatóak és tükörképi viszonyban sem állnak.

Q: Az aromás elektronszerkezethez szükséges feltételek.

A:

1. Az érintett atomok közel egy síkban kell elhelyezkedjenek
2. $4n+2$ delokalizált elektron
3. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer

Q: A szerves kémiai reakciók osztályai ...

A:

1. addíció
2. szubsztitúció
3. elimináció

Q: Mely állítások igazak az aminosavakra?

A:

1. Fehérjében peptid kötéssel kapcsolódnak
2. Fehérjében alfa-aminosavak találhatóak
3. Fehérjékben a D-aminosavak fordulnak elő

Q: A bróm esetén a molekulák között ... típusú reakció megy végbe. Ez ... reakciótípus.

A: elektrofil addíció, kétmolekulás

Q: A színes molekulákra vonatkozólag az alábbiak igazak.

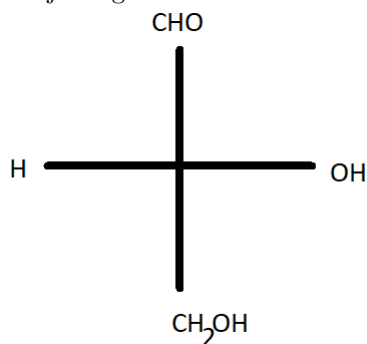
A:

1. Nagyobb konjugált kettőskötésrendszert tartalmaznak
2. Akár ionizáció esetén is kialakulhat konjugált kettőskötés rendszer

Q: Az abszolút konfiguráció megadásához szükség van a(z) ...

A: kiralitáscentrumon lévő 4 különböző szubsztituens prioritási sorrendjére.

Q: Adja meg a mellékelt ábrán lévő gliceraldehid abszolút és relatív konfigurációját.



A: R,D

Q: HCl-dal buténra végzett ... addíció esetén ... termék keletkezik.

A: elektrofil, racém

Q: A tömegspektrométer ...

A:

1. kémiai szerkezetvizsgálatra alkalmas eszköz
2. az elpárologtatott minta ionizálásával hozza létre az elválasztandó részecskéket

Q: Az optikai forgatóképesség ...

A: a molekulák egyedi fizio-kémiai tulajdonsága

Q: Sósav butadiénre való addíciójakor ...

A:

1. az 1,4 addíciós termék termodinamikailag stabilabb
2. az 1,2 addíciós termék kinetikailag gyorsabban kialakul

Q: Az ^1H -NMR spektroszkópiában ...

A: a hidrogén atommagok mágneses tulajdonságait és relaxációját mérjük

Q: A szubsztitúciós nevezéktan ...

A:

1. rekurzív szabályokkal akár elágazó oldalláncokat is tud kezelni
2. egyértelműen leírja az adott vegyületet