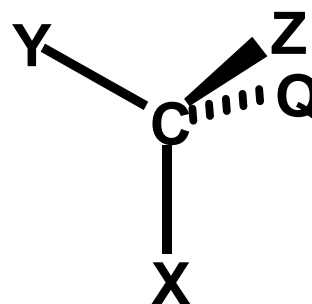
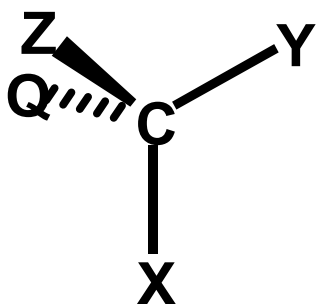
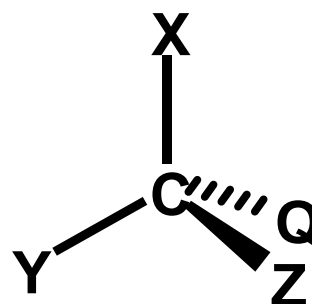
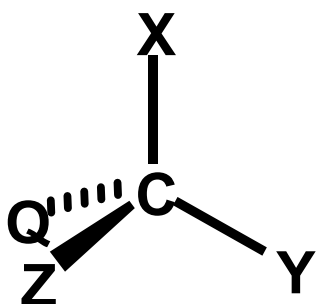


### A szén tetraédes vegyérték-orientációja (van 't Hoff, Le Bel, 1874)

Perspektivikus ábrázolásmód: a központi szénatomtól indulva 2 vonal a papír síkjában halad (ezek az ábrán az egyenes vastagságúak), egy vonal a papír síkja mögé mutat (az ábrán a szaggatott vonal), egy vonal pedig a papír síkjából kiemelkedő irányt jelöl (ez az ábrán a vastagodó telt vonal). A szénatom egy tetraéder középpontjában van, a vegyértékvonalak a tetraéder csúcaiba mutatnak.



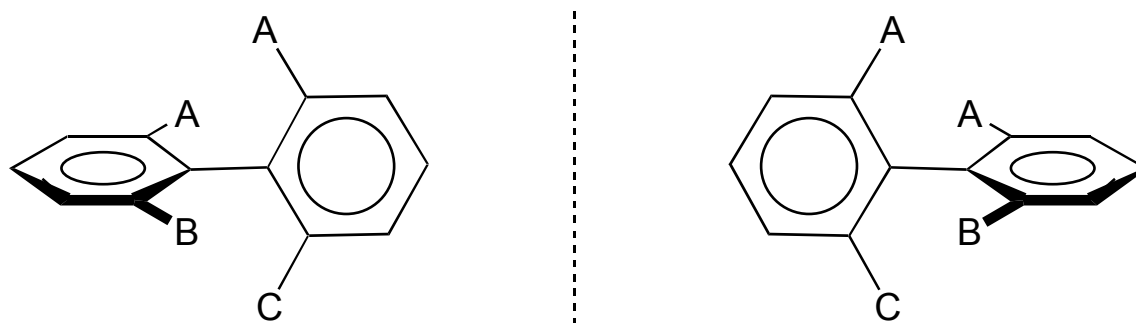
Sztereoizomerek: azonos szerkezettel (konnektivitással) jellemezhető molekulák eltérő térbeli atomi elrendeződéssel rendelkező változatai. A sztereoizoméria jelensége akkor figyelhető meg, ha a sztereoizomerek egymásba alakulása az adott körülmények között gátolt.

Konfiguráció: a molekulát alkotó atomok kölcsönös térbeli elrendeződése, nem tekintve az egyszeres kötések körüli elforgatásnak betudható különbségeket.

Konformáció: a molekulát alkotó atomok kölcsönös térbeli elrendeződése, figyelembe véve az egyszeres kötések körüli elforgatásból adódó különbségeket is.

A sztereoizoméria legfontosabb törvényszerűségei jól tanulmányozhatók a valóságos molekulák szimmetriasajátságait visszaadó kimerevített geometriai modellek segítségével, de a modellek érvényességi körét esetenként pontosan definiálni kell.

Királis molekulamodell: nem hozható fedésbe a tükörképével. Az ilyen modellnek nincs tükrözési szimmetriatengelye, vagy a gyakori legegyszerűbb esetet tekintve: nincs belső tükörsíkja. Az alábbi kimerevített geometriai molekulamodell királis, viszont az ilyen típusú vegyületeknél csak akkor figyelhető meg királis viselkedés (optikai aktivitás) szobahőmérsékleten, ha a szubsztituensek (A, B, és C) elég nagy térigényűek ahhoz, hogy ilyen körülmények között meggátolják a két fenilcsoport közötti egyszeres kötés körüli rotációt, ami a két sztereoizomert egymásba vinné.



Enantiomerek: olyan sztereoizomer molekulamodellek, amelyek tükörképi viszonyban vannak és egymással fedésbe nem hozhatók. Enantiomereknek nevezik az említett modelleknek megfelelő valóságos vegyületeket is. Ezek oldatban, azonos körülmények között a poláros fény síkját azonos abszolút értékben, de ellentétes előjellel forgatják el.

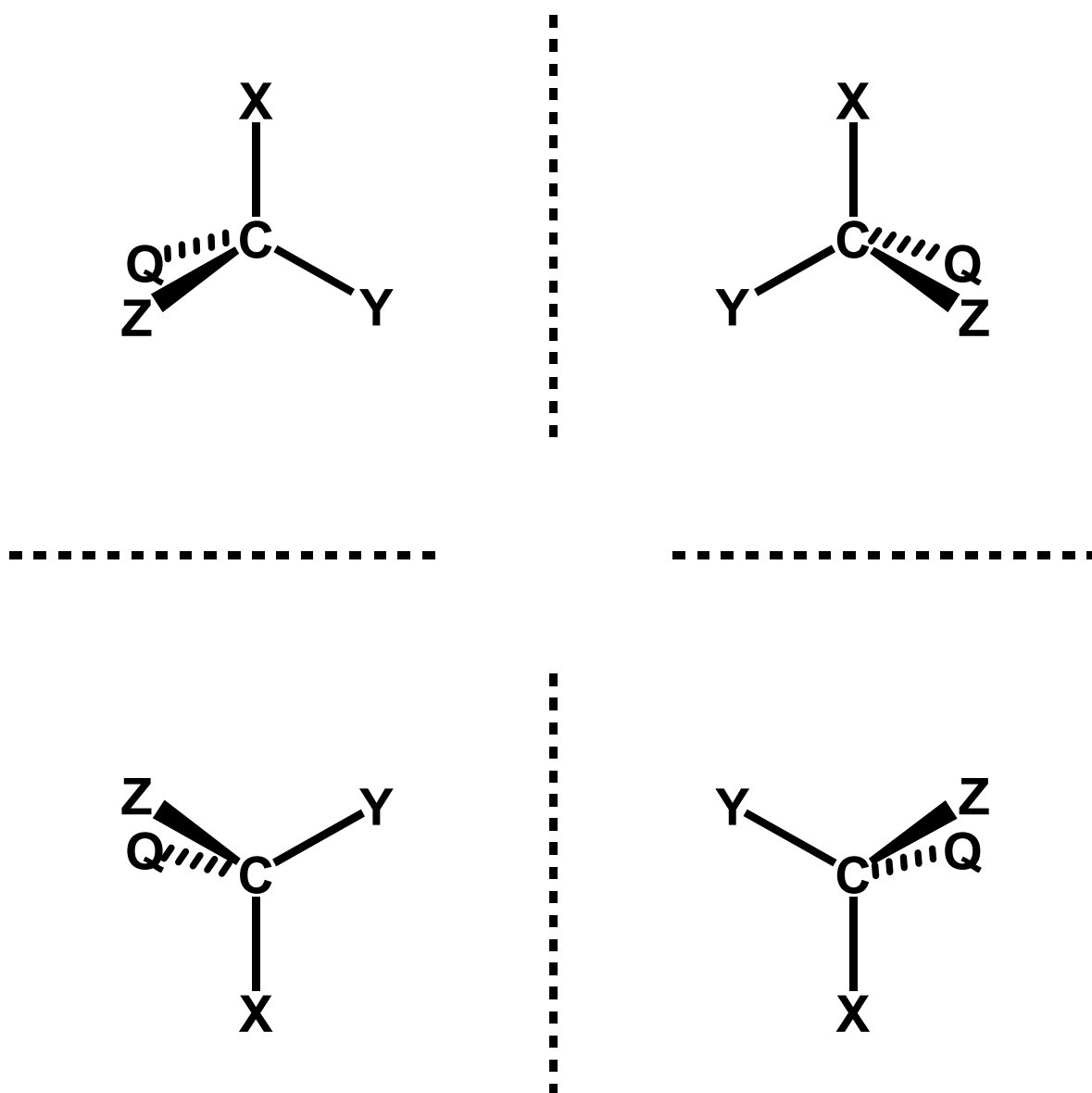
Akirális molekulamodell: eltolási és elforgatási műveletek segítségével önmagával fedésbe hozható. Az ilyen modellnek van tükrözési szimmetriatengelye, vagy a gyakori legegyszerűbb esetet tekintve: van belső tükörsíkja.

Bizonyos típusú szerves molekulamodellek kiralitása telített, tetraédres orientációjú széncentrumok körüli elrendeződésre vezethető vissza. Az olyan telített széncentrumokat, amikhez négy különböző szubsztituens kapcsolódik aszimmetriacentrumoknak vagy kiralitáscentrumoknak nevezzük. Mint a fenti példa mutatja, nem csak kiralitáscentrummal rendelkező modellek lehetnek királisak, viszont a kiralitás fogalmaköre jól körbejárható az aszimmetriacentrummal rendelkező modellek segítségével, így az alapfogalmakat ezeken keresztül könnyű elsajátítani.

## Sztereokémia

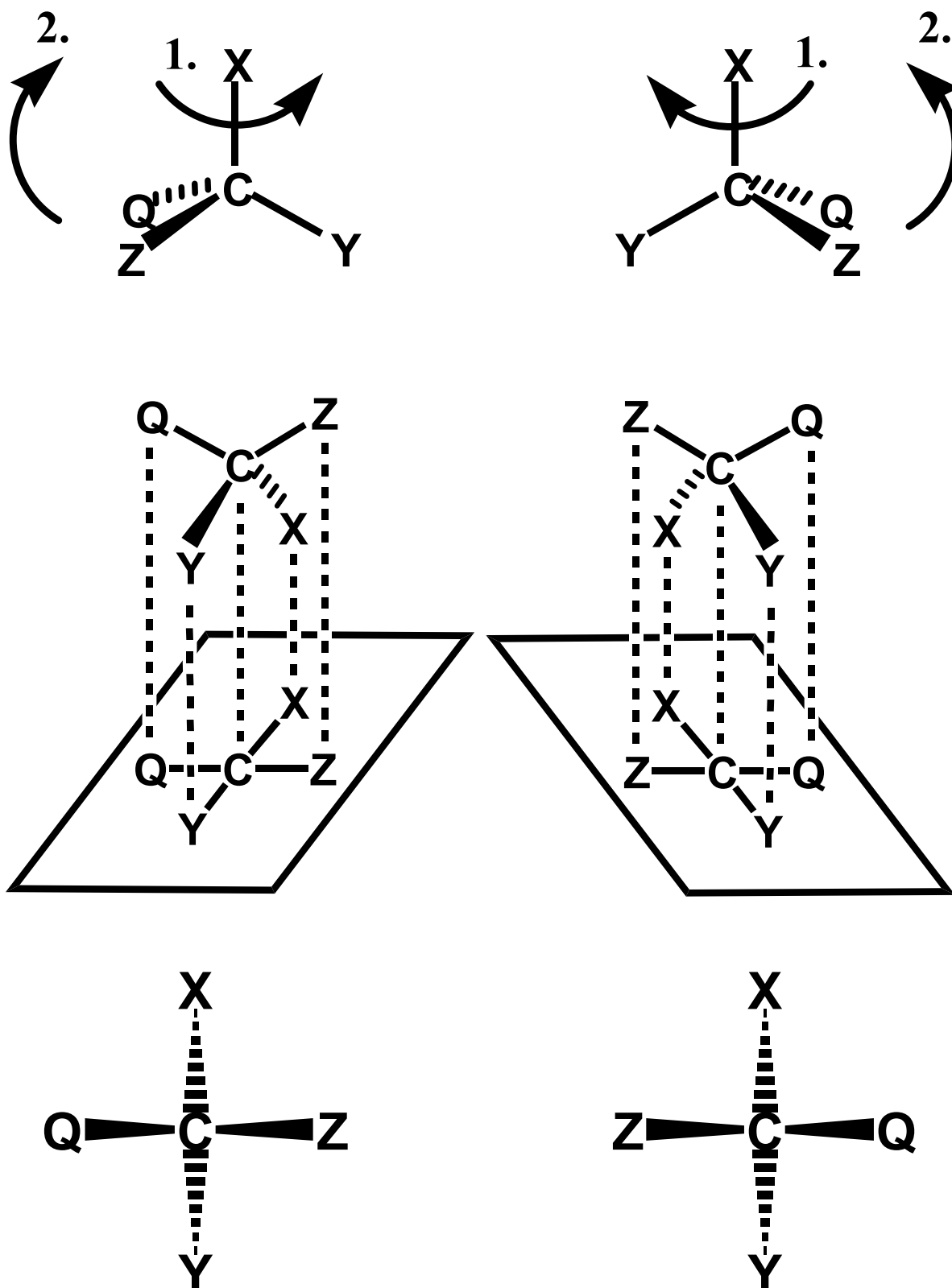
Optikai aktivitás: a poláros fény síkjának elforgatása. Nem minden szerves vegyületre jellemző.

Optikai izoméria: léteznek olyan azonos szerkezetű szerves vegyületek, amelyek abban különböznek egymástól, hogy azonos körülmények között az oldatuk a poláros fény síkját azonos abszolút értékben, de ellentétes előjellel forgatja el. Ez a tulajdonság arra vezethető vissza, hogy egy adott szerkezet esetében a molekulát alkotó atomok térbeli elrendeződése különböző lehet. Az optikai izomerek perspektivikus szerkezeti képletei (a geometriai modellek vetületei) tükörképi viszonyban vannak: ezek a tükörképek nem hozhatók fedésbe egymással.



Az ábrán a szaggatott vonalak tükörsíkokat jelölnek. Tükörképi viszonyban vannak egymással: bal felső és jobb felső képletek, bal alsó és jobb alsó képletek, bal felső és bal alsó képletek, jobb felső és jobb alsó képletek. Azonosak egymással, tehát fedésbe hozhatók: bal felső és jobb alsó képletek, valamint a jobb felső és bal alsó képletek.

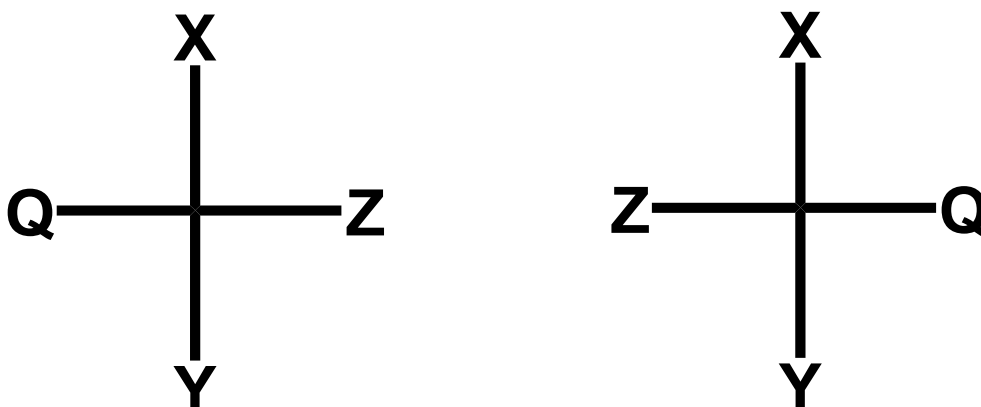
## Fischer-projekció



## Projektív képletek

A nem mindenki számára könnyen átlátható perspektivikus képletek helyett gyakran előnyösebb az úgynevezett projektív képletek használata a sztereoizomerek megkülönböztetése céljából. Projektív képleteket először Emil Fischer használta. A projektív képletek alkalmazhatóságának legfontosabb kritériumai a vetítési szabályok és a képletekkel végezhető transzformációk egyértelművé tétele és egységesítése. Az előző oldalon szereplő, Fischer-projekció néven ismert vetítési művelet szabályainak kidolgozásában Emil Fischer mellett mások (pl. Freudenberg és Wohl) is közreműködtek. A síkra való vetítés szabályai:

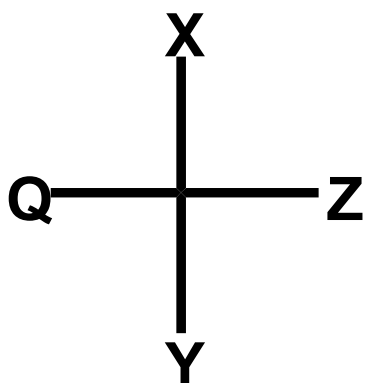
A tetraédert ábrázoló perspektivikus képletet fordítsuk úgy, hogy két szubsztituens szimmetrikusan a papír (azaz a vetítés) síkjából kifelé álljon (az ábrán az 1. forgatás után a **Q** és **Z** szubsztituensek kerülnek ilyen helyzetbe), majd billentsük úgy el a tetraédert (2. forgatás), hogy a kifelé mutató szubsztituensek és a központi szénatom által alkotott háromszög (**QCZ**) merőleges legyen a vetítési síkra. Ennek eredményeképpen a másik két szubsztituens és a központi szénatom által bezárt (**XCY**) háromszög szintén merőleges lesz a vetítési síkra, csak a két szubsztituens (**X,Y**) a sík mögé irányul (középső ábrásor). Az így kapott síkbeli vetület tehát olyan elrendeződést reprezentál, amelyben a függőleges vonal mentén lévő szubsztituensek valójában hátrafelé, míg a vízszintes vonal mentén lévő szubsztituensek előre mutatnak (ld. az ábra alsó sorát). További egyszerűsítést végrehajtva - az eredeti jelentés megtartása mellett - a szubsztituenseket egy csúcsára állított négyzet átlóinak végpontjába helyezve a központi szénatomot ki szoktuk hagyni az ábrázolásból.



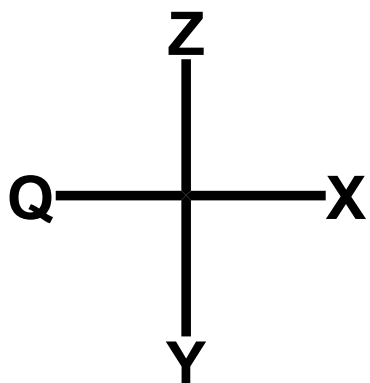
Az így kapott síkbeli vetületek (projektív képletek) egyértelműen jellemezznek egy-egy sztereoizomert, amennyiben e képletekkel ill. képleteken végezhető műveletek szabályait szigorúan betartjuk. Tilos olyan műveletek végzése, amelyek megváltoztatják a kiralitáscentrum konfigurációját. Ha a projektív képletben két szubsztituens felcserélünk egymással vagy a képletet  $90^\circ$ -kal elforgatjuk, megváltozik a kiralitáscentrum konfigurációja, kétszeres szubsztituenscseré vagy a projektív képlet  $180^\circ$ -os elforgatása viszont a konfigurációt változatlanul hagyja.

A következő oldalon lévő ábra az egyszeres szubsztituenscseré hatását mutatja be: az ábra bal oldalán lefelé haladva, alul áttérve a jobb oldalra, majd ott felfelé haladva látható, hogy az eredeti modell tükörképi párját kaptuk, tehát a Fischer-projekción végzett egyszeres szubsztituenscseré ellentétesre változtatja a kiralitáscentrum konfigurációját.

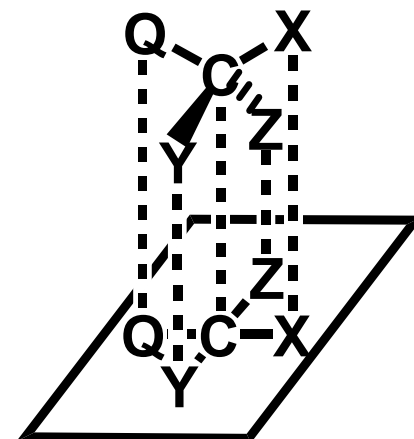
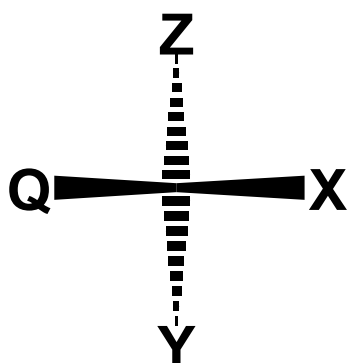
Eredeti modell



1-szeres csere: X / Z

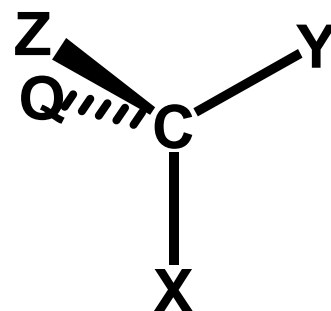
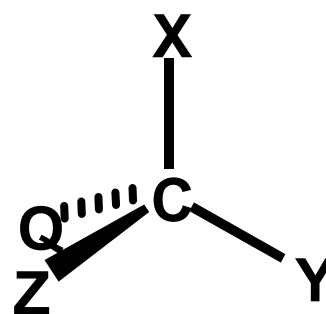


Ez a vetület az alábbi térállásnak felel meg:

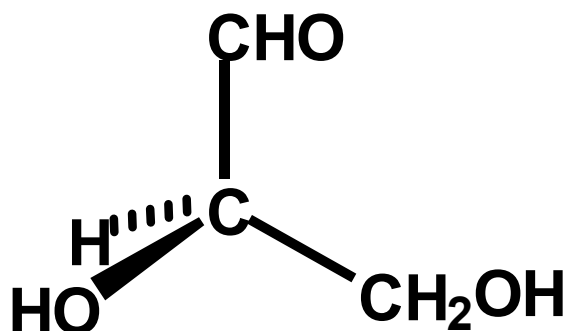


Visszaalakítás

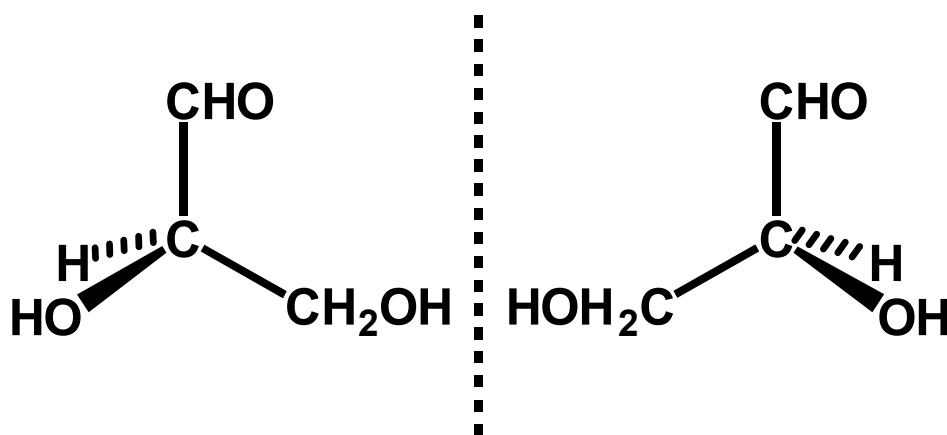
Eredeti modell

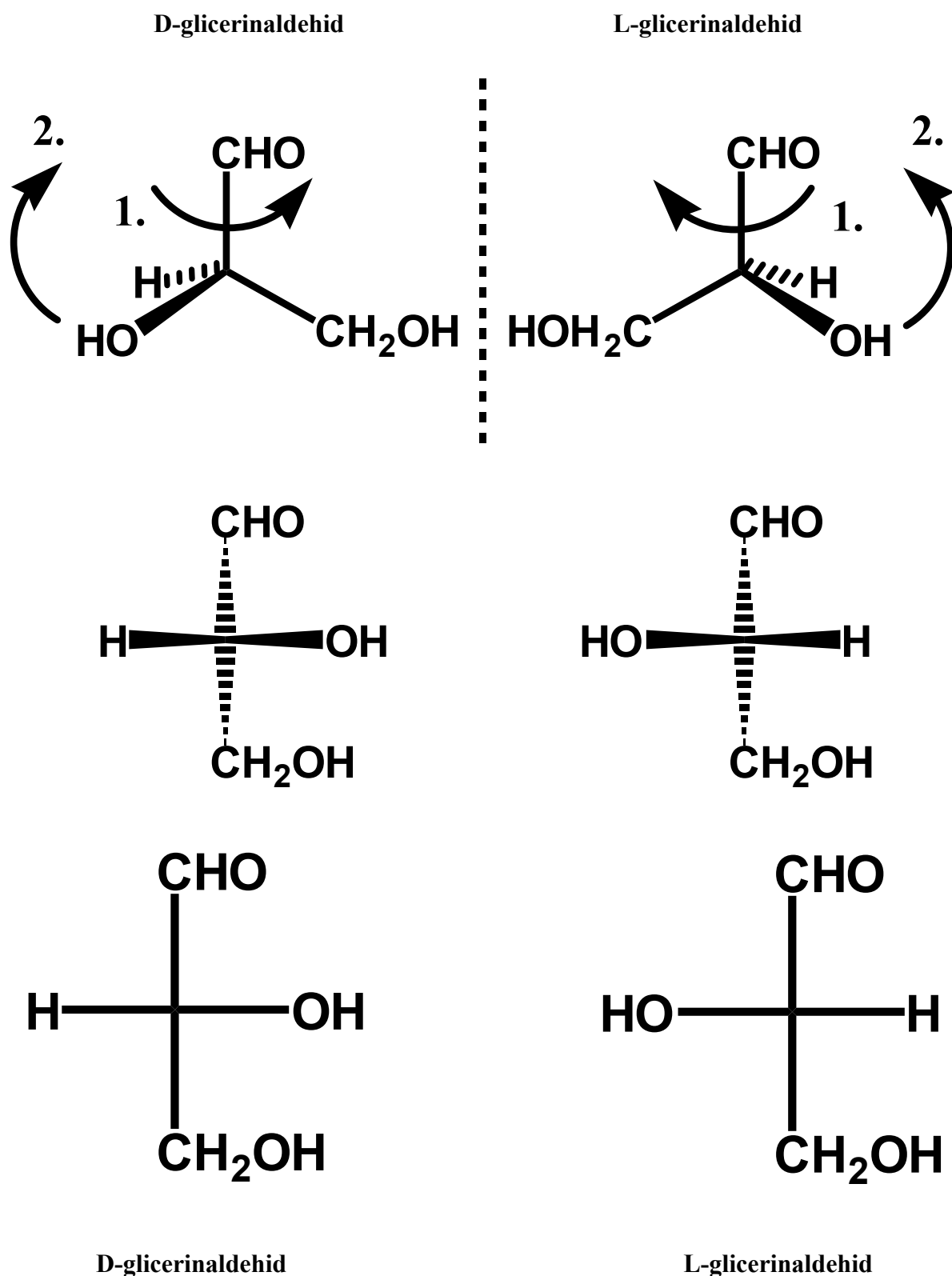


Az egyes sztereoizomereket reprezentáló molekulamodellek egyértelmű elnevezése céljából további megállapodásokra volt szükség. Emil Fischer, aki a szénhidrátok körében is úttörő vizsgálatokat végzett, önkényesen megszabta, hogy melyik projektív képlet feleljen meg a poláros fény síkját jobbra forgató (természetes szőlőcukorból levezethető) cukorsavnak, anélkül, hogy a vegyület valóságos térszerkezetét ismerte volna (később kiderült, hogy választása szerencsés volt, mert az általa felírt térszerkezet megfelel a valóságos térszerkezetnek). Emil Fischer ezzel az önkényes döntésével tulajdonképpen az összes olyan vegyület térszerkezeti modelljét is definiálta, amely vegyületek egyértelmű reakciókkal az említett cukorsavra visszavezethetők voltak. Ez természetesen csak egy **relatív** konfiguráció-definíció volt, amely arra épült, hogy ha az említett cukorsavra vonatkozó hipotézis igaz, akkor a belőle levont következtetések is igazak. A későbbiek során a relatív konfigurációkat kezdték a sokkal egyszerűbb szerkezetű, de a jobbra forgató cukorsavval egyértelműen összefüggésbe hozható, jobbra forgató glicerin-aldehidre visszavezetni, amely glicerin-aldehid-sztereoizomert az alábbi képlettel jellemezték (mint később kiderült, helyesen):



A fenti perspektivikus képletből definíció szerint úgy kell Fischer-projekciót készíteni, hogy a projektív képletben az aldehyd-csoport a függőleges vonal tetején, a hidroximetil-csoport a függőleges vonal alján, a hidroxil-csoport pedig a vízszintes vonal jobb oldalán helyezkedjen el. A megállapodás szerint az a modell, aminek Fischer-projekciójában a kiralitáscentrumhoz kapcsolódó jellemző funkciós csoport (esetünkben az **OH**-csoport) jobb oldalra kerül, a „**D**” konfigurációmegjelölést kapja, míg annak a modellnek a kiralitását, aminek Fischer-projekciójában a jellemző funkciós csoport bal oldalon található, az „**L**” előtaggal jellemezzük. Az alábbiakban ismét láthatjuk a Fischer-projekciók készítésének szabályait a **D**- és **L**-glicerin-aldehid példáján.

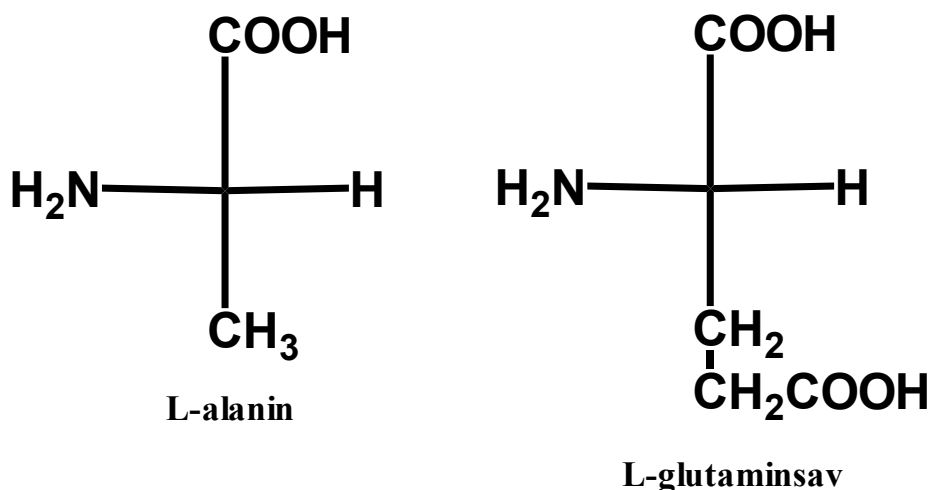




A jobbra forgató glicerinaldehid (tehát a valóságos vegyület) és a neki megfelelő fenti képlet közti kapcsolatot úgy teremjük meg, hogy az elnevezésbe beírjuk a valóságos vegyület forgatóképességének előjelét: **D-(+)-glicerinaldehid**. Amikor az elnevezésben nem tüntetjük fel a forgatóképesség előjelét, akkor következtetéseinket csak az adott térszerkezetű molekulamodellekre vonatkoztatjuk.

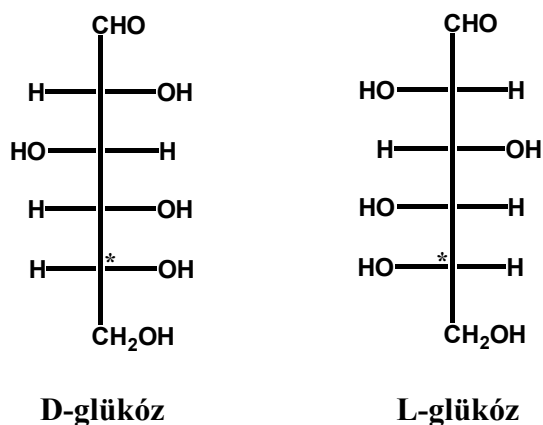


Más típusú szerkezetek esetében is lehetséges a konfiguráció megjelölése az úgynevezett csoportegyeztetési szabály alapján: a kérdéses kiralitáscentrum középpontba helyezésével elkészítjük a molekula modelljének Fischer-projekcióját úgy, hogy a legmagasabb oxidációs fokú csoport kerüljön a glicerin-aldehid aldehidcsoportja helyére, a leghosszabb szénlánc a glicerin-aldehid hidroximetil-csoportja helyére, a vegyületre jellemző funkciós csoport (pl. aminosavaknál az aminosocsoport) a glicerin-aldehid hidroxicsocsoportja helyére. Amennyiben a Fischer-projekcióban a jellemző funkciós csoport jobbra mutat, úgy **D**-sorozatba tartozó, amennyiben balra mutat, úgy **L**-sorozatba tartozó sztereoisomerrel van dolgunk. Ismert, hogy a fehérjealkotó aminosavak e szerint a nevezéktan szerint az **L**-sorozatba tartoznak, tehát modelljeik Fischer-projekciójában az aminosocsoport a vízszintes vonal bal oldalán található.



Fontos megjegyezni, hogy a **D**- és **L**-betűk nem a valóságos vegyület forgatóképességének irányára utalnak, hanem csak a konfigurációt jelölik. Ha pl. a fenti képleteket hozzárendeljük a valóságos vegyületekhez, mind a két esetben a jobbra forgató sztereoisomer feleltethető meg nekik: **L**-(+)-alanin, **L**-(+)-glutaminsav. Más esetekben viszont az **L**-konfiguráció negatív forgatási iránnyal is párosulhat.

Több kiralitáscentrummal rendelkező vegyületek esetében is alkalmazták a **D,L**-konfigurációmegjelölést. A 6 szénatomos glükóz esetében például a nyílt láncú forma Fischer-projekciójának elkészítése után azt a glükózmodellt, amelynek projektív képletében az aldehidcsoporttól legtávolabbi kiralitáscentrum jellemző funkciós csoportja, az OH-csoport jobb oldalra került, **D**-glükóznak, ennek enantiomerjét, aminek projektív képletében az említett OH-csoport bal oldalon található, **L**-glükóznak nevezték el. (Természetesen a glükózban található többi kiralitáscentrum konfigurációja az említett, aldehidcsoporttól legtávolabbihoz képest egyértelműen rögzített.)

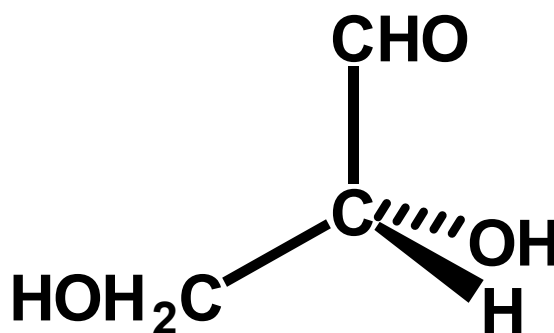


A szerves kémia fejlődésével a királis vegyületek száma rohamosan nőtt: egyre nehezebbé és mesterkélté vált a glicerin-aldehidre alapuló **D,L** konfigurációmegjelölés alkalmazása. Cahn, Ingold és Prelog egy sokkal általánosabban alkalmazható konfigurációjelölést dolgoztak ki, ami röviden Cahn-Ingold-Prelog (C.I.P.) konvenciónak nevezünk.

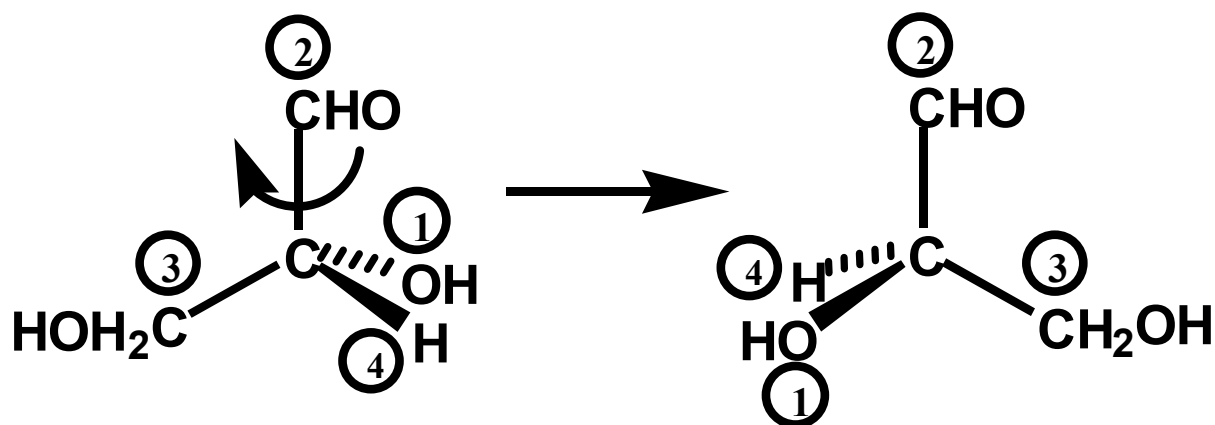
A C.I.P. konvenció alkalmazása aszimmetriacentrummal rendelkező vegyületek esetében.

- Rangsoroljuk a kiralitáscentrumhoz kapcsolódó ligandumokat  $1 > 2 > 3 > 4$  csökkenő rang szerint. A rangsorolás szabályai:
  - Nagyobb rendszámú elem és ezen belül a nagyobb tömegszámú izotóp nagyobb rangú. Legkisebb rangú a nemkötő elektronpár.
  - Először a kiralitáscentrumhoz közvetlenül kapcsolódó atomokat kell rangsorolni. Ha itt nem találunk különbséget, az azonos rangú ligandumokhoz kapcsolódó további atomok alapján kell dönteni. Pl.:  $\text{CH}_2\text{Br}$  magasabb rangú, mint  $\text{CH}_2\text{OH}$ , és  $\text{CH}_2\text{Br}$  magasabb rangú, mint  $\text{CCl}_3$ .
  - A ligandumok koordinációs számát mindig négyre egészítjük ki, így a kettőskötés duplán, a hármaskötés triplán számít:  $\text{COOH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH}$ .
- Nézzük a molekulamodellt a kiralitáscentrum és a legkisebb rangú (4.) ligandum kötésirányának meghosszabbítása felől úgy, hogy az említett kötés a kiralitáscentrumtól távolabbi oldalára kerüljön.
- Amennyiben ebből a nézőpontból az 1,2,3 ligandumok körüljárása az óramutató járásával megegyező, a centrum konfigurációja „**R**”, ellentétes esetben „**S**”.
  - (*R*)-konfigurációjú ligandum magasabb rangú, mint egy azonos szerkezetű (*S*)-konfigurációjú.

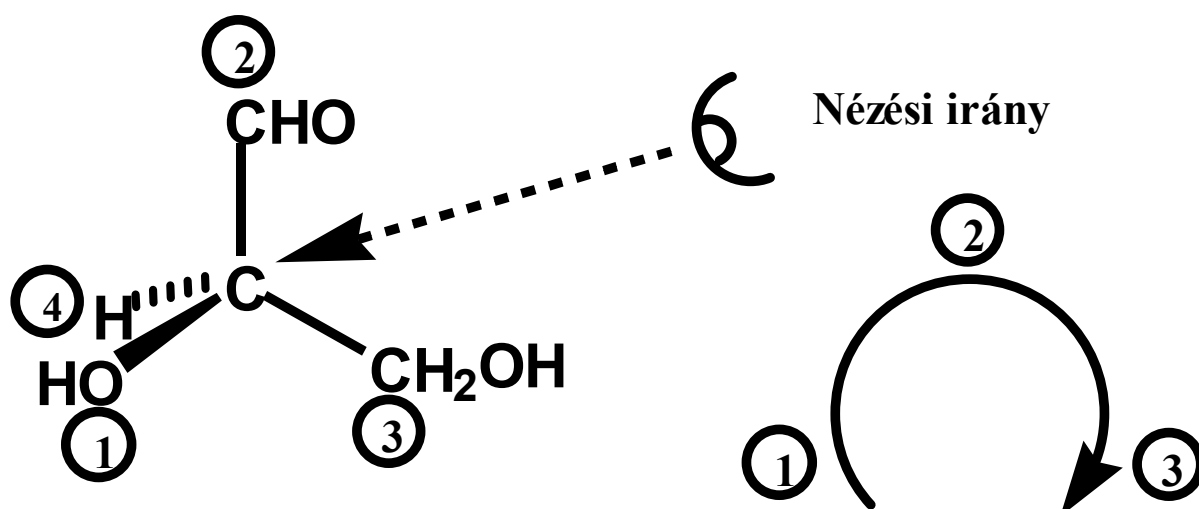
Alkalmazás a D-glicerin-aldehid példáján:



A sorszámozás elvégzése után a modellt a megfelelő irányba forgatjuk, majd megállapítjuk az 1,2,3 ligandumok körüljárását:



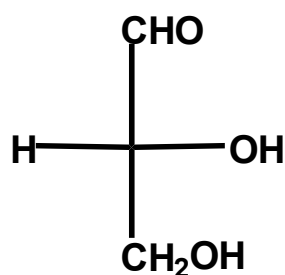
Forgatás



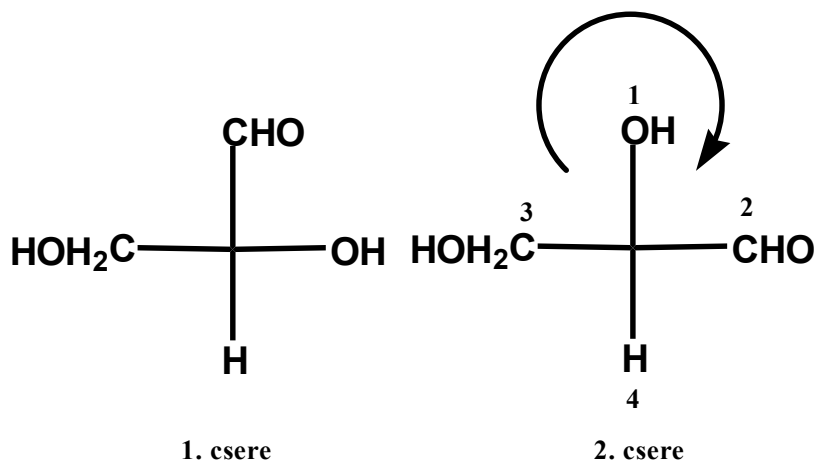
A D-glicerinaldehid kiralitáscentrumának konfigurációja tehát a C.I.P. konvenció szerint: "R".

További lehetőség a C.I.P. konvenció szerinti konfigurációmegállapításra: a vetítési szabályok betartásával úgy készítünk a modellről Fischer-projekciót, hogy a legkisebb rangú (4.) ligandum kerüljön a függőleges vonal aljára és ezt követően az elmondottak szerint megállapítjuk a másik három ligandum körüljárását.

Egy már meglévő Fischer-projekciót is felhasználhatunk: 2-szeres szubsztituenscserével a legkisebb rangú ligandumot a függőleges vonal aljára (vagy tetejére) visszük, ezt követően a fentiek szerint járunk el.



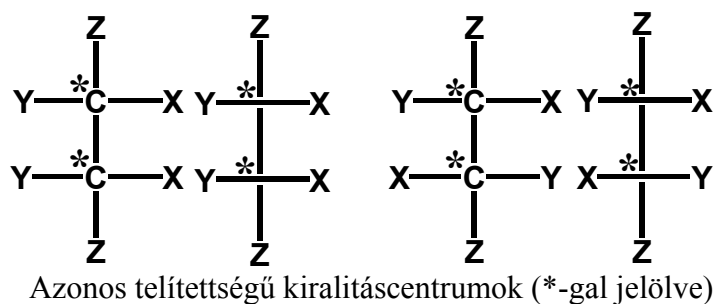
D-Glicerinaldehid

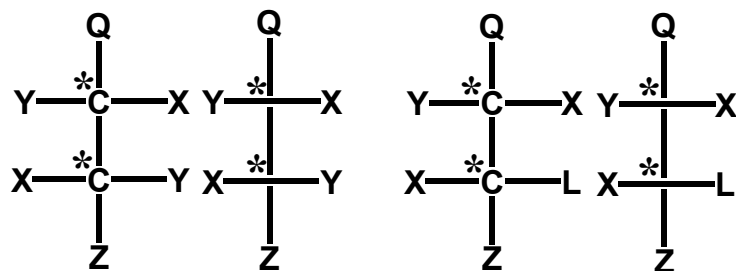


Látható, hogy az 1,2,3 ligandumok körüljárása továbbra is az óramutató járásával megegyező, tehát a konfiguráció „R”.

### Több kiralitáscentrummal rendelkező vegyületek

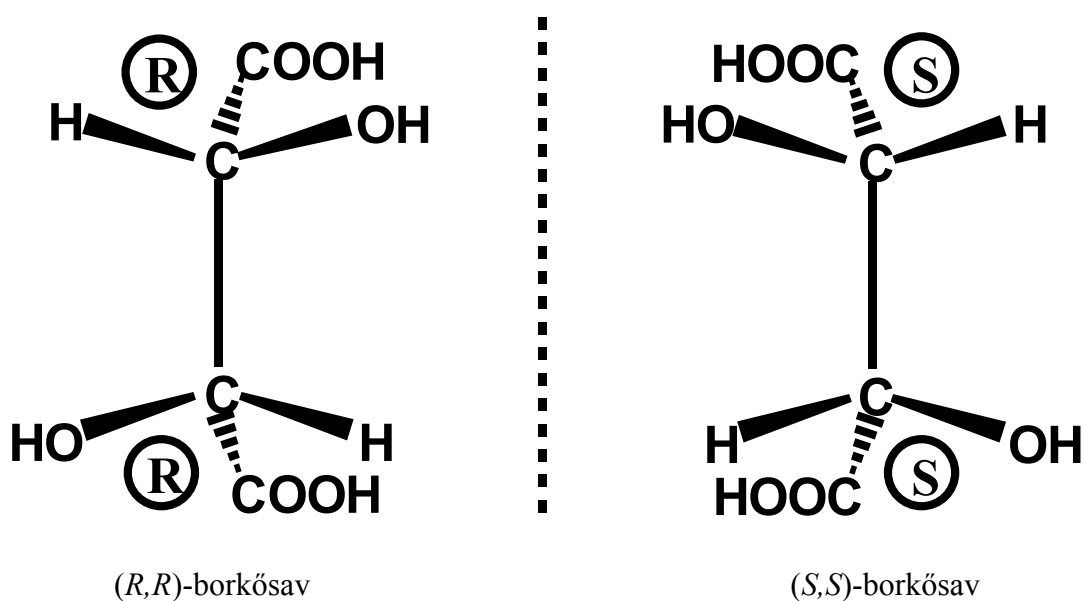
A projektív képletek rajzolásának fentiekben tárgyalt szabályai, valamint a C. I. P. – konvenció több kiralitáscentrummal rendelkező vegyületek esetében is alkalmazható. Tekintsük először ezek közül a 2 kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületeket. Könnyen belátható, hogy ebben a csoportban 2 alaptípust különböztethetünk meg: az egyik csoportban a 2 kiralitáscentrumhoz centrumonként ugyanaz a 4 egymástól különböző atom vagy atomcsoport kapcsolódik, míg a másik csoportban a két kiralitáscentrumhoz nem ugyanaz a 4 ligandum tartozik. Azokat a kiralitáscentrumokat, amelyekhez ugyanaz a 4 (egymástól eltérő) szubsztituens kapcsolódik, azonos telítettségű, amelyekhez nem ugyanaz a 4 (egymástól eltérő) szubsztituens kapcsolódik, különböző telítettségű kiralitáscentrumoknak nevezzük. Az alábbiakban néhány példát láthatunk mindkét típusra, nem feledve, hogy a korábbiak szerint a kiralitáscentrumokat a kötévonalak metszéspontjában képzeljük el.



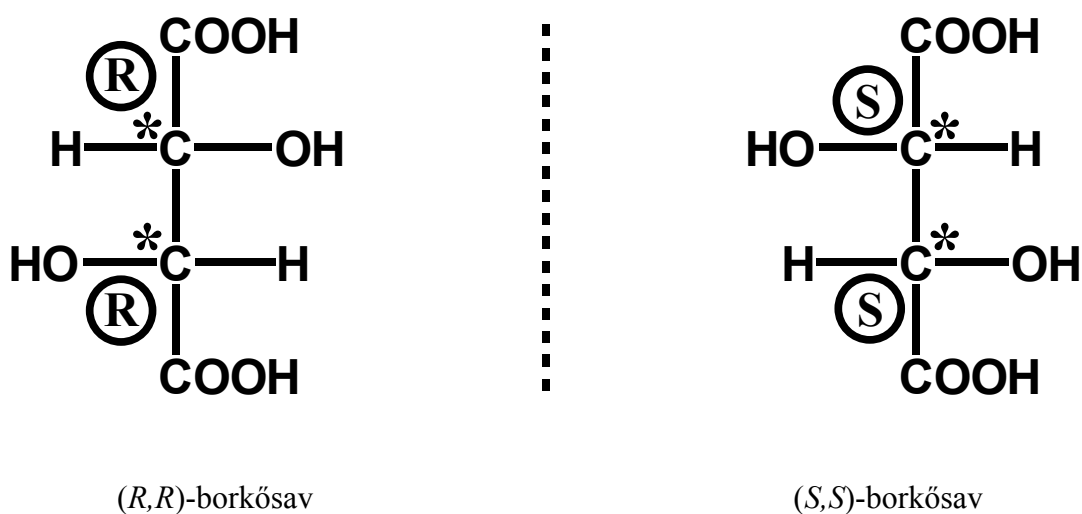


Különböző telítettségű kiralitáscentrumok (\*-gal jelölve)

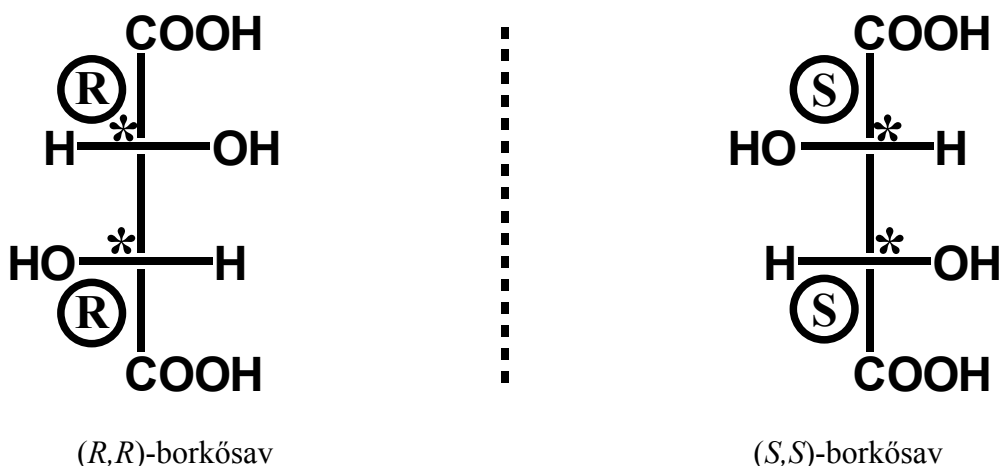
A sztereokémia történetében fontos szerepet játszó borkósav jó példa az azonos telítettségű 2 kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületekre, így a jellemző sztereokémiai törvényszerűségeket borkósavmodellek segítségével mutatjuk be.



Enantiomer borkósavmodellek perspektivikus képletei



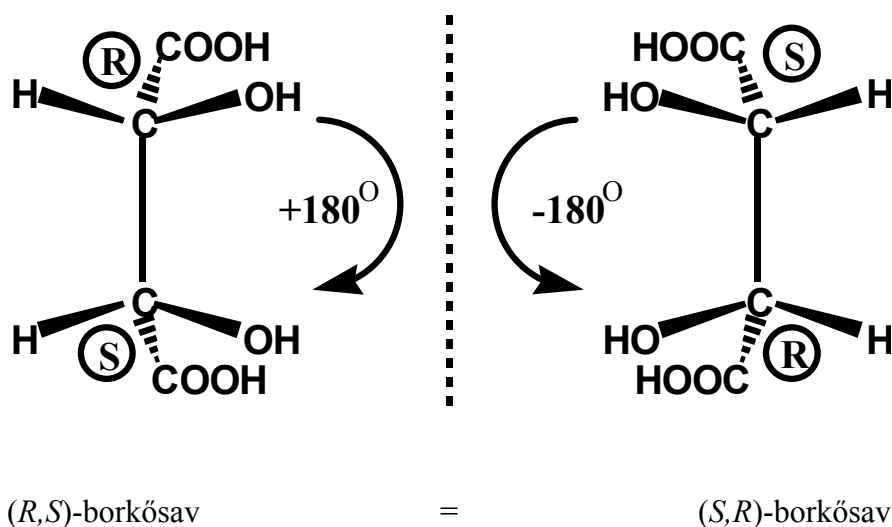
A fenti enantiomerek Fischer-projekciói a királis széncentrumok feltüntetésével



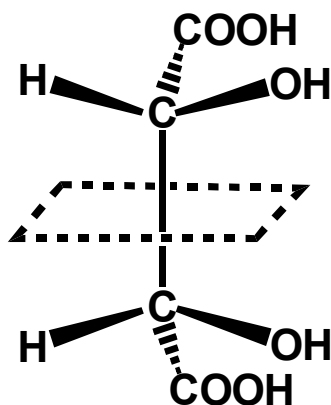
Fischer-projekciók a királis széncentrumok kirajzolása nélkül

A modellek alapos szemrevételezésével meggyőződhetünk arról, hogy az ábrák bal és jobb oldalán álló szerkezetek egymás tükörképei és egymással fedésbe nem hozhatók, tehát valóban enantiomerek.

Változtassuk meg mindkét enantiomerben az egyik kiralitáscentrum konfigurációját és nézzük meg, hogy ez mit eredményez az egész modellmolekula vonatkozásában.

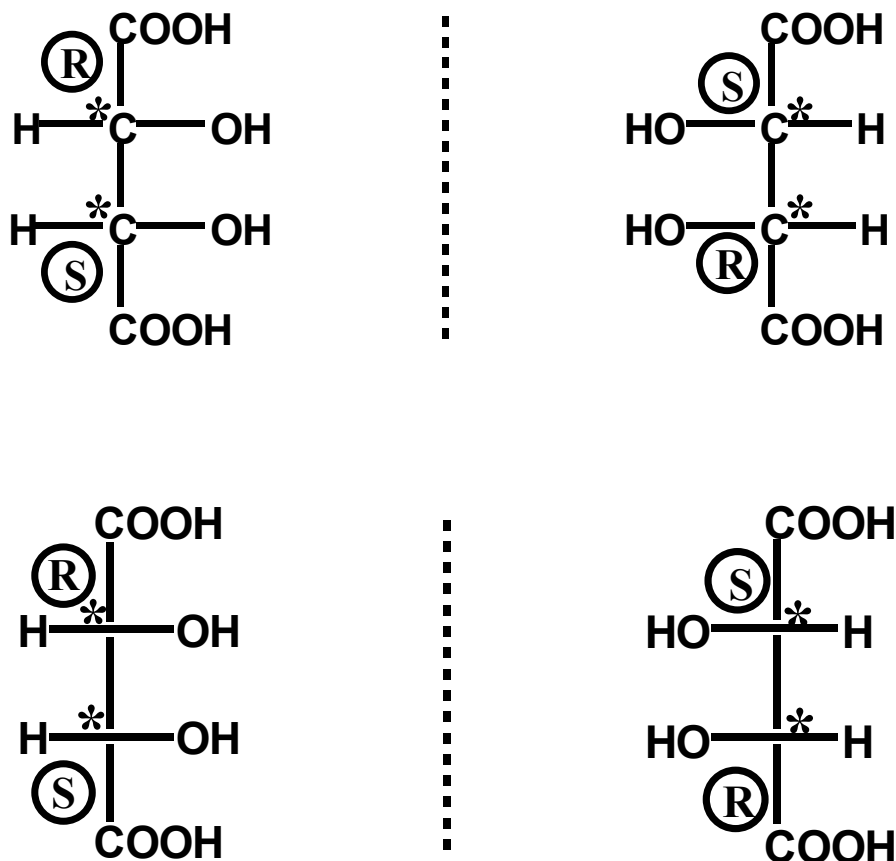


Látható, hogy a két modell  $180^\circ$ -os elforgatással fedésbe hozható, tehát azonosak. A modellek a két kiralitáscentrumot összekapcsoló kötésre merőleges belső szimmetriasíkot tartalmaznak:



Függetlenül attól, hogy az  $(R,S) = (S,R)$  – borkósav 2 kiralitáscentrumot tartalmaz, a modell akirális, mert fedésbe hozható a saját tükörképével.

Az alábbiakban a fenti  $(R,S = S,R)$  – borkósav Fischer-projekciója látható.



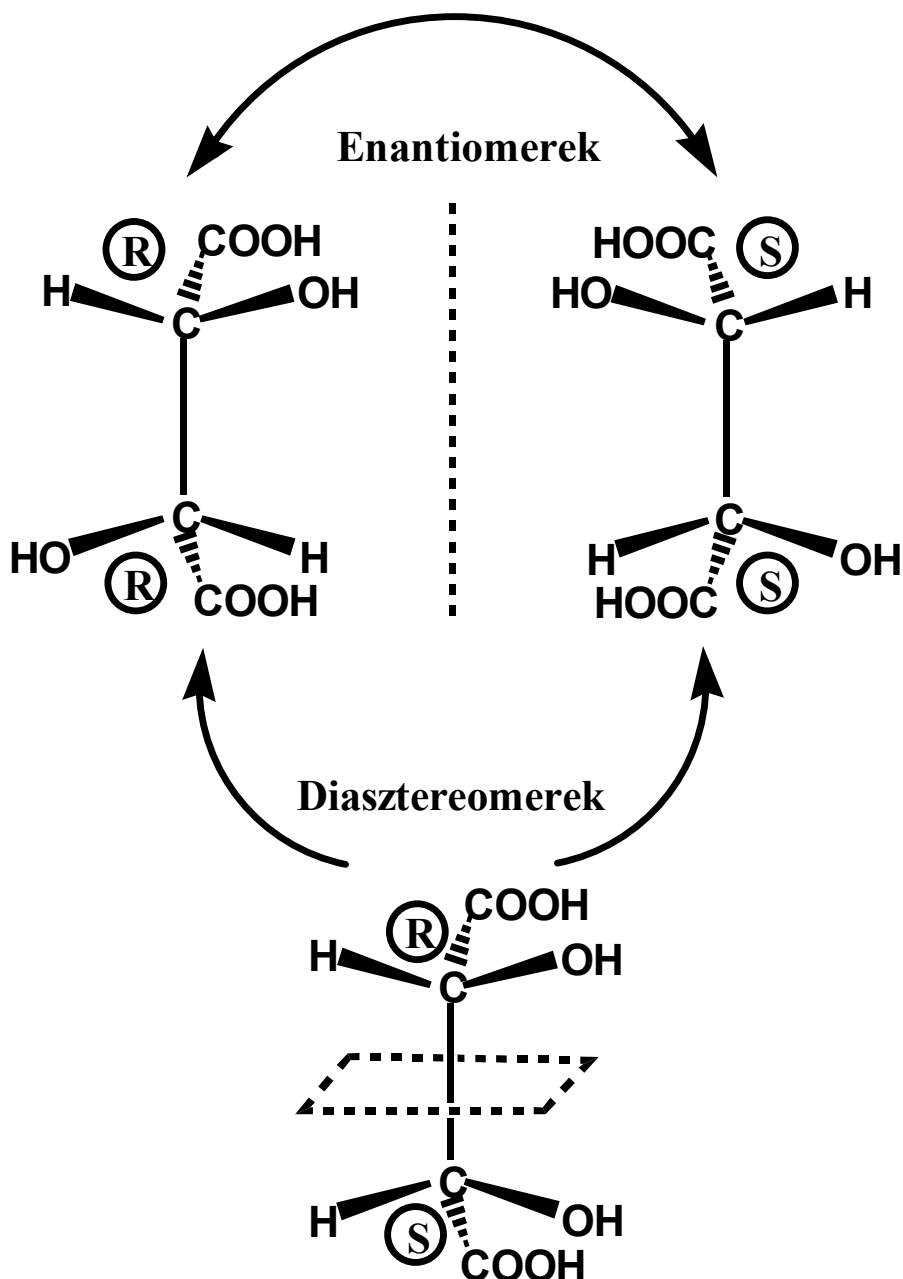
Hasonlóan a perspektivikus képletekhez, a projektív képletek is fedésbe hozhatók  $180^\circ$ -os elforgatással (a Fischer-féle projektív képlet  $180^\circ$ -os elforgatása nem változtatja meg a kiralitáscentrumok konfigurációját, tehát megengedett transzformáció).

A borkósavmodellek tanulmányozása alapján megállapíthatjuk, hogy a 2 azonos telítettségű kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületek esetében a kiralitáscentrumok konfigurációja vonatkozásában 3 sztereoizomer képzelhető el: 1 enantiomer pár  $(R,R)$  és  $(S,S)$ , valamint egy akirális módosulat  $(R,S = S,R)$ . Az akirális módosulat neve: mezo-borkósav. A mezo-borkósav az  $(R,R)$ - vagy  $(S,S)$ -borkósavaknak diasztereomerje (diasztereomernek nevezzük azokat a sztereoizomereket, amelyek egymással nem enantiomer viszonyban vannak). Az említett borkósavmodelleknek megfelelő sztereoizomer vegyületek a természetben megtalálhatók vagy szintetikusán előállíthatók: ismert a mezo-borkósav, aminek oldata nem forgatja a poláros fény síkját (molekulája akirális).

Az  $(R,R)$ - és  $(S,S)$ -borkósavak 1 : 1 arányú elegye a szőlőben fordul elő szőlősav néven. Enantiomerek 1 : 1 arányú elegyét egyébként (függetlenül a bennük található kiralitáscentrumok számától) **racém elegy**nek nevezik. A szőlősav tehát racém borkósav. Az  $(R,R)$ -borkósav savanyú káliumsója az újborból szokott kiválni raktározás során. A borkósav enantiomerjei fajlagos forgatóképességük előjelétől (ami ellentétes) eltekintve minden fizikai

tulajdonságukban megegyeznek egymással (a vegyészek számára hozzáférhető mérésstartományban), míg a mezo-borkósavtól számos fizikai tulajdonságban különböznek.

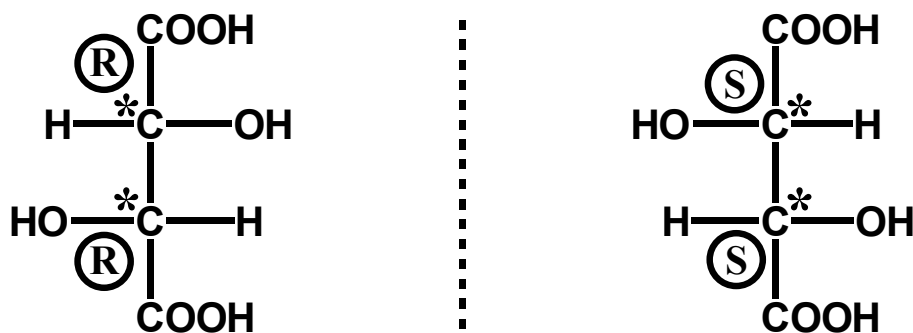
Királis borkósavak: (*R,R* és *S,S*)



Akirális (mezo-) borkósav (*R,S* = *S,R*)

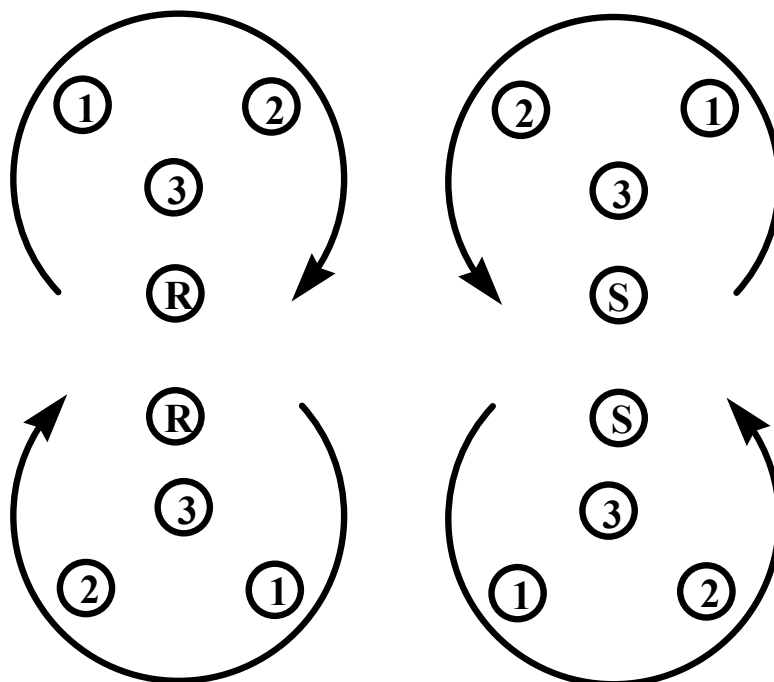
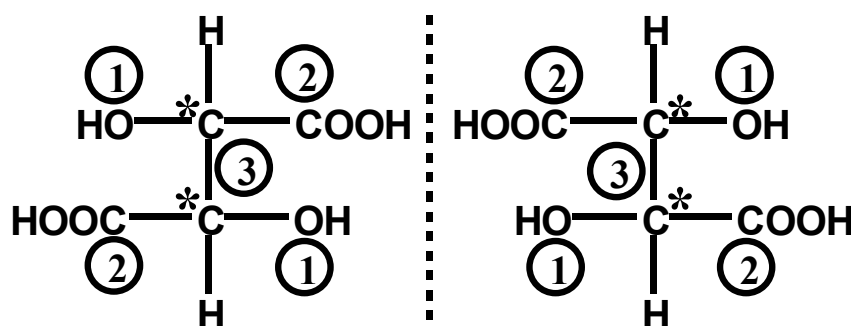
Természetesen a két- vagy több kiralitáscentrummal rendelkező modellek Fischer-projekcióin is el lehet végezni centrumonként külön-külön a 2-szeres szubsztituenscserét avégett, hogy a kiralitáscentrumok konfigurációja különösebb térszemlélet nélkül is könnyen megállapítható legyen. Lássuk mindezt az (*R,R*)- és (*S,S*)-borkósavak példáján. A modelleken kiralitáscentrumonként 2-szeres szubsztituenscserét hajtunk végre oly módon, hogy a 4. sorszámú hidrogén (legkisebb rangú ligandum) a függőleges tengely tetejére illetve aljára kerüljön: előbb cseréljük fel a H-t a COOH-val mindkét centrumon, majd a COOH-t az OH-val ugyancsak mindkét centrumon.





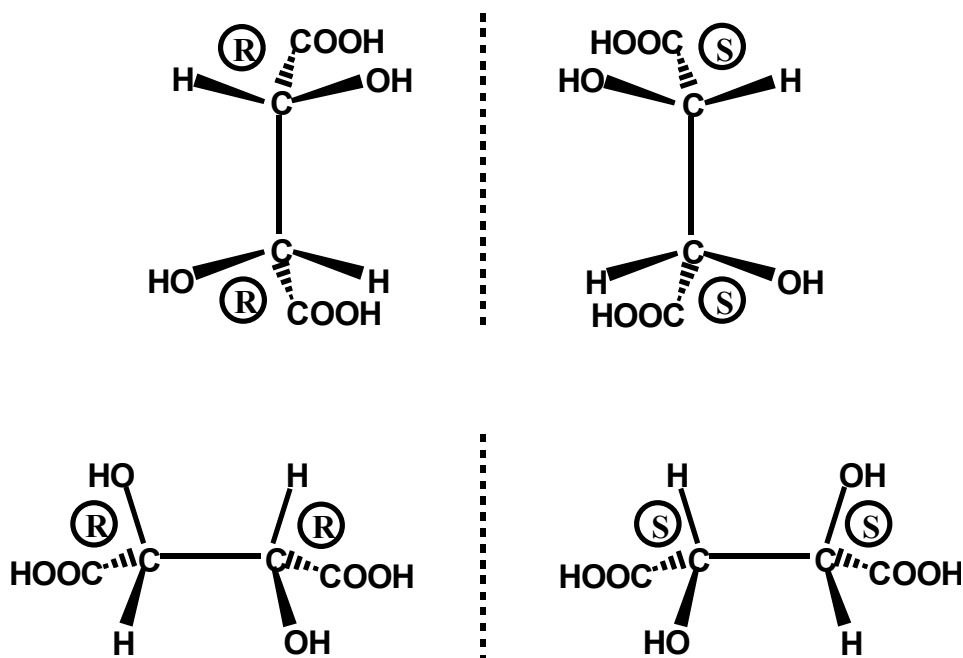
Eredeti modellek

2-szeres szubsztituenscseré utáni modellek

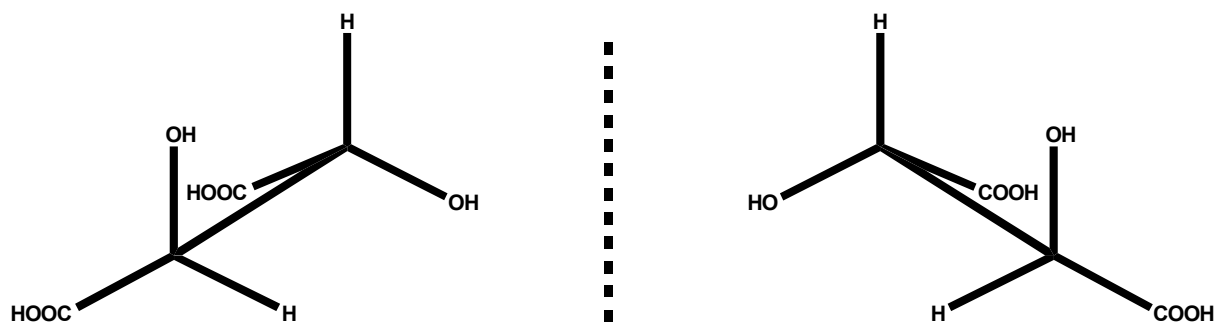


H  $\rightarrow$  COOH majd COOH  $\rightarrow$  OH 2-szeres szubsztituenscseré után a kiralitáscentrumok konfigurációja (*R,R* és *S,S*) nem változott

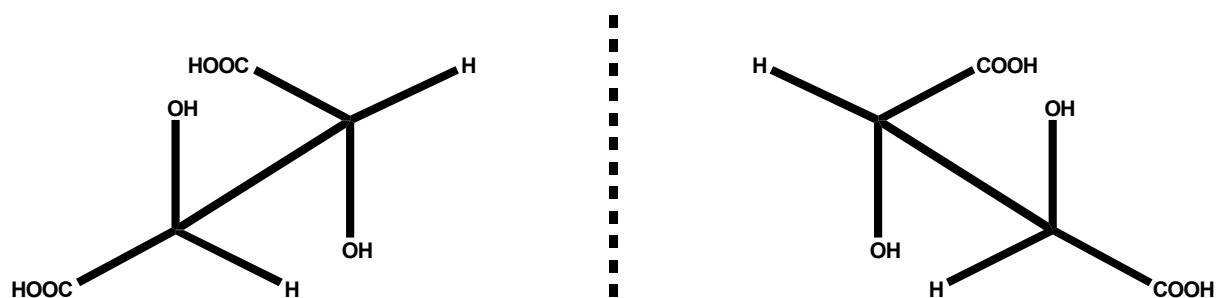
A molekulák térszerkezetét az eddig tárgyaltaktól eltérő perspektivikus illetve projektív képletek segítségével is szemléltethetjük attól függően, hogy a térszerkezet melyik vonatkozását kívánjuk hangsúlyozni.



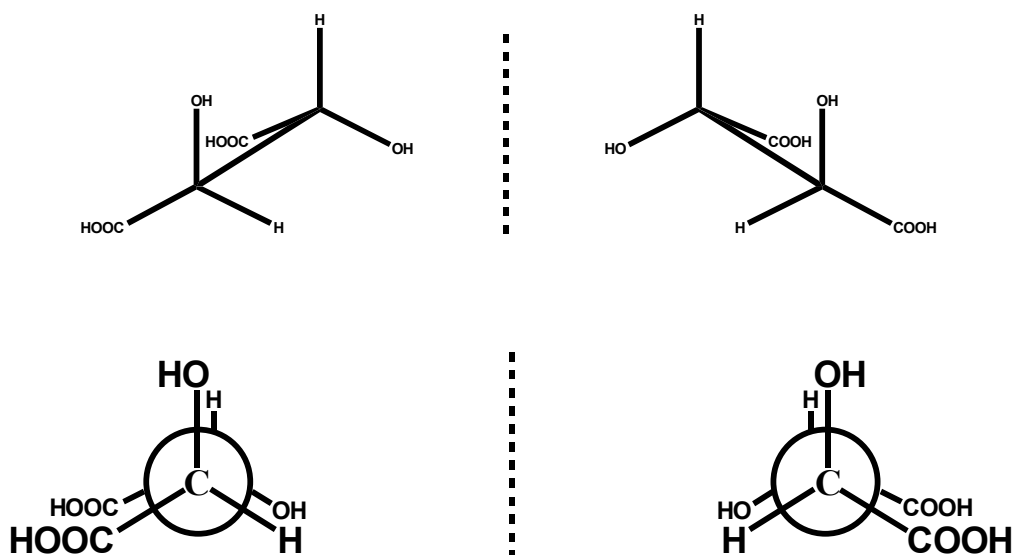
A felső ábrán szereplő enantiomereket úgy fordítjuk el, hogy tükörsíkhöz közeli OH-csoportjaik és H-atomjaik a papír síkjába kerüljenek, majd a modelleket  $90^\circ$ -kal lefele, a papír szélének irányába forgatjuk. Az így kapott modellek képezik az alapját az alábbi úgynevezett „fűrészbak”-projekcióknak.



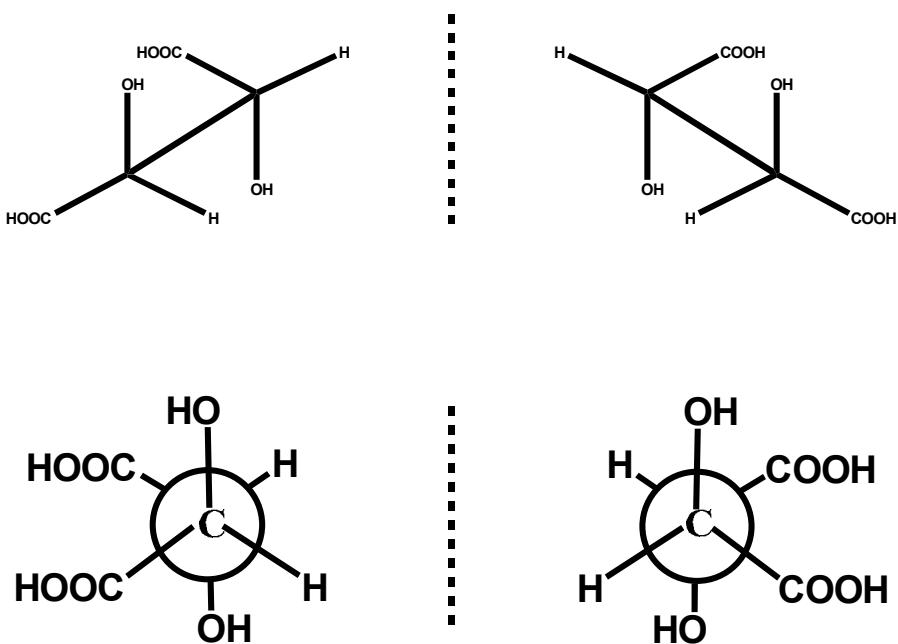
A fűrészbak-projekciók segítségével a két kiralitáscentrum közötti egyszeres kötés körüli elforgatással létrehozható különböző konformációkat tudjuk szemléltetni: a fenti rajz egy olyan konformációt ábrázol, amelyben az első és a hátsó kiralitáscentrumon található ligandumok fedő állásban vannak, ellentétben az alábbi rajzzal, ami nyitott állású konformációkat ábrázol.



Természetesen a  $360^\circ$ -os teljes körbefordulás eléréséig tetszőleges ferde konformációkat is ábrázolhatunk. A másik lehetséges ábrázolási mód a Newman-projekció. Ezt úgy képezzük a fűrészbak-projekcióból, hogy a hozzánk közelebb levő kiralitáscentrumot helyezzük egy kör középpontjába és 3 vegyértékét innen indítjuk. A hátsó kiralitáscentrum felé irányuló vegyérték pontosan a papír síkjában levő kör középpontjából indul a papír síkjára merőlegesen hátrafelé. A hátsó kiralitáscentrum maradék 3 vegyértékvonala a kör kerületénél indul.



Enantiomerek fedő állású konformációi



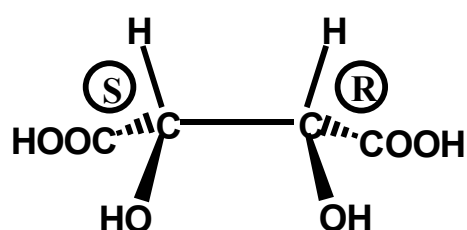
Enantiomerek nyitott állású konformációi

A borkősavmodellek kiralitását eddig csak a kiralitáscentrumok konfigurációja vonatkozásában vizsgáltuk. A két kiralitáscentrum konfigurációját önkényesen kiválasztott konformációk (pl. a Fischer-projekciónak megfelelő fedő állású konformációk) „befagyasztása” után a megfelelő szabályok alkalmazásával állapítottuk meg. Ezzel kapcsolatban 2 kérdést kell feltennünk:

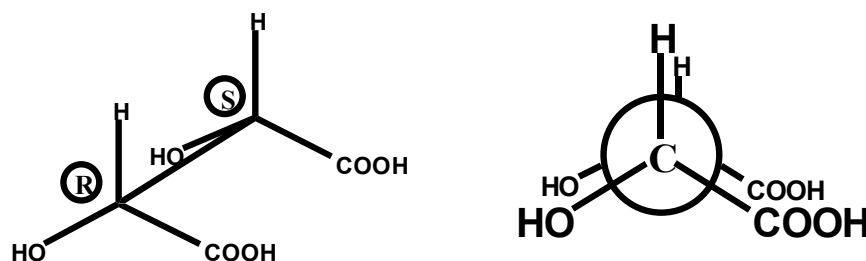
1. Ha a valamelyik valódi borkősav sztereoizomer térszerkezetét megfelelő műszeres módszerrel segítségével meghatározzuk, vajon azt a konformációt találjuk-e adott körülmények között, amelyiket a konfigurációk megállapításához használtunk?

2. Amennyiben az adott valódi borkősav sztereoizomer nem a konfigurációk megállapításához használt konformációban fordul elő, befolyásolja-e ez a korábban levont következtetéseinket? Vizsgáljuk meg a problémát a mezo-borkősav példáján.

A mezo- (vagy *R,S*)-borkősav kiralitáscentrumainak konfigurációit egy belső tükörsíkkal rendelkező fedő állású konformáció segítségével állapítottuk meg és ez alapján jelentettük ki azt is, hogy a mezo-borkősav akirális.

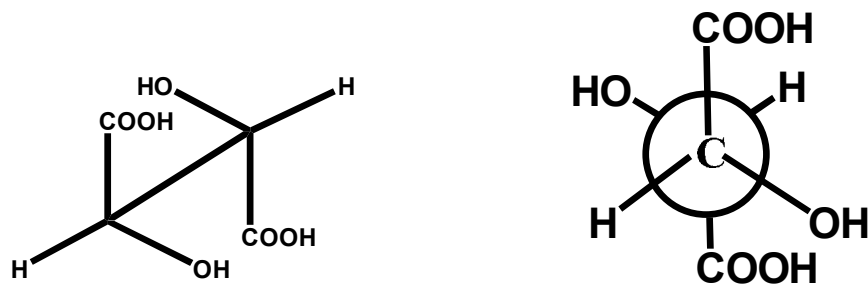


A mezo-borkősav kiralitásának megállapításához használt fedő állású konformáció, ami a C-C kötésre merőleges belső tükörsíkkal rendelkezik.

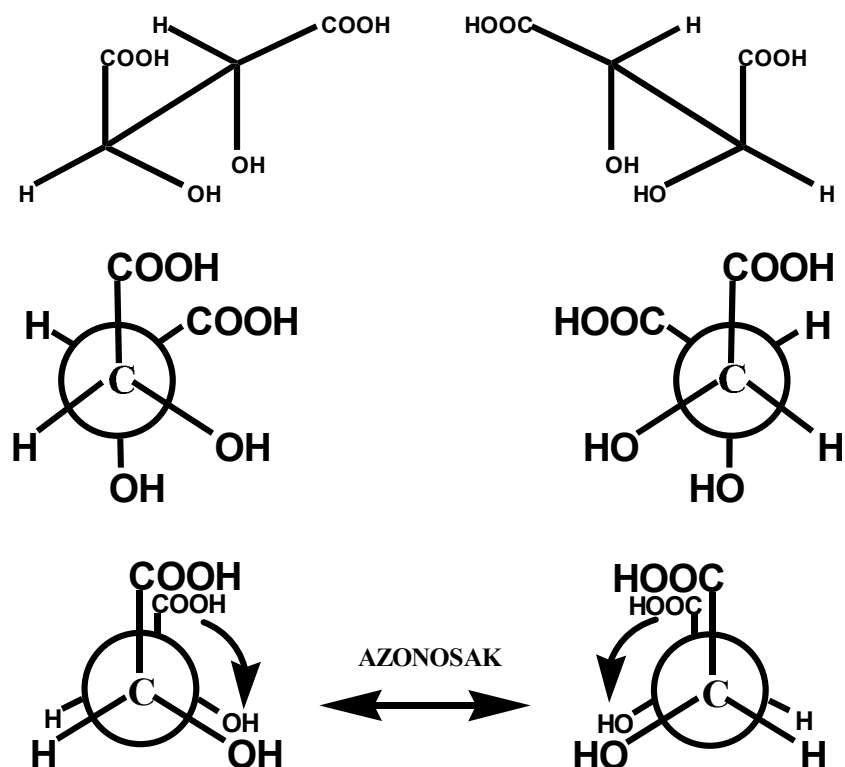


A mezo-borkősav fűrészbak- és Newman-projekciója (a fenti modellt úgy forgattuk el, hogy az *R*-konfigurációjú kiralitáscentrum került előre)

A valóságos mezo-borkősav vizsgálata során kiderült, hogy az nem a fenti konformációban fordul elő, hanem 3 ennél stabilisabb konformáció (konformer) elegye. Mindhárom konformer nyitott állású. Az egyik ezek közül akirális ( $S_2$  tükrözési szimmetriatengelyt = belső inverziós centrumot tartalmaz):



A másik két konformer királis, egymással enantiomer viszonyban van. Ezek az enantiomerek levezethetők az ábra alsó részén található akirális, fedő állású konformációkból (amelyek mint tudjuk, azonosak) a C – C egyes kötés körüli  $60^\circ$ -os elforgatásokkal (a bal alsóból úgy kapjuk meg a fölötte levőket, hogy a hátsó csoportokat a nyíl irányában  $60^\circ$ -kal elforgatjuk, a bal alsóból úgy kapjuk meg a jobb alsót, hogy az egész modellt a síkra merőlegesen  $180^\circ$ -kal elforgatjuk, majd a nyíl irányában a hátsó csoportokat szintén  $60^\circ$ -kal elforgatjuk).



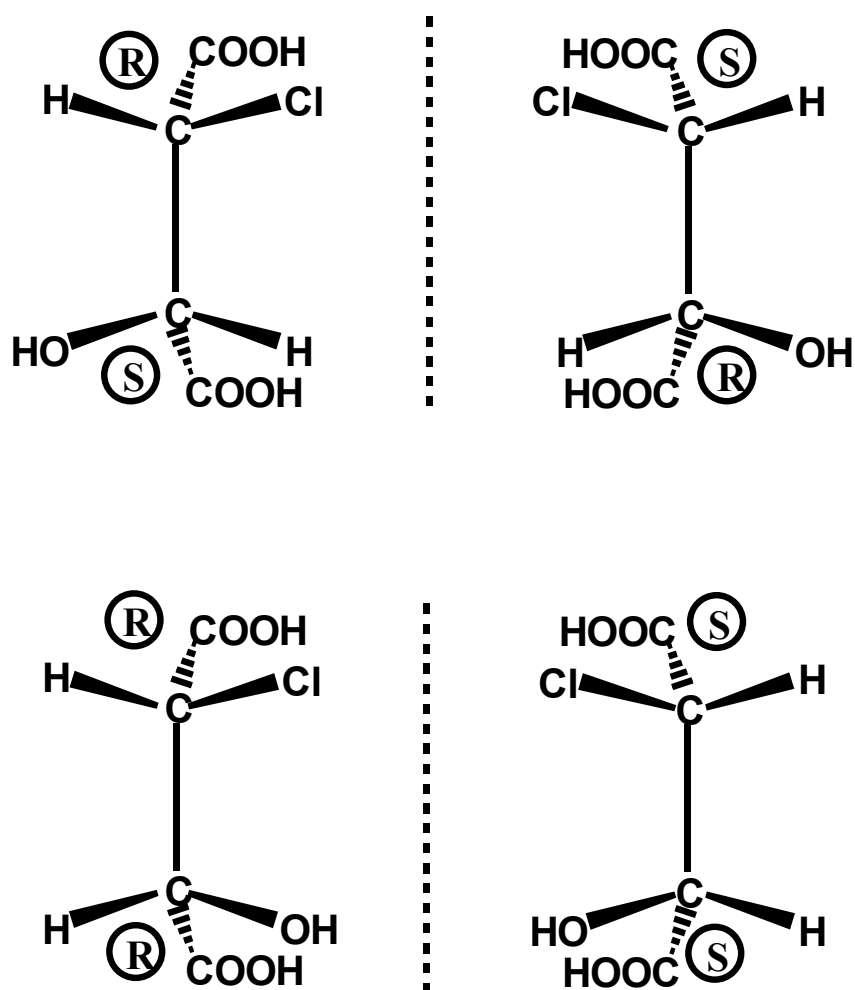
A mezo-borkősav királis konformerjei

Ezek után mit mondhatunk a valóságos mezo-borkősav kiralitásáról? Továbbra is fennáll-e a fenti ábra alsó akirális, de a valóságban elő nem forduló modelljei alapján levont következtetés? Azt mondhatjuk, hogy amennyiben a két kiralitáscentrum közti egyszeres kötés körüli rotáció nem gátolt, korábbi következtetéseink helyesek (tehát a valóságos mezo-borkősav ilyen körülmények között akirális), mert az egyszeres kötések körüli elforgatással kapott enantiomerek – gyakorlatilag azonos energiatartalmúak lévén – 1 : 1 arányban képződnek (racemát vagy racém elegy!) és szabadon egymásba alakulnak.

Általánosságban azt mondhatjuk, hogy amennyiben a vizsgált tulajdonságban meghatározó szerepet játszó konformációs mozgások nem gátoltak, a makroszkopikus sajátságok (pl. optikai aktivitás) levezetésére a legtöbb esetben elegendő a molekula statisztikus szimmetriáját tükröző modellek használata. Ezek a modellek a molekula rendszerint nem megvalósuló legmagasabb szimmetriájú konformációjának felelnek meg, amely mintegy időátlaga az alacsonyabb szimmetriájú reális konformereknek.

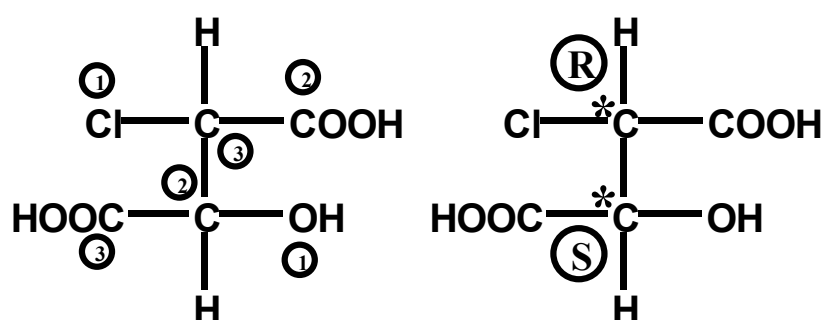
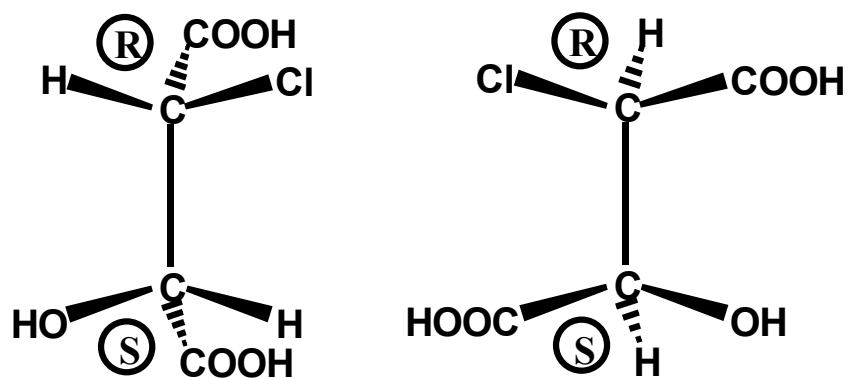
## Szénvegyületek 2 különböző kiralitáscentrummal

Ha a borkósav modelljében az egyik hidroxicsoporthat klórra cseréljük, a molekula szimmetriája csökken: megszűnik a belső tükörsík. Ennek megfelelően az  $(R,S)$ - és  $(S,R)$ -konfigurációjú kiralitáscentrumokat tartalmazó modellek már nem azonosak, hanem enantiomerek, így a sztereoizomerek száma 4, ami 2 enantiomer párt jelent. Az ábrán szereplő sztereoizomerek közül mindazok, amelyek egymással nem tükörképi viszonyban vannak, egymás diasztereomerjei.

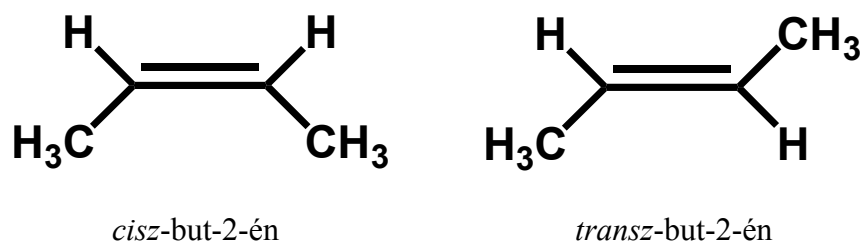


Általánosságban kijelenthetjük, hogy az „n” kiralitáscentrumot tartalmazó vegyületek esetén a sztereoizomerek maximális lehetséges száma  $2^n$ . Azonos telítettségű kiralitáscentrumok előfordulása esetén, vagy egyéb szerkezeti okok miatt ez a szám csökkenhet.

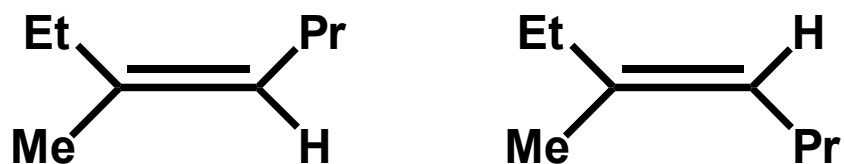
Amennyiben a bal felső  $(R,S)$  sztereoizomer Fischer-projekcióját elkészítjük ( $120^\circ$ -os elforgatást végezve a felső és alsó kiralitáscentrumon úgy, hogy a hidrogének kerüljenek hátra, majd elvégezve a vetítést) vegyük észre, hogy a rangsorolás megváltozott: a klórt tartalmazó szénlánc rangosabb a karboxil-csoportnál, tehát kisebb sorszámot kap, lásd a következő oldalon.



A C.I.P. konvenció alkalmazható az akirális geometriai izomerek jellemzésére is. Geometriai izoméria léphet fel megfelelő szubsztitúció esetén az olefineknél. Korábban az olefinekből levezethető geometriai izomereket a *cisz-transz* némenklatúrával különböztették meg egymástól:



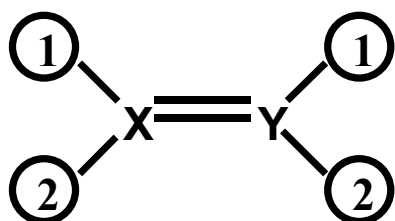
Nem egyértelmű azonban a *cisz-transz* némenklatúra abban az esetben, ha az olefinkötésű szénatomokhoz különböző szubsztituensek kapcsolódnak, lásd az alábbi példát:



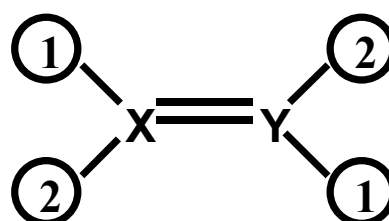
Me = metilcsoport, Et = etilcsoport, Pr = propilcsoport

Ilyen esetekben hívhatjuk segítségül a C.I.P. konvenciót tetszőleges X=Y kettős kötésű vegyületre az alábbiak szerint:

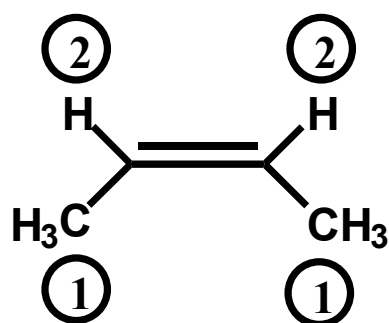
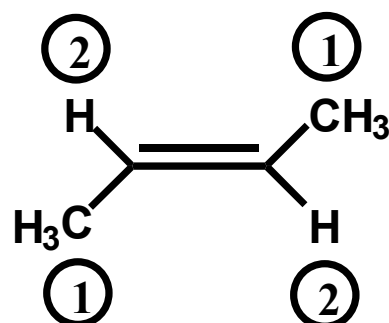
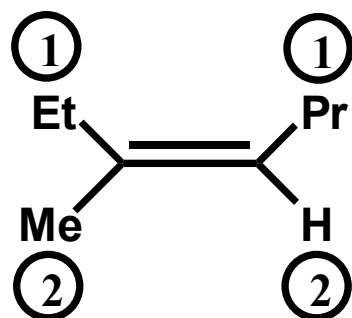
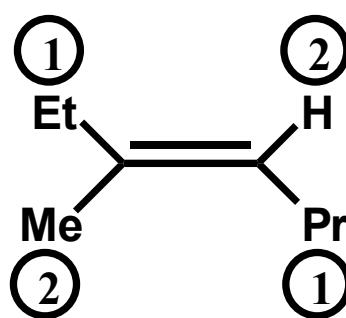
- Mindkét kettős kötésű atomon rangsoroljuk a hozzájuk egyes kötéssel kapcsolódó ligandumokat.
- Amennyiben az azonos sorszámok a kettős kötés azonos oldalán találhatók, a geometriai izomer megjelölése „*Z*” (zusammen = együtt), amennyiben az azonos sorszámok a kettős kötés nem azonos oldalán találhatók, az izomer megjelölése „*E*” (entgegen = szemben, átellenesen).



Zusammen

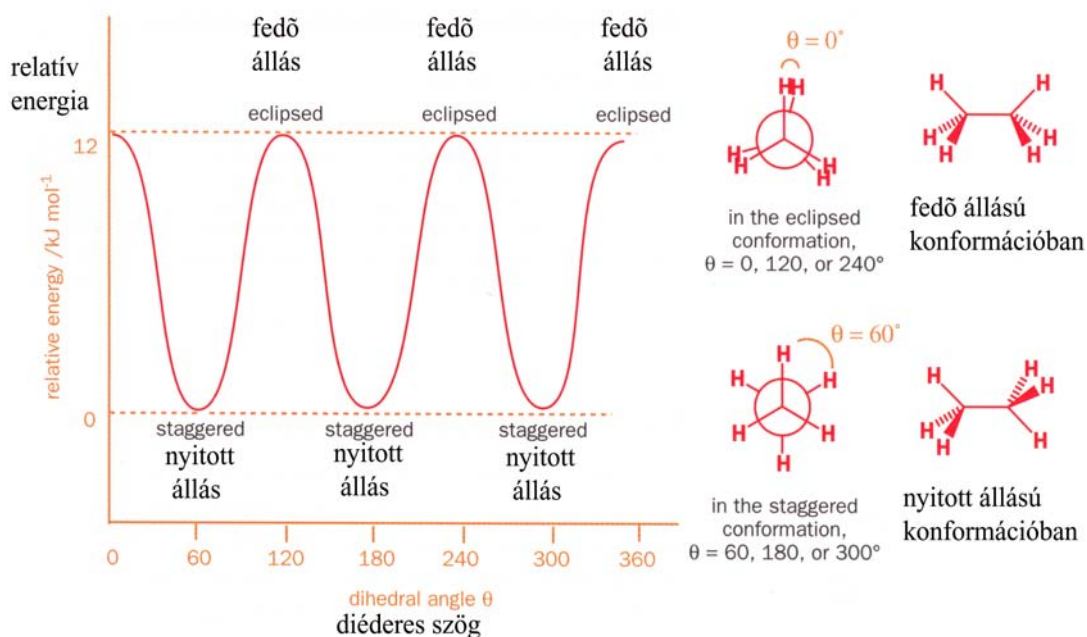
*(Z)*-izomer

Entgegen

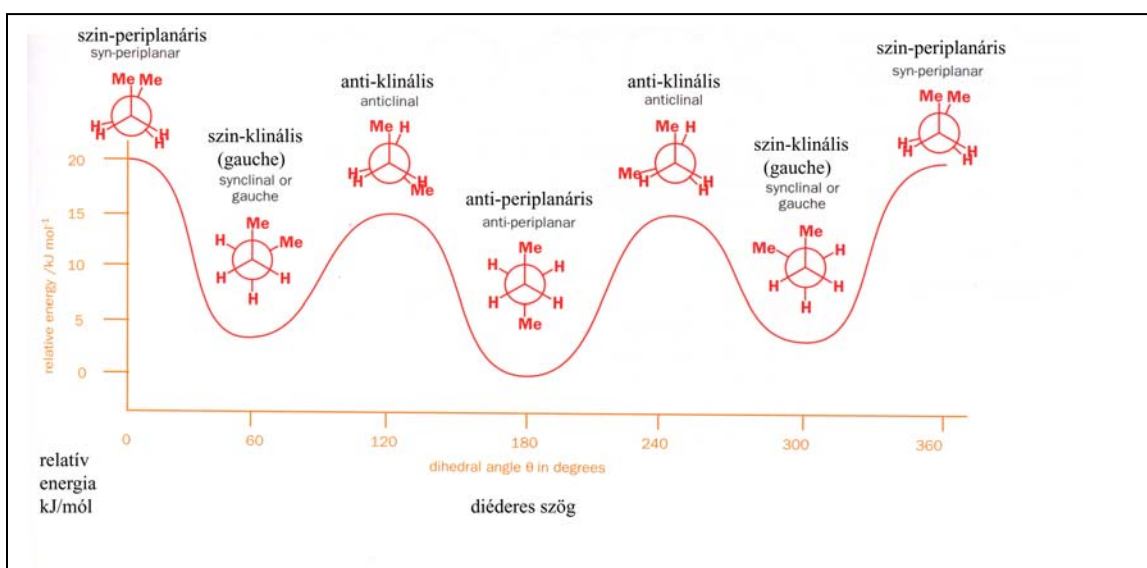
*(E)*-izomer*(Z)*-but-2-én*(E)*-but-2-én*(Z)*-3-metil-hept-3-én*(E)*-3-metil-hept-3-én



## Az etán konformációi és a konformációk energiaviszonyai



## A bután konformációi és a konformációk energiaviszonyai

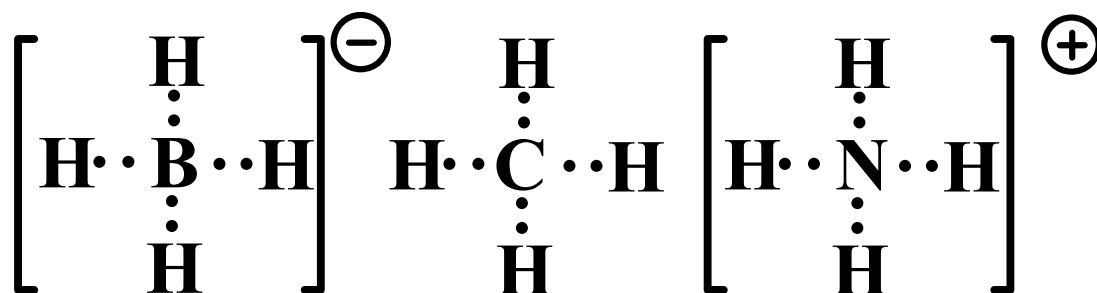


## Oktettképletek

Az elemek periódusos rendszerben elfoglalt helye egyértelműen meghatározza vegyértékük elektronkonfigurációját.



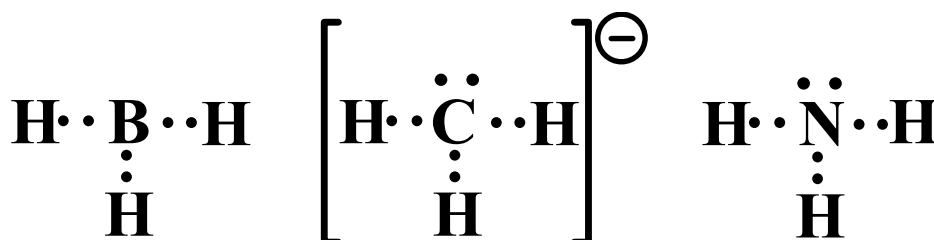
A szén periódusában a bórtól kezdve az oktett-elv az iránymutató: stabilis vegyületek, molekulák képzése során az elemek a vegyértékhéjükben lévő elektronok számát 8-ra egészítik ki. Ennek során az atom semleges marad, amennyiben a hozzá rendelhető elektronok száma megegyezik az atomi állapotnak megfelelő elektronszámmal, pozitív töltésűvé válik, ha kevesebb, negatív töltésűvé, ha több elektron tartozik hozzá. Egy vegyületben úgy határozzuk meg az egy atomra jutó elektronok számát, hogy a magányos elektrópárt teljes egészében a kérdéses atomhoz rendeljük, míg a kovalens kötések elektrópárjait megfelezzük.



**B:** 8/2 azaz 4 elektron  
3 helyett 4 elektron  
negatív töltés

**C:** 8/2 azaz 4 elektron  
atomi állapottal azonos  
semleges

**N:** 8/2 azaz 4 elektron  
5 helyett 4 elektron  
pozitív töltés



**B:** 6/2 azaz 3 elektron  
atomi állapottal azonos  
semleges

**C:** 2 + 6/2 azaz 5 elektron  
4 helyett 5 elektron  
negatív töltés

**N:** 2 + 6/2 azaz 5 elektron  
atomi állapottal azonos  
semleges

