

Izoméria
Mezoméria
Kiralitás

2011. január 29.

Izoméria

Azonos összegképlet:

azonos kvalitatív összetétel

azonos kvantitatív összetétel

azonos relatív molekulatömeg

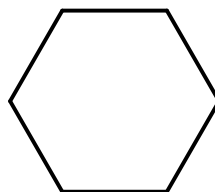
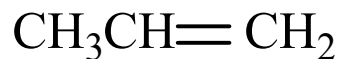
Különböző szerkezet



nem izomerek

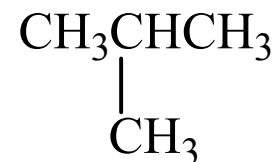
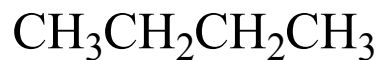


nem izomerek



nem izomerek

C:H = 1:2



izomerek

Izomériák csoportosítása

Szerkezeti izoméria

szénváz izoméria

helyzeti izoméria

tautoméria

Sztereoizoméria

konformációs (rotációs) izoméria

geometriai izoméria

optikai izoméria

Szerkezeti izoméria: különböző összekapcsoltság (konnektivitás)

Sztereoizoméria: azonos konnektivitás
különböző térszerkezet

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

A kiralitás szerkezeti feltétele:

a tárgynak ne legyen tükrözési szimmetriatengelye.

Enantiomerek

egymással fedésbe nem hozható tükörképi párok

azonos internukleáris távolság

különböző csoportsorrend (konfiguráció)

Diasztereomerek

nem enantiomerek (lehetnek akirálisak is),
nincsenek egymással tükörképi viszonyban

azonos összekapcsoltság

különböző internukleáris távolság

Konformációs és konfigurációs

enantiomerek

diasztereomerek

Konstitúciós izomerek

Azonos összegképlet, különböző összekapcsoltság.

Konformációs izomerek

A konformációs izomerek egyszeres kötés(ek) körüli rotációval (vagy pszeudorotációval) egymásba alakíthatók.

Két *szomszédos* (szén)atom szubsztituenseinek egymáshoz való viszonya.

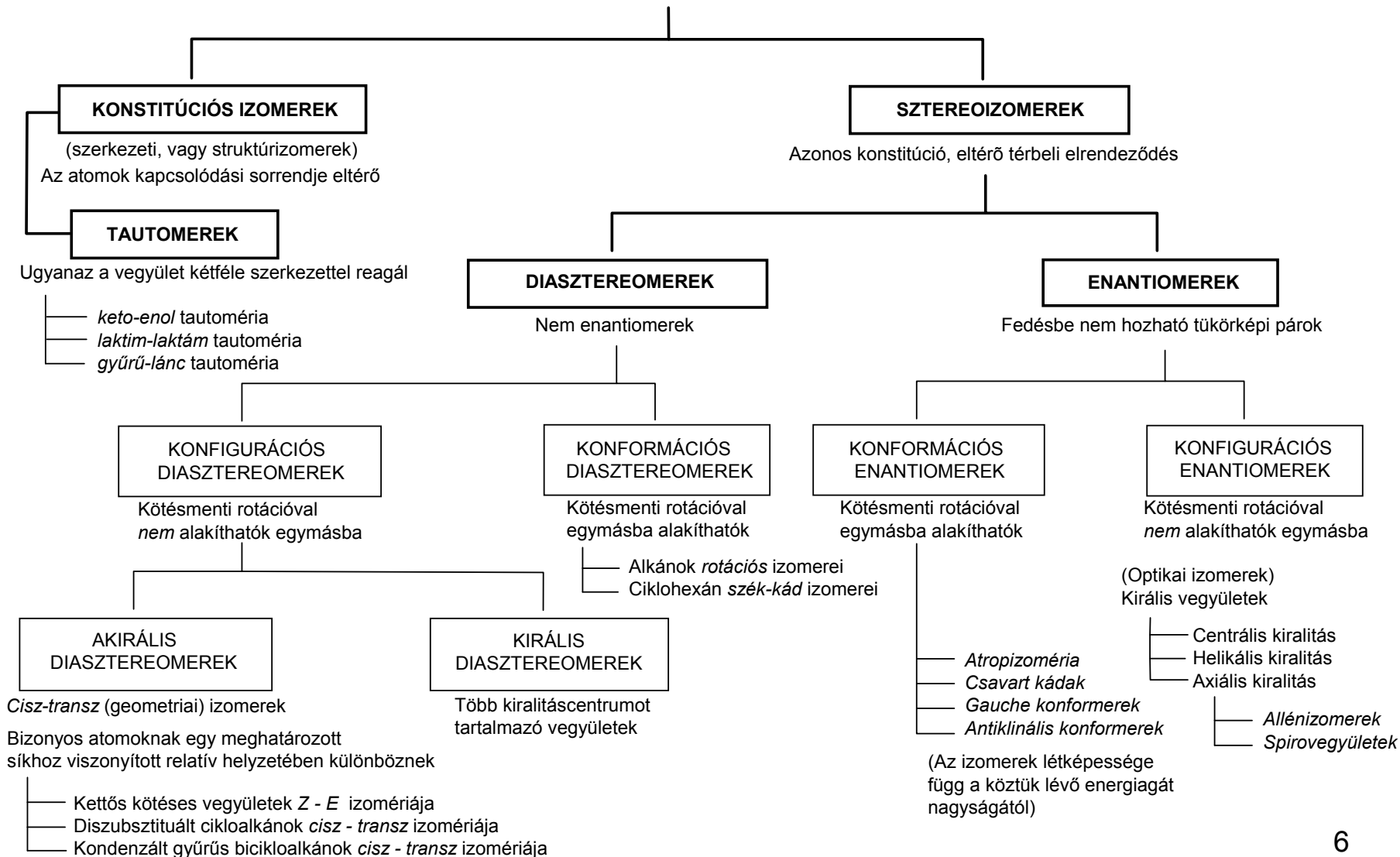
Konfigurációs izomerek

A konfigurációs izomerek egyszeres kötés(ek) körüli rotációval nem alakíthatók egymásba.

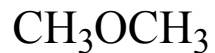
Egy *adott* (szén)atomon levő csoportssorrend.

Izoméria

Különböző vegyületek azonos összegképlettel

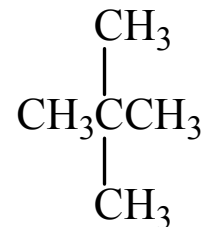
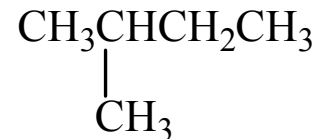


Szerkezeti izoméria

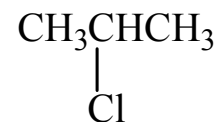
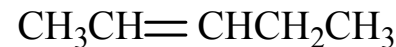


Különleges típusok

Szénváz izoméria

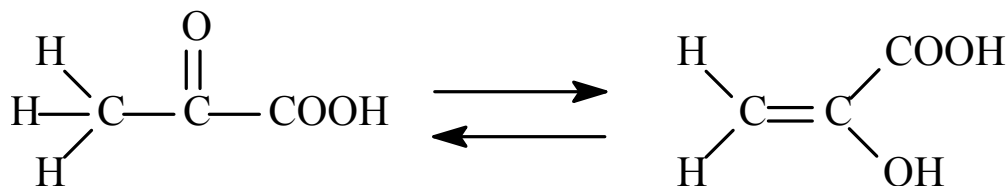


Helyzeti izoméria



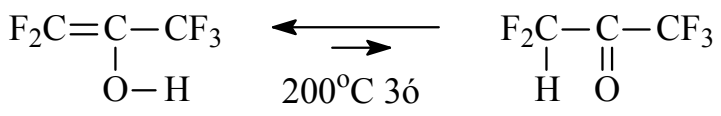
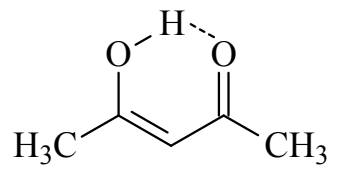
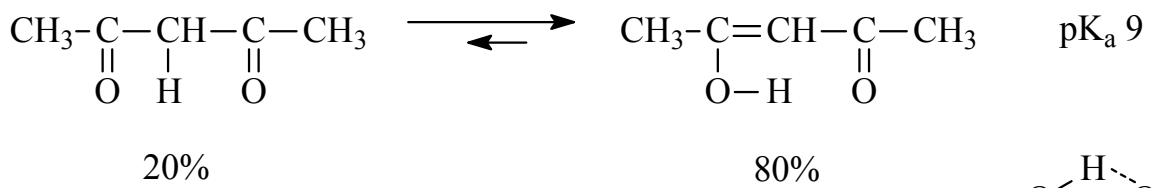
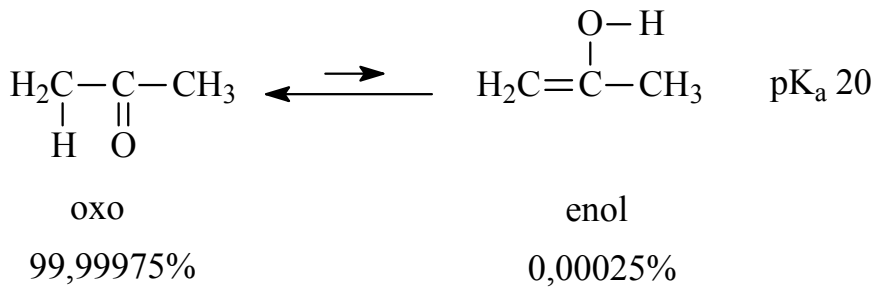
Tautoméria

egy hidrogénatom és egy kettőskötés helyzetében különböznek – a hidrogénatom mozgékony, így gyors és reverzibilis protoncsere valósul meg

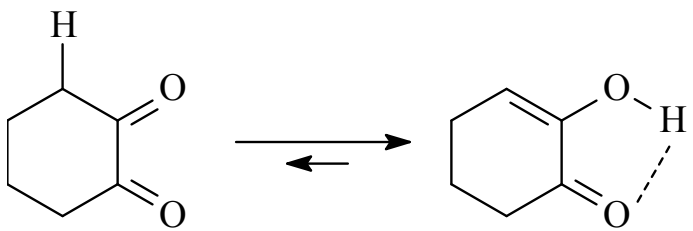
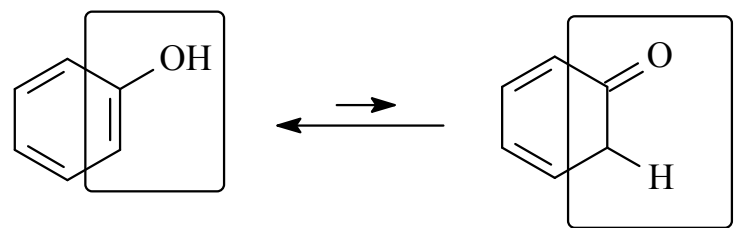


Oxo-enol tautomerek

Oxo-enol tautoméria



- 1) alacsonyabb pK_a érték
- 2) konjugált rendszer
- 3) hidrogén kelát (6 elektron)



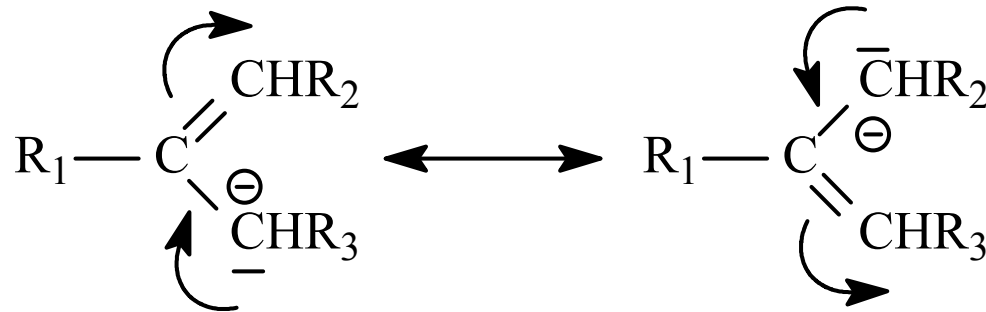
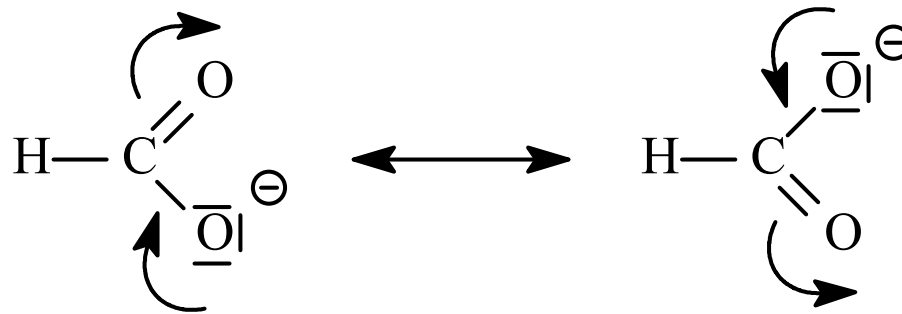
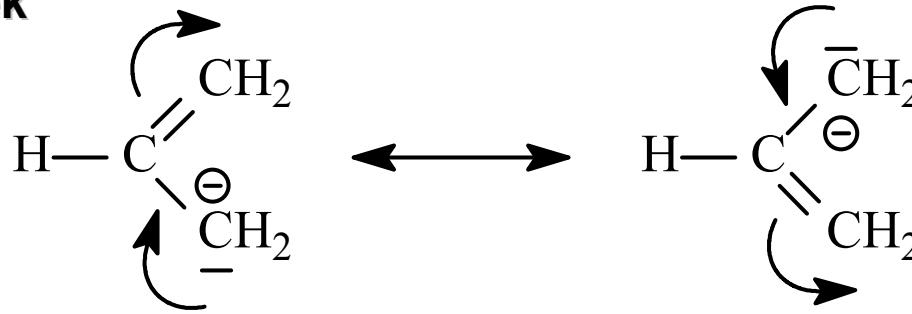
Mezomerek

Elektroneloszlásban (töltéseloszlásban) különböznek

Tautomerek

Egy kettőskötés és egy *mozgékony* hidrogén helyzetében különböznek

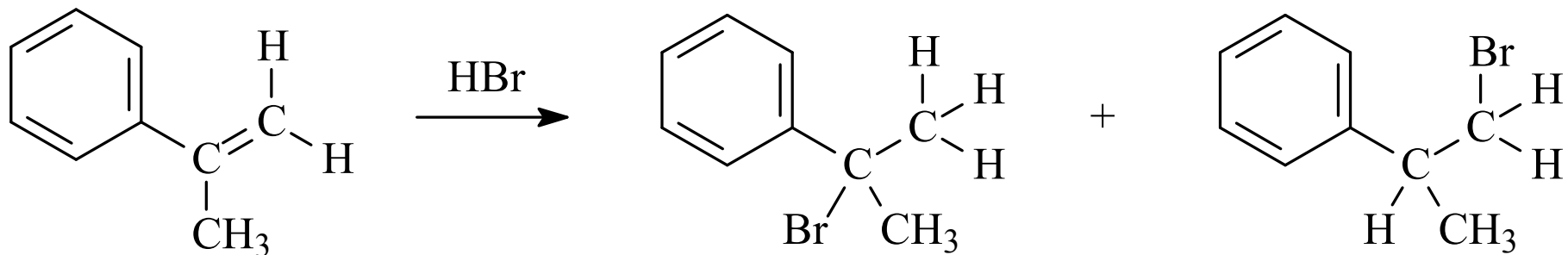
Mezomer rendszerek



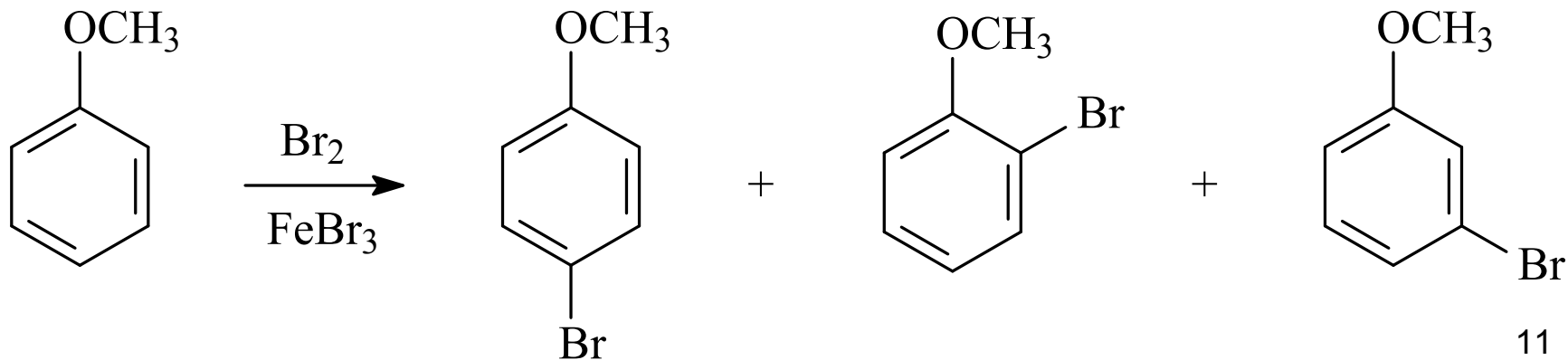
R: telített szénhidrogéncsoport

Regioizoméria

két regioizomer termék



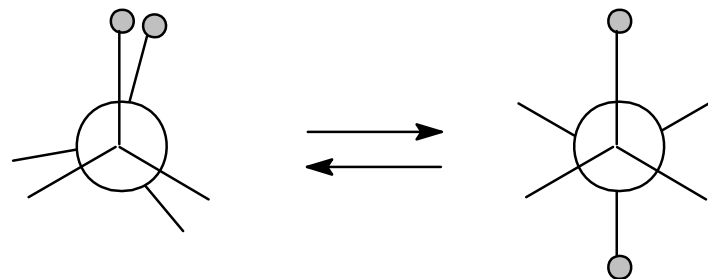
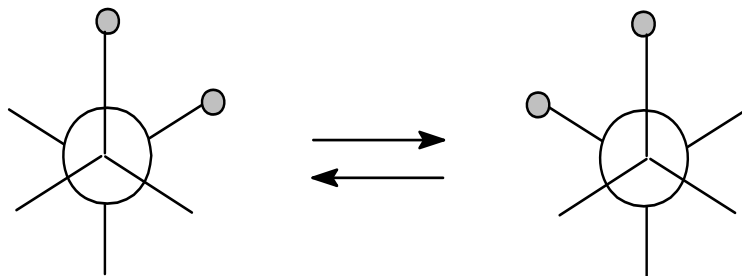
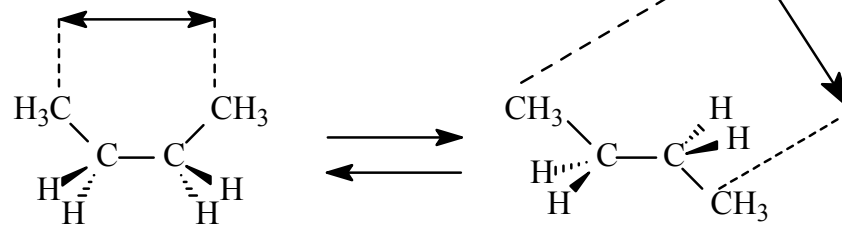
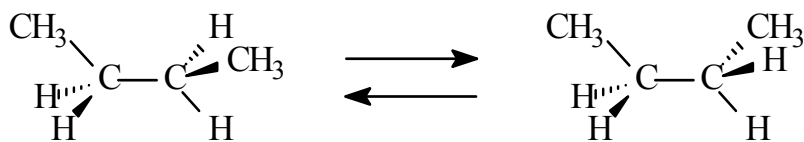
három regioizomer termék



Sztereoizoméria

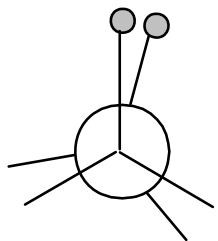
Konformációs (rotációs) izoméria

különböző konformáció (konformerek, rotamerek)

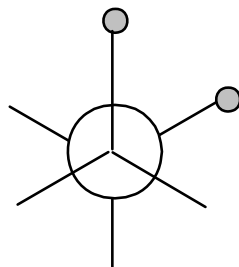


Konformációs enantiomerek

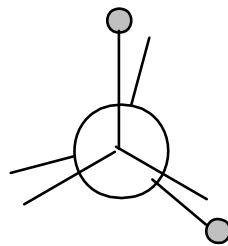
Konformációs diasztereomerek



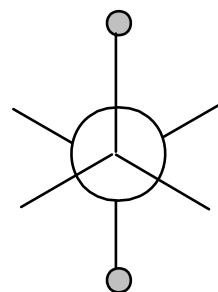
szinperiplanáris



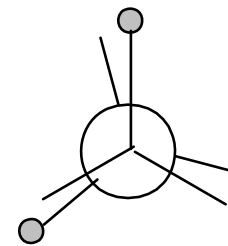
szinklinális



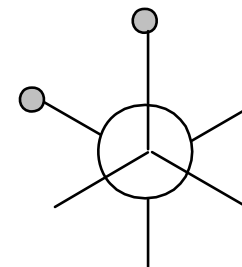
antiklinális



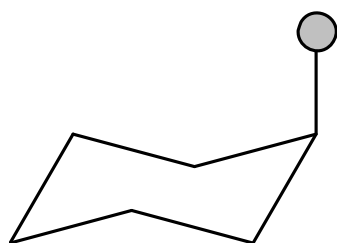
antiperiplanáris



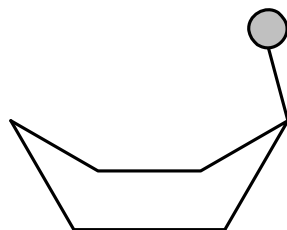
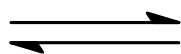
antiklinális



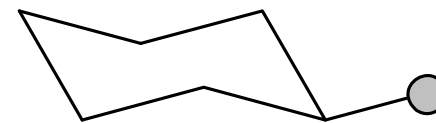
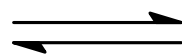
szinklinális



axiális

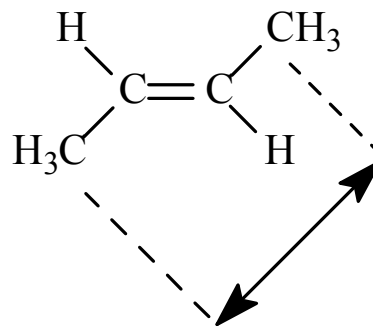
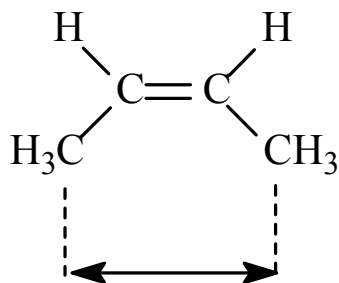


pszeudorotáció

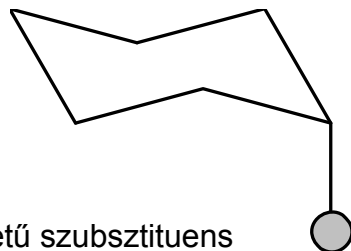


ekvatoriális

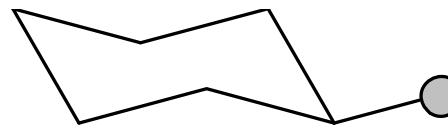
Geometriai izoméria kettős kötésű vegyületeknél ciklusos vegyületeknél



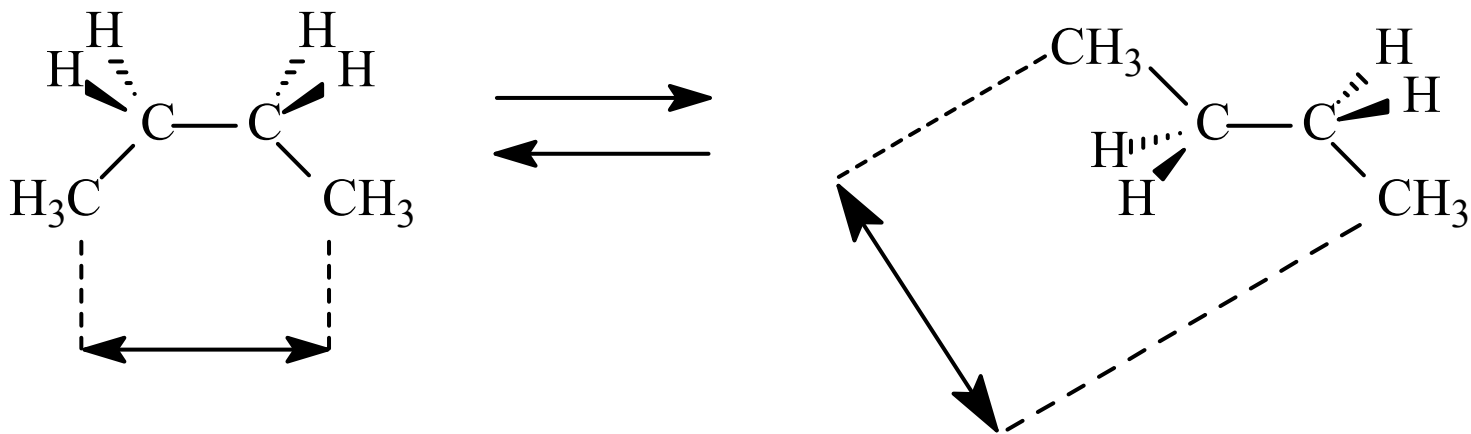
Feltétel (olefineknél): egy adott pillératomon nem lehet két azonos helyettesítő, de adott kettőskötés két különböző pillératomján lehet egy-egy azonos helyettesítő (de ezeknek sem kell szükségképpen azonosaknak lenniük).



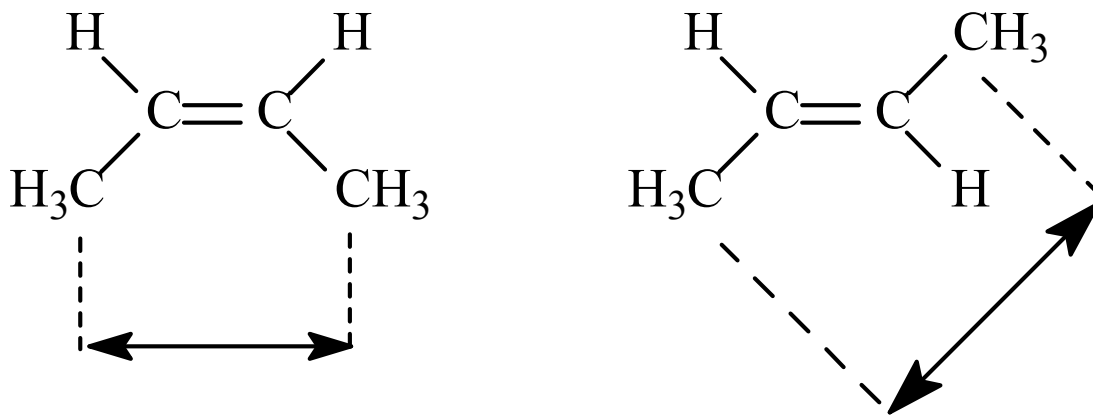
Alfa helyzetű szubsztituens



Béta helyzetű szubsztituens

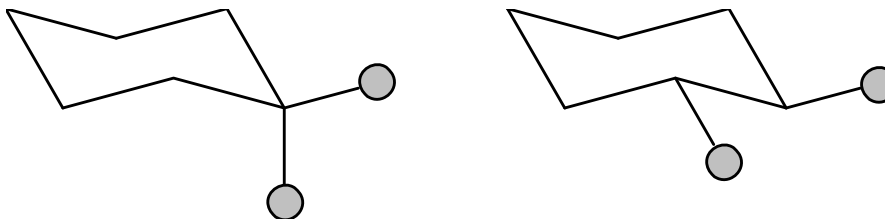


Konformációs diasztereomerek

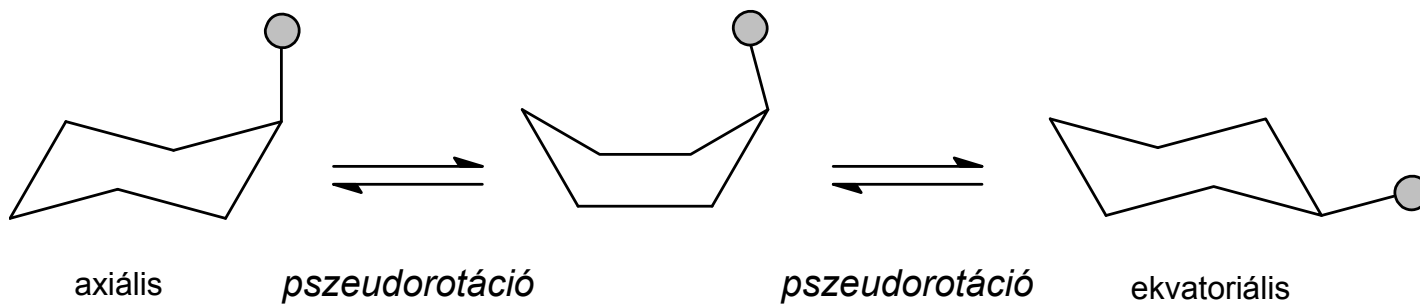


Konfigurációs diasztereomerek

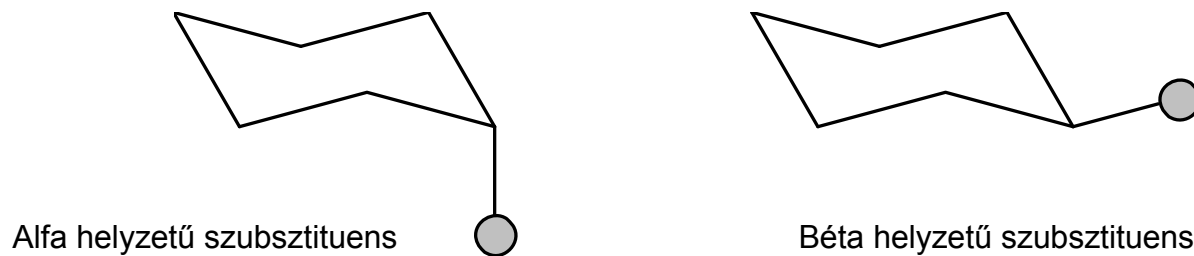
Konstitúció



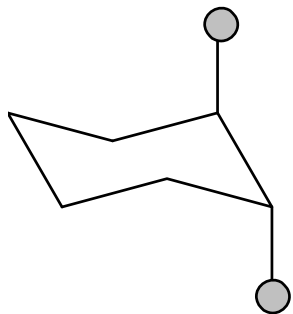
Konformáció



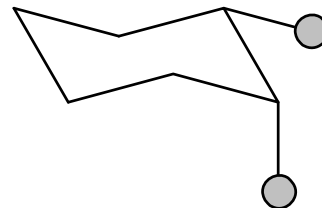
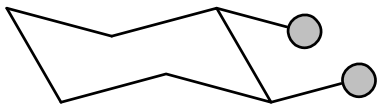
Konfiguráció



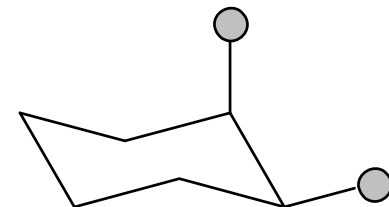
Konfiguráció



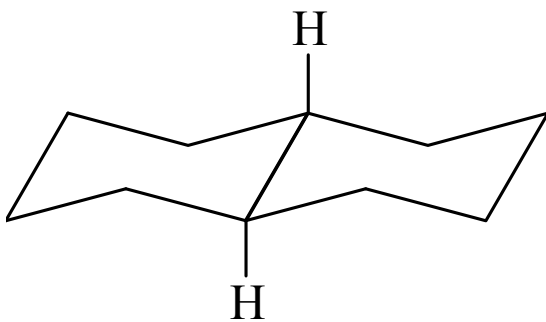
transz



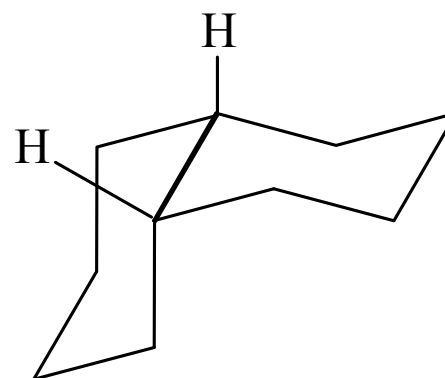
cisz



1,2-dimetilciklohexán

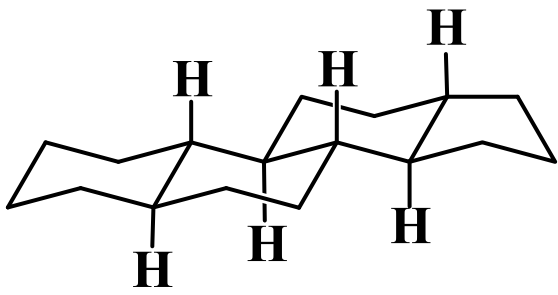
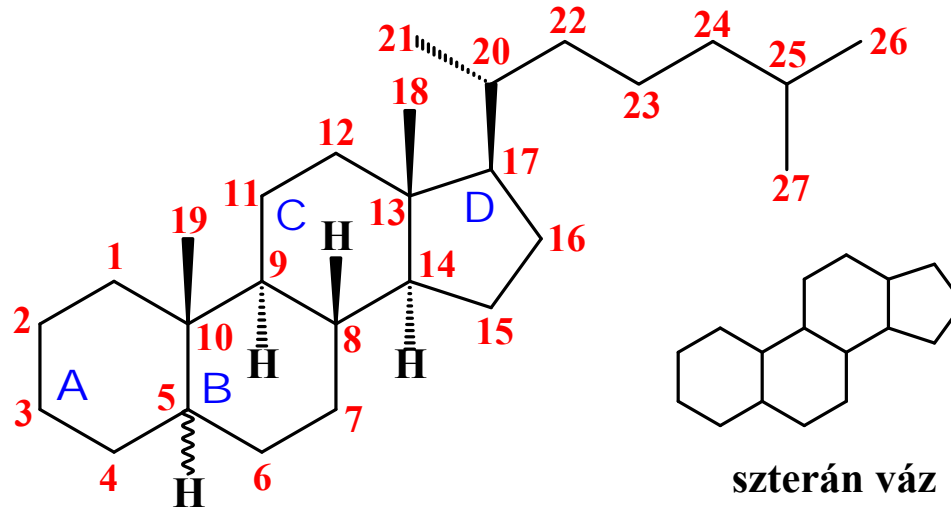


transz

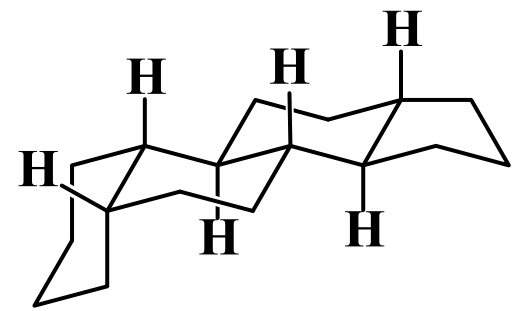


cisz

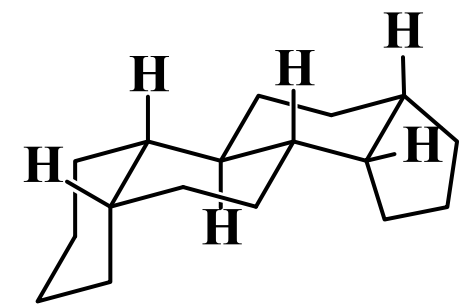
dekalin



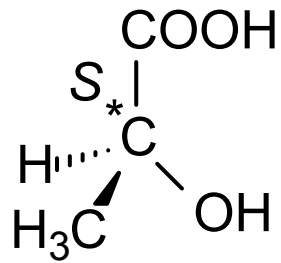
*transz-anti-transz-
anti-transz*
a legtöbb természetes
vegyületben



cisz-anti-transz-anti-transz
epesavakban

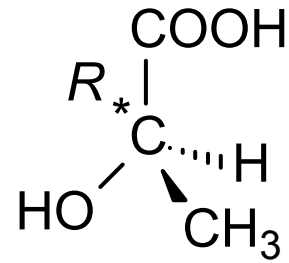


cisz-anti-transz-szin-cisz
digitálisz glikozidokban



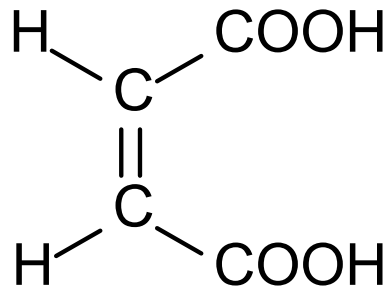
L-(+)-tejsav

izomszövet

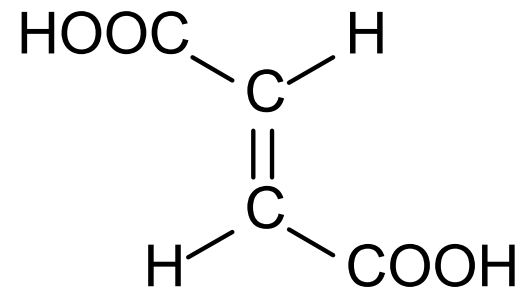


D-(-)-tejsav

tejsavas erjedés



maleinsav

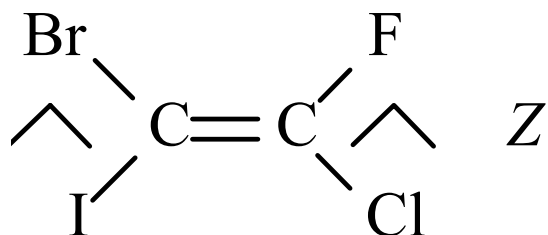


fumársav

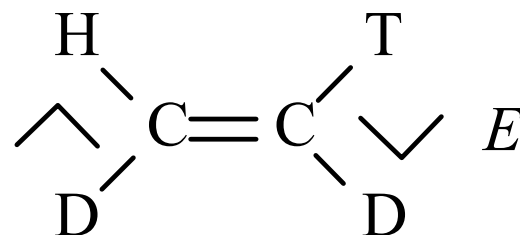
Citromsav ciklus (Szent-Györgyi-Krebs ciklus)

Cahn-Ingold-Prelog szekvenciaszabályok

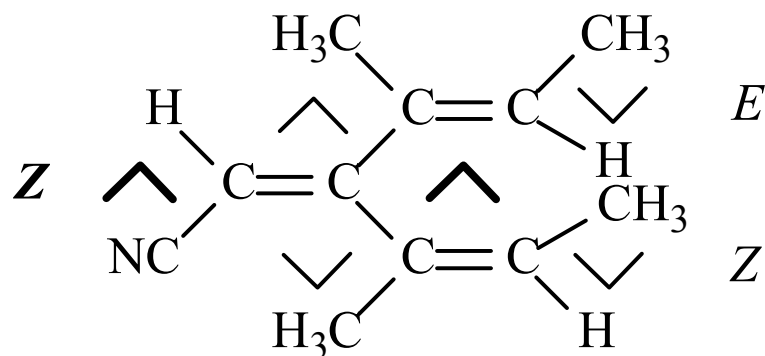
Rendszám



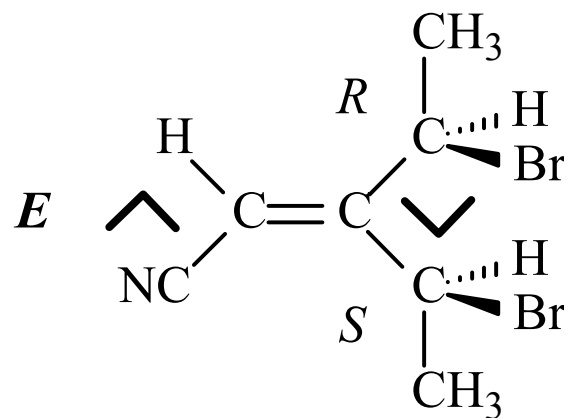
Tömegszám

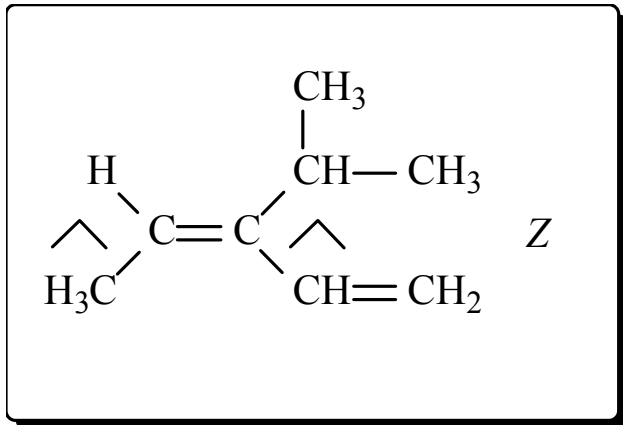


$Z > E$

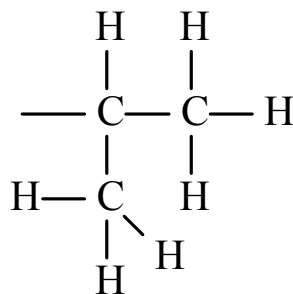
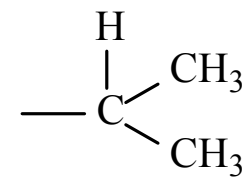


$R > S$ (D > L)

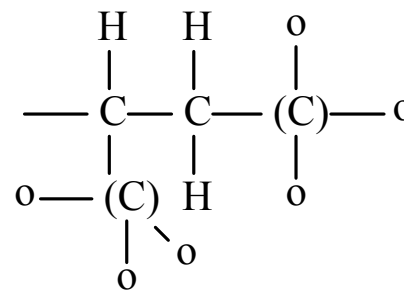
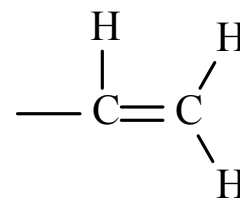




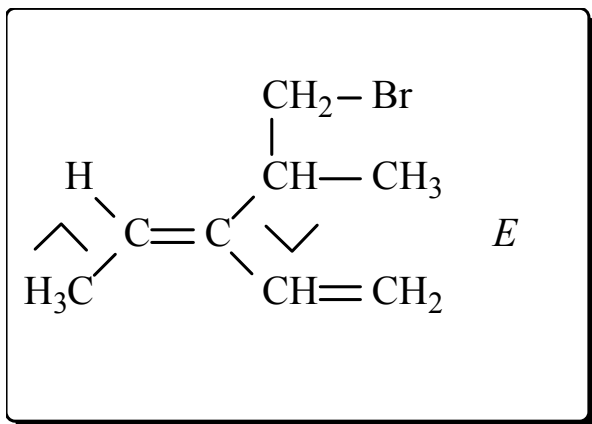
- | | | |
|----|--------------|--------------|
| 1. | 2. | 3. |
| C | C, C, C, H | C, H, H, H |
| C | C, (C), C, H | C, (C), H, H |



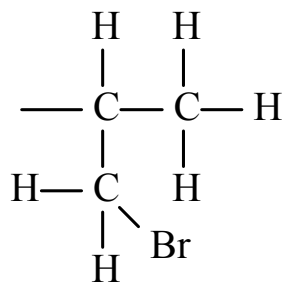
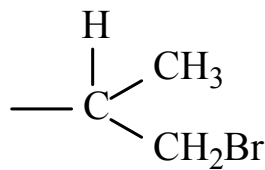
<



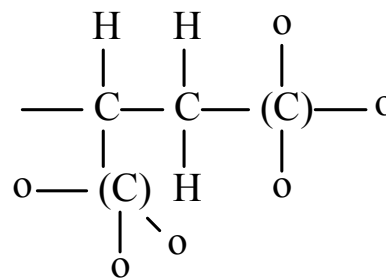
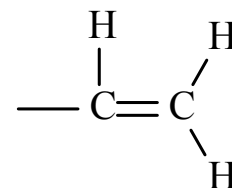
(C,O,N): adott atom ismételt megjelenítése; ---o : fantomatom



- | | | |
|----|--------------|---------------------------|
| 1. | 2. | 3. |
| C | C, C, C, H | Br, C, H, H; > C, H, H, H |
| C | C, (C), C, H | C, (C), H, H |



>



Kiralitás

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

A kiralitás szerkezeti feltétele:

a tárgynak ne legyen tükrözési szimmetriatengelye.

Típusok

Centrális kiralitás – sztereogén centrum (R , S , D , L)

egy királis (szén)atom

több királis szénatom

Axiális kiralitás – tengely körüli elhelyezkedés (R , S)

allénizoméria, spirovegyületek, atropizoméria

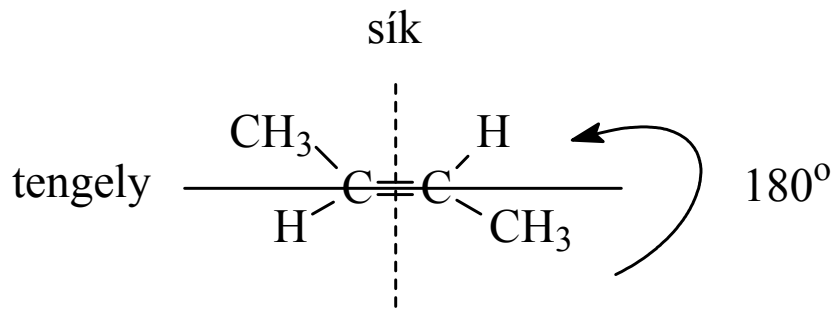
Planáris kiralitás – síkhoz viszonyított helyzet (P ; pR , M ; pS)

csavart kádak, transz cikloalkén

Helikális kiralitás – nem síkbeli csavarvonalak (P , M)

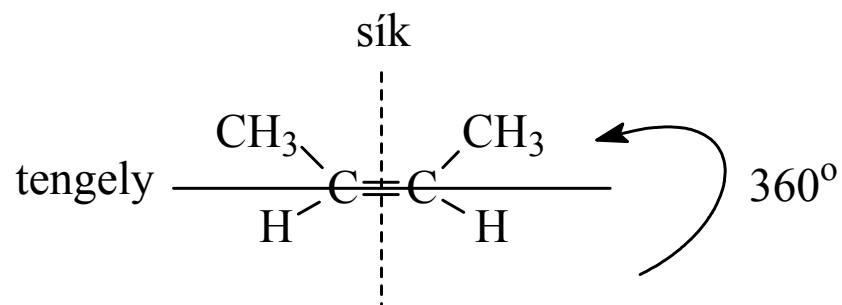
alkán konformerek (gauche, antiklinális)

helicének



Kétfogású tükrözési szimmetriatengely

Szimmetriacentrum



Egyfogású tükrözési szimmetriatengely

Szimmetriasík

Tükrözési szimmetriatengely

Valamely tárgy akkor jellemezhető S_n , azaz n -ed rendű tükrözési szimmetriatengellyel, ha annak bármely pontját a tengely körül $360/n$ fokos szöggel elfordítva és a tengelyre merőlegesen fektetett síkon keresztül tükrözve az eredeti objektumot kapjuk meg (n szükségképpen páros vagy 1).

Az S_1 -tengely szimmetriasíkkal, az S_2 -tengely viszont szimmetriacentrummal (C_i) egyenértékű.

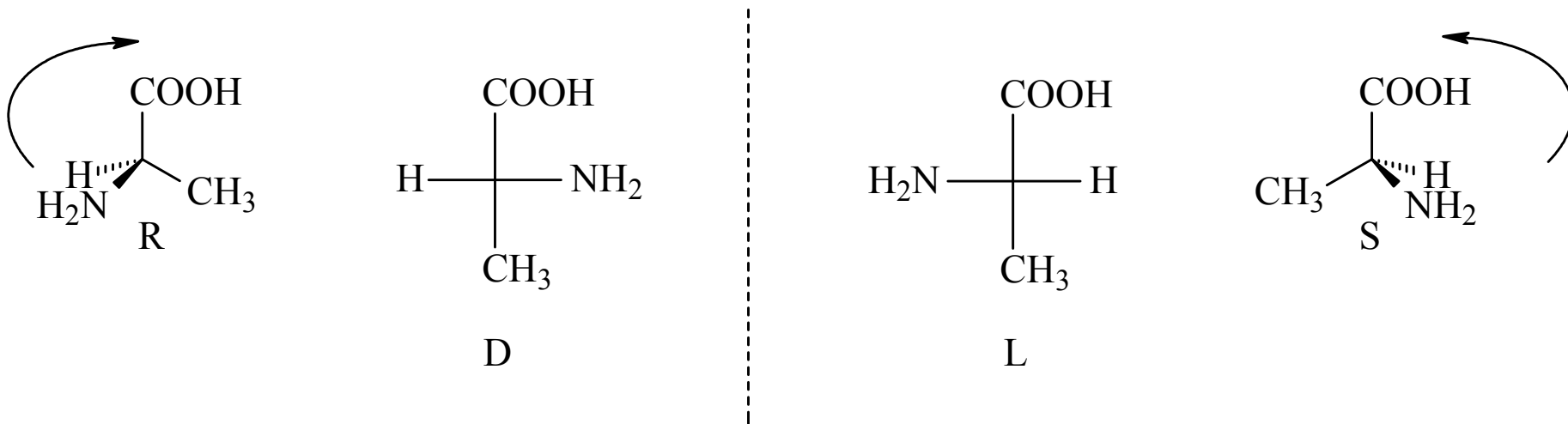
A szimmetriacentrumon áthaladó bármely egyenesen a centrumtól egyenlő távolságban azonos elemek találhatóak.

Optikai izoméria

Optikai izomerek: olyan sztereoizomerek, amelyek optikai forgatóképességben különböznek.

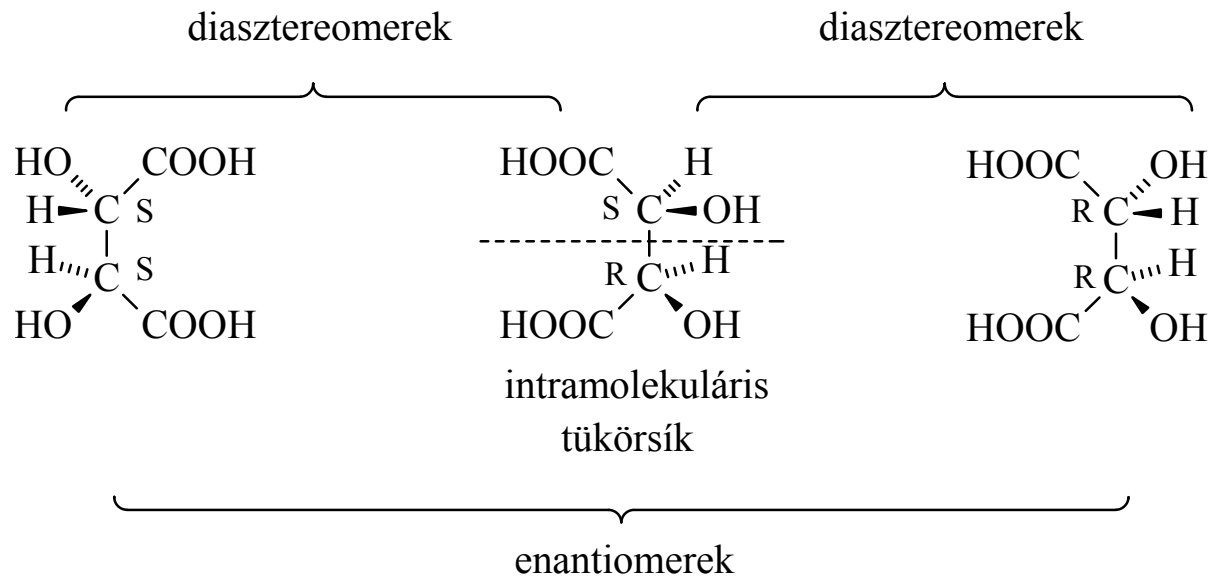
Centrális kiralitás

Sztereogén centrum ábrázolása
perspektívikus (térszerkezeti)
proiciált (vetített)
képlettel (Fischer projekció)

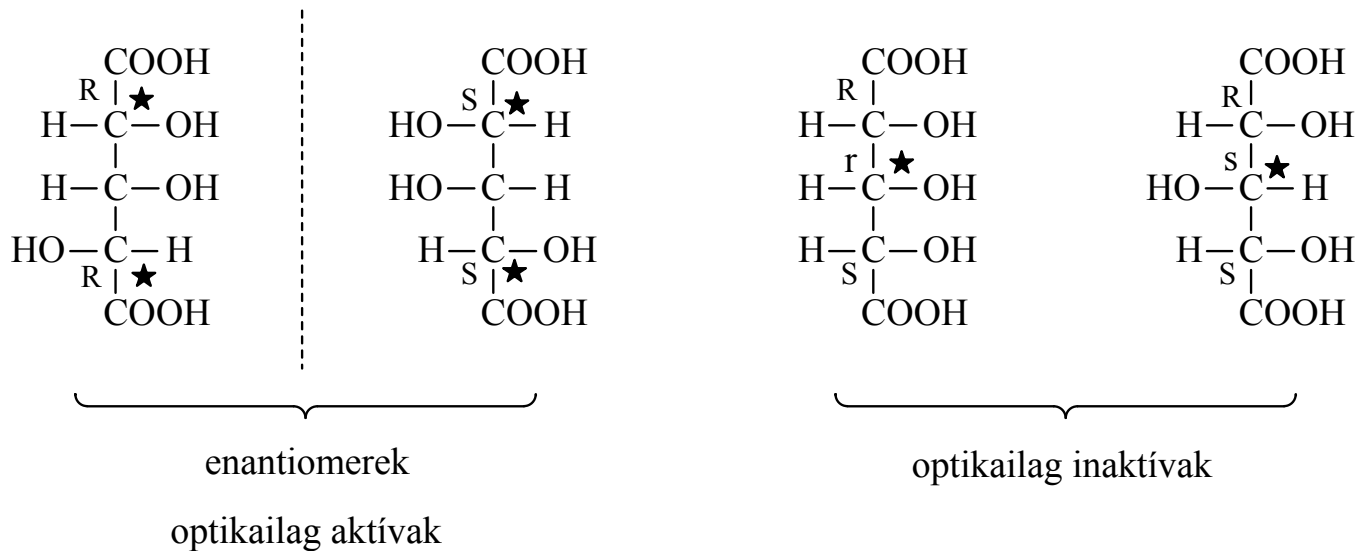


intermolekuláris
tükörsík

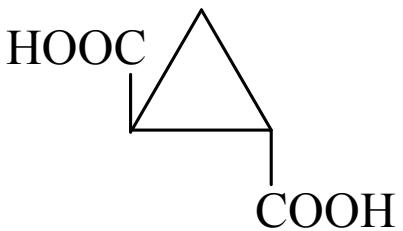
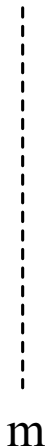
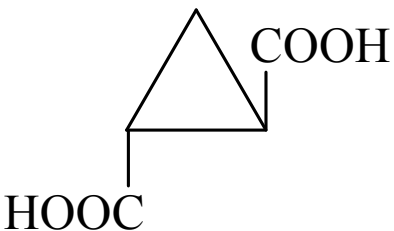
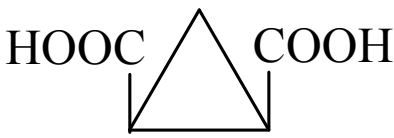
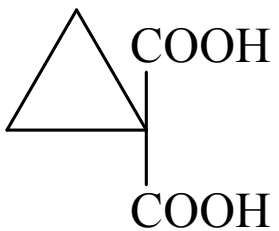
Racém és mezo vegyületek



Pseudoaszimmetria



optikai izoméria



cisz

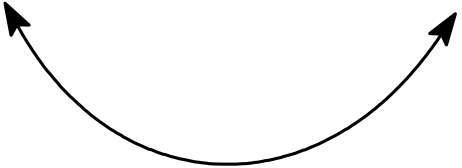
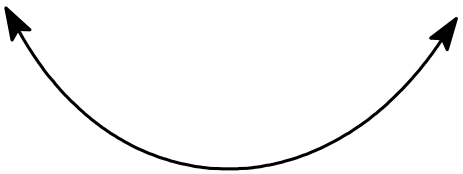
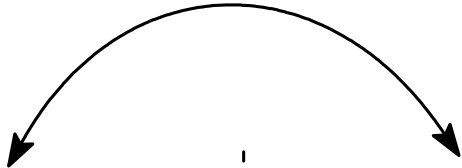
transz

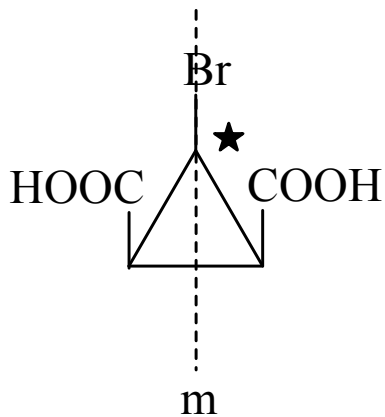
m

transz

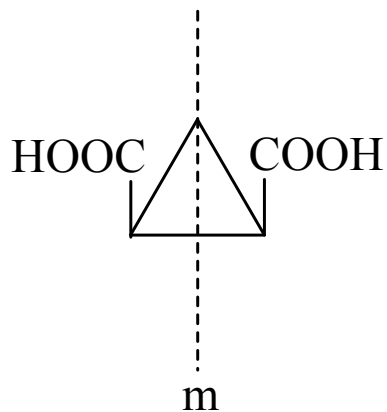
**szerkezeti
izoméria**

**geometriai
izoméria**

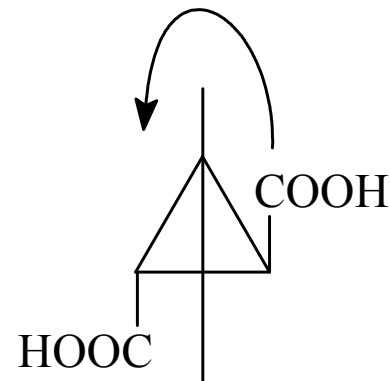




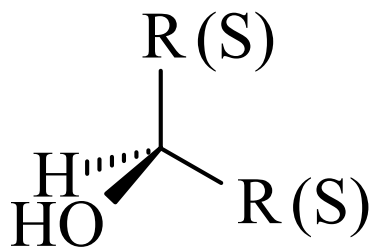
★ pseudoaszimmetriás szénatom
akirális molekula



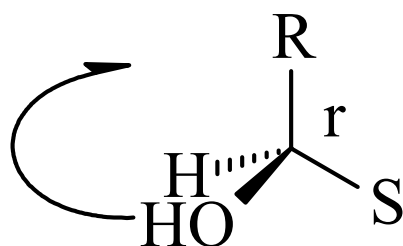
mezo vegyület
akirális



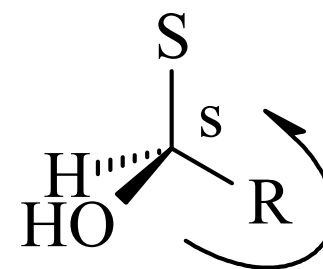
C_2 forgási szimmetriatengely
királis

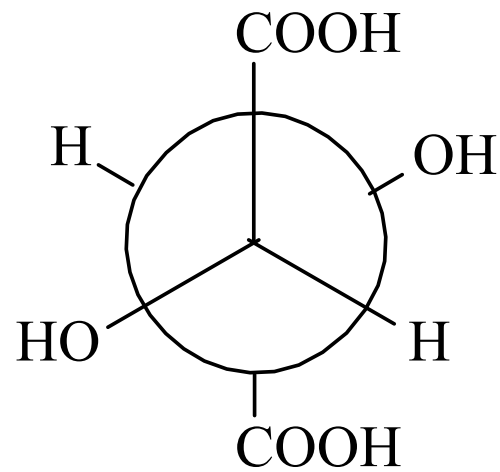
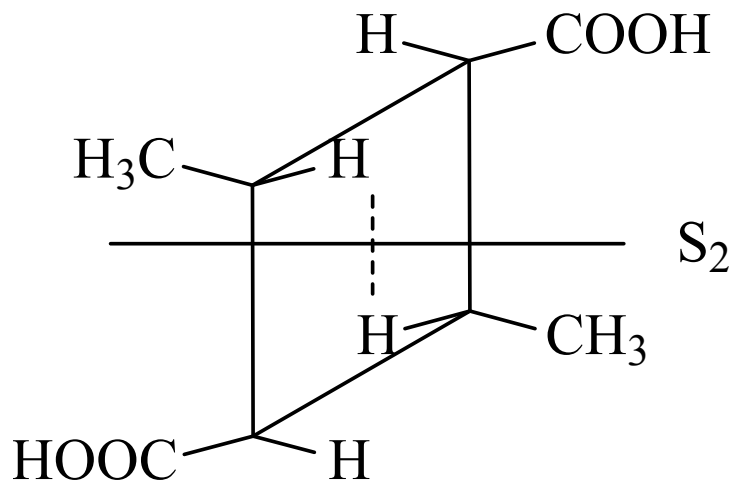
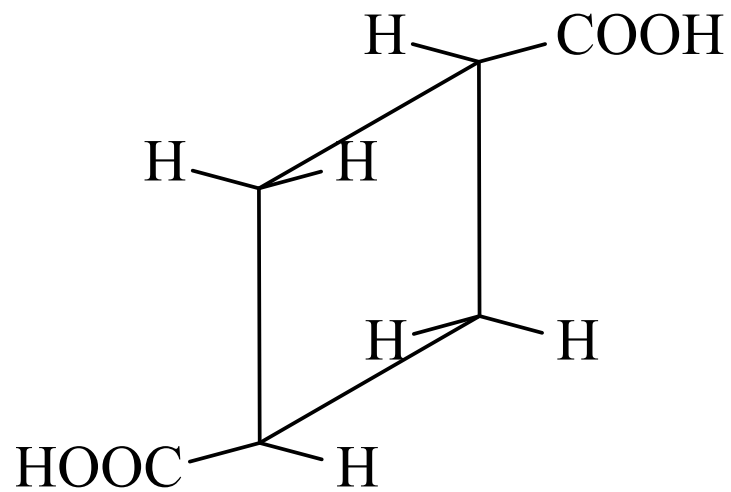


akirális
szénatom



$R > S \longrightarrow r, s$





S_2

A kiralitás kialakulása és biológiai jelentősége

Királis vegyületek

természetes aminosavak (elsősorban *L* konfiguráció)

peptidek, enzimek

természetes szénhidrátok (elsősorban *D* konfiguráció)

gyógyszerek

Az első királis vegyület kialakulása

az elemi részek gyenge kölcsönhatásának
irányfüggésével van kapcsolatban
autokatalízis

a természet nem tükörszimmetrikus

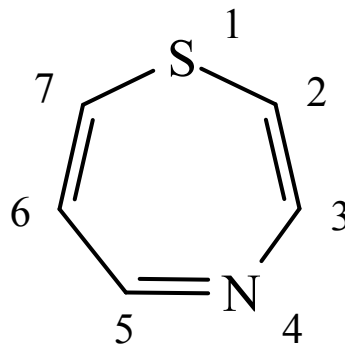
Heterociklusos vegyületek nevezéktana

2011. január 29.

HANTZSCH-WIDMAN név:

- maximum 10 atomot tartalmazó monociklusok esetén
- egy vagy több heteroatom
- előtag (heteroatomokat jelöli, a megfelelő előtagokkal ellátva) és utótag (a gyűrű tagszámára utal)
- a heteroatomokra vonatkozó helyzetszámokat az összes előtag előtt, a heteroatomok felsorolási sorrendjének megfelelően adjuk meg

1,4-tiazepin



A Hantzsch–Widman-rendszer előtagjai

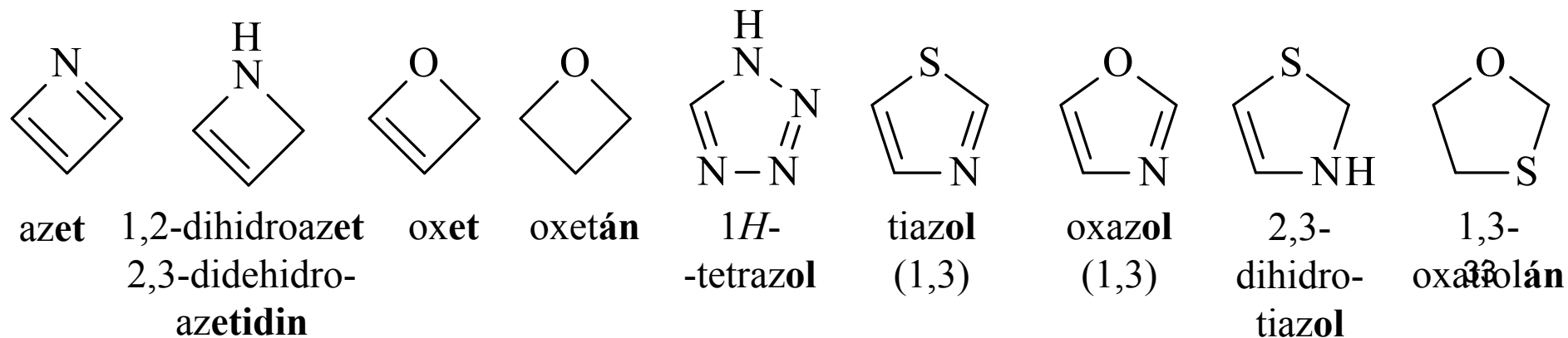
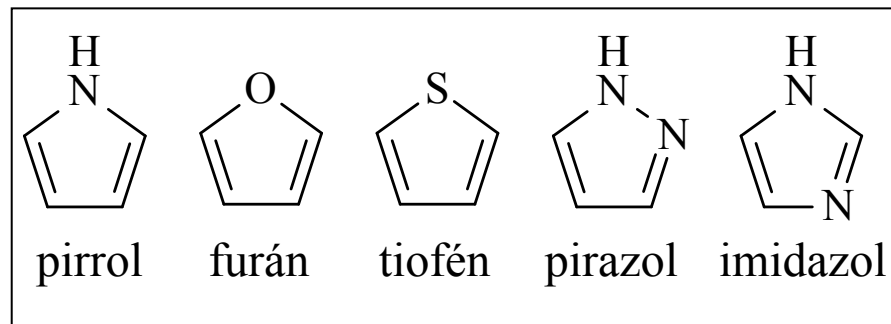
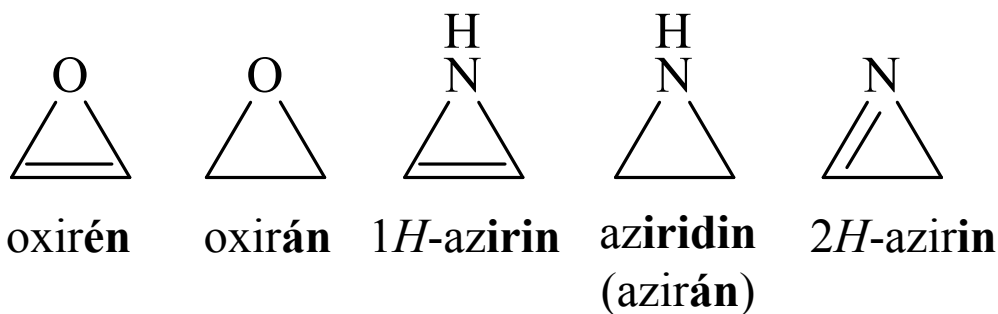
(csökkenő prioritási sorrendben)

Elem	Vegyérték	Előtag	Elem	Vegyérték	Előtag
fluor	I	fluora-	arzén	III	arza-
klór	I	klora-	antimon	III	sztiba-
bróm	I	broma-	bizmut	III	bizma-
jód	I	joda-	szilícium	IV	szila-
oxigén	II	oxa-	germánium	IV	germa-
kén	II	tia-	ón	IV	sztanna-
szelén	II	szelena-	ólom	IV	plumba-
tellúr	II	tellura-	bór	III	bora-
nitrogén	III	aza-	higany	II	merkura-
foszfor	III	foszfa-			

A Hantzsch–Widman-rendszer végződése

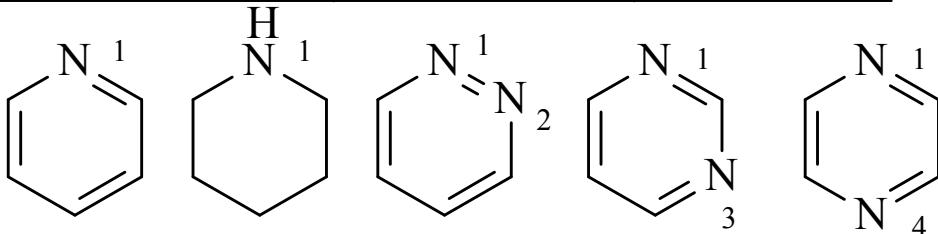
Gyűrűméret	Telítetlen ¹	Telített ²
3 (tri)	-irén ³	-irán ⁴
4 (tetra)	-et ⁵	-etán ⁴
5 (penta)	-ol ⁵	-olán ⁴

- (1) max. számú kettős kötés, de legalább egy
- (2) nincs kettős kötés
- (3) -irin-t használunk, ha csak nitrogén szerepel heteroatomként
- (4) a nitrogén tartalmúak esetében az -iridin, -etidín és -olidin végződéseket preferáljuk
- (5) az -etin, illetve az -olin végzések, bár logikusak, mégsem alkalmazhatóak, mert ezek korábban négy-, illetve öttagú, nitrogénatomot és egy kettős kötést tartalmazó származékok elnevezésére használták

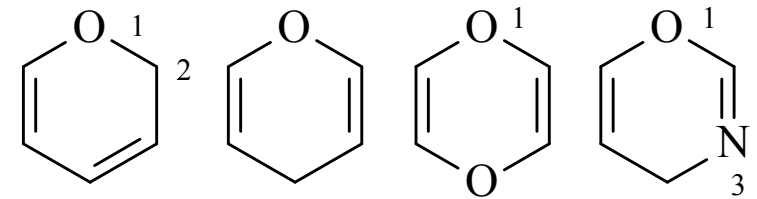


Gyűrűméret	Telítetlen ¹	Telített ²
6A ³ (hexa)	-in	-án
6B ³ (hexa)	-in ⁴	-inán
6C ³ (hexa)	-inin	-inán
7 (hepta)	-epin	-epán
8 (okta)	-ocin	-okán
9 (nona)	-onin	-onán
10 (deka)	-ecin	-ekán

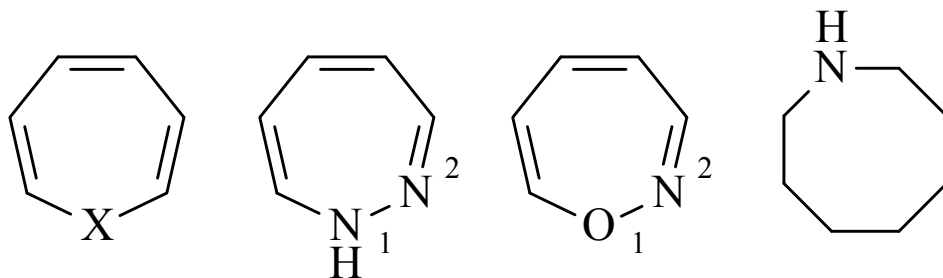
- (1) max. számú kettős kötés, de legalább egy
 (2) nincs kettős kötés
 (3) a legalacsonyabb rangú heteroatom (a végződéshez legközelebb álló) neve határozza meg a végződést
 a) O, S, Se, Te, Bi, Hg
 b) N, Si, Ge, Sn, Pb
 c) B, F, Cl, Br, I, P, As, Sb
 (4) az azin név nem használható, mert már a =N-N= szerkezetet jelöli



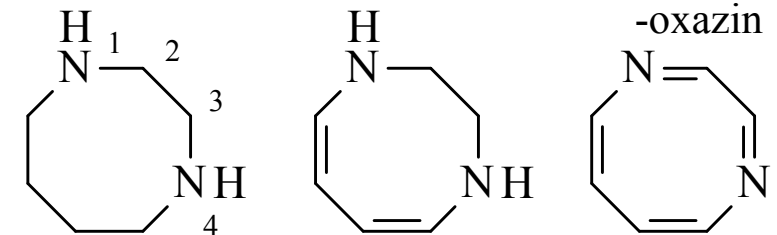
piridin piperidin piridazin pirimidin pirazin



2H-pirán 4H-pirán 1,4-dioxin 4H-1,3-oxazin



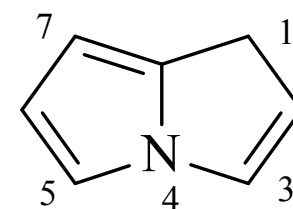
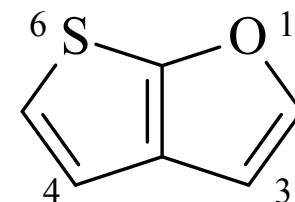
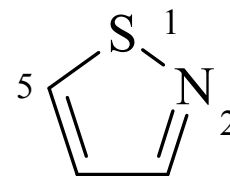
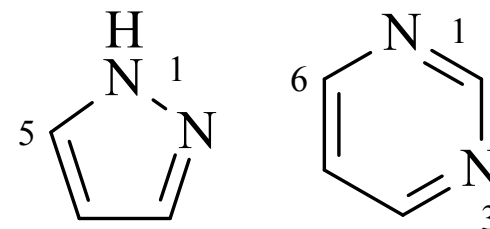
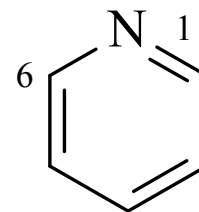
NH: 1H-azepin
 O: oxepin
 S: tiepin
 1H-1,2-diazepin
 1,2-oxazepin
 azokán



1,4-diazokán
 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-diazocin
 1,4-diazocin
 34

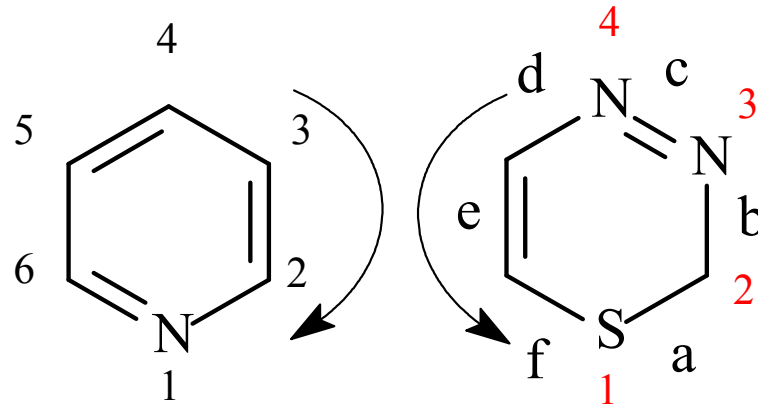
A számozási elv a heterociklusos alapvegyületekben:

1. *egy heteroatomos monociklusban* a heteroatomtól kiindulva számozunk
2. *több, azonos heteroatomot tartalmazó monociklusban* egyik heteroatomtól kiindulva úgy számozunk, hogy a heteroatomok a legkisebb számokat kapják
3. *több, különböző heteroatomot tartalmazó monociklusban* a Hantsch-Widman sorrend (O>S>N) szerint, a legmagasabb rangú heteroatomtól kiindulva úgy számozunk, hogy a heteroatomok a legkisebb számokat kapják
4. *kondenzált heterociklusos rendszerekben* ugyanúgy számozunk, mint az izociklusos rendszerekben, az alábbiak figyelembevételével:
 - a) a heteroatomok a legalacsonyabb számokat kapják
 - b) a magasabb rangú heteroatom kap alacsonyabb számot
 - c) az anellációban álló heteroatom önálló számot kap



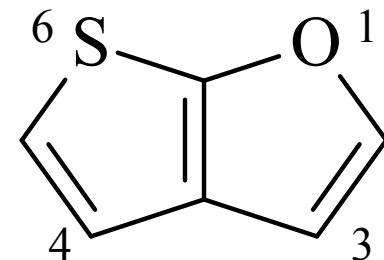
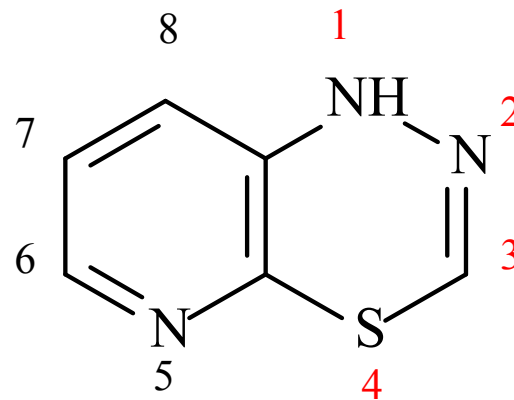
Monociklus

- 1) H-W. rangsor
- 2) Kisebb helyszám



Kondenzált heterociklus

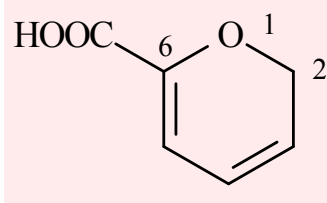
- 1) Kisebb helyszám
- 2) H-W. rangsor (azonos helyszámok esetén)



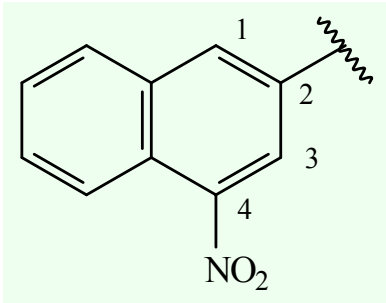
A számozási elv a szubsztituált heterociklusokban:

Az előzőekben lefektetett elvek mellett, legkisebb helyszámot kapja a következő sorrend szerint:

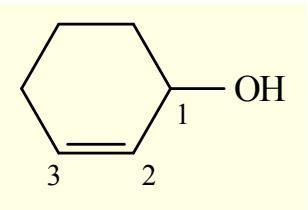
1. a kiemelt *H*
2. a gyűrűs csoportoknál a *kapcsolódás helye*
3. az utótagként elnevezett *főcsoport*
4. a *kettőskötések*, majd *hármaskötések* helye
5. valamennyi együttesen emelkedő számozási rendbe rendezett *előtag*
6. Az elnevezésben *ABC-rendben* *előbb fellépő előtagok* szubsztitúciós helye



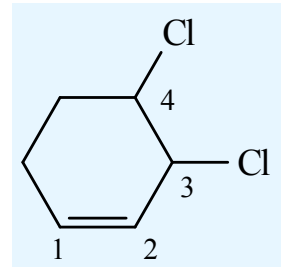
2H-pirán-6-karbonsav



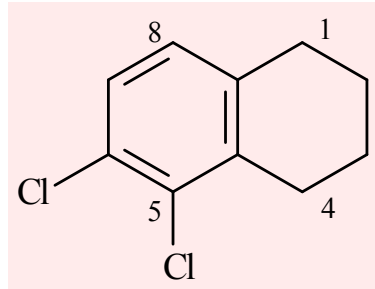
4-nitronaft-2-il



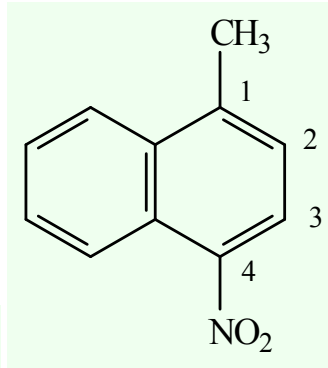
ciklohex-2-én-1-ol



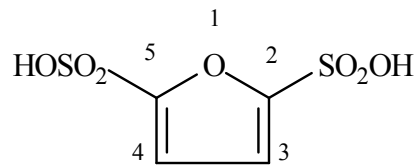
3,4-diklór-ciklohex-1-én



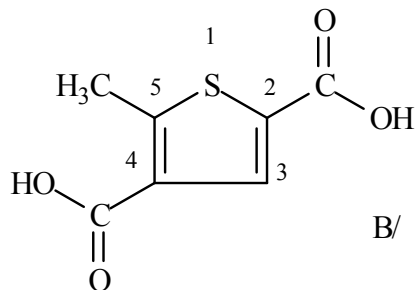
5,6-diklór-1,2,3,4-tetrahidronaftalin



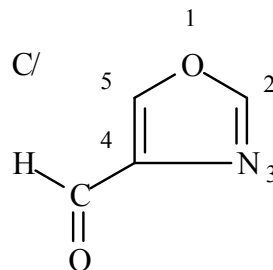
1-metil-4-nitronaftalin



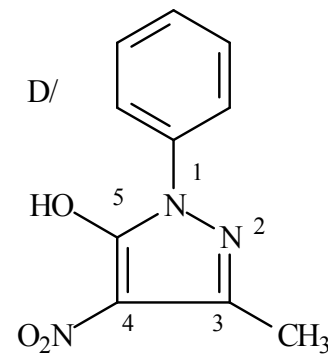
A/



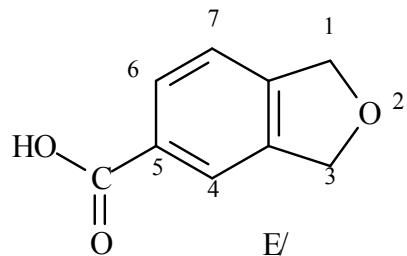
B/



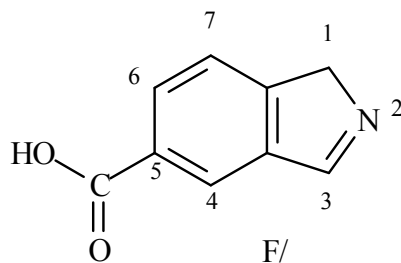
C/



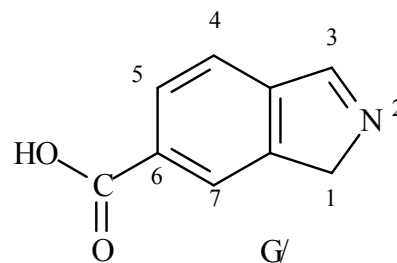
D/



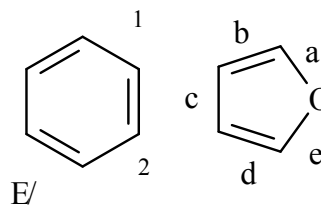
E/



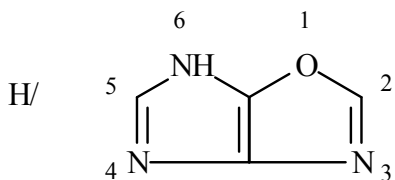
F/



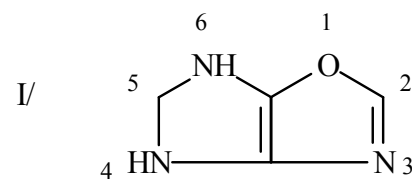
G/



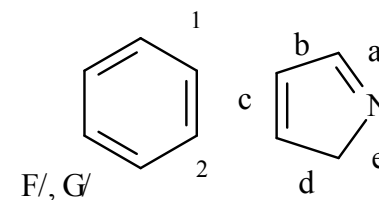
E/



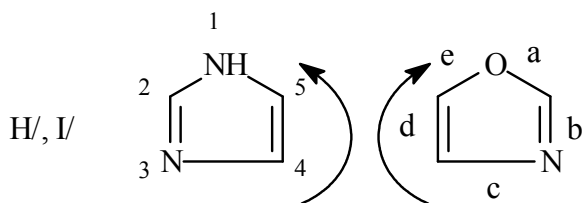
H/



I/



F/, G/



H/, I/

(ilyen esetben a benzol helyszámát nem írjuk ki)

A/ furán-2,5-diszulfonsav

B/ 5-metiltiofén-2,4-dikarbonsav

C/ oxazol-4-karbaldehyd

D/ 1-fenil-3-metil-4-nitro-1H-pirazol-5-ol

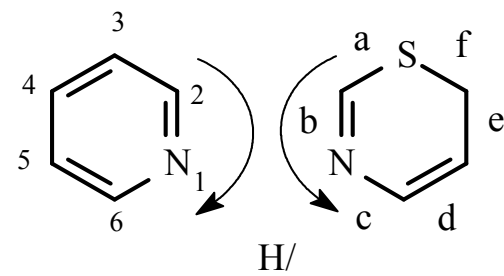
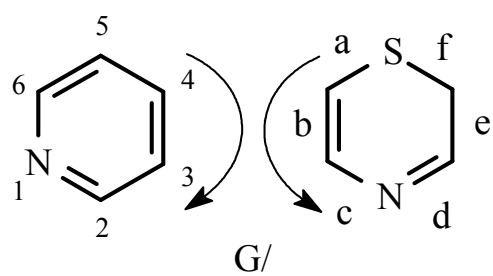
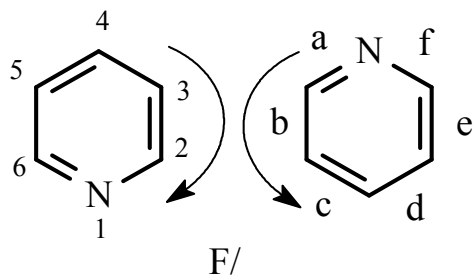
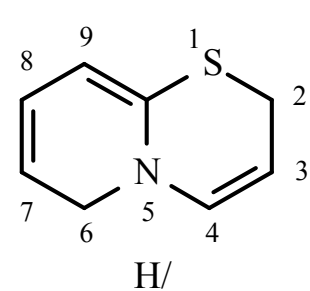
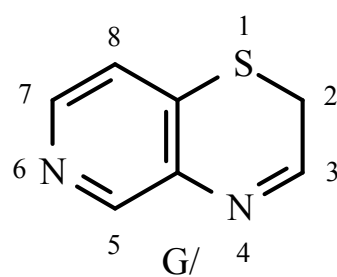
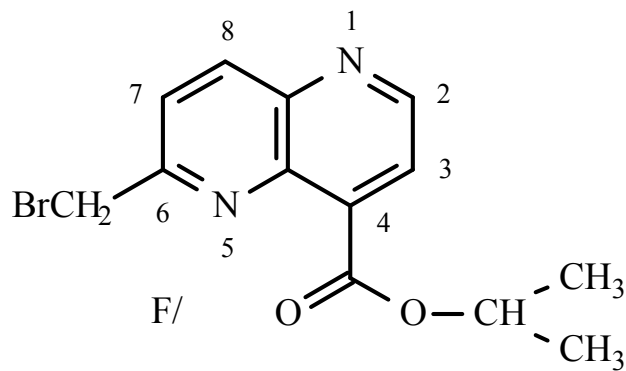
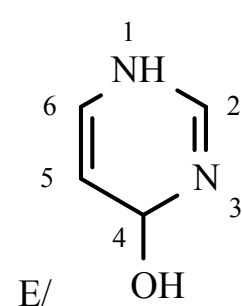
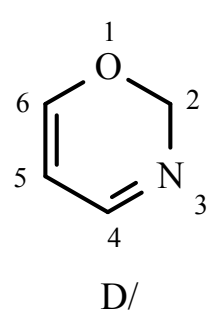
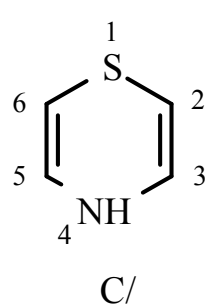
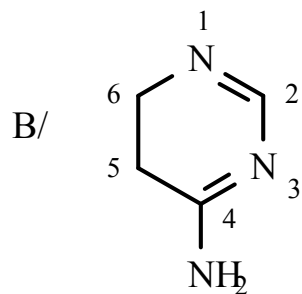
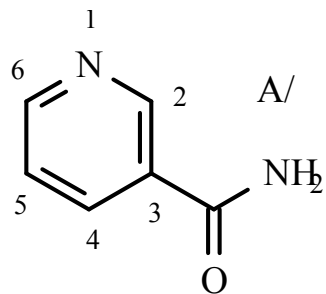
E/ 1,3-dihydrobenzo[c]furán-5-karbonsav

F/ 1H-benzo[c]pirrol-5-karbonsav

G/ 1H-benzo[c]pirrol-6-karbonsav

H/ 6H-imidazo[4,5-d]oxazol

I/ 5,6-dihidro-4H-imidazo[4,5-d]oxazol



A/ piridin-3-karboxamid

B/ 5,6-dihidropirimidin-4-amin

C/ 4H-1,4-tiazin

D/ 2H-1,3-oxazin

E/ 1,4-dihidropirimidin-4-ol

F/ izopropil-6-brómmetilpirido[3,2-*b*]piridin-4-karboxilát

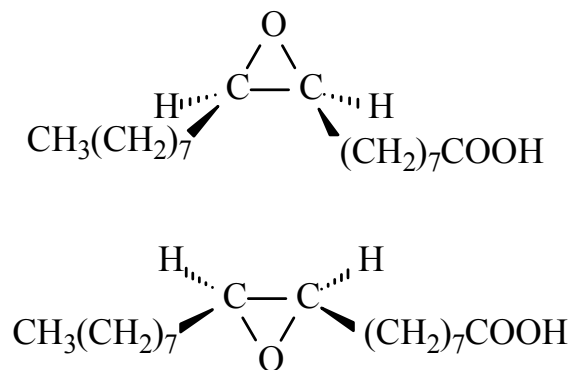
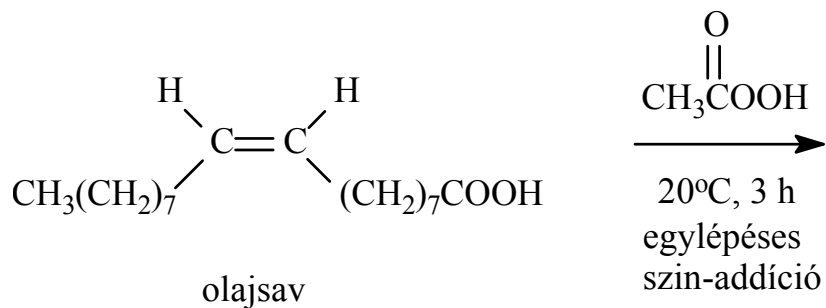
G/ 2H-pirido[4,3-*b*][1,4]tiazin

H/ 2H,6H-pirido[2,1-*b*][1,3]tiazin

Heterociklusos vegyületek előállítása

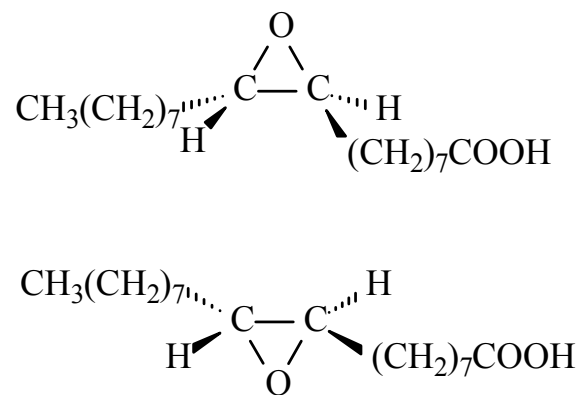
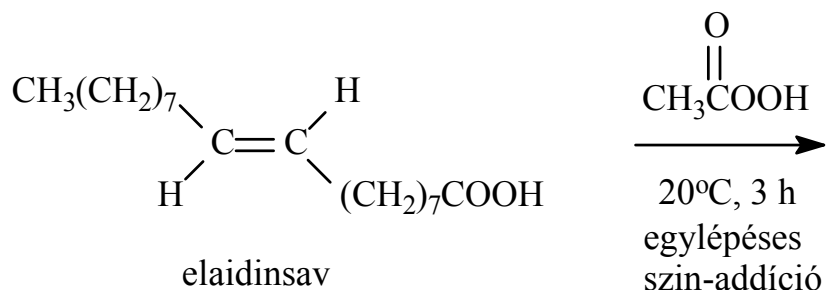
2011. január 29.

Epoxidálás perkarbonsavval katalizátor nélkül



enantiomerek

1:1



enantiomerek

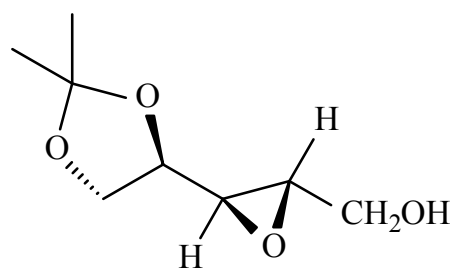
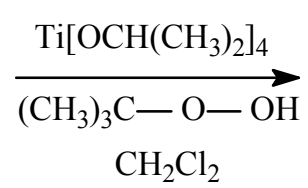
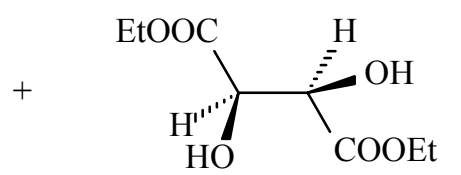
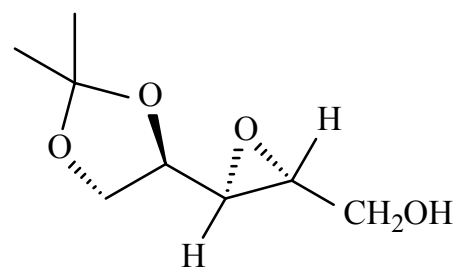
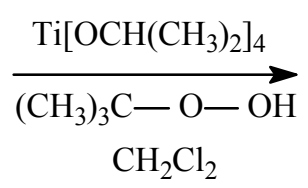
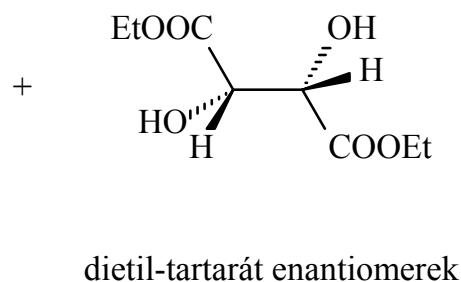
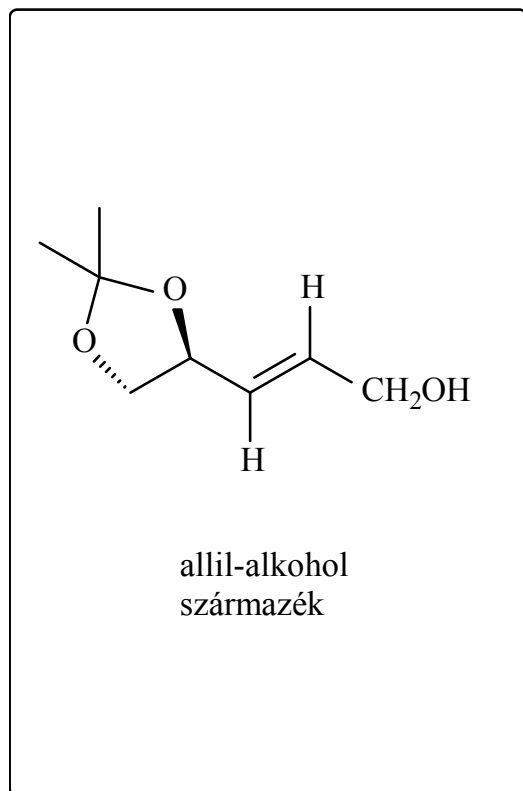
1:1

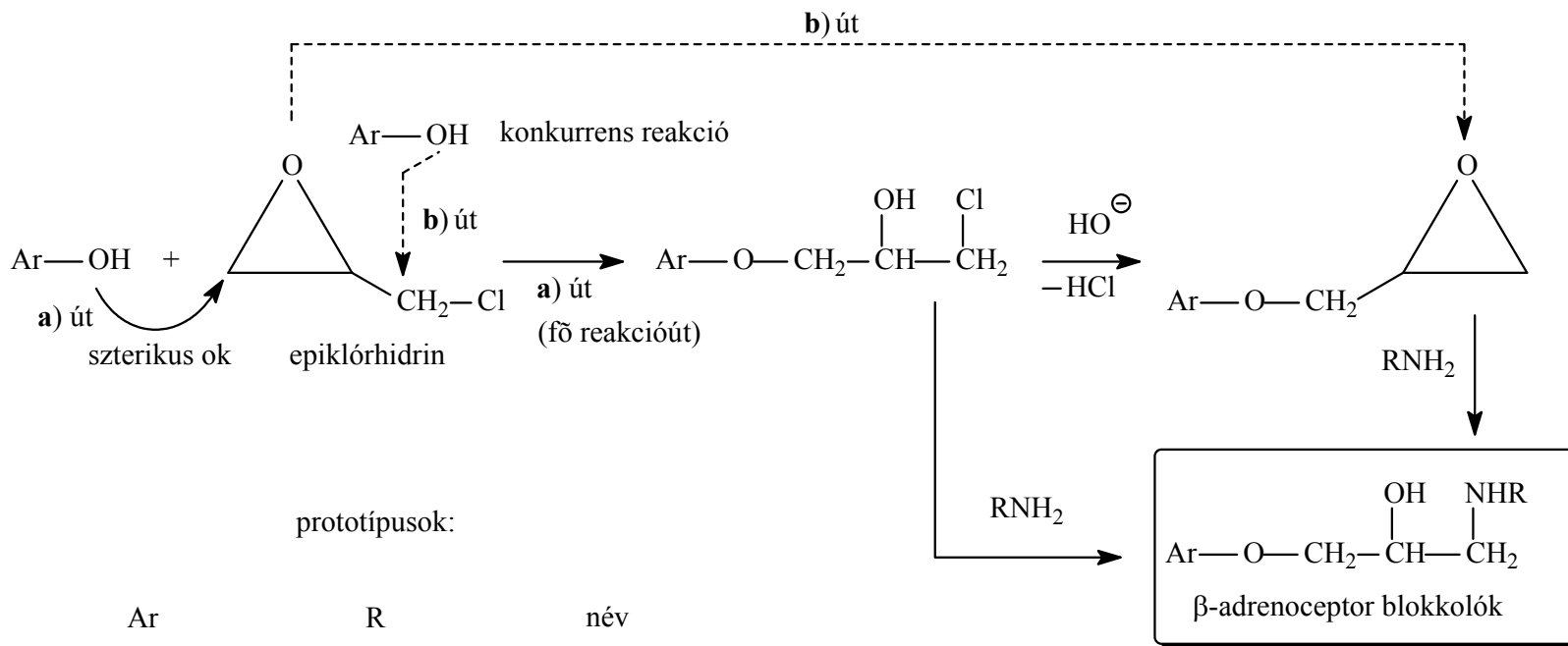
Alkének aszimmetrikus oxidációja

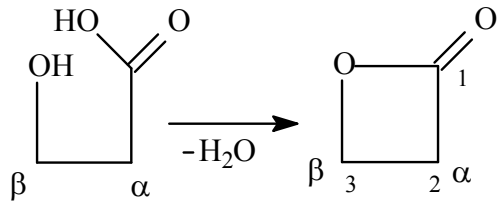
Sharpless epoxidálás

Knowles, Noyori, Sharpless 2001 Kémiai Nobel-díj, királis katalízis

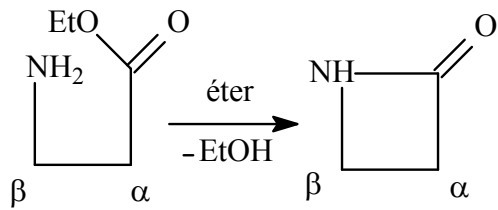
diasztereo(enantio-)szelektív



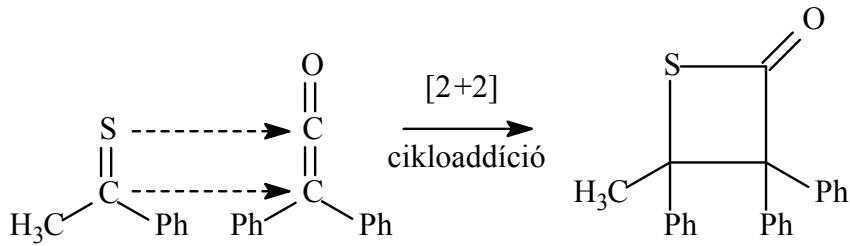
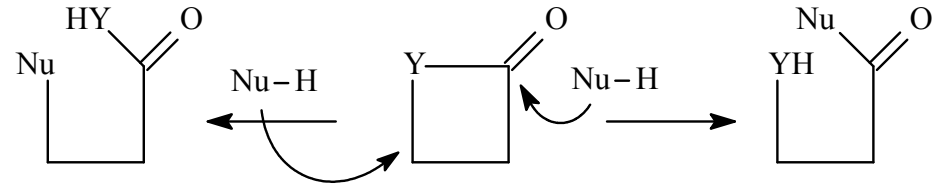




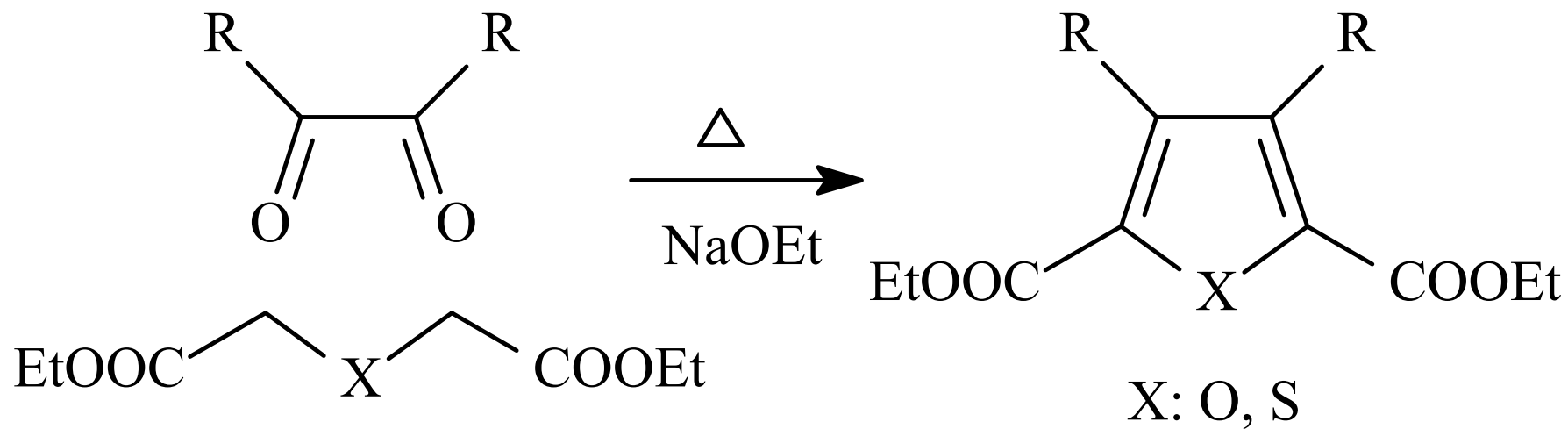
propano-3-lakton
 β -propiolakton
 gyűrűs észter

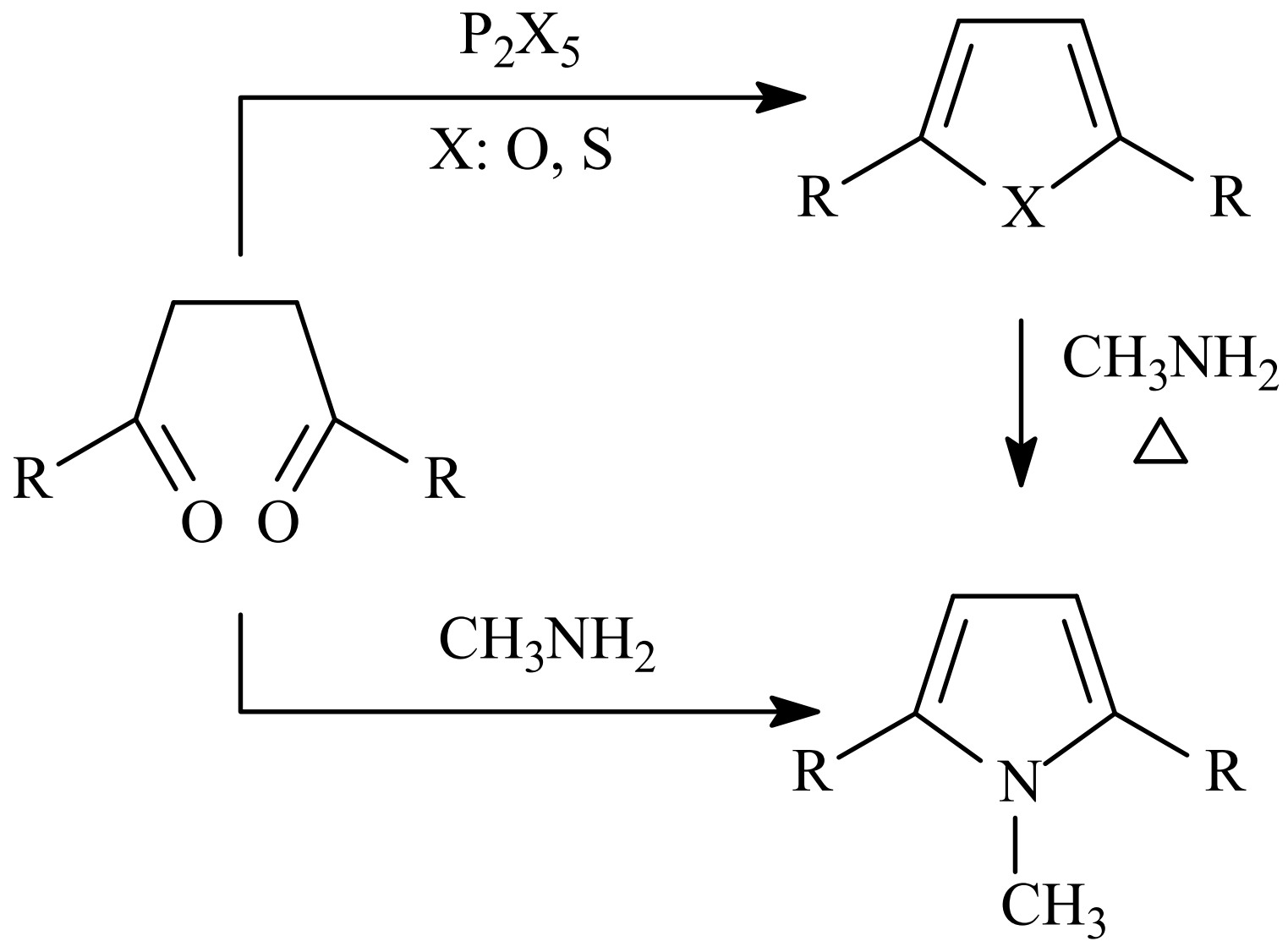


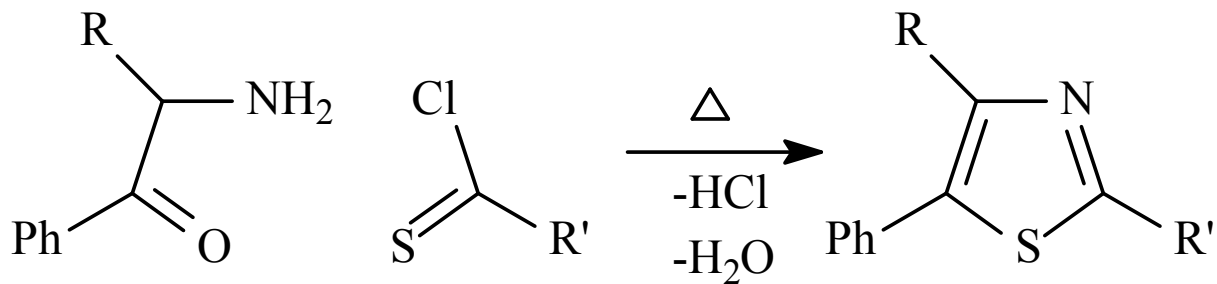
propano-3-laktám
 β -propiolaktám
 gyűrűs savamid
 (antibiotikumok)



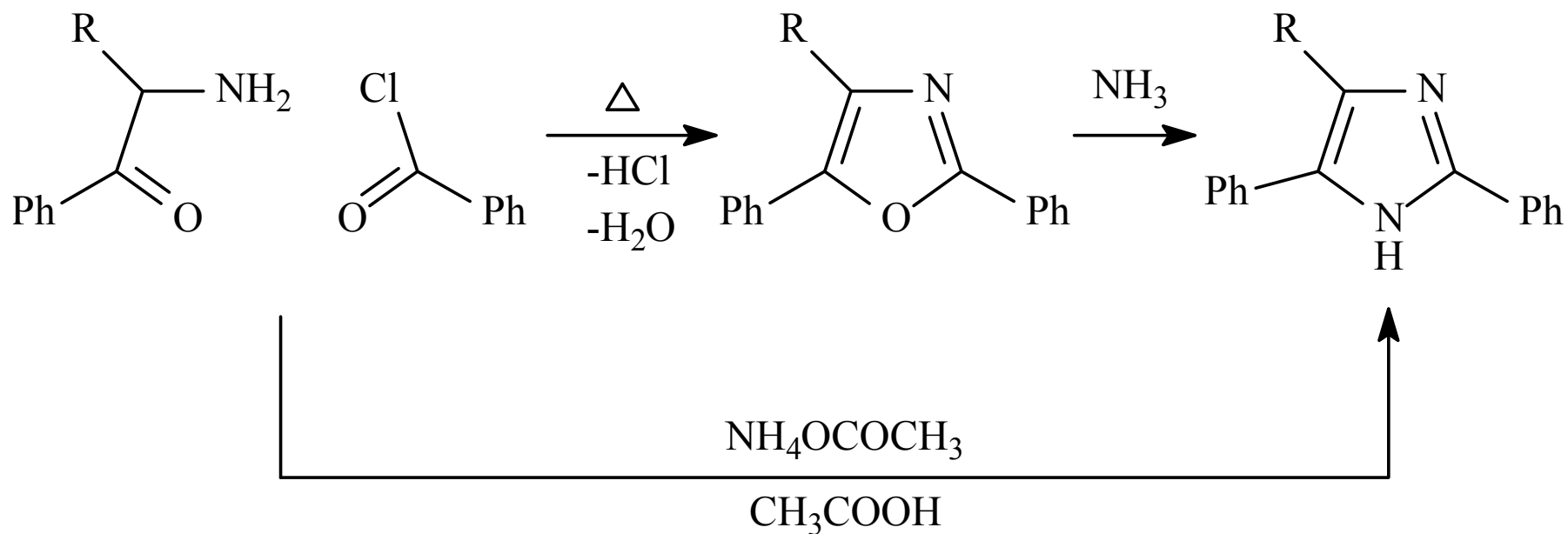
propano-3-tiolakton
 β -propiotiolakton
 gyűrűs tioészter

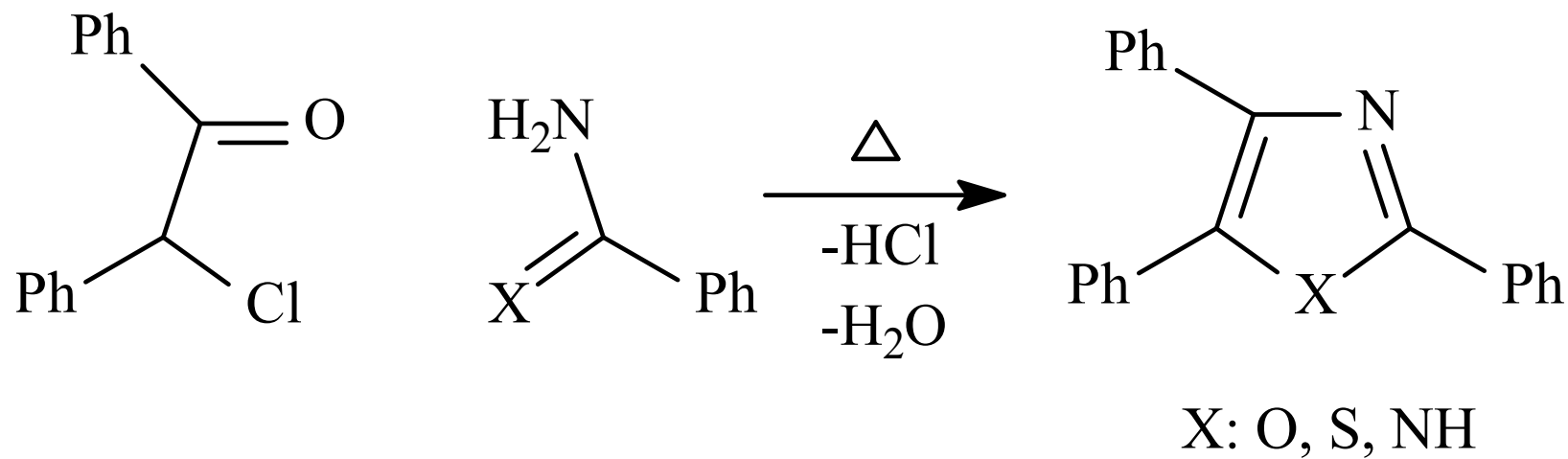


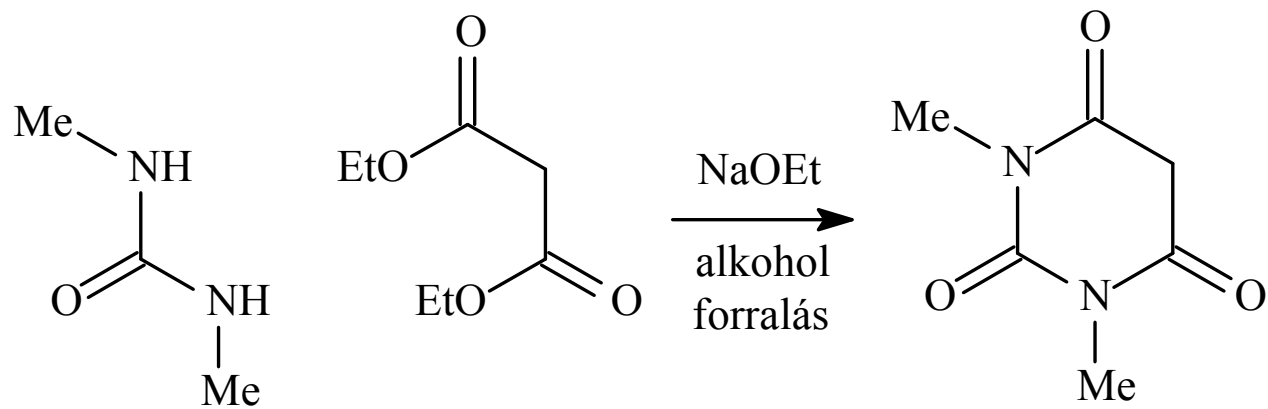
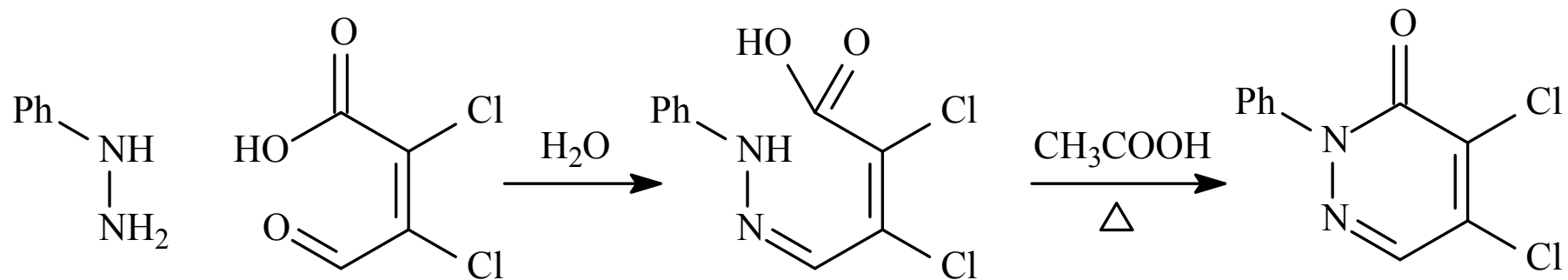




R': alkil, NH₂

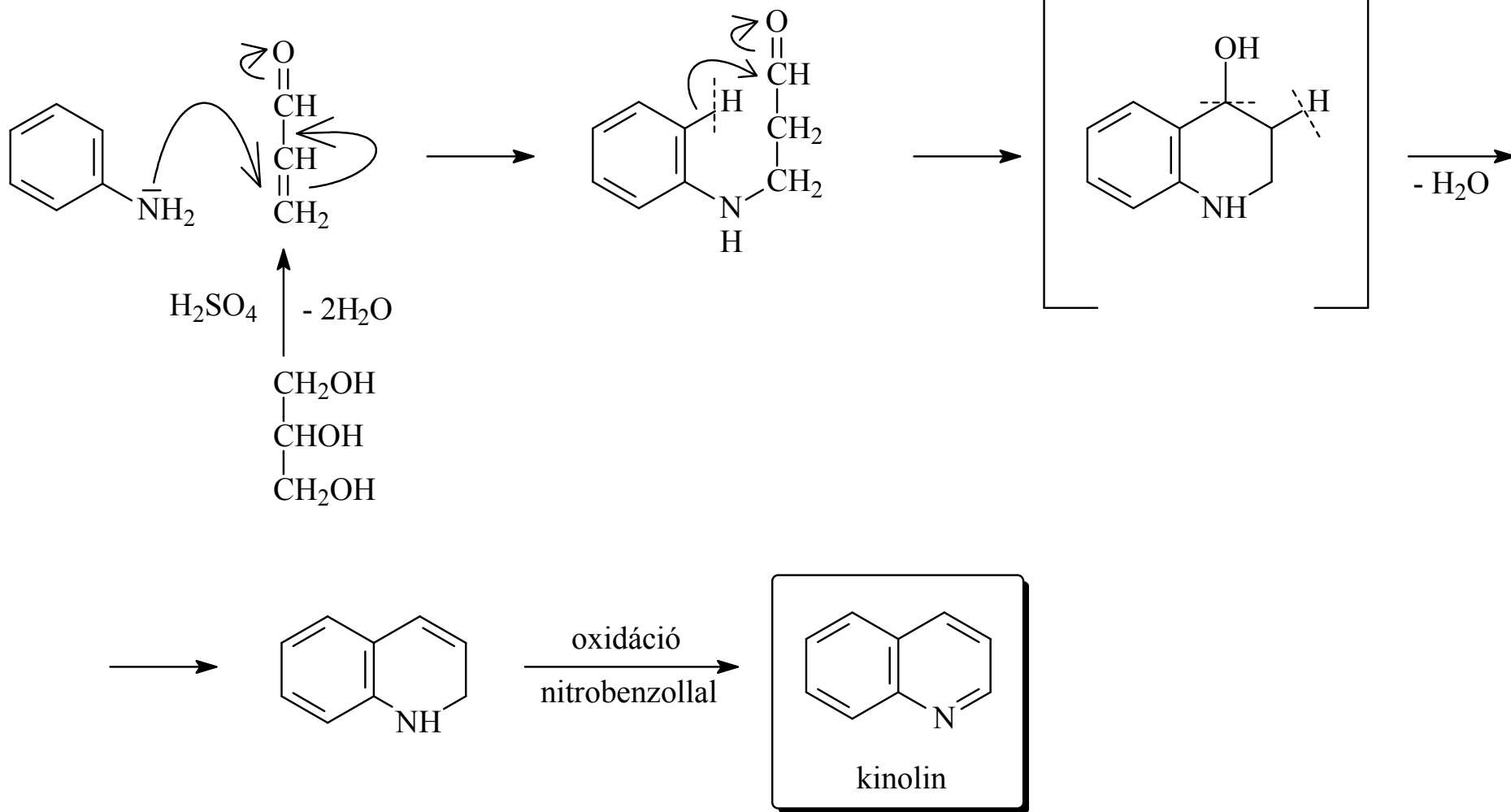




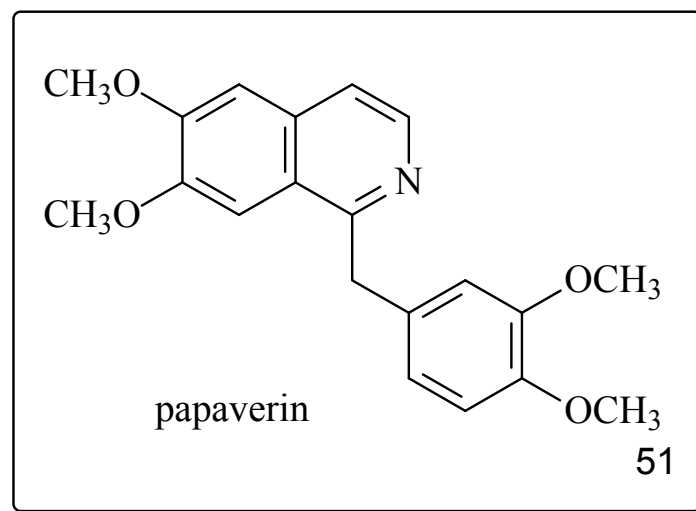
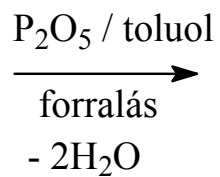
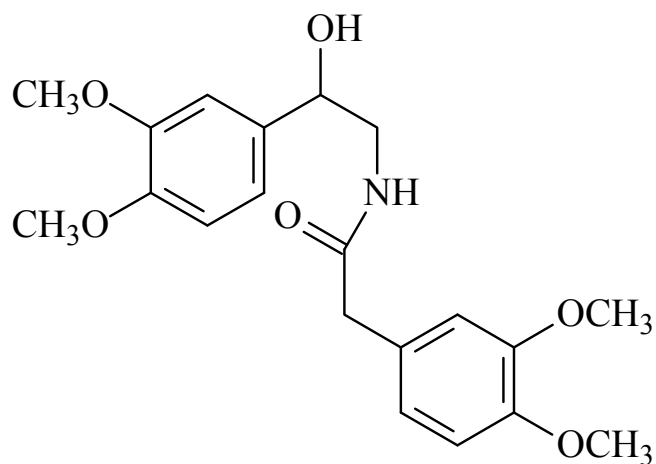
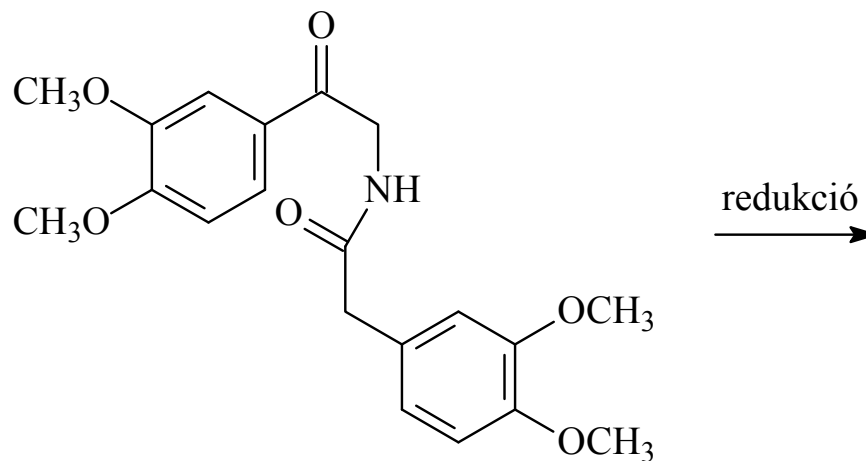
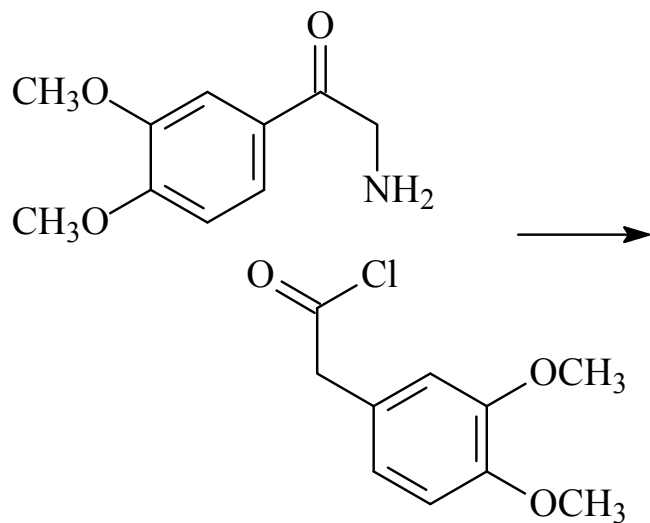


SKRAUP SZINTÉZIS

KINOLIN



PICTET-GAMS SZINTÉZIS



IZOKINOLIN

Földi Zoltán CHINOIN nagyipari szintézis

KINAZOLIN SZÁRMAZÉKOK

