

**SEMMELWEIS EGYETEM
GYÓGYSZERÉSZTUDOMÁNYI KAR**

SZERVES VEGYTANI INTÉZET

Szabó László – Krajsovsky Gábor

**VÁLOGATOTT FEJEZETEK A
SZERVES KÉMIÁBÓL**

Budapest
2019

Lektorálta:

Dr. Mándity István
tanszékvezető egyetemi docens

Semmelweis Egyetem
Szerves Vegytani Intézet

© Krajsovsky Gábor

ISBN 978-615-5722-09-7

Felelős kiadó:

Dr. Krajsovsky Gábor

Köszönetnyilvánítás

Jelen jegyzet szakmai lektorálásáért köszönetet mondok *dr. Mándity István* tanszékvezető egyetemi docensnek.

Az ábrák megrajzolásában nyújtott segítségért *dr. Deme Ruth* egyetemi tanársegédnek, *dr. Károlyházy Lászlónak* és *Czagány Krisztinának* mondok köszönetet, a szöveges részek legépeléséért, valamint az egyéb technikai munkákért *Petróné Karátson Zsuzsannát* illeti köszönet.

Dr. Krajsovsky Gábor

Tartalom

AZ ELEKTRONPÁLYÁKRÓL ÁLTALÁBAN	4
Pályaszimmetriák	5
Monocentrikus pályák (atompályák).....	5
Policentrikus pályák (molekulapályák)	5
Dicentrikus pályák	6
Delokalizált pályák.....	6
Lineárisan delokalizált pályák.....	6
Összefoglalás	10
Ciklusosan delokalizált pályák	11
A KÉMIAI KÖTÉS MOLEKULAPÁLYA-ELMÉLETÉNEK NÉHÁNY ALAPVONÁSA	17
A kémiai kötésekről általában	17
Atompályák és molekulapályák.....	18
σ -Kötések.....	19
Pályahibridizáció.....	20
Metán	20
Etán.....	23
Etén.....	25
Etin.....	26
Konjugáció	27
Delokalizált kötések.....	30
Izokonjugáció.....	32
Gyűrűs delokalizált kötések.....	35
AZ ORBITÁLSZIMMETRIA MEGMARADÁSÁNAK ELVE	41
$4n$ elektronos rendszerek.....	41
$4n+2$ elektronos rendszerek.....	48
Összegzés.....	53
REAKCIÓKINETIKA.....	54
ÁLTALÁNOS ALAPELVEK	55
Néhány alapfogalom	55
A reakciósebesség fogalma	56
Összefüggés a reakciósebesség és a kémiai egyensúly között.....	57
Kémiai reakciók kinetikai és termodinamikai feltétele	58

Kinetikai és termodinamikai kontroll	59
Átmeneti állapot és köztitermék	62
Kinetikai paraméterek	63
Reakciókinetika és reakciómechanizmus	63
AZ ANYAG-PARAMÉTEREK BEFOLYÁSÁNAK VIZSGÁLATA A REAKCIÓSEBESSÉGRE	63
A reakciók kvantitatív követése	63
A koncentrációváltozások kvantitatív kiértékelése	66
Néhány egyszerű időtörvény integrált alakja	70
Néhány komplex reakció kiértékelése	71
A katalitikus hatás vizsgálata	77
A közeg szerepe a reakciósebességben	79
AZ ENERGIAPARAMÉTEREK BEFOLYÁSÁNAK VIZSGÁLATA A REAKCIÓSEBESSÉGRE	80
A reakciók végbemenetelének energetikai feltételei	80
LINEÁRIS SZABAD ENERGIA ÖSSZEFÜGGÉSEK	88
SPEKTROSKÓPIA	96
Infravörös spektrofotometria	96
<i>ELMÉLETI ALAPOK</i>	96
<i>MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK</i>	98
<i>MŰSZER</i>	98
<i>FELVÉTELI TECHNIKA</i>	99
<i>KARAKTERISZTIKUS ELNYELÉSI SÁVOK</i>	100
Abszorpció-típusok	100
Az alaprezgések főbb típusai	101
Az abszorpciós sávok legjellemzőbb tulajdonságai	106
<i>AZ INFRAVÖRÖS ABSZORPCIÓS SÁVOKAT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK</i>	106
<i>NÉHÁNY SZEMPONT AZ INFRAVÖRÖS SPEKTRUMOK ÉRTÉKELÉSÉHEZ</i>	107
<i>KARAKTERISZTIKUS KÖTÉSI ÉS CSOPORTREZGÉSEK</i>	108
Ultraibolya és látható spektrofotometria	109
<i>MŰSZER</i>	109
<i>AZ ULTRAIBOLYA SZÍNKÉP JELLEMZŐI</i>	109
<i>ÖSSZEFÜGGÉS AZ ULTRAIBOLYA SZÍNKÉP</i>	109
<i>ÉS MOLEKULASZERKEZET KÖZÖTT</i>	109
Mágneses rezonancia spektroszkópia	111
<i>ELMÉLETI ALAPOK</i>	111

<i>MŰSZER</i>	112
<i>FELVÉTELI TECHNIKA</i>	113
<i>AZ NMR SPEKTRUM JELLEMZŐI</i>	113

AZ ELEKTRONPÁLYÁKRÓL ÁLTALÁBAN

A kémiai történések az atomok elektronhéjában bekövetkező változások eredményei. Mivel a molekulákat atomok építik fel, kémiai tulajdonságaikat az őket felépítő atomok elektronhéj-szerkezetében fellépő változásokkal értelmezzük.

Az elektron, más elemi részecskéhez hasonlóan, kettős természetű: részben korpuszkuláris, részben hullám-tulajdonságokkal rendelkezik. A kémiai tulajdonságok értelmezésénél elsősorban a hullámtulajdonságot vesszük figyelembe. Az elektronok hullámtulajdonságát az úgynevezett hullámfüggvény írja le. A hullámfüggvény grafikus ábrázolása az **elektronpálya** vagy orbitál.

Az elektronpályák tulajdonságai közül a következőket emeljük ki:

1. Az elektronpályák meghatározott **energiaszinteket** képviselnek. A hullámfüggvény (τ) és az ennek megfelelő energiaérték (E) között a Schrödinger-egyenlet állapít meg összefüggést:

$$H\tau = E\tau$$

Az egyenlet azt fejezi ki, hogy ha a hullámfüggvénnyel (τ) meghatározott matematikai műveleteket (pl. szorzás, differenciálás, stb.) elvégezzük, a hullámfüggvénynek és az ennek megfelelő energiának a szorzatát kapjuk meg. A **H** e matematikai műveletek összességét jelzi (úgynevezett Hamilton operátor).

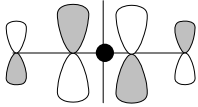
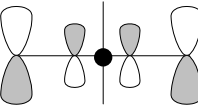
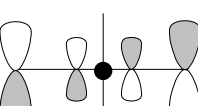
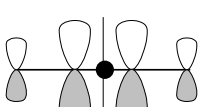
2. A hullámfüggvény négyzete az elektron **tartózkodási valószínűségét** adja meg az elektronpálya egyes részein.

3. Az elektronpálya azon részeit, ahol (a magon kívül) az elektron tartózkodási valószínűsége nulla, **csomósíknak** nevezzük. A csomósíkok számának emelkedésével az elektronpályák energiája is emelkedik.

4. A hullámfüggvénynek (hasonlóan a trigonometriai függvényekhez) **fáziselőjele** van (pozitív, vagy negatív). Ha a pályán elektron van, minden pontja, a csomósíkokat kivéve, negatív töltésű. A csomósík két ellentétes oldalán a fáziselőjel is ellentétes.

5. A fáziselőjelek eloszlásának megfelelően az elektronpályák meghatározott **szimmetriatulajdonságokkal** rendelkeznek, például egy adott pálya forgatási vagy tükrözési szimmetriaelemre nézve lehet szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus.

Pályaszimmetriák

	m	C ₂
	A	S
	S	A
	A	S
	S	A

Monocentrikus pályák (atompályák)

A monocentrikus pályák egyetlen atommagot vesznek körül és **atompályáknak** nevezzük őket. A hidrogénatomot körülvevő egyetlen pálya gömbszimmetrikus, más néven **s pálya**.

A szénatom K elektronhéját ugyancsak egy s pálya alkotja. Az I. héjon egy s és három, egymásra merőleges irányítottaságú és hengerszimmetrikus p pálya van. Számos tulajdonság értelmezésénél azonban úgy tekinthetjük a szénatom pályáit, mintha az s és p pályák kombinálódnának és négy, ekvivalens és tetraéderes irányítottaságú pálya (sp^3 **hibridpálya**) jönne létre (**pályahibridizáció**).

Ugyancsak monocentrikus atomi pályák a magános elektronpárokat tartalmazó úgynevezett **n pályák** is.

Policentrikus pályák (molekulapályák)

A szerves vegyületekben található kovalens kötések több atomot körülvevő molekulapályák hozzák létre. A molekulapálya-elmélet a molekulapályákat atompályák lineáris kombinálódásaként írja le:

$$\begin{aligned}\tau_1 &= c_{11}\varnothing_1 + c_{12}\varnothing_2 && \text{kötőpálya} \\ \tau_2 &= c_{21}\varnothing_1 - c_{22}\varnothing_2 && \text{lazítópálya}\end{aligned}$$

A fenti egyenletekben a τ_1 és a τ_2 a kialakuló molekulapálya-függvényeket, a \varnothing_1 és \varnothing_2 a kombinálódó atompálya-függvényeket jelenti, a c_{11} , c_{12} , c_{21} , c_{22} súlyozási faktorok az úgynevezett pályakoefficiensek, amelyek azt mutatják meg, hogy a kérdéses molekulapálya felépítésében az adott atompályák milyen mértékben vesznek részt. Látható, hogy az egyes

atompályák kétféleképpen kombinálódhatnak. Azonos fáziselőjelű kombináció esetén a molekulapálya energiaszintje alacsonyabb a kombinálódó atompályák energiaszintjénél, az ilyen pályákat **kötőpályáknak** mondjuk; ellentétes fáziselőjelű kombinálás esetén a molekulapálya energiaszintje magasabb, mint a kombinálódó atompályáké, ezeket a pályákat mondjuk **lazítópályáknak**. Az elektronok tartózkodási valószínűségét az egyes molekulapályákon szintén a pályafüggvény négyzete mutatja.

$$\tau_1^2 = c_{11}^2 \phi_1^2 + 2c_{11}c_{12}\phi_1\phi_2 + c_{12}^2 \phi_2^2$$

$$\tau_2^2 = c_{21}^2 \phi_1^2 - 2c_{21}c_{22}\phi_1\phi_2 + c_{22}^2 \phi_2^2$$

Az egyenletekből látható, hogy az elektron a kötőpályán nagyobb valószínűséggel tartózkodik, mint a lazítópályán.

Dicentrikus pályák

Azokat a molekulapályákat, amelyek két atompálya kombinálódásával jönnek létre és csak két atommagot vesznek körül, **dicentrikus molekulapályáknak** nevezzük. Egyes tulajdonságok értelmezésénél számos többatomos molekulát, vagy azok egyes részleteit is úgy tekinthetjük, mintha dicentrikus molekulapályákból épülnének fel (**lokalizált molekulapályák**). A későbbiekben ismertetésre kerülő dihidrogén, metán, etán és etén pályái tartoznak többek között ebbe a típusba.

Delokalizált pályák

Ha a kialakuló molekulapálya kettőnél több atommagot vesz körül, **delokalizált molekulapálya** jön létre. E delokalizált molekulapályák tulajdonságai ismét a p atompályák kombinálódásával értelmezzük. Mindig annyi molekulapálya jön létre, ahány atompálya kombinálódik és egy-egy pályán maximálisan két elektron lehet ellentétes spinnel. Az atompályák ismét azonos vagy ellentétes előjelű pályarészeikkel kombinálódnak és ennek megfelelően a molekulapálya csomósíkokkal rendelkezik. A csomósíkok számának növekedésével növekszik a pálya energiaszintje is.

Lineárisan delokalizált pályák

Az allilcsoport szerkezete

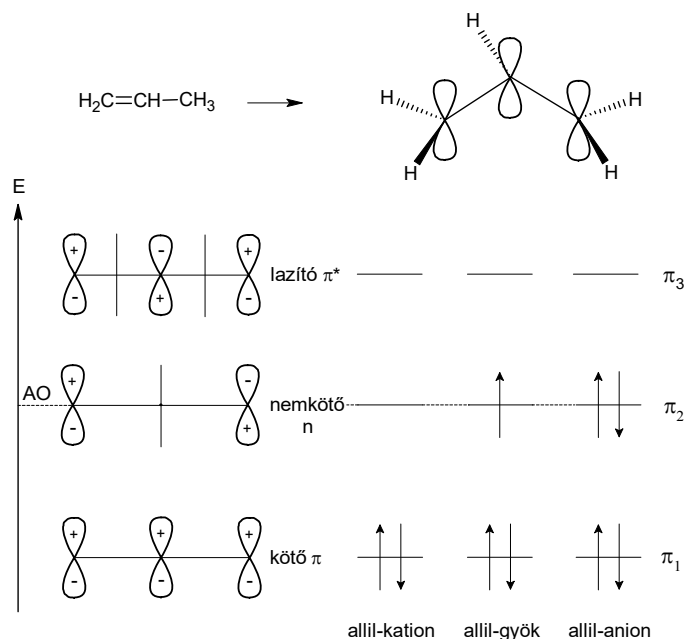
A legegyszerűbb, delokalizált molekulapályákat tartalmazó szerkezet az allilcsoport (allilkation, allilgyök, allil-anion).

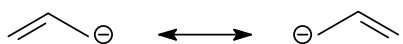
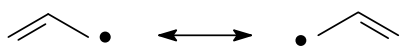
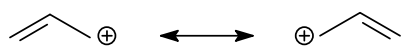
Jellemző rá, hogy három sp^2 hibridállapotú szénatomból épül fel, amelyek mindegyike három σ -kötést létesít hidrogénatomokkal, vagy szomszédos szénatomokkal. Mindegyik szénatomnál fennmarad egy hibridizálatlan p elektronpálya.

E három atompálya kombinálódik három delokalizált molekulapályává. A legalacsonyabb energiaszintű pálya három p pálya azonos fázisú kombinálódása révén jön létre. A második molekulapálya kialakításában a középső szénatom p pályája nem vesz részt, a molekulapályának e helyen csomósíkja van (az első és a harmadik molekulapálya kialakításában viszont ez a középső p pálya nagyobb mértékben vesz részt, mint a két szélső p pálya), a két szélső p pálya pedig ellentétes fázissal kombinálódik. Végül a legmagasabb energiaszintű molekulapályán valamennyi p pálya ellentétes fázissal kombinálódik. A legalacsonyabb energiaszintű pálya kötőpálya, a legmagasabb lazító. A középső molekulapálya energiája megfelel a kombinálódó p pályák energiaszintjének, ezt (molekuláris) nemkötő pályának nevezzük. A csoport összelektron-energiája nem függ attól, hogy e pályán van-e elektron. Az allil-kation, allil-gyök és allil-anion egymástól tehát energiatartalomban nem különbözik, hanem csupán a nemkötő pálya elektronbetöltöttségében. Mivel pedig a csoport esetleges töltése ugyancsak e pálya betöltöttségétől függ, és a (nemkötő) pálya felépítésében csak a páratlan számú atomoktól származó p pályák vesznek részt, az esetleges töltés is elsősorban ezen atomoknál jelentkezik.

Az allilcsoportokról még meg kell jegyezni, hogy szerkezetük nem írható le egyetlen klasszikus szerkezeti képlettel. Ha nem a molekulapálya-elméleti képet használjuk, akkor szerkezetüket csak több képlet együttesével jellemezhetjük: e képleteket **határszerkezeteknek** nevezzük.

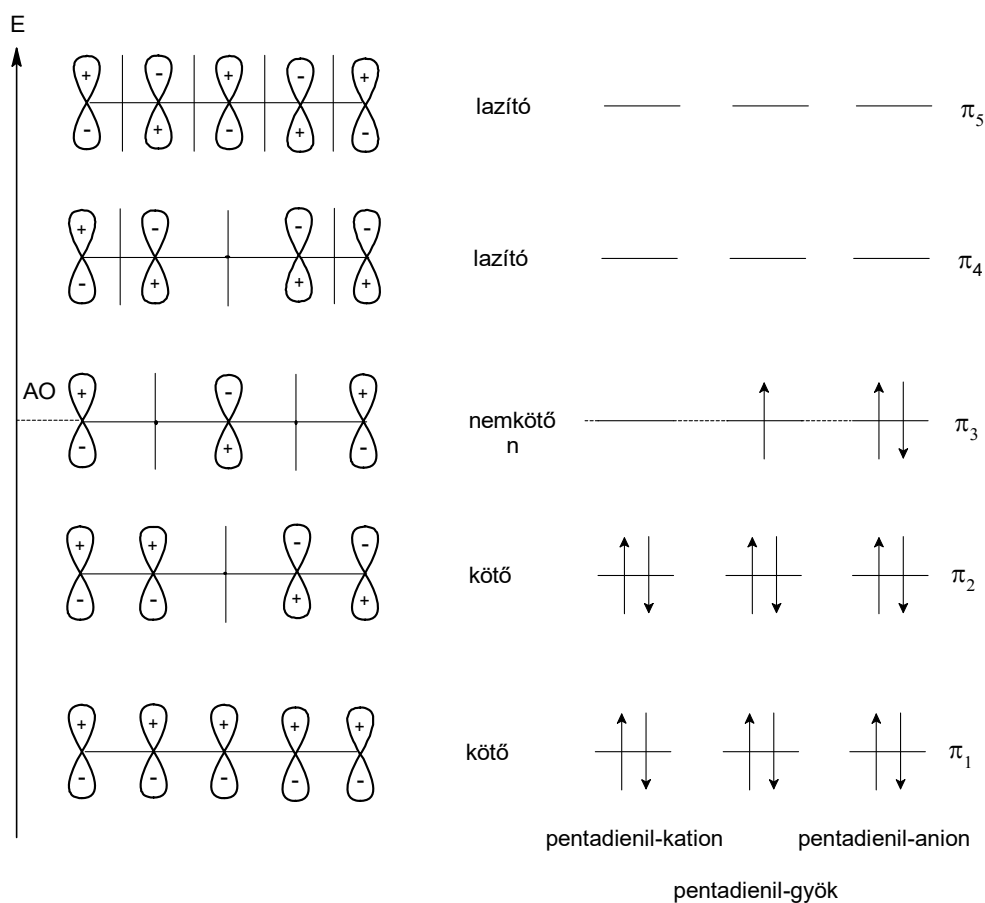
A határszerkezetek nem létképesek, hanem a molekula valódi szerkezete e határszerkezetek közé esik. Az alábbi ábra mutatja az allilcsoportra jellemző határszerkezeteket is.

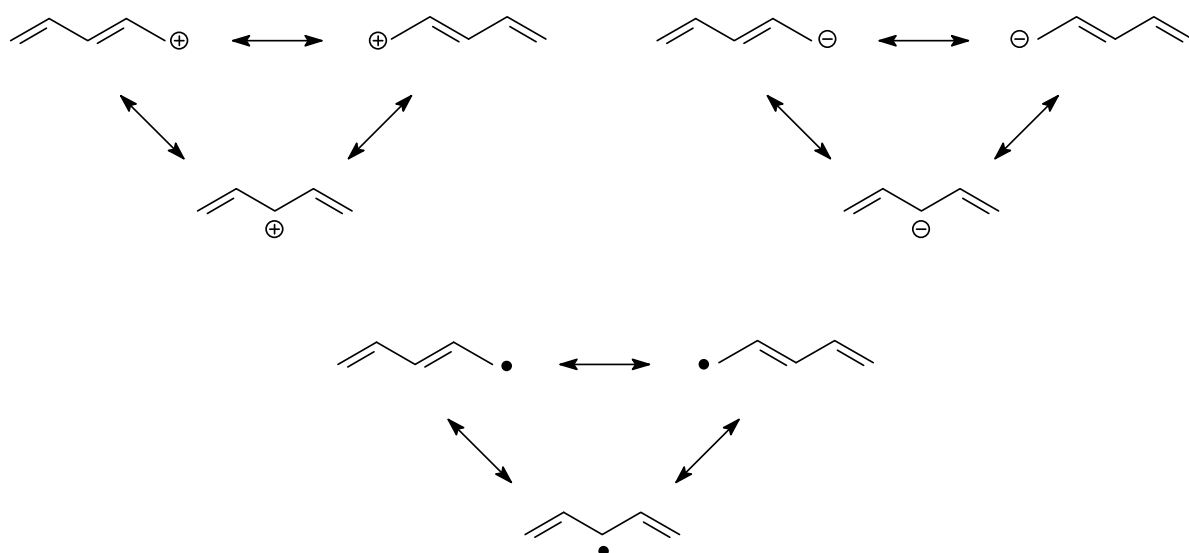




A pentadienil-csoport szerkezete

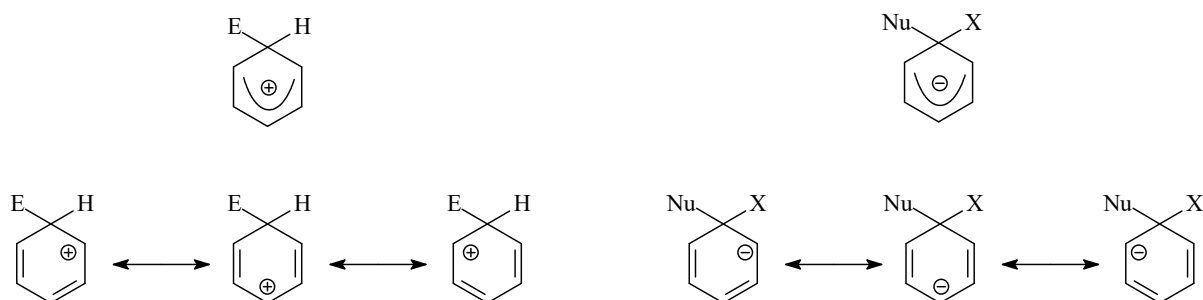
A pentadienil-csoportban öt p pálya kombinálódásából öt delokalizált molekulapálya jön létre, amelyek fáziselőjel-eloszlását az alábbi ábra mutatja.





Látható, hogy a második és negyedik molekulapálya felépítésében a 3-as atom p pályája, a harmadik molekulapályában a 2-es és 4-es atomé nem vesz részt. A molekulapályáknak ezeknél az atomoknál csomósíkjuk (fáziselőjel-váltás) van. Az is látható, hogy a csomósíkok száma a pályák energiaszintjével emelkedik. A középső pálya (az allilcsoport középső pályájához hasonlóan) nemkötő pálya. A pentadienil-kationban a két legalsó pálya van betöltve, a gyökben a nemkötő pályán is van elektron, az anionban pedig a nemkötő pálya is teljesen be van töltve. Az ionokban az elektronhiány (a magtöltésekhez képest pozitív töltés) vagy az elektronfelesleg (a magtöltésekhez képest negatív töltés) a páratlan atomoknál (1, 3, 5. atom) jelentkezik elsősorban, ezek az aktív helyzetek (hasonlóan az allilcsoportokéhoz).

Az 5 szénatomra delokalizált kationos-, illetve anionos szerkezeteknek az aromás elektrofil szubsztitúció során fellépő kationos σ -komplexben (Wheland komplex), illetve az aromás nukleofil szubsztitúció során képződő anionos σ -komplexben (Meisenheimer komplex) van nagy jelentősége.



Wheland komplex
5 szénatom, 4 π -elektron

Meisenheimer komplex
5 szénatom, 6 π -elektron

Összefoglalás

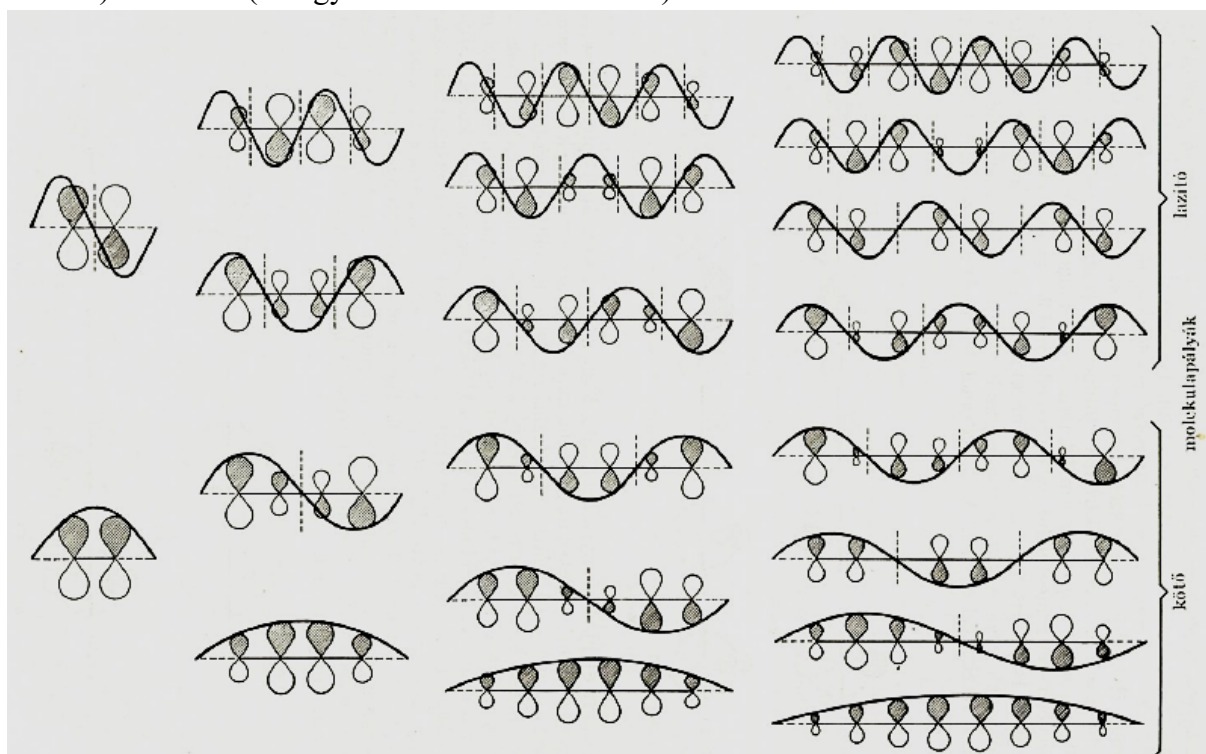
A molekulapályákról összefoglalóan a következőket állapíthatjuk meg.

1/ Mindig annyi molekulapálya képződik, ahány atompálya kombinálódott. A pályák fele kötőpálya, fele lazítópálya. Ha páratlan számú molekulapálya jön létre, akkor egy pálya nemkötő molekulapálya. Ennek energiaszintje megfelel a kombinálódó atompályák energiaszintjének; a policentrikus π -elektronpályák felépítését és relatív energiaszintjeit az ábra mutatja.

2/ Az ábrából látható, hogy a nemkötő pálya felépítésében csak a páratlan számú atomoktól származó p pályák vesznek részt és az esetleges töltések is elsősorban ezeken az atomokon jelentkeznek.

3/ Az ábrából az is látható, hogy a molekulapályák számának növekedésével az energiaszint-különbségek csökkennek. Ezt különösen a legmagasabb betöltött molekulapálya (highest occupied molecular orbital, HOMO) és a legalacsonyabb üres molekulapálya (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) esetében fontos. Ezeket frontális pályáknak hívjuk.

Fénybesugárzás hatására elsősorban a HOMO pályáról megy át elektron a LUMO pályára. Minél kisebb e két pálya közti energiakülönbség, annál kisebb energiájú (nagyobb hullámhosszú) fény valósítja meg ezt az elektronátmenetet. Az egy magános elektront tartalmazó pályát egyszerűen betöltött molekulapályának (singly occupied molecular orbital, SOMO) nevezzük (ami gyökök esetében fordul elő).



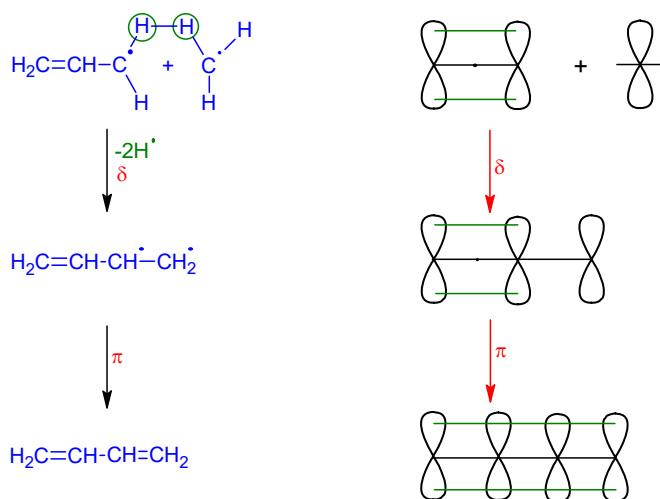
A 2-8 tagszámú poliének π -molekulapályái a molekulák síkjából szemlélve

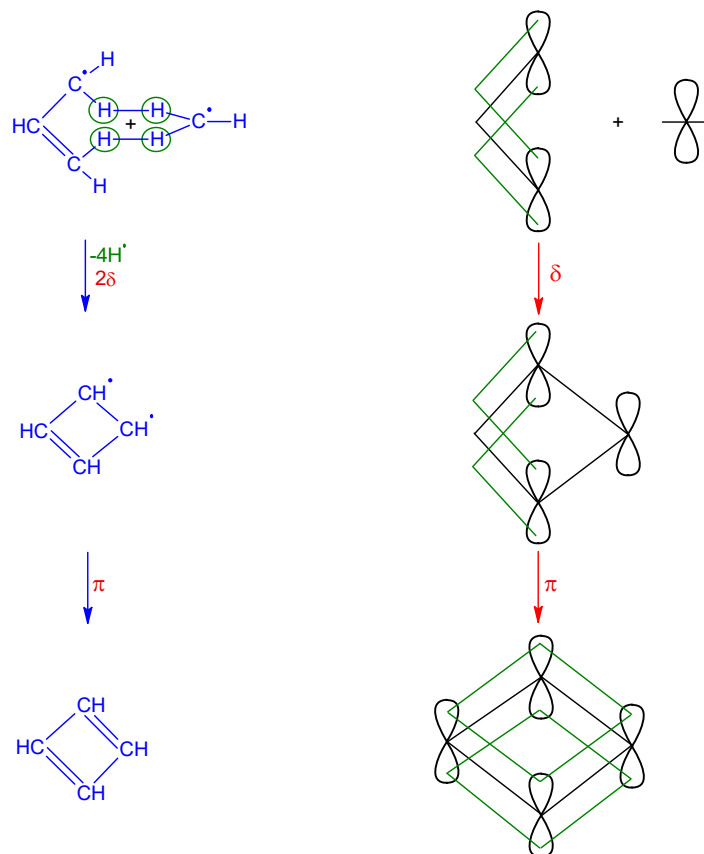
Ciklusosan delokalizált pályák

Az eddigiekben lineáris delokalizált rendszereket ismertünk meg. Felvetődik a kérdés, hogy megváltozik-e a delokalizáció jellege, ha a rendszer gyűrűs. Ennek tanulmányozására gondolatban építsünk fel azonos kiindulási vegyületekből lineáris és ciklusos delokalizált rendszereket. Ha két kiindulási vegyület egyesítése csak egy ponton történik, lineáris, ha két ponton, ciklusos delokalizált vegyület jön létre. Az egyesítés helyeiről természetesen gondolatban egy-egy hidrogénatomot el kell vennünk a szigma-kötések kialakítása miatt. Az új π -pályák a megfelelő kiindulási pályák kombinálódásából jönnek létre és a szükséges számú elektronnal a legalacsonyabb energiaszintű pályák népesülnek be. Mivel csak az azonos, vagy közel azonos energiaszintű pályák kombinálódnak egymással jelentősebb mértékben, első megközelítésben feltehetjük, hogy a többi pályák energiája nem módosul lényegesen. Hogy a kombinálódás során kötő, vagy lazító kölcsönhatás lép-e fel, azt a kombinálódó pályák fáziselőjeleiből eldönthetjük. A kötő kölcsönhatás energiacsökkenéssel, a lazító energianövekedéssel jár.

Antiaromás rendszer

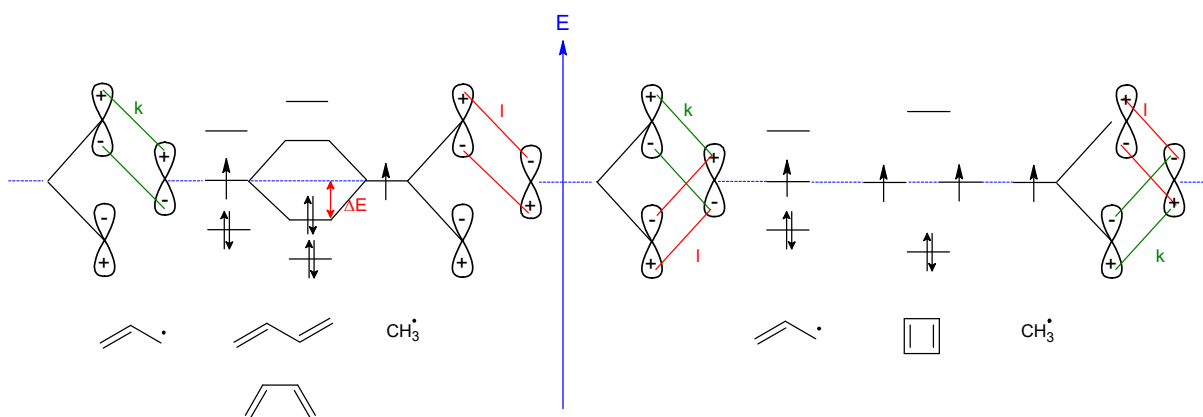
A fent elmondottak alapján egyesítsük az allilgyököt és a metilgyököt. Ha az egyesülés az allilgyöknek csak az egyik végén történik, a lineáris szerkezetű 1,3-butadién (továbbiakban: butadién), ha mindkét végén, akkor a ciklusos 1,3-ciklobutadién (továbbiakban: ciklobutadién) keletkezik:





A butadién kialakulása során a metilgyök p-pályája az allilgyök nemkötőpályájával kötő, vagy lazító kölcsönhatásba lép és egy kötő- és egy lazítópálya alakul ki. Mivel elektronok csak a kötőpályát népesítik be, az így kialakuló négycentrumos delokalizált rendszer π -elektronenergiája alacsonyabb lesz, mint a kiindulási vegyületeké együttesen.

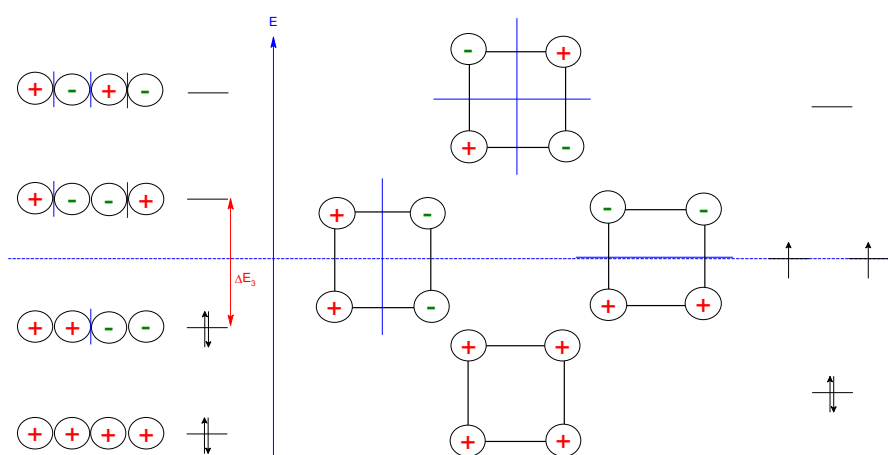
A ciklobutadién kialakulásakor a metilgyök p pályája az allilgyök nemkötőpályájával kétszeres kölcsönhatásba lép. Ilyenkor a C_1 -atomnál kötő és a C_3 -atomnál lazító kölcsönhatások azonban egymást közömbösítik és így a kombinálódás során sem energiaszint-csökkenés, sem -növekedés nem lép fel, hanem a két pálya energiája egymással is azonos lesz, meg a kombinálódó pályákéval is (az azonos energiaszintű pályákat mondjuk elfajultaknak, vagy degeneráltaknak). A π -pályák betöltöttsége olyan, hogy a két nemkötő pályára egy-egy elektron jut. A gyűrűzáródás során energiacsökkenés nem lép fel és ezért a ciklobutadién π -elektronenergiája magasabb, mint az 1,3-butadiéné.



Azokat a gyűrűs vegyületeket, amelyek π -elektronenergiája magasabb, mint a megfelelő lineáris vegyületeké, antiaromás vegyületeknek nevezzük. Antiaromás rendszer képződhet minden olyan esetben, amikor ciklusos delokalizációra megvannak a feltételek (1. a gyűrűt felépítő valamennyi atom sp^2 -hibridállapotban van; 2. a gyűrű koplanáris és 3. a delokalizált pályákat $4n$ π -elektron tölti be). A ciklobutadién (és hasonlóképpen más antiaromás rendszerek is) instabil, igen reakcióképes vegyület, előállítása eddig csak különleges körülmények között sikerült (a ciklobutadién reakcióképességéhez az elmondottakon kívül hozzájárul az erős gyűrűfeszültség is).

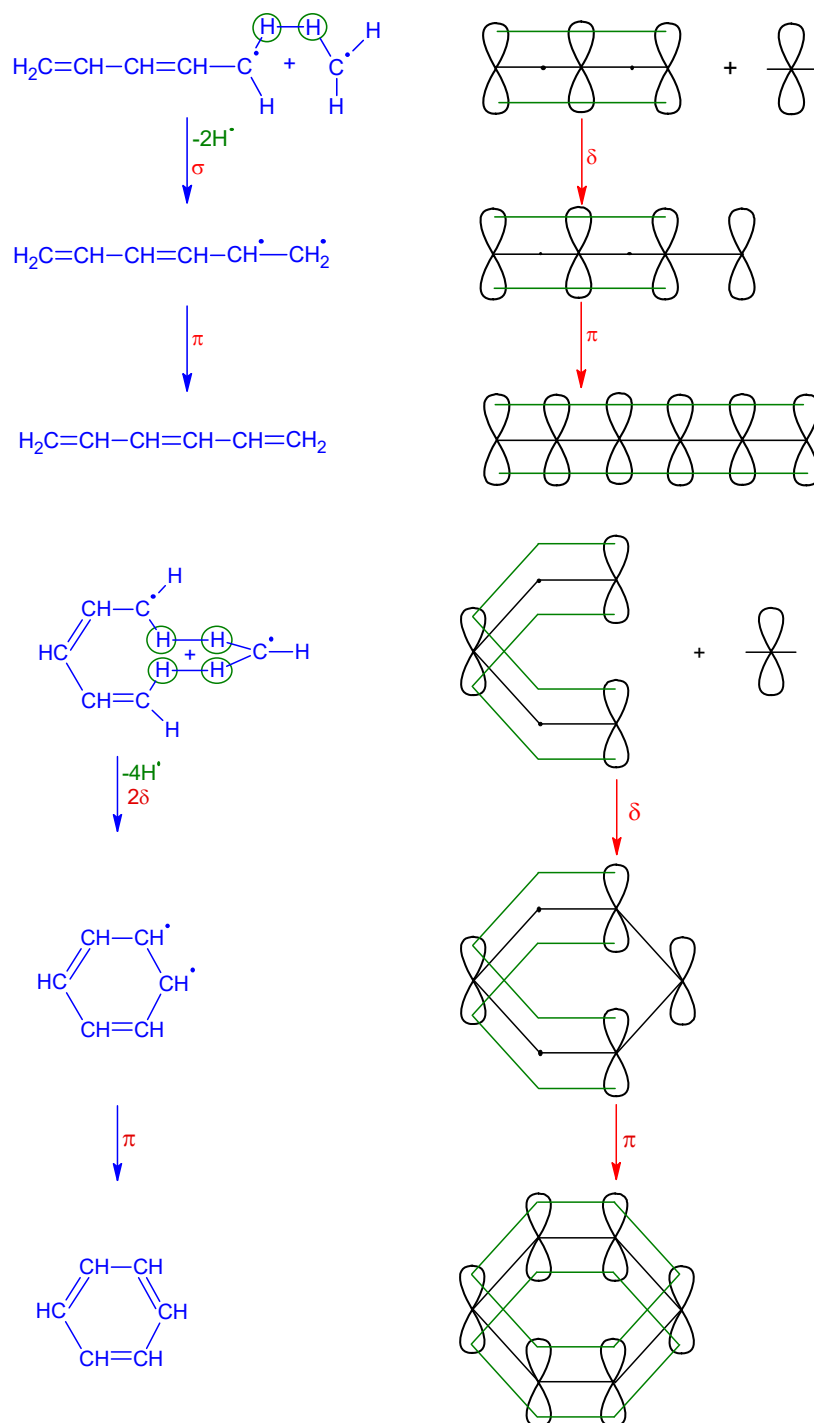
A ciklobutadién π -pályáinak fáziselőjeleit könnyen megkaphatjuk úgy, hogy a lineáris rendszer pályáit gyűrűbe hajlítjuk. Az ábrából látható, hogy valamennyi pálya ugyanazokra a szimmetriaelemekre (két egymásra merőleges szimmetriasík) szimmetrikus vagy antiszimmetrikus. Az is látható, hogy a degenerált pályákon a fáziselőjel-váltások (vagyis a gyűrű síkjára merőleges csomósíkok) száma azonos, és ez jelzi energiaszintjük azonosságát is.

(Az ábrákon az egyszerűség kedvéért a kombinálódó p-pályák egyik felének a fáziselőjelét adtuk meg, a másik felüké természetesen ellentétes.)



Aromás rendszer

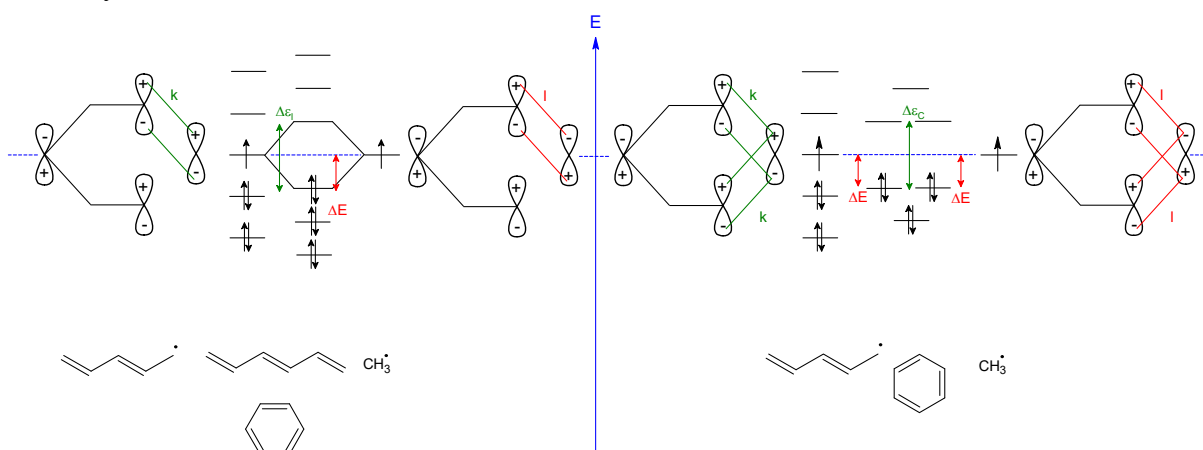
Egyesítsük most a 2,4-pentadienilgyököt (továbbiakban: pentadienilgyök) és metilgyököt a korábban már mondtak szerint. Ha az egyesülés a pentadienilgyöknek csak az egyik végén történik, a lineáris szerkezetű 1,3,5-hexatrién (továbbiakban: hexatrién), ha mindkét végén, akkor a ciklusos 1,3,5-ciklohexatrién¹ vagy közismert nevén benzol keletkezik:



¹ Az 1,3,5-ciklohexatriénben az egyes- és kettőskötések váltakozva fordulnának elő, egymástól eltérő kötéshosszakkal; ez a vegyület csupán hipotetikus. Az így képződött vegyület, a benzol ciklusosan delokalizált aromás rendszer, azonos szén-szén kötéshosszakkal.

A hexatrién kialakulása lényegében hasonlóan írható le, mint a butadiéné: a pentadienilgyök nemkötőpályája a metilgyök p-pályájával kötő- vagy lazító kölcsönhatásba lép és egy kötő- és egy lazítópálya alakul ki. Mivel az elektronok ismét csak a kötőpályát népesítik be, a kialakuló hatcentrumú delokalizált rendszer π -elektronenergiája ismét alacsonyabb lesz, mint a kiindulási vegyületeké együttesen.

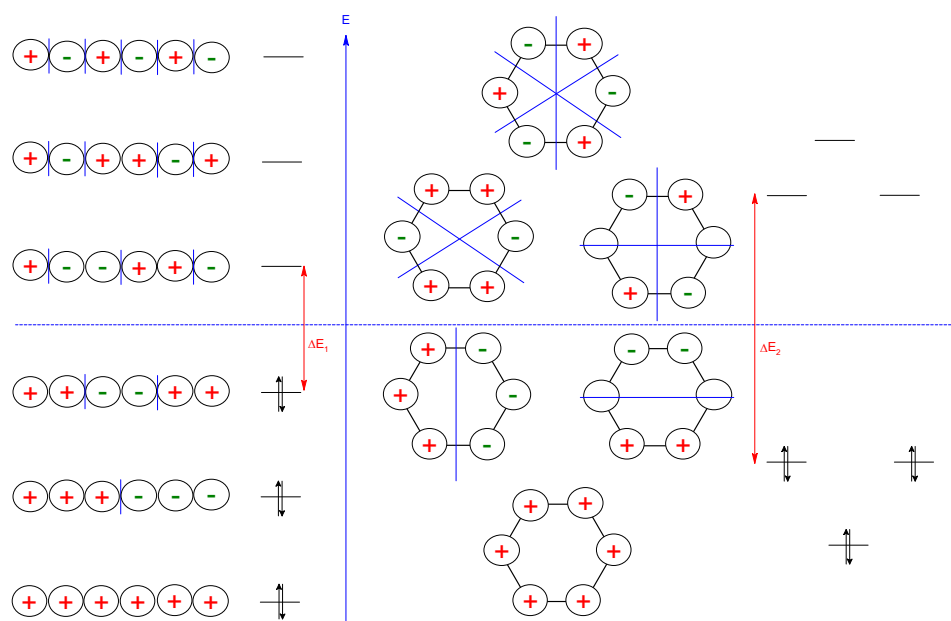
A benzol π -elektronrendszerének kialakulásakor viszont a változások eltérőek a ciklobutadiénétől. A metilgyök a pentadienilgyök mindkét végével kölcsönhatásba lép, de ez a kölcsönhatás mindkét helyen azonos. Vagy mindkét végén kötő kölcsönhatás lép fel, ezért a kialakuló kötőpálya energiaszintje kétszeresen csökken és azonos lesz a pentadienilgyök 2. pályáéval. Vagy mindkét végén lazító kölcsönhatás lép fel, a kialakuló pálya energiaszintje kétszeresen emelkedik és azonos lesz a pentadienilgyök 4. pályájának energiaszintjével. Ismét degenerált pályák jönnek tehát létre, de energiájuk vagy sokkal kisebb, vagy sokkal nagyobb, mint a nemkötő pályáké. Mivel az elektronok csak a kötő pályákat töltik be, a benzol π -elektronenergiája nemcsak a kiindulási vegyületek összegénél, hanem a hexatriénénél is alacsonyabb lesz.



Azokat a gyűrűs vegyületeket, amelyek π -elektronenergiája alacsonyabb, mint a megfelelő aciklikus vegyületeké, **aromás** vegyületeknek nevezzük. Aromás rendszer képződhet minden olyan esetben, amikor ciklusos delokalizációra megvannak a feltételek (1. fent) és a delokalizált pályákat $(4n + 2)$ π -elektron tölti be. Az aromás vegyületek stabilisak, π -elektronjaik gerjesztéséhez magasabb energia szükséges (legmagasabb ultraibolya elnyelési sávjuk alacsonyabb hullámhossznál van, mint a megfelelő lineáris rendszeré), és ha kémiai reakció következtében az aromás rendszer felbomlott, erős hajlam mutatkozik a regenerálódásra.

A benzol π -pályáinak fáziselőjeleit ismét könnyen megkaphatjuk úgy, hogy a lineáris rendszer pályáit gyűrűbe hajlítjuk. Mivel valamennyi pályának ismét azonos szimmetriaelemekre (két egymásra merőleges szimmetriasík) kell szimmetrikusnak vagy antiszimmetrikusnak lennie, és így az egyik szimmetriasík két szemközt szénatomon megy keresztül, a harmadik és negyedik pálya felépítésében az ezen két szénatomtól eredő p-pályák nem vesznek részt. Az

ábrából az is látható, hogy a degenerált pályákon a fáziselőjel-váltások (vagyis a gyűrű síkjára merőleges csomósíkok) száma azonos. Ez utóbbi ismét jelzi energiaszintjük azonosságát.

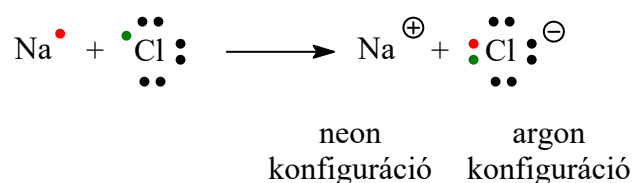


A KÉMIAI KÖTÉS MOLEKULAPÁLYA-ELMÉLETÉNEK NÉHÁNY ALAPVONÁSA

A kémiai kötésekről általában

Atomok között kapcsolat (kötés) kétféleképpen jöhet létre; töltéskölcsönhatással, vagy pályakölcsönhatással.

1. **Töltéskölcsönhatás** úgy jön létre, hogy az egyik atom egy, vagy több elektront átad egy másik atomnak, az átadó (donor) pozitív töltésű, az átvevő (akceptor) negatív töltésű lesz, és a két atomot elektrosztatikus vonzás tartja össze. Ezt a kapcsolatot ionviszonynak mondjuk és elsősorban olyan atomok között alakul ki, amelyek a periódusos rendszerben az egyes periódusok két vége közelében helyezkednek el, tehát elektronegativitás-különbségük nagy. Így pl. a klór atom egy elektront átvesz a nátrium atomtól, ezáltal klorid anion és nátrium kation jön létre. A klorid ion elektronhéjszerkezete és betöltöttsége (konfigurációja) az argonénak, a nátriumé a neonénak felel meg, tehát mindkét ionban „nemesgáz-konfiguráció” alakul ki, vagyis a legkülső elektronhéj lezárt (telített), mivel 8 elektront tartalmaz. E kölcsönhatás főként a szerves vegyületekre jellemző, bár számos szerves vegyületben (elsősorban sókban) is előfordul.



2. A szoros értelemben vett kémiai kötés **pályakölcsönhatással** jön létre, még pedig úgy, hogy atompályák kombinálódnak és a kialakuló molekulapályák egy részét elektronok töltik be. Ennek megértéséhez tudnunk kell, hogy az elektron, mint minden elemi rész, kettős természettel rendelkezik. Bizonyos kísérletekben részecskeként, más kísérletekben hullámként viselkedik. A kémiai kötés értelmezésénél ez utóbbi sajátságát tartjuk szem előtt. Az elektron tulajdonságait az úgynevezett hullámfüggvény írja le. Négyzete az elektron tartózkodási valószínűségét adja meg. A tér azon pontjainak összességét, ahol az elektron nagy (pl. 90 %-os) valószínűséggel tartózkodik, elektronpályának vagy orbitálnak mondjuk.

Az elektronpályák tulajdonságai közül az alábbiakat emeljük ki:

1. Az elektronpályák meghatározott energiaszinteket képviselnek. A hullámfüggvény (τ) és az ennek megfelelő energiaérték (E) között a Schrödinger-egyenlet állapít meg összefüggést:

$$H \tau = E \tau$$

Az egyenlet azt fejt ki, hogy ha a hullámfüggvénnyel (τ) meghatározott matematikai műveleteket (pl. szorzás, differenciálás, stb.) elvégzünk, a hullámfüggvénynek és a hozzá tartozó energiának a szorzatát kapjuk meg. A $H\psi$ matematikai műveletek összességét jelzi.

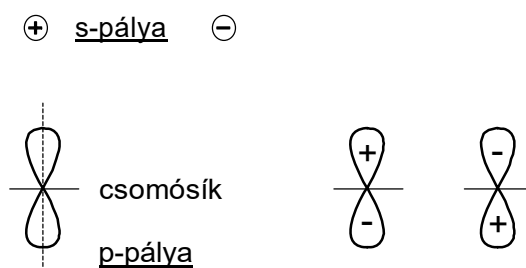
2. Mint már említettük, a hullámfüggvény négyzete az elektron tartózkodási valószínűségét adja meg az elektronpályán.

3. A hullámfüggvényben szögkoordináták szerepelnek és ezért a trigonometriai függvényekhez hasonlóan pozitív vagy negatív fáziselőjelük van. A fáziselőjelet nem szabad összetéveszteni az elektromos töltéssel. Amennyiben a pályán elektron tartózkodik, a pálya egésze negatív töltést nyer.

4. Az elektronpálya ellentétes fáziselőjelű részeit csomósíkok választják el, amelyeken az elektron tartózkodási valószínűsége nulla. A csomósíkok számának emelkedésével a pálya energiaszintje is emelkedik.

Atompályák és molekulapályák

Azokat az elektronpályákat, amelyek egyetlen atommaghoz tartoznak, **atompályáknak** nevezzük. Az atompályák alakja különböző lehet. Az s pályákon az elektroneloszlás a gömbhéjnak megfelelő (gömbszimmetrikus). Az s pályán csomósík nincs, így annak minden pontján a fáziselőjel azonos (pozitív, vagy negatív). A p pályákon az elektroneloszlás súlyzó felülethez (tengelye körül 180° -kal elforgatott nyolcas felületéhez) hasonló és egy csomósíkot tartalmaz. Ennek megfelelően a pálya egyik fele pozitív, a másik fele negatív fáziselőjelű.



1. ábra Atompályák

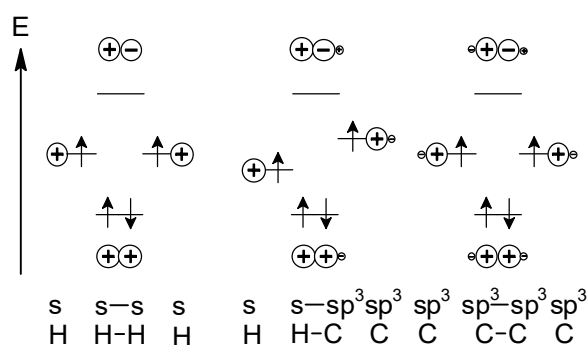
Az elemek legkülső elektronhéján egy s és (az első periódus kivételével) három p pálya van, az utóbbiak tengelye egymásra merőleges (1. ábra). A pályák lehetnek üresek, de betöltheti őket egy, vagy maximálisan két elektron (ez utóbbi esetben ellentétes spinnel).

Az atompályák kombinálódásából **molekulapályák** jönnek létre. A molekulapályák legalább két (de számos esetben több) atommagot vesznek körül. A molekulapályák is 0, 1, vagy 2 elektronnal lehetnek betöltve.

Ha atompályák kombinálódnak és a kialakuló molekulapályákat elektronok töltik be, az atomok között **kovalens kötés** jön létre. A továbbiakban a kovalens kötések különböző típusait tekintjük át. Ennek során azt az eljárást követjük, hogy először a megfelelő atompályákat kombináljuk, majd az így létrejövő molekulapályákat betöltjük emelkedő energiaszintjük sorrendjében a rendelkezésre álló elektronokkal. Azonos fáziselőjelű kombinációnál (kötő kölcsönhatás) **kötő pálya** jön létre, amelynek energiaszintje alacsonyabb, mint a kombinálódó atompályáké. Ellentétes fáziselőjelű kombinációnál (lazító kölcsönhatás) **lazító pálya** alakul ki, amelynek energiaszintje magasabb a kombinálódó atompályáknál. Energiaváltozás természetesen csak akkor lép fel, ha a pályára jut elektron. Stabilis szerkezet (molekula) akkor jön létre, ha a kötő kölcsönhatások nagyobbak, mint a lazító kölcsönhatások. Általános szabály, hogy mindig annyi molekulapálya jön létre, ahány atompálya kombinálódik. A molekulapályák kialakulása során a kötő pályák energiaszintje **annál** alacsonyabb (és a lazító pályák energiaszintje annál magasabb), tehát a kölcsönhatás annál erősebb, minél kisebb a kombinálódó atom pályák között az energiakülönbség (legerősebb az azonos energiaszintű pályák kombinálódása esetén).

σ-Kötések

Ha két hidrogénatom egy-egy s pályája kombinálódik, egy kötő és egy lazító molekulapálya jön létre. Mivel mindegyik hidrogénatom egy elektronnal rendelkezik, és egy elektronpályán maximálisan két elektron tartózkodhat, csak a kötő pálya lesz elektronnal betöltve, és így a kialakuló hidrogén molekula (dihidrogén) alacsonyabb energiatartalmú, tehát stabilisabb, mint a hidrogénatomok külön-külön (2. ábra.)



2. ábra s-Pályák kombinálódása, különböző típusú σ-pályák

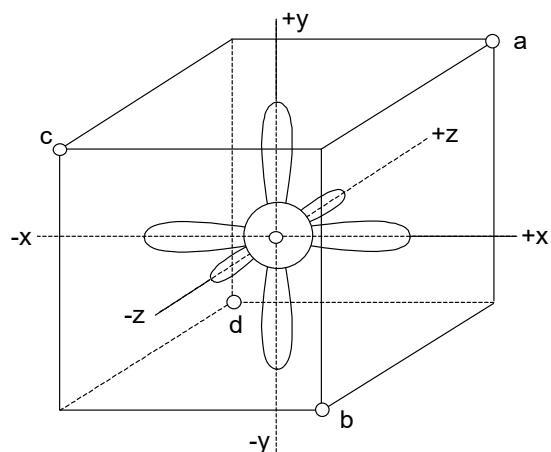
Az elektronsűrűség a két atommag között, a két atommagot összekötő egyenes körül („hengersizmetrikusan”) maximális. Az ilyen pályákat σ-pályáknak, a kötéseknek **σ-kötéseknek** nevezzük (2. ábra). A lazítópályára elektron csak akkor kerülhet, ha a molekulával annyi energiát közlünk, amennyi a kötő és lazító pálya energiájának különbsége. Ezt az állapotot **gerjesztett állapotnak** hívjuk.

Pályahibridizáció

A szerves- és biokémiában elsősorban a szénvegyületeknek („szerves vegyületeknek”-nek) van fontos szerepük. Vizsgáljuk meg tehát a legegyszerűbb szerves vegyületben, a metánban a kötésviszonyokat.

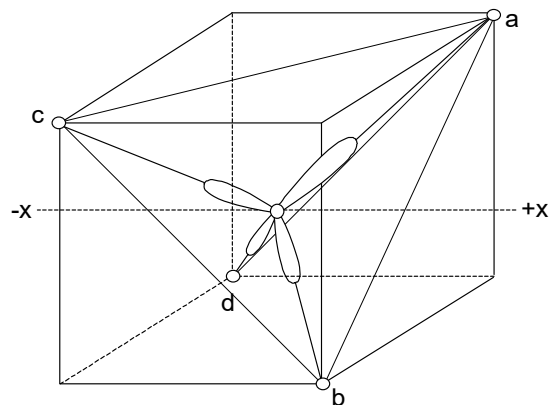
Metán

A metánt 1 szénatom és 4 hidrogénatom építi fel. Mivel a hidrogénatomok egymást taszítják, egymástól legtávolabb igyekeznek elhelyezkedni. Ennek az a legjobb megvalósulási módja, ha a szénatom körül a 4 hidrogénatom tetraéderes elrendeződésben helyezkedik el. Ezt az elrendeződést legkönnyebben úgy tudjuk ábrázolni, hogy a szénatomot egy képzeletbeli hexaéder (kocka) középebe helyezzük, a p pályák tengelyei egybeesnek a szemközti lapok középpontját összekötő egyenesekkel, a hexaéder váltakozó négy csúcsára pedig a hidrogénatomok kerülnek (3. a/ ábra).



a/

3. ábra

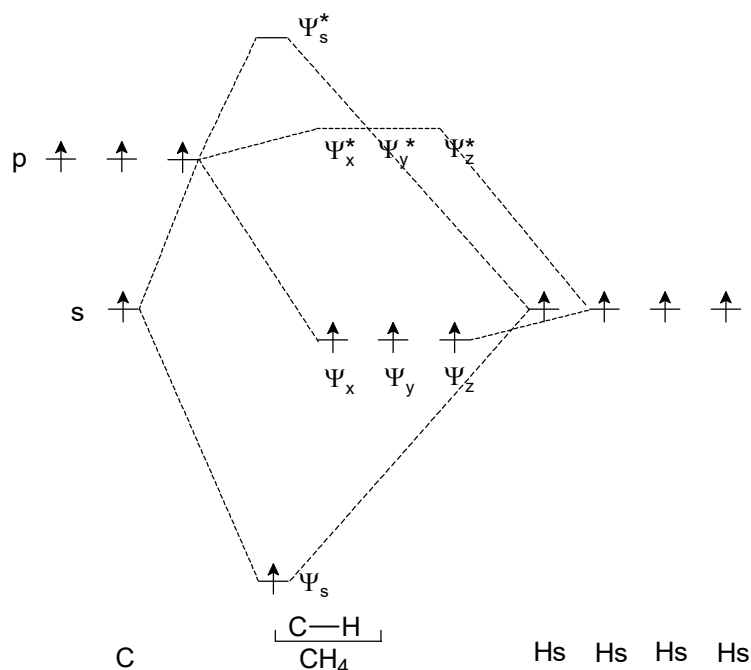


b/

a/ A szénatom és a hidrogénatomok pályái

b/ Hibridpályák a metánban

A kovalens kötések természetesen a szénatom pályáinak és a hidrogénatomok pályáinak kölcsönhatásából jönnek létre. A szénatom 1. (K) héjának egyetlen s pályáját a kölcsönhatások vizsgálatánál figyelmen kívül hagyhatjuk, mivel energiaszintje annyira alacsony, hogy a hidrogénatomok s pályáival számottevő kölcsönhatás nem jön létre. A 2. (L) elektronhéj 4 atompályája és a 4 hidrogénatom 1-1 s pályája kombinálódik tehát molekulapályákká (4. ábra).

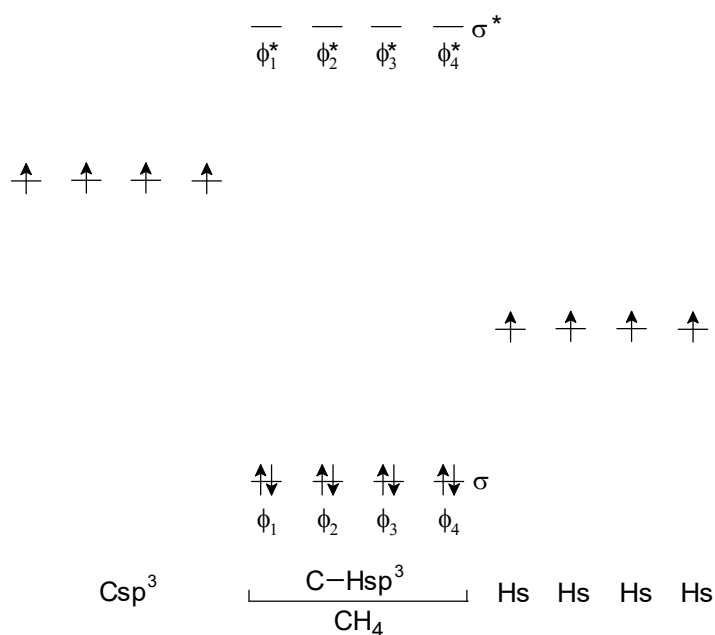


4. ábra Molekulapályák kialakulása a metánban. Nem-hibridizált állapot

Az ábrán az elektronpályákat vízszintes vonalakkal, a rajtuk elhelyezkedő elektronokat pedig nyilakkal jelöljük. A 8 atompálya kombinációjából 8 molekulapálya jön létre, melyek közül 4 kötő és 4 lazító pálya. A szénatom s és p pályáinak energiaszintjei azonban különbözőek és így a metán kötő molekulapályáinak energiaszintjei sem azonosak, hanem az egyik pályáé alacsonyabb, mint a másik háromé, hasonlóképpen a lazító molekulapályák egyike magasabb energiaszintű, mint a másik három.

A szénatom 2. (L) héján 4 elektron van (vegyértékelektronok), a 4 hidrogénatom pedig egy-egy elektronnal rendelkezik, a 8 elektron a kötő-molekulapályákat tölti be. Az eddig vázolt modellel a metán bizonyos tulajdonságai jól értelmezhetők.

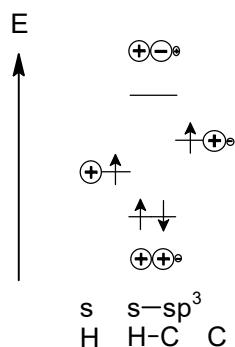
Sokszoros kísérleti tapasztalat igazolja azonban, hogy kémiai reakcióban a metán hidrogénatomjai ekvivalensek, vagyis bármelyiket helyettesítve pl. klóratommal, azonos tulajdonságú vegyülethez jutunk. Ennek értelmezéséhez egy másik megközelítési módot kell alkalmazni. Amint a 3. a/ ábrából látható, bármelyik hidrogénatom kölcsönhatásba tud lépni a szénatom s pályájával és a 3 p pálya egyik térfelével. Pl. a H₂ hidrogénatom kölcsönhatásba lép az s pályával, valamint a P_x, a P_y és a P_z pálya egyik pályarészével. Valamennyi hidrogénatom kapcsolata a szénatommal tehát azonos. E kölcsönhatást úgy is felfoghatjuk, mintha a szénatom s pályája és a 3 p pálya összekeveredett (hibridizált) volna (3. b/ ábra), és a szétválás után kialakuló 4 új keverék pálya (hibridpálya) egy-egy hidrogénatom s pályájával kombinálna (5. ábra).



5. ábra Molekulapályák kialakulása a metánban. Hibridizált állapot

Ennek eredményeként 4, egymás között azonos energiaszintű σ kötő- és 4 egymás között ugyancsak azonos energiaszintű σ lazítópálya jön létre. A rendelkezésre álló 8 elektron természetesen ismét a 4 kötőpályát tölti be.

Az s és p pályák keveredéséből kialakuló hibridpályák alakja hasonlít a p pályákéhoz (hengerszimmetrikus), de egyik térfele nagyobb, mint a másik. Az s és sp^3 hibrid atompályák kombinálódásából természetesen σ és σ^* pályák jönnek létre (6. ábra).

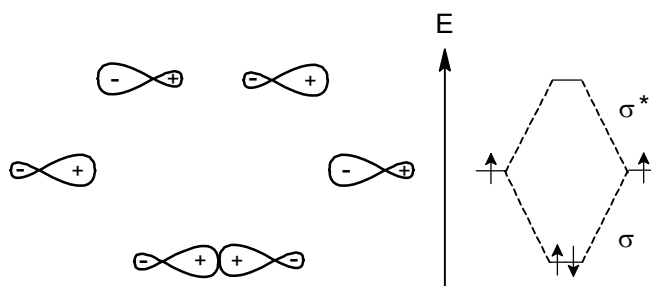


6. ábra C-H kötés kialakulása

A pályahibridizációs modell a metán (és más szerves vegyületek) legtöbb tulajdonságának az értelmezéséhez megfelelő, világos és egyszerű, ezért ezen túl ezt fogjuk használni. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a pályahibridizáció nem valóságos fizikai folyamat, és alkalmazásának korlátai vannak.

Etán

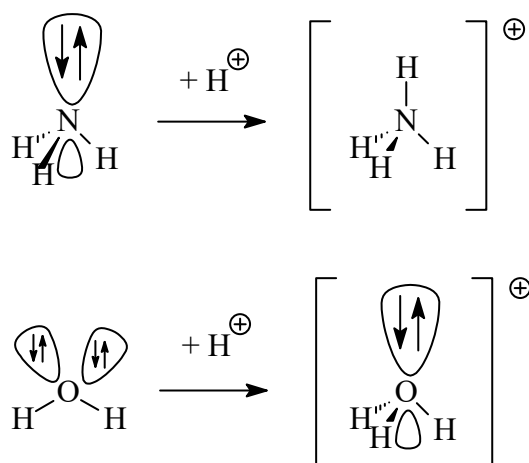
A szénatom természetesen nemcsak a metánban, hanem minden olyan esetben sp^3 hibridállapotúnak tekinthető, amelyben négy különböző atomhoz kapcsolódik egy-egy vegyértékkel. Ez a helyzet az etánban is. A szén-hidrogén kötések kialakulása a metánéihoz hasonlóan s és sp^3 hibridpályák kombinációjával és elektronokkal történő betöltésével értelmezhető. A szénatomok közötti szigma kötés két sp^3 hibridpálya kombinálódása és a kötő pálya két elektronnal történő betöltődése révén alakul ki (7. ábra).



7. ábra C-C kötés kialakulása

Ammónia, víz, datív kötés, hidrogénhíd

Analóg módon értelmezhető az ammóniában az N-H kötések, a vízben pedig az O-H kötések kialakulása is. Mind a nitrogén, mind az oxigén atom sp^3 hibridállapotúnak tekinthető. Az ammóniában azonban egy, a vízben pedig két olyan sp^3 hibrid atompálya marad, amely nem kombinálódik más atompályaival (**nemkötő atompálya**) és két elektronnal be van töltve (**magányos elektrópár**). Mivel a H-N-H vegyértékszög és a H-O-H vegyértékszög kismértékben eltér a H-C-H vegyértékszögtől, e vegyületek térszerkezete nem szabályos, hanem torzult tetraéderes téralkatnak felel meg.



8. ábra Az ammónia és a víz szerkezete és protonálódásuk

Hasonló a szerkezete más nitrogén- és oxigénvegyületeknek is.

A nemkötő atompályának, illetve a magányos elektronpárnak nagy jelentősége van a molekulák közötti kölcsönhatásokban.

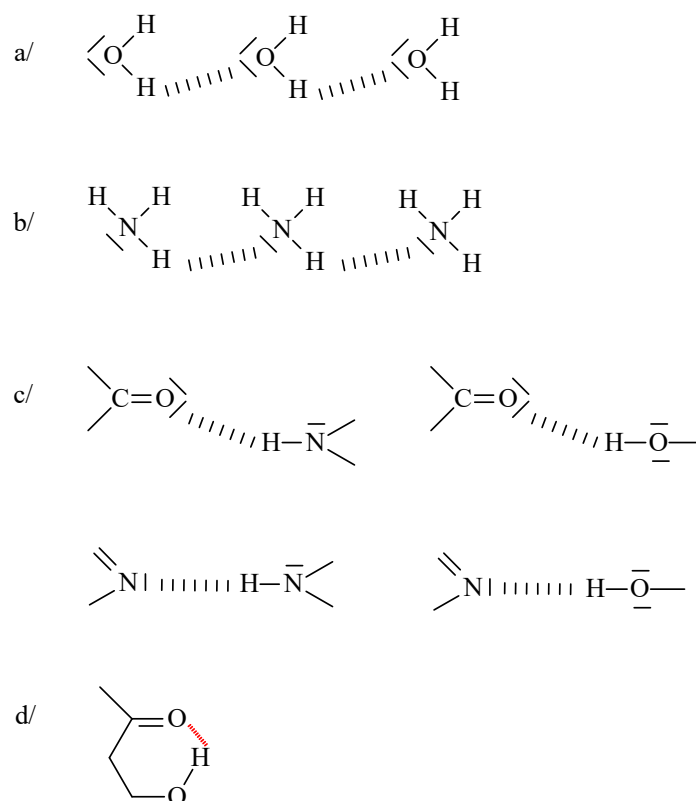
Az ammónia nemkötő pályája kombinálódhat egy pozitív töltésű hidrogén ion (proton) üres s pályájával egy s-sp³ kötő és lazító σ pálya kialakulása közben. Most azonban a kötő pálya betöltéséhez szükséges két elektront a nitrogénatom adja, és a kialakuló ionnak (ammónium-ion) pozitív töltése lesz. Ezt a kötést datív kötésnek hívjuk, amely azonban jellegében nem különbözik a másik három N-H kötéstől. A datív kötés kovalens kötés és a név csupán az elektronok eredetére utal.

Hasonlóképpen a vízmolekula is felvehet egy protont, ilyenkor hidroxónium ion jön létre. Savak vizes oldatában a proton sohasem csupaszon, hanem hidroxónium ion formájában van jelen.

A nitrogén és az oxigén nemkötő elektronpárja nemcsak protont vehet fel, hanem gyenge kötést létesíthet nitrogénhez, vagy oxigénhez kovalens kötéssel kapcsolódó hidrogénatommal is (9. a/ és b/ ábra). A kialakuló hidrogénhid kötési energiája 5-20 kJ/mol, tehát a normális kovalens kötésnél sokkal gyengébb, de az egyes molekulák között gyenge összekötő erőt képvisel. Ez látható, ha (közel) azonos relatív molármasszájú szén, nitrogén és oxigén tartalmú vegyületek forráspontját hasonlítjuk össze, amint az a következő táblázatból látható:

CH	Fp. (°C)		Fp. (°C)		Fp. (°C)
CH ₄	-161	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-1		
NH ₃	-33	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	+49	(CH ₃) ₃ N	+3
H ₂ O	+100	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	+97	CH ₃ CH ₂ OCH ₃	+8

Ha vegyületek hidrogénhidakat képeznek, a forráspontok jelentősen különböznek, ha nem, a közel azonos molármasszájú szénhidrogénhez a forráspontok közel vannak. Hidrogénhid nemcsak azonos, hanem különböző funkciós csoportok között és molekulán belül is kialakulhat. Különösen gyakori az a hidrogénhid, amelyben a hidrogéndonor hidroxi (OH) vagy amino (NH₂ vagy NH) csoport, az akceptor pedig karbonil (C=O), vagy karbimino (C=N) csoport (9. c/ ábra). A hidrogénhidaknak a biológiai és biokémiai folyamatokban és vegyületekben igen nagy jelentőségük van (pl. a peptidekben és nukleinsavakban). A hidrogénhid nemcsak molekulák között (intermolekulárisan), hanem molekulán belül (intramolekulárisan) is kialakulhat (9. d/ ábra).



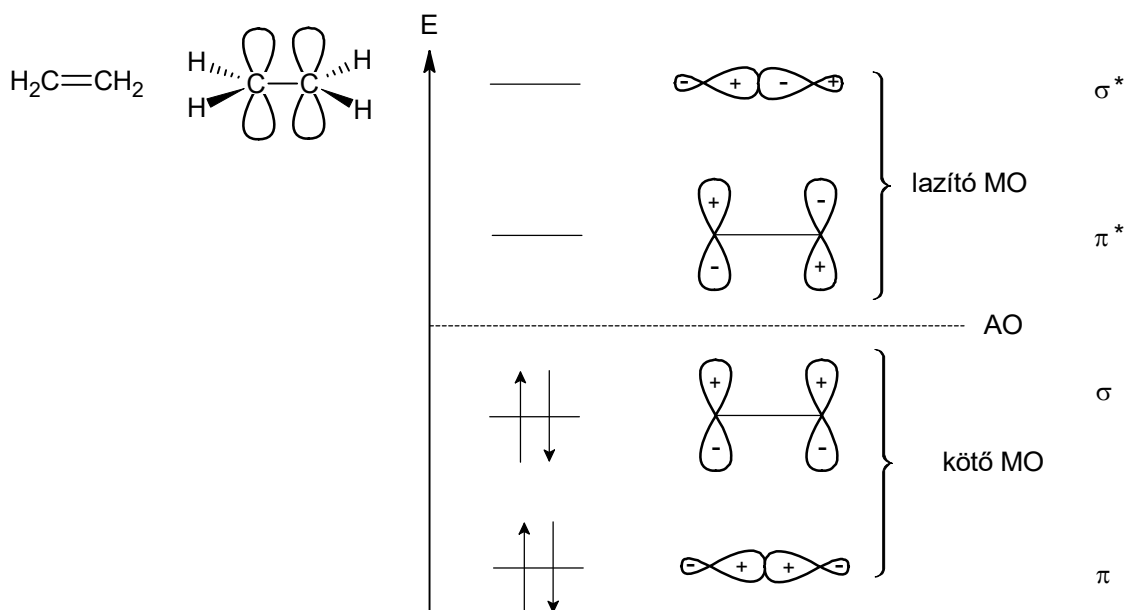
9. a/, b/, c/, d/ ábra Hidrogénhidak

π -Kötés

Etén

A két szénatomot tartalmazó etén molekulában a szénatomokhoz csak két-két hidrogénatom fűződik és a szénatomok kettőskötéssel kapcsolódnak össze. A szerkezet értelmezéséhez feltételezzük, hogy a szénatomok nem sp^3 , hanem sp^2 hibridállapotban vannak, vagyis az s pálya csak két p pályával keveredik, a harmadik p pálya változatlan marad. A C-H kötések s és sp^2 pályák a C=C σ -kötés sp^2 hibridpályák kombinálódásával és a kötőpályáknak két-két elektronnal történő betöltődésével jönnek létre.

A szomszédos szénatomok nem hibridizált p pályái kombinálódnak, amennyiben tengelyük párhuzamos (ez az eténben biztosítva van). Kombinálódásuk eredménye egy kötő- és egy lazítópálya, a kötőpálya két elektronnal be van töltve. Az így kialakult pályákat π -pályáknak, a kötést π -kötéseknek mondjuk.



10. ábra Az etén C=C kötésének kialakulása

A π -pályákon a σ -pályáktól eltérően az elektronok nem a két atomot összekötő egyenes mentén hengerszimmetrikusan, hanem az atommagok által meghatározott sík (l. alább) fölött és alatt találhatók maximális valószínűséggel. A szén-szén kettőskötés tehát egy σ -kötés és egy π -kötés kombinációjaként értelmezhető. Kötési energiája (~ 540 kJ/mol) azonban kisebb, mint a C-C kötés energiájának (~ 350 kJ/mol) kétszerese, így a σ -kötés erősebb, mint a π -kötés. Kémiai reakciókban először mindig ez utóbbi szakad föl.

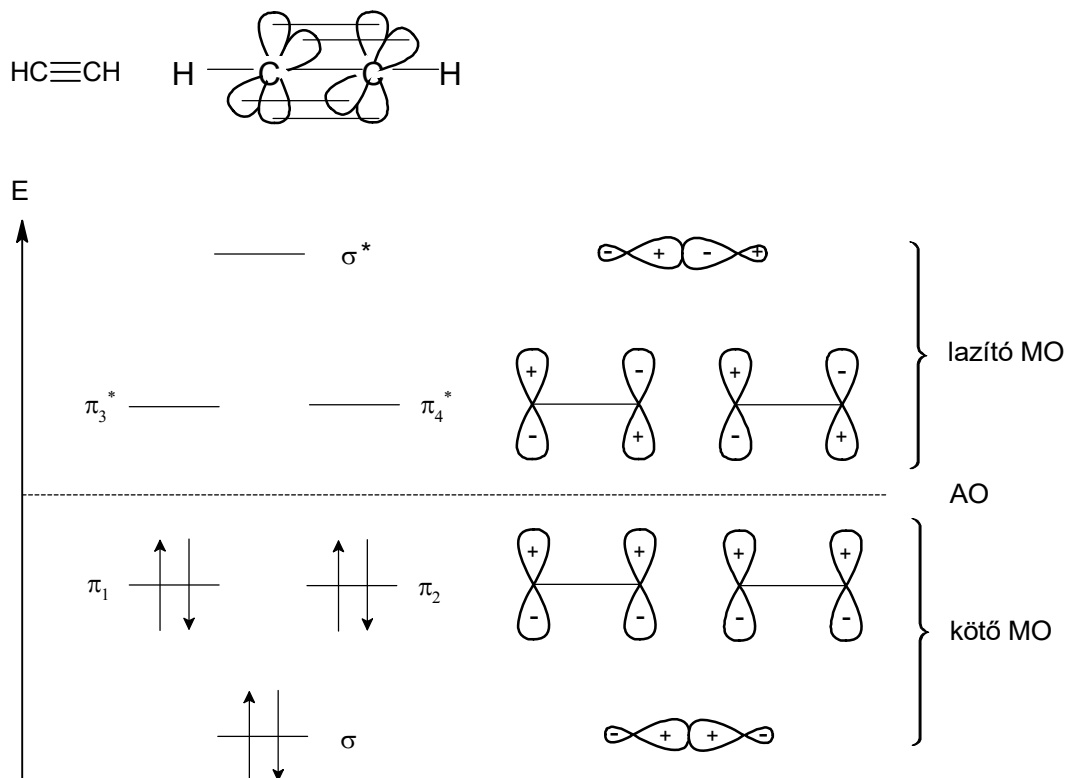
Az sp^2 hibridállapotú atom körül a vegyértékszögek lényegesen megváltoznak és az atomok térbeli elrendeződése tetraéderes helyett síktrigonális lesz. Ez azt jelenti, hogy a szénatom egy képzeletbeli háromszög közepében, a hozzákapcsolódó atomok pedig a csúcsain helyezkednek el. A H-C-H és H-C-C vegyértékszögek 120° körüli értéket vesznek fel. Mivel a π -pályák párhuzamosan állnak, mindezek következtében a telítetlen kötésben résztvevő, valamint a hozzájuk közvetlenül kapcsolódó atomok valamennyien egy síkban vannak (**planáris elrendeződés**) és a π -kötés pályái erre a síkra merőlegesek.

Kettőskötés nemcsak szénatomok, hanem szén és oxigén vagy nitrogén atomok között is kialakulhat.

Etin (acetilén)

Az ugyancsak két szénatomot tartalmazó acetilénben csak két hidrogénatom van és a két szénatom hármassal kapcsolódik egymáshoz. Szerkezetének értelmezéséhez feltételezzük, hogy a szénatomok sp hibridállapotban vannak, vagyis egy-egy szénatomban csak egy s és egy p pálya keveredik. A szén-hidrogén σ -kötések egy sp és egy s pálya, a C-C kötések sp hibridpályák kombinálódása és a kötőpályáknak két elektronnal történő betöltődése révén alakulnak ki. Mindkét szénatomnál fenn marad két-két nem hibridizált és egymásra merőleges p pálya, amelyek kombinálódása révén két egymásra merőleges π -kötő

és π -lazító pálya jön létre, a kötő pályákat 2-2 elektron tölti be. Az így kialakuló kötések síkja egymásra merőleges (ortogonális), tehát egymással nincsenek kapcsolatban.



11. ábra Az acetilén $C\equiv C$ kötésének kialakulása

A hármas kötés tehát egy σ - és két π -kötésből áll. Kötési energiája (~ 180 kJ/mol) lényegesen kisebb, mint a C-C egyes kötés energiájának (~ 350 kJ/mol) háromszorosa, mivel a σ -kötés lényegesen erősebb, mint a két π -kötés. Az acetilén hármas kötés körüli geometriája lényegesen eltér az eténétől, mivel a H-C-C kötés szöge 180° és valamennyi atom egy egyenesben van, a molekula tehát kolineáris. Hasonló a geometria más vegyületekben is a hármas kötés körül.

Hármas kötés nemcsak szénatomok, hanem szén és nitrogén, vagy két nitrogénatom között is felléphet.

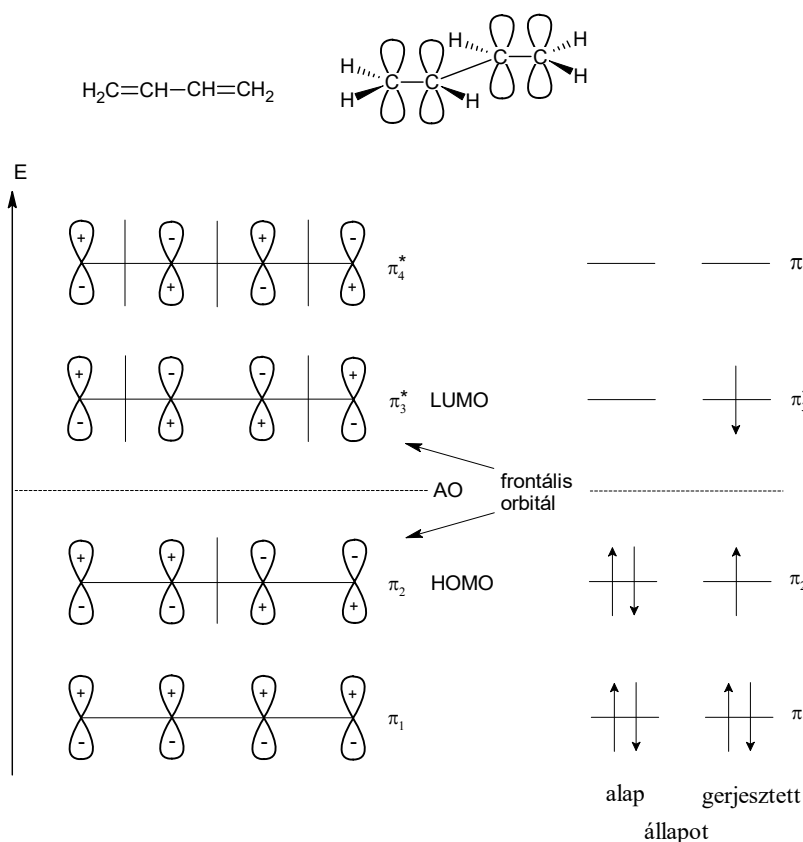
Konjugáció

Számos olyan szerves vegyületet ismerünk, amelyben kettő, vagy több kettőskötés található, amelyeket egyes kötés választ el. A legegyszerűbb ilyen vegyület az 1,3-butadién (egyszerűen butadién).

Szerkezetét könnyen értelmezhetjük, ha feltételezzük, hogy benne mindegyik szénatom sp^2 hibridállapotban van. A hibridpályák és a hidrogén s pályáinak kombinálódása dicentrikus

(lokalizált) szigma molekulapályákat eredményez, amelyek közül a kötők két-két elektronnal be vannak töltve. Mindegyik szénatomnál egy-egy a nem hibridizált p pálya marad fenn, amelyek tengelye párhuzamos és merőleges az atomok által meghatározott síkra (12. ábra). A négy p atompálya kombinálódása négy molekulapályát eredményez, amelyek közül kettő kötő, kettő lazító. E pályák kettőnél több (jelen esetben négy) centrumra (szénatomra) terjednek ki, ezért **delokalizált pályáknak** nevezzük. Mindegyik szénatomtól származik még egy elektron, ezek a kötő π -pályákat betöltik. Milyen lesz a pályaszerkezete a négycentrumú molekulapályának?

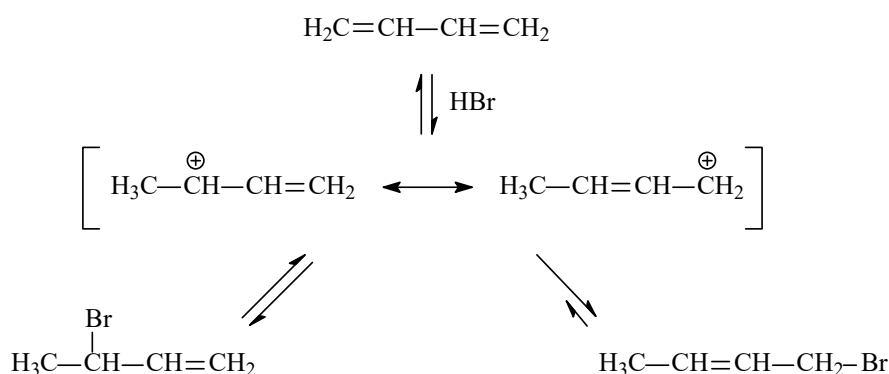
A p pályák kombinálását úgy kell elvégeznünk, hogy az egyes molekulapályákon növekedjék a p pályák tengelyével párhuzamos csomósíkok száma. A kialakuló molekulapályákat a 12. ábra mutatja.



12. ábra A butadién delokalizált π -pályái

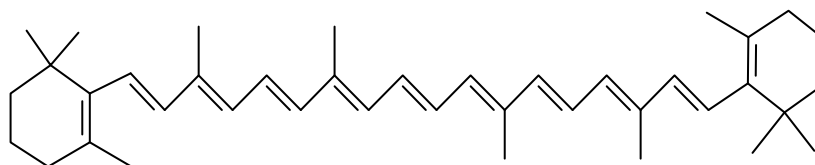
Amint említettük, azonos fáziselőjelű pályarészek közötti kombinálódás kötő, ellenkező előjelűeké közötti lazító kölcsönhatást jelent. A butadién szokásos képletében az 1. és 2., valamint a 3. és 4. szénatom közé kettőskötést, a 2. és 3. szénatom közé egyes kötést írunk. E képlet szerint a kettőskötések között nincs kapcsolat. Ha azonban a π -pályákat vesszük figyelembe, látjuk, hogy a π_1 pályán a 2. és 3. szénatom között kötő kölcsönhatás van, vagyis a két atom között is tartózkodnak π -elektronok bizonyos valószínűséggel. Igaz, hogy a π_2 -pályán ugyanezen atomok között a kölcsönhatás lazító jellegű, tehát az előbbi hatást bizonyos mértékig ellensúlyozza, de mivel a kötő kölcsönhatás nagyobb mértékű, mint a lazító, a

végeredmény az, hogy a szokásos képlettel ellentétben a 2. és 3. szénatom között is tartózkodnak elektronok. A kettőskötéseknek ezt az elhelyezkedését összekapcsoltnak, **konjugáltak** mondjuk. Ennek jelentősége van. Az egyik kettős kötésen végbemenő reakciót megérzi a másik kettős kötés is. Ha pl. a butadiént hidrogénbromiddal reagáltatjuk, nemcsak egymás melletti atomokon, hanem a kettőskötéses rendszer két végén is végbemehet a reakció. Ez más szóval azt jelenti, hogy a π -elektronok a molekula egyik részén végbemenő hatást távolabbra közvetíteni tudják.



1,2- és 1,4-addíciós reakciók

A természetben számos olyan vegyület ismeretes, amelyben sok centrumra kiterjedő π -pályarendszer van. Ilyen pl. a sárgarépában megtalálható narancsszínű vegyület, a β -karotin.



β -karotin

E vegyületben 22 szénatomot kötnek össze váltakozva egyes és kettőskötések, vagyis a delokalizált pályarendszer 22 centrumra (szénatomra) terjed ki. Mivel 22 p atompálya kombinálódik, 22 π -molekula jön létre. Általános szabály, hogy minél több centrumú a delokalizált rendszer, annál kisebb az egyes molekulapályák között az energiakülönbség. Ebből a szempontból elsősorban a legfelső elektronnal betöltött pálya (HOMO, **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital) és a legalacsonyabb üres pálya (LUMO, **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital) (ezek az ún. frontális pályák, vagy határelektronpályák) fontos. Ha ugyanis a vegyület energiát vesz fel (pl. fényenergia formájában), akkor elektron kerül (gerjesztődik) a HOMO pályáról a LUMO pályára.

A butadiénben a frontális π -pályák között nagy az energiakülönbség, az elektronok gerjesztéséhez 217 nm hullámhosszúságú ultraibolya fény szükséges. A β -karotinban azonban a HOMO és a LUMO pálya közötti energiakülönbség olyan kicsi, hogy már a 477 nm

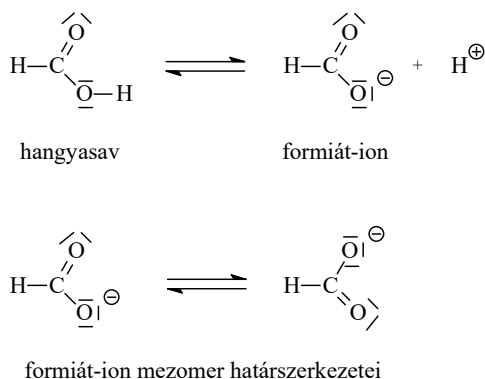
hullámhosszúságú látható (zöld színű) fénykvantumok is gerjeszteni tudják ezeket az elektronokat, fehér fényből tehát a megfelelő fénykvantumokat a molekula elnyeli, a vegyületet pedig a kiegészítő színben (narancssárga) látjuk.

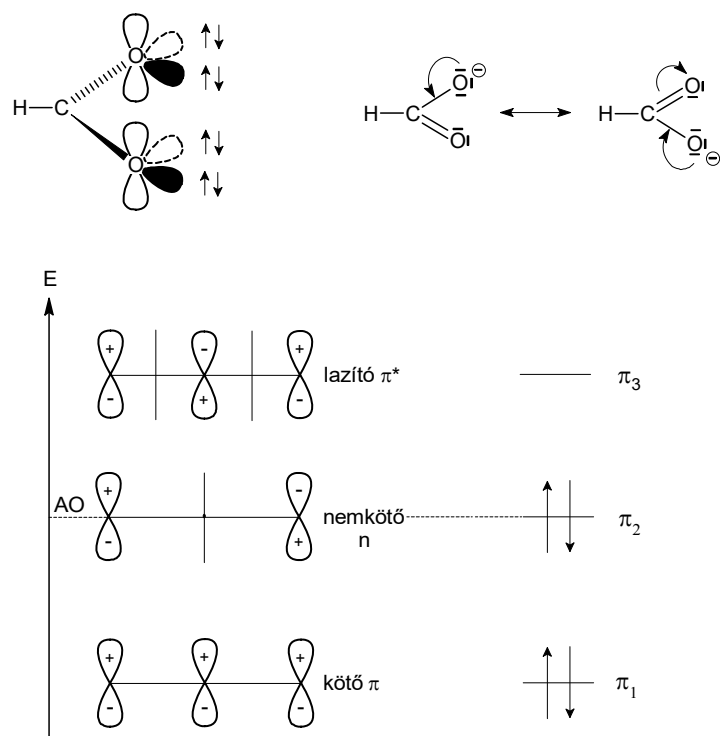
A konjugált kettős kötéses molekulákban a π -**molekulapályák delokalizáltak**. Ugyanakkor a bennük előforduló **kötések lokalizáltak**, vagyis a kettős és egyes kötések helye pontosan megadható. Ezt alátámasztják a kötéstávolságok is. Az etánban és hasonlóan számos más esetben a szén-szén egyes kötés távolsága 154 pm, az etilénben és számos más vegyületben a szén-szén kettős kötés távolsága 134 pm. Ezek a távolságok a butadiénben (és a β -karotinban is) csak kis mértékben módosulnak: a szén-szén egyes kötés 146 pm-re rövidül, a szén-szén kettős kötés 135 pm-re hosszabbodik, a kettőjük közötti különbség azonban többé-kevésbé megmarad. A következő fejezetben látni fogjuk, hogy nem mindig ez a helyzet.

Delokalizált kötések

Ha a hangyasav egy hidrogén kationt (protont) lead, a negatív töltésű formiát anion keletkezik. Benne formálisan az egyik oxigénatom kettős, a második egyes kötéssel kapcsolódik a szénatomhoz.

Jogos-e ez a megkülönböztetés? Nem írhatjuk-e a kettős kötést és egyes kötést megcserélve? A kötéstávolság-mérések azt mutatják, hogy a hangyasavban az egyik szén-oxigén kötés távolsága 120 pm, (egyes kötés), a másiké pedig 134 pm (kettőskötés), a formiát-ionban azonban mindkét szén-oxigén kötés távolsága 126 pm, tehát azonos és az előbbi értékek közé esik. Klasszikus képleteink tehát nem fejezik ki megfelelően a formiát-ion szerkezetét, hanem **határszerkezeteknek** tekintendők, amelyek közé esik a valódi szerkezet. Ezt úgy szoktuk kifejezni, hogy a két határszerkezet közé kétfejű nyilat rajzolunk. A kétfejű nyíl \leftrightarrow nem szabad összetéveszteni a kettős nyíllal \rightleftharpoons . Ez utóbbi két szerkezet közötti egyensúlyt, tehát valódi fizikai-kémiai folyamatot jelöl (pl. a hangyasav disszociációjánál). Két határszerkezet között azonban nem lehet egyensúly, mivel azok nem létképesek. A határszerkezetek hipotetikus szerkezetek, amelyek egymástól csak az elektronelosztásban különböznek.





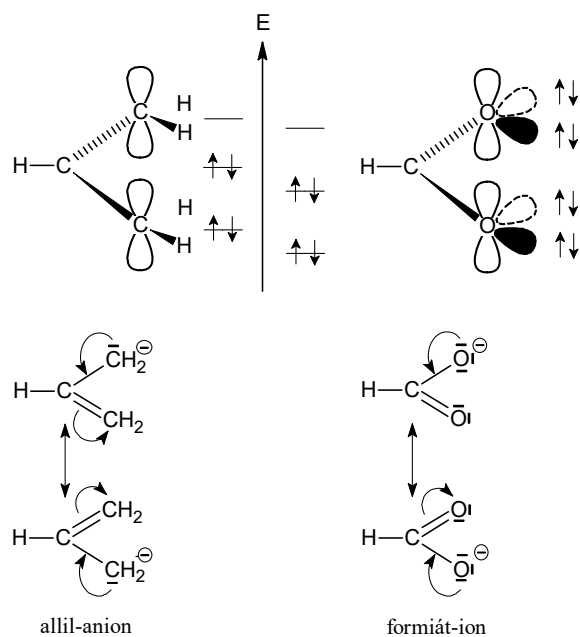
13. ábra A formiát-ion szerkezete és delokalizált π -pályái

A formiátionban a szénatomhoz egy hidrogénatom és két oxigén atom kapcsolódik. A szénatom és a két oxigénatom sp^2 hibridállapotban van (13. ábra). Az ion kötővázát a hidrogénatom s pályájának, a szénatom három sp^2 hibridpályájának és a két oxigén atom egy-egy sp^2 hibridpályájának kombinálódása révén kialakuló σ -molekulapálya rendszer képezi. A kötőpályák két-két elektronnal be vannak töltve. Mindkét oxigénatomnál van két-két nemkötő sp^2 hibridpálya, amelyek szintén be vannak töltve két-két elektronnal (magányos elektronpárok). A szénatomban és mindegyik oxigénatomban marad továbbá egy-egy nem hibridizált p pálya, amelyek tengelye párhuzamos. E három p atompálya három molekulapályává kombinálódik. Ezek felépítése a következő: a legalacsonyabb energiájú pályán mindhárom p pálya azonos fáziselőjellel kombinálódik, tehát kötő kölcsönhatások vannak köztük, és a kombinálódó p pályák tengelyével párhuzamosan nincs csomósík. A legmagasabb energiájú π_3 molekulapályán a kombinálódás ellentétes fáziselőjelű, tehát a p pályák között lazító kölcsönhatás és a kombinálódó p atompályák tengelyével párhuzamosan két csomósík van. A középső π_2 pályán tehát a kombinációnak olyannak kell lennie, hogy a p atompályák tengelyével párhuzamosan egy csomósíkkal rendelkezzenek. Ez csak akkor lehetséges, ha a csomósík a szénatomon (a középső atomon) megy keresztül. Ez azonban azt jelenti, hogy ettől az atomtól származó p pálya nem vesz részt a π_2 molekulapálya felépítésében (viszont nagyobb mértékben vesz részt a π_1 és π_3 pálya felépítésében). Mivel a kombinálódó atompályák most egymástól távoli, nem szomszédos atomoktól származnak, nem lép fel köztük sem kötő, sem lazító kölcsönhatás, ezért a pályát **nemkötő molekulapályának** mondjuk. Ilyen nemkötő molekulapálya nemcsak a formiát-ionban lép fel, hanem minden olyan lineáris delokalizált rendszeren, amely páratlan számú atomra (centrumra) terjed ki. Az ilyen rendszerekben páratlan számú molekulapálya épül föl,

A formiátionban a lokalizált σ -pályák betöltése után négy elektron marad fenn, amelyeket a π -pályákon kell elhelyeznünk. Közülük kettő a delokalizált π kötőpályára, kettő a delokalizált π_2 nemkötő pályára kerül, az egy elektron töltésfölösleg pedig a páratlan helyszámú (1. és 3.) centrumokon jelenik meg (ismereteseek olyan páratlan centrumú delokalizált rendszerek is, amelyekben a nemkötő pálya üres, vagy csupán egy elektronnal van betöltve). A fentiekből nyilvánvaló az is, hogy a formiát-ionban nemcsak a π -pályák delokalizáltak, mint a butadiénben, hanem a kötések is, mivel kettős és egyes kötések benne kijelölni nem tudunk.

Izokonjugáció

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \longrightarrow$



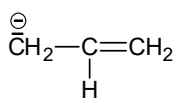
14. ábra Az allil-anion izokonjugált a formiát-ionnal

A két vegyület delokalizált rendszerének közös vonásai:

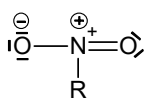
1. azonos számú atom (centrum)
2. azonos módon (lineárisan) kapcsolódik egymáshoz és
3. a delokalizált pályákat azonos számú elektron tölti be (a kapcsolódás módja lehetne gyűrű vagy nagyobb rendszerekben elágazó is).

Az ilyen rendszereket izokonjugáltaknak mondjuk. Az izokonjugált rendszereknek számos közös tulajdonsága van. A delokalizált pályákra kerülő elektronok számát könnyen megállapíthatjuk, ha az atomok standard vegyértékeit figyelembe véve felírjuk a kérdéses vegyület két határszerkezetét. A delokalizált pályákon azok az elektronok vannak, amelyek elhelyezése a határszerkezetekben változik. Az alábbiakban néhány fontos példát mutatunk be az izokonjugált-, valamint a nem izokonjugált rendszerekre (15. ábra).

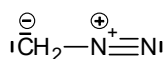
Néhány példa az izokonjugációra



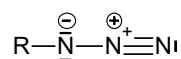
allil-anion



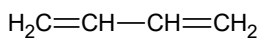
nitrovegület



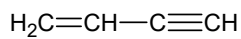
diazometán



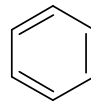
alkilazid



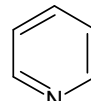
1,3-butadién



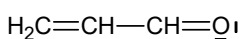
vinilacetilén



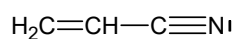
benzol



piridin



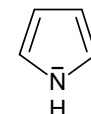
akrolein



akrilonitril



ciklopenta
dienid-anion



1H-pirrol

allil-anion

diazometán

1,3-butadién

vinilacetilén

benzol

ciklopentadienid-anion

nitrovegület

alkilazid

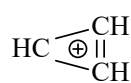
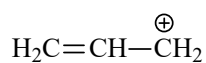
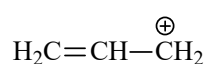
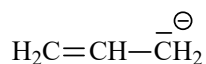
akrolein

akrilonitril

piridin

1H-pirrol

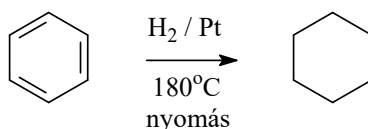
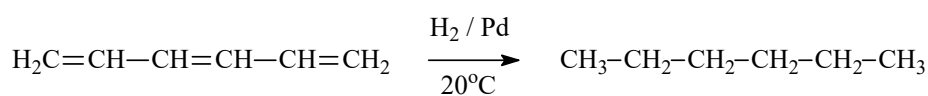
Nem izokonjugált rendszerek



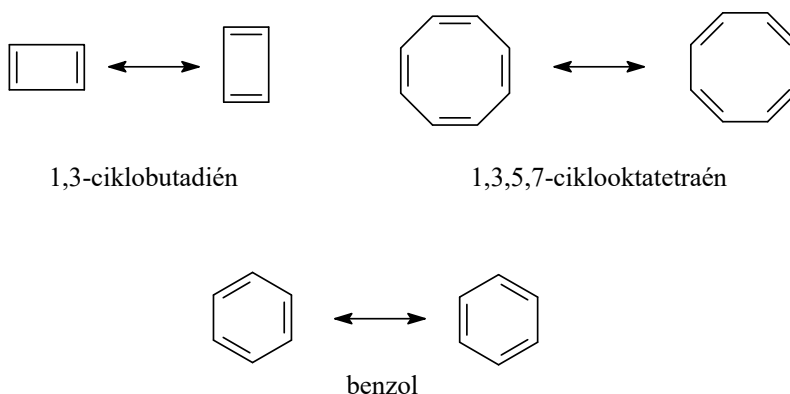
15. ábra Izokonjugált és nem izokonjugált rendszerek

Gyűrűs delokalizált kötések

Ismeretes a szerves vegyületeknek egy nagy csoportja, amelyben különleges kötésviszonyok és tulajdonságok lépnek fel. Legtipikusabb képviselőjük a benzol. Szerkezetük megértéséhez mindenekelőtt hasonlítsuk össze az 1,3,5,-hexatriént (röviden hexatrién) és a benzolt. A hexatriénben szén-szén kettős kötések (kötéshossz: 135 pm) és egyes kötések (kötéshossz: 146 pm) váltakoznak és jellemző reakciója az addíció: dihidrogénnel katalizátor, pl. palládium fém jelenlétében könnyen hexánná alakítható. A benzolban viszont valamennyi szén-szén kötéstávolság azonos (140 pm) és az egyes és kettős kötés megfelelő értéke között van, hidrogént csak igen nehezen vesz fel és más kémiai behatásokkal szemben is stabilisabban mutatkozik, mint a hexatrién.

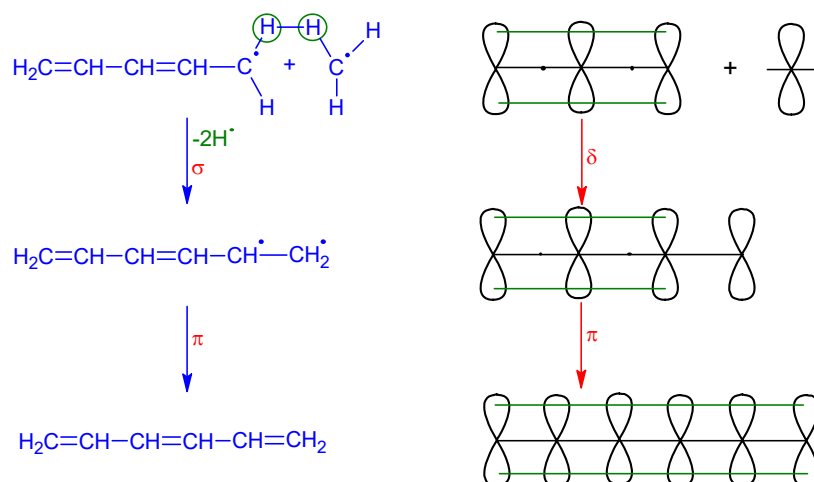


Mindkét vegyületnek közös szerkezeti tulajdonságai vannak: minden szénatom sp² hibridállapotban van. A szomszédos szénatomok egymással, valamint egy-egy hidrogénatommal σ-kötéssel kapcsolódnak. Minden szénatomnál marad egy nem hibridizált p pálya. Tengelyük párhuzamosan áll és a 6 p atompálya pálya 6 π molekulapályává kombinálódik, amelyek közül 3 kötő, 3 lazító. Mivel minden szénatomnál marad egy olyan elektron, amely nem került a σ pályára, e 6 elektron betölti a három kötő π molekulapályát. Amint a kötéstávolságmérések igazolják, a hexatrién szerkezete a butadiénhez hasonlít és benne a kötések lokalizáltak. A benzolban viszont nem lehet szén-szén egyes és kettős kötések kijelölni, és a gyűrűt alkotó π kötések – hasonlóan a formiát-ionéhoz – delokalizáltak. Miért jelent azonban ez az elektronelrendeződés különleges stabilitást? Ez azért is jogos kérdés, mert az 1,3-ciklobutadiénben vagy az 1,3,5,7-ciklooktatetraénben ugyancsak váltakozva írhatók kettős és egyes kötések, de ezek a vegyületek nem különleges stabilitással, hanem különleges reakcióképességgel tűnnek ki.



A különleges stabilitás nyilvánvalóan azt jelenti, hogy a benzol alacsony energiaállapotban van. Hogy okát megismerjük, vizsgáljuk meg a hexatrién és a benzol kialakulását közös kiindulási vegyületből, pentadienil gyökből és a metilgyökből. Gyökök azok a szerkezetek, amelyek pártalan elektront tartalmaznak (pártalan az az elektron, amelynek a molekulában nincs ellentétes spinű párja, a képletekben ponttal jelöljük). A metilgyökben a szénatom sp^2 hibridállapotban van, három szigma kötéssel kapcsolódik egy-egy hidrogénatomhoz, a nem hibridizált p pályán pedig egy (pártalan) elektron van. A pentadienil gyök hasonló az allil rendszerhez, de nem három, hanem 5 centrumú delokalizált rendszer. Minthogy páratlan számú p atom pályából épül fel, van egy nemkötő molekulapályája is, amely egy elektronnal van betöltve (az ábrákon a pentadienil gyök egyik határszerkezet látható).

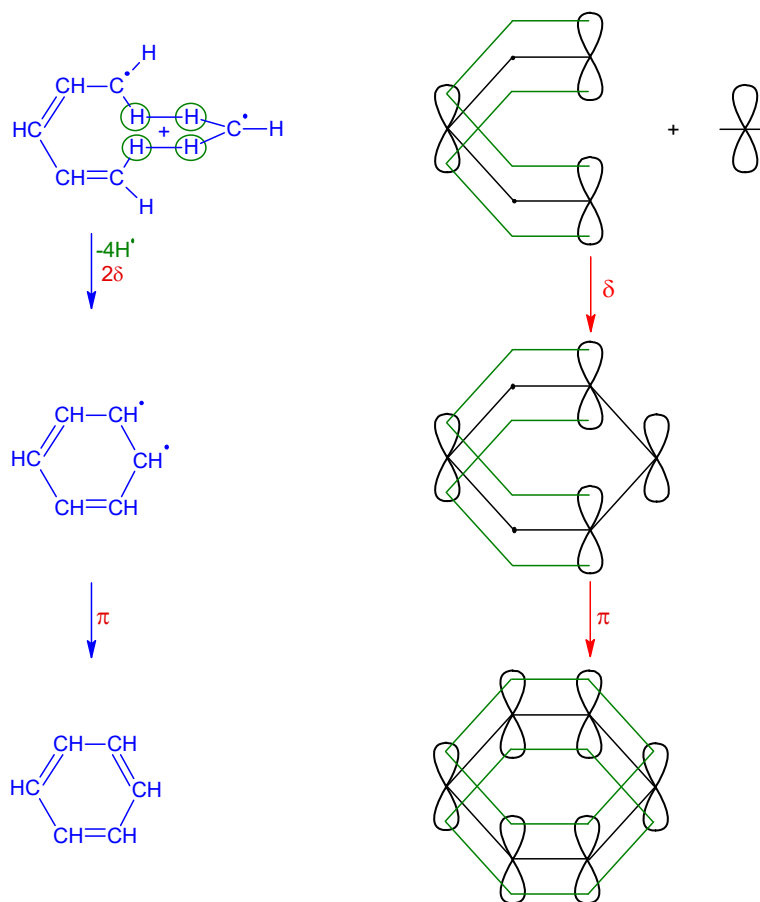
A pentadienil gyöknek a metilgyökkel való összekapcsolása hexatriénné σ és π kötések kialakításával jár; az ilyen reakciót laboratóriumban nem lehet megvalósítani, hanem csak gondolat kísérletnek tekintendő, de ez a következtetések értékéből nem von le (16. ábra).



16. ábra 1,3,5-Hexatrién kialakulása pentadienil gyökből és metilgyökből

A pentadienil gyök és a metilgyök között a kötés kialakulása természetesen két szén-hidrogén kötés felhasadásával jár. A hexatrién reakciókészsége azonban a π -elektronrendszerrel függ össze, ezért ennek megváltozását kell elsősorban vizsgálnunk. A pentadienil gyök 5 π pályája közül csak a középső, nemkötő pályát kell figyelembe vennünk, mivel ennek energiája azonos a metilgyök p pályájának energiájával és a kölcsönhatás akkor lesz a legerősebb. A pentadienil gyök nemkötő pályájának egyik vége és a metilgyök nemkötő pályája között azonos fázisjelű, tehát kötő kölcsönhatás jöhet létre. Ennek eredményeként az új hatcentrumú pálya energiája kisebb lesz, mint a pentadienil gyök és a metilgyök nem kötő pályájáé. Mivel mindkét gyök egy elektront hoz, ezek ezt a pályát töltik be. Az új rendszer elektronenergiája (az az energia, amely a delokalizált π pályákon levő elektronoktól származik) tehát csökken a kiindulási vegyületekéhez (gyökökéhez) képest. Ha a pentadienil gyökből és a metilgyökből a benzolt akarjuk felépíteni, akkor a pentadienil gyök mindkét végén kapcsolatot kell létrehozni a metilgyökkel (17. ábra). Az új szén-szén kötések kialakulása természetesen most is 2-2 szén-hidrogén kötés felszakítását feltételezi. A benzol

csökkent reakciókészsége azonban a π -elektronrendszerrel kapcsolatos, ezért ismét ennek a változását kell vizsgálnunk. Gyűrűs π -molekulapályák kialakulásához az szükséges, hogy a metilgyök nemkötő p pályája a pentadienil gyök pályarendszerének mindkét végével kölcsönhatásba lépjen. Mivel ismét csak az azonos energiájú pályák közötti kölcsönhatás lényeges, elégséges, ha csupán a pentadienil gyök középső π nemkötő pályáját vesszük figyelembe. Most azonban döntő, hogy milyen a pálya **mindkét** végén a fáziselőjel. Mivel a nemkötő pályát csak a páratlan helyszámú (1,3,5) centrumoktól származó p atompályák építik föl és a fáziselőjelek váltakoznak (+,-,+), a két szélső p pálya fáziselőjelei a pentadienil gyökben azonosak: a felső pályafeleken pozitívak, az alsókon negatívak.



17. ábra Benzol kialakulása pentadienil gyökből és metilgyökből

Ezáltal lehetőség van arra, hogy a metilgyökkel mindkét kölcsönhatás azonos fáziselőjelű, tehát kötő legyen. Ez azonban azt jelenti, hogy az új hatcentrumú gyűrűs π pálya energiaszintje lényegesen alacsonyabb nemcsak a kiindulási pentadienil gyök és metilgyök, hanem a hexatrién lineáris hatcentrumú pályáénál is. Mivel a kiindulási gyökök pártalan elektronjai az új gyűrűs pályára kerülnek, a benzol π elektronenergiája is alacsonyabb lesz, mint a hexatriéné. Ez a magyarázata tehát annak, hogy a benzol miért stabilisabb kémiai behatásokkal szemben, mint a hexatrién.

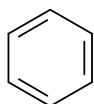
Azokat a gyűrűs vegyületeket, amelyek π elektronenergiája alacsonyabb, mint az azonos számú centrumra kiterjedő lineáris rendszeré, **aromás vegyületeknek** nevezzük. Az aromás rendszer kialakulásának feltételei:

1. a gyűrű minden atomja (nemcsak szén, hanem nitrogén vagy más atom is lehet) sp^2 hibridállapotban legyen
2. a p pályák tengelyei álljanak párhuzamosan (ez akkor valósulhat meg, ha a gyűrűt képező atomok egy síkban vannak)
3. a gyűrűs delokalizált pályák közül a kötők teljesen betöltve, a lazítók üresek legyenek. Ehhez a benzol esetében 6 elektron (általában $4n+2$ elektron) szükséges

A benzolnak igen nagyszámú származékát ismerjük, közöttük biológiailag fontos vegyületeket és gyógyszereket, amelyek többé-kevésbé aromások. De nemcsak hattagú, semleges, izociklusos (csak szénatomokból felépülő gyűrűs) vegyületek lehetnek aromások, hanem töltéssel rendelkező vagy heteroatomot tartalmazó gyűrűs vegyületek is. Az alábbi ábra néhány példát mutat ezekre.

Aromás szerkezetek

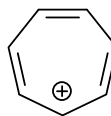
izociklusok



benzol

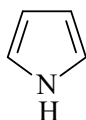


ciklopentadienid-anion

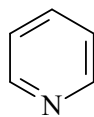


cikloheptatrienil-kation

heterociklusok

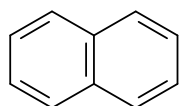


pirrol

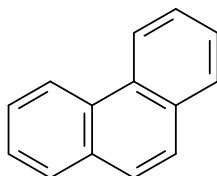


piridin

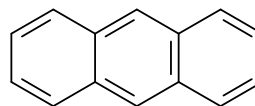
policiklusok /gyűrűnként kell vizsgálni/



naftalin



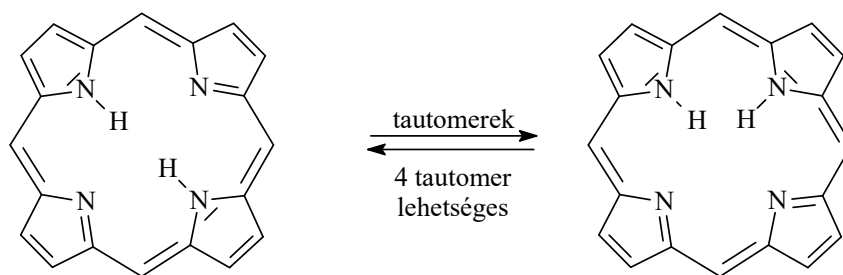
fenantrén



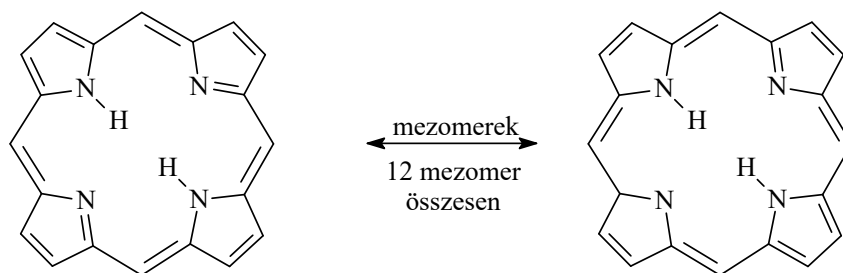
antracén

A biológiai szempontból igen fontos porfirinvázis vegyületekben (pl. a hemoglobinban található hem-ben, vagy a klorofillben) ugyancsak kijelölhető olyan konjugált kötési rendszer, amely 18 elektront ($4 \times 4 + 2$ elektront) tartalmaz. A porfiríngyűrű tehát makrociklusos aromás vegyületnek tekinthető.

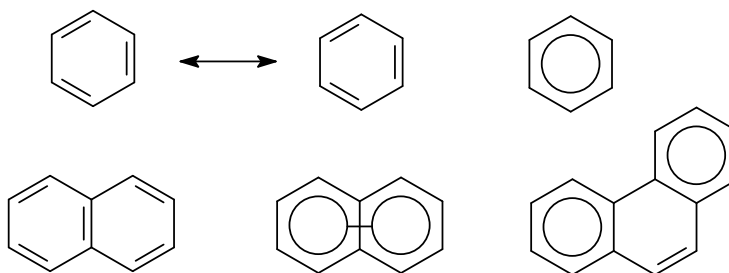
Porfin váz /makrociklus/



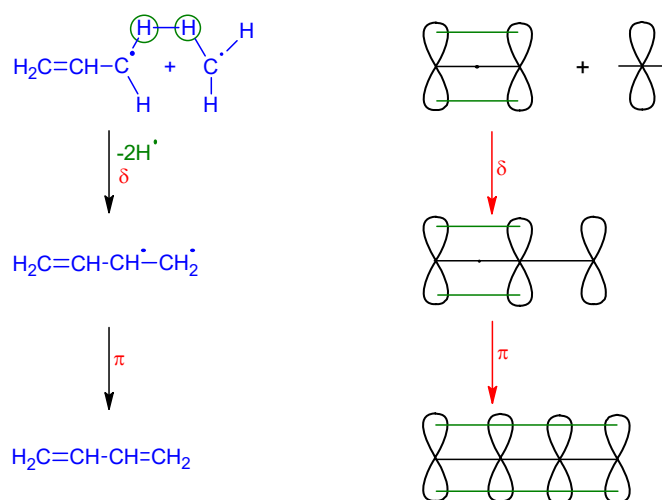
A tautomer formák is mezomerekkel írhatók le.
Egy adott tautomernek több mezomerje lehet.



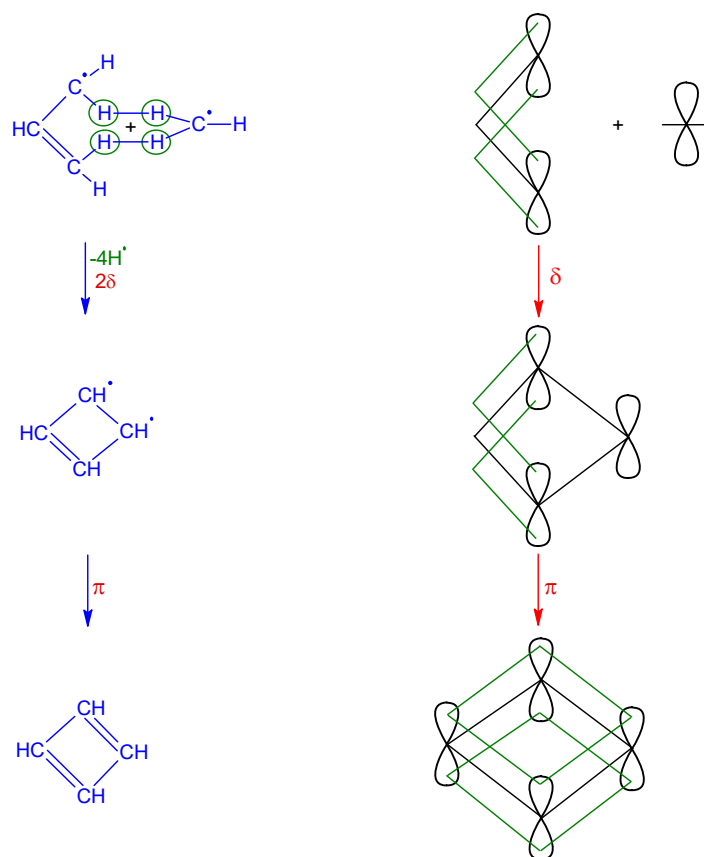
Megjegyezzük azt is, hogy a gyűrű aromás jellegének ábrázolására többféle módszert használunk. Az alábbiakban erre néhány példát mutatunk. Kétségtelen, hogy a kettőskötések berajzolása egy olyan határszerkezetet mutat, amely távol van a valóságtól, de a szénatom négyvegyértékűségét világosan mutatja. A többi ábrázolásmódban éppen ez homályosodik el, más előnyös lényeges előnyök nélkül.



Kiegészítésként azt is megemlítjük, hogy ha a kiindulási delokalizált rendszer nem ötcentrumú, mint a pentadienil gyökben, hanem háromcentrumú, mint az allil gyökben, úgy a nemkötő pálya két végén a fáziselőjelek ellentétesek, és a metilgyökkel az egyik kölcsönhatás azonos fáziselőjelű (kötő), a másik ellentétes fáziselőjelű (lazító) lenne, vagyis a két hatás egymást lerontaná. Így semmiféle stabilizáció nem jön létre. Az ilyen gyűrűs rendszereket **antiaromás**oknak mondjuk.



18. ábra 1,3-Butadién kialakulása allil gyökből és metilgyökből



19. ábra 1,3-Ciklobutadién kialakulása allil gyökből és metilgyökből

AZ ORBITÁLSZIMMETRIA MEGMARADÁSÁNAK ELVE

Az előző fejezetben az egyes vegyületek szerkezetét, tehát a molekulák **statikáját** vizsgáltuk a molekulapálya-elmélet segítségével és többek között megfigyeltük, hogy az egyes molekulapályáknak jellemző szimmetria-tulajdonságai vannak, amelyek ugyanakkor szorosan összefüggnek a pályák energiaszintjeivel.

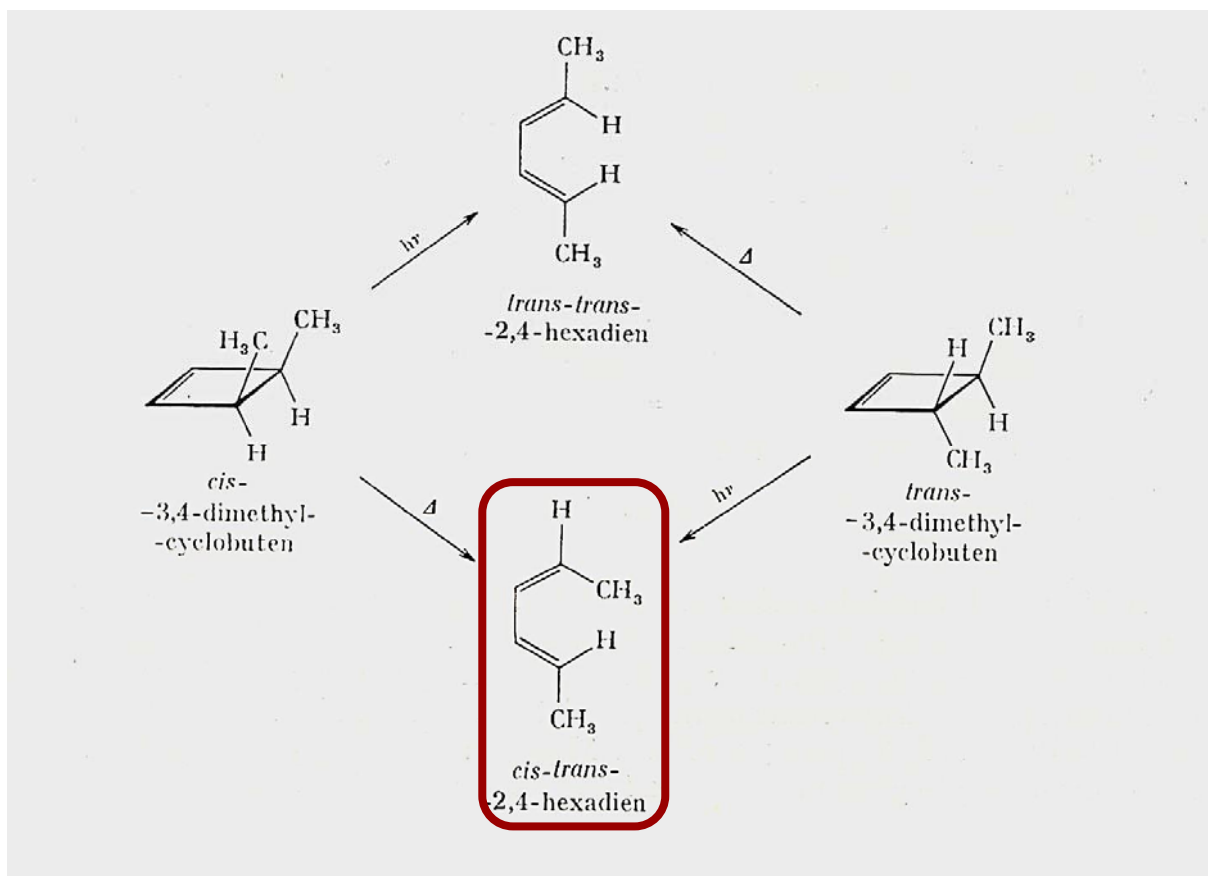
A jelen fejezetben a molekulák átalakulásának **dinamikáját** vizsgáljuk, hogy megállapítsuk, milyen elvek kormányozzák az egyes reakciók végbemenetelét. Tudjuk, hogy minden reakciónak végső fokon **termodinamikai** és **kinetikai** oldala van. A reakció **egyensúlyi** helyzetét, más szóval a végbemenetel mértékét a kiindulási vegyületek és végtermékek közötti **szabadenergia-különbség** dönti el: minél nagyobb mennyiségű szabadenergia szabadul fel a reakció során, annál teljesebb a reakció. A reakció **sebességét** viszont az **aktiválási szabadenergia** határozza meg, vagyis a kiindulási vegyület és a reakció átmeneti állapota (ütközési komplex) közötti szabadenergia különbség. Ha ez az energiakülönbség nagy, akkor a reakció sebessége kicsi. Nyilvánvaló, hogy mind a szabadenergia, mind az aktiválási szabadenergia értékét lényegében meghatározzák a kiindulási vegyületek, az átmeneti állapot (ütközési komplex) és a végtermékek **elektronpályáinak energiaszintjei**. Ezek az energiaszintek a kvantummechanika szabályai szerint több- kevesebb pontossággal számolhatók, de amint láttuk, relatív értékük **durván megbecsülhető az egyes pályák szimmetriájából is**. Az átalakulásoknál nem kell az összes elektronpályákat figyelembe venni, hanem csak azokat, **amelyek a reakcióban ténylegesen részt vesznek**.

Woodward és Hoffmann a B₁₂ vitamin szintézise során egy gyűrűzárási reakciót vizsgáltak, amelynek sztereokémiai eredménye ellentétes volt az addig ismert elvek alapján várt eredménnyel. A reakció részletesebb vizsgálata azt mutatta, hogy a sztereokémia kielégítően értelmezhető akkor, ha feltételezzük, hogy **a reakció során az orbitálszimmetriának meg kell maradnia**. Az elvet azóta igen nagyszámú reakció sztereospecifitása bizonyította.

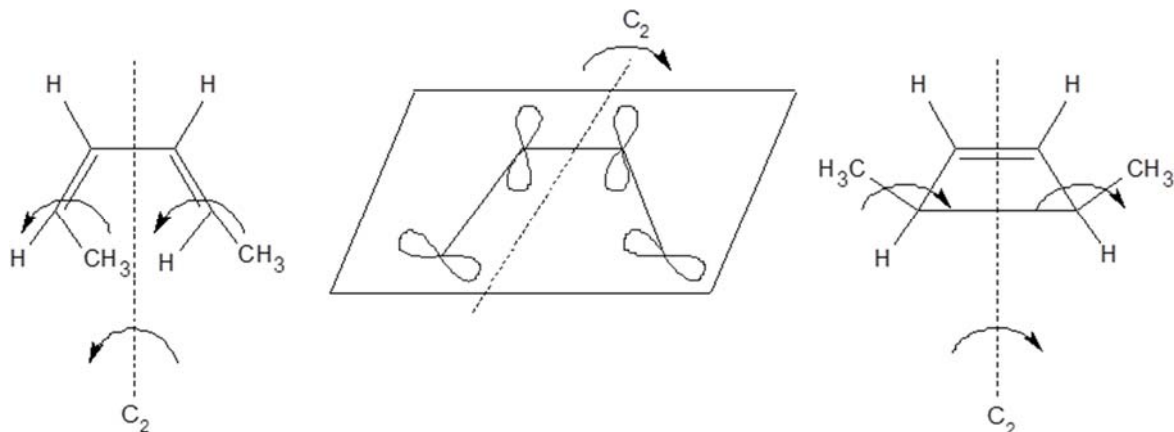
Megértéséhez elemezzünk egy egyszerű példát, amelyben $4n$ elektron vesz részt (vagyis **párosszámú elektronpár**; a következő példában $n=1$).

4n elektronos rendszerek

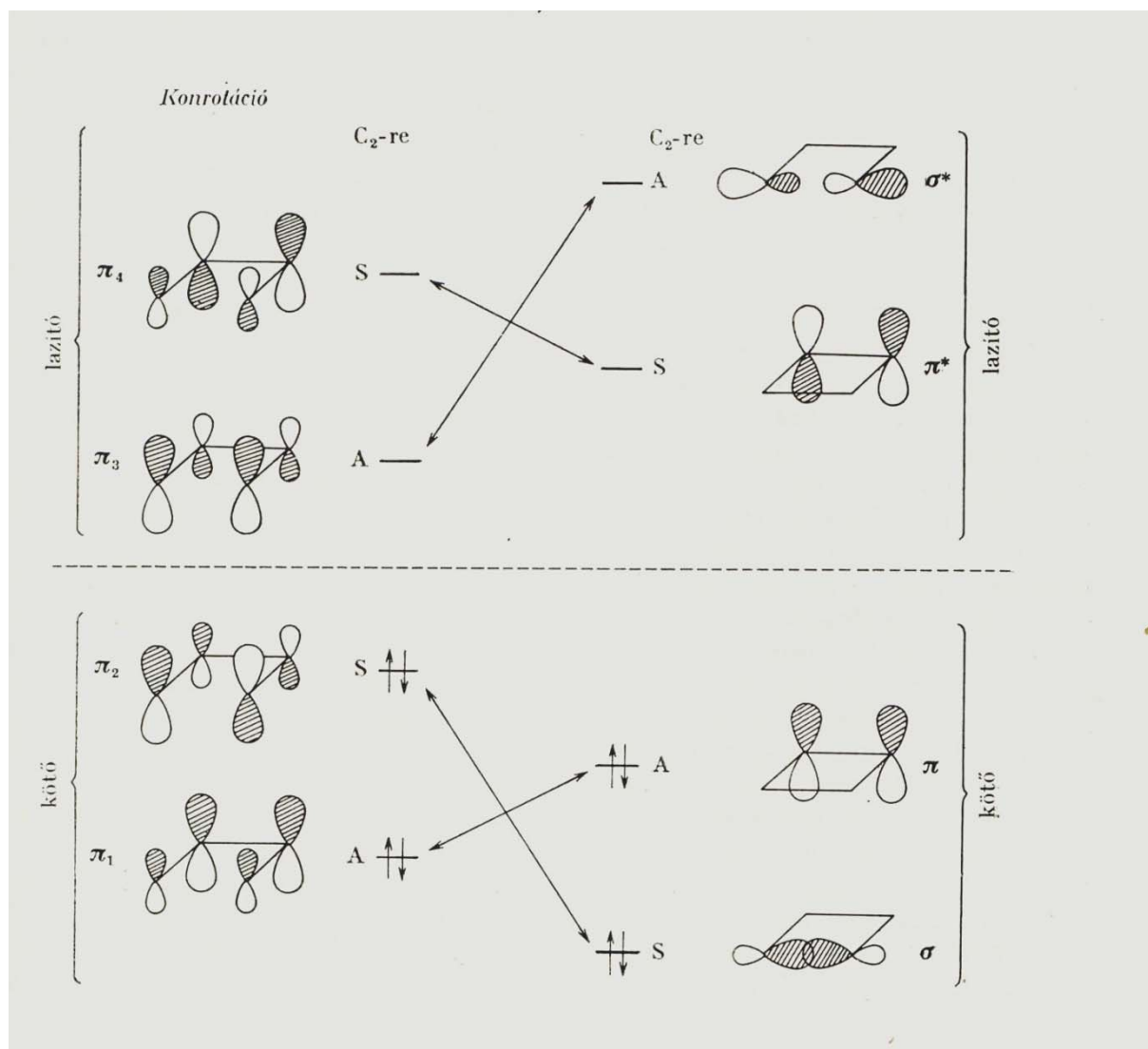
Ismeretes, hogy a *cisz*-3,4-dimetilciklobutén hő hatására (**termikus reakció**) (*Z,E*)-2,4-hexadiént, fénybesugárzás (**fotokémiai reakció**) hatására pedig kizárólag (*E,E*)-2,4-hexadiént szolgáltat. A reakció megfordítható, és az elv alkalmazása szempontjából mindegy, hogy a reakciót melyik irányban vizsgáljuk. A gyűrűnyitási reakciót cikloreverziónak, a gyűrűzárási reakciót elektrociklizációnak nevezzük.



Tekintsük kiindulási vegyületként a gyűrűs szerkezetet és végtermékként a nyítláncút. A reakcióban résztvevő orbitálok a ciklobután-vegyületben a π orbitálpár és a felszakadó σ orbitálpár, a dién-vegyületben pedig a 4 tetracentrikus π -orbitál. Vizsgáljuk meg először a termikus gyűrűnyitást. Nyilvánvaló ekkor, hogy a 4 tagú gyűrű C_3 és C_4 atomjának (a hozzákapcsolódó hidrogén-atommal és metil-csoporttal együtt) a C_1 - C_4 , ill. a C_2 - C_3 kötés tengelye mentén egy irányban (ábránkon az óramutató járásával megegyező irányban) „kontrotatorikusan” kell elfordulnia. E mozgás a C_1 és C_2 , ill. a C_3 és C_4 atomokat összekötő egyenesek felezőpontján keresztülmenő C_2 szimmetriatengelyre szimmetrikus. Ez különösen akkor világos, ha a mozgáshelyzeteket az átmeneti állapotban rögzítve vizsgáljuk, amint az az ábrából kitűnik.

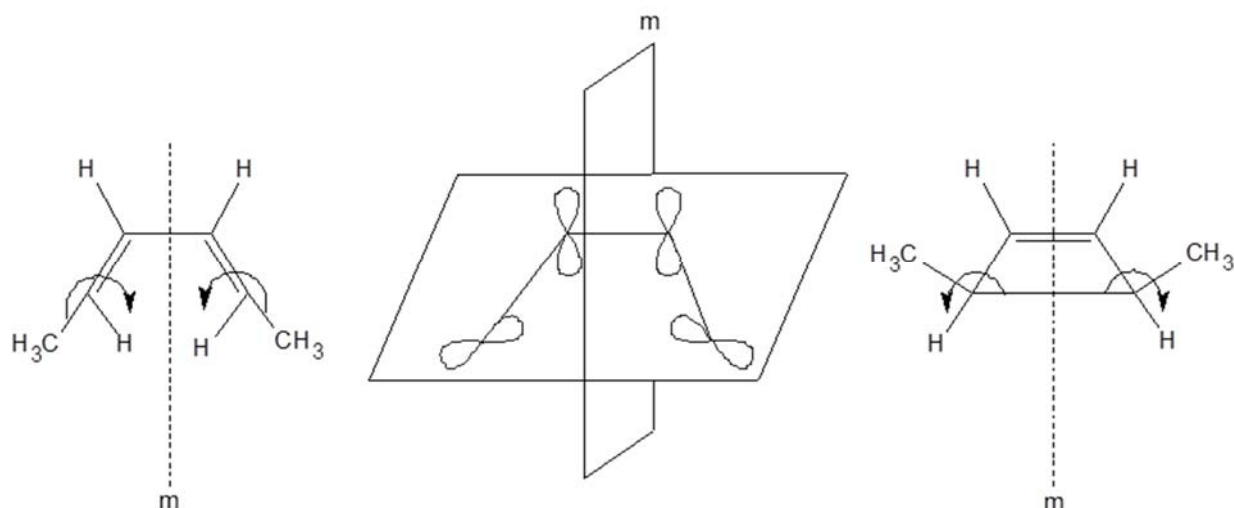


Ugyanerre a szimmetriaelemre kell valamennyi, a reakcióban részt vevő orbitálnak is szimmetrikusnak vagy antiszimmetrikusnak lenni. Az eredményt az ábra szemlélteti.

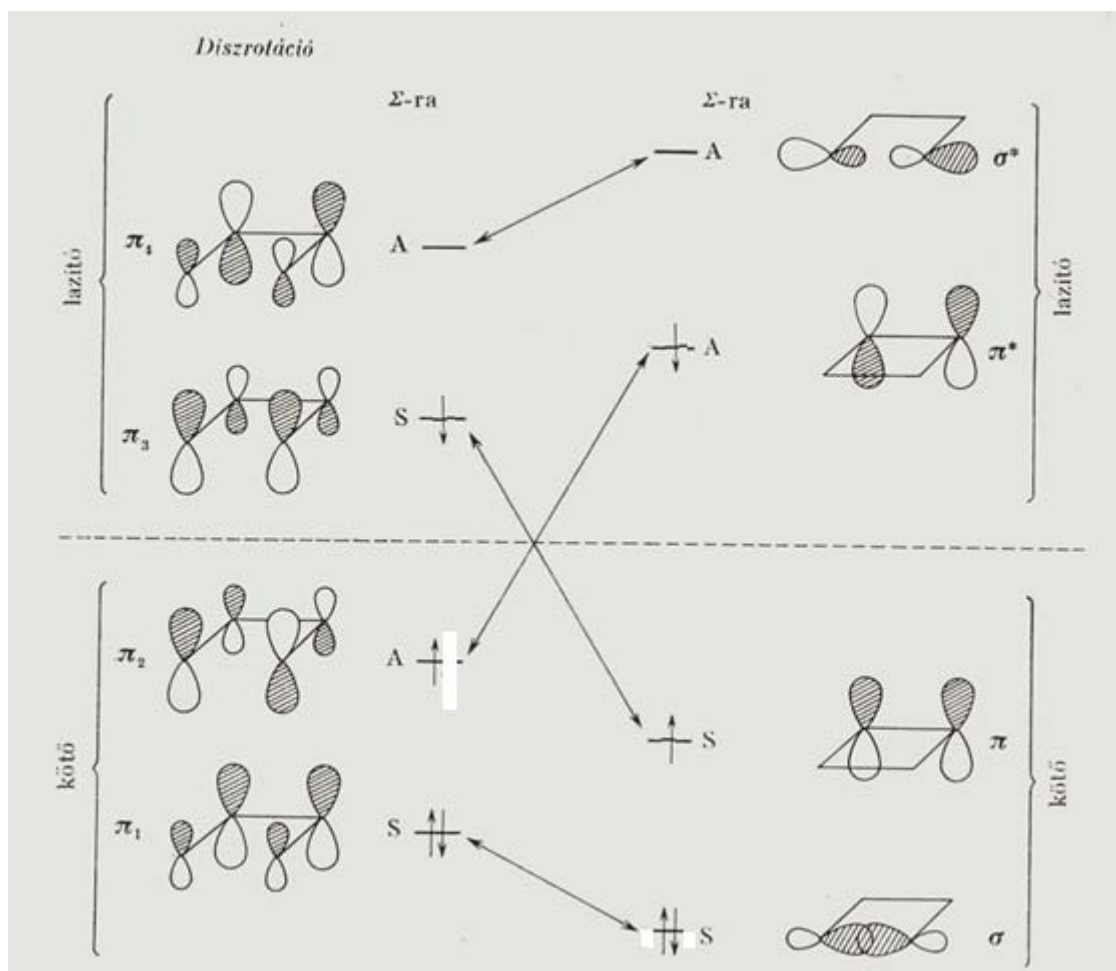


A molekula alapállapotában csak a kötőpályák vannak elektronnal betöltve, és az ábrából világosan látható, hogy a kiindulási vegyület bármelyik kötőpályája átalakulhat a végtermék egy azonos szimmetriájú kötőpályájává anélkül, hogy az átmeneti állapotban a molekulának a nemkötőpályának megfelelő energiaszintnél magasabb energiával kellene rendelkeznie. A reakció tehát termikus behatásra végbemehet („megengedett”).

Vizsgáljuk most meg a fotokémiai gyűrűnyitást. Nyilvánvaló, hogy ebben az esetben a C₃ és C₄ atomoknak egymással ellentétes irányban, „**diszrotatorikusan**” kell elfordulniuk. E mozgás a szénatomok által meghatározott síkra merőleges és a C₁ és C₂, valamint a C₃ és C₄ atomokat összekötő egyenesek felezőpontján átmenő tükörsíkra szimmetrikus. Ez ismét akkor lesz egészen világos, ha a mozgáshelyzeteket az alábbi ábra szerint az átmeneti állapotban rögzítve vizsgáljuk.



A reakcióban részt vevő orbitáloknak ugyanerre a szimmetriaelemre kell szimmetrikusnak vagy antiszimmetrikusnak lenniük. Az eredményt a következő ábra szemlélteti.



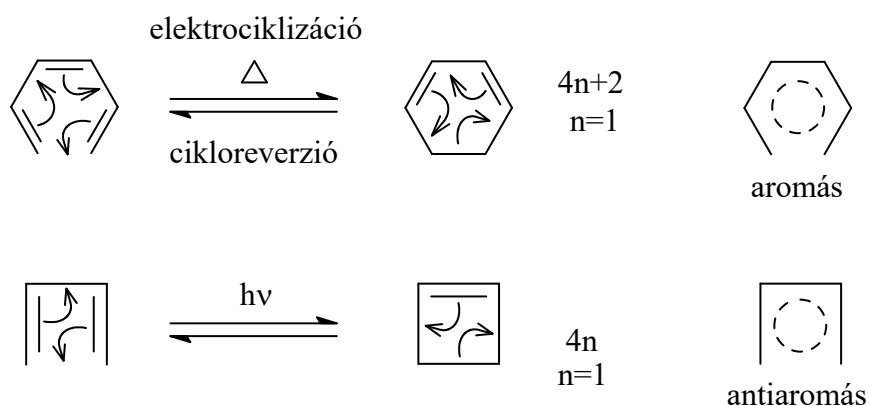
Az ábrából nyilvánvaló, hogy a kiindulási vegyület egyik kötőpályája átalakulhat a végtermék egyik azonos szimmetriájú kötőpályájává. De a másik kötőpályának csak azonos szimmetriájú lazítópárja van. E reakció tehát hő hatására nem mehet végbe („tiltott”). Ha fotokémiai

reakcióban egy elektron a legmagasabb kötőpályáról a legalacsonyabb lazítópályára kerül, akkor már a reakcióban részt vevő valamennyi (elektront tartalmazó) orbitálnak van azonos szimmetriájú párja a végtermékben. Így a folyamat végbemehet. Ehhez azonban nagymennyiségű energia szükséges, amit fénybesugárzás biztosít.

A teljesség kedvéért a reakciókról még a következőket jegyezzük meg:

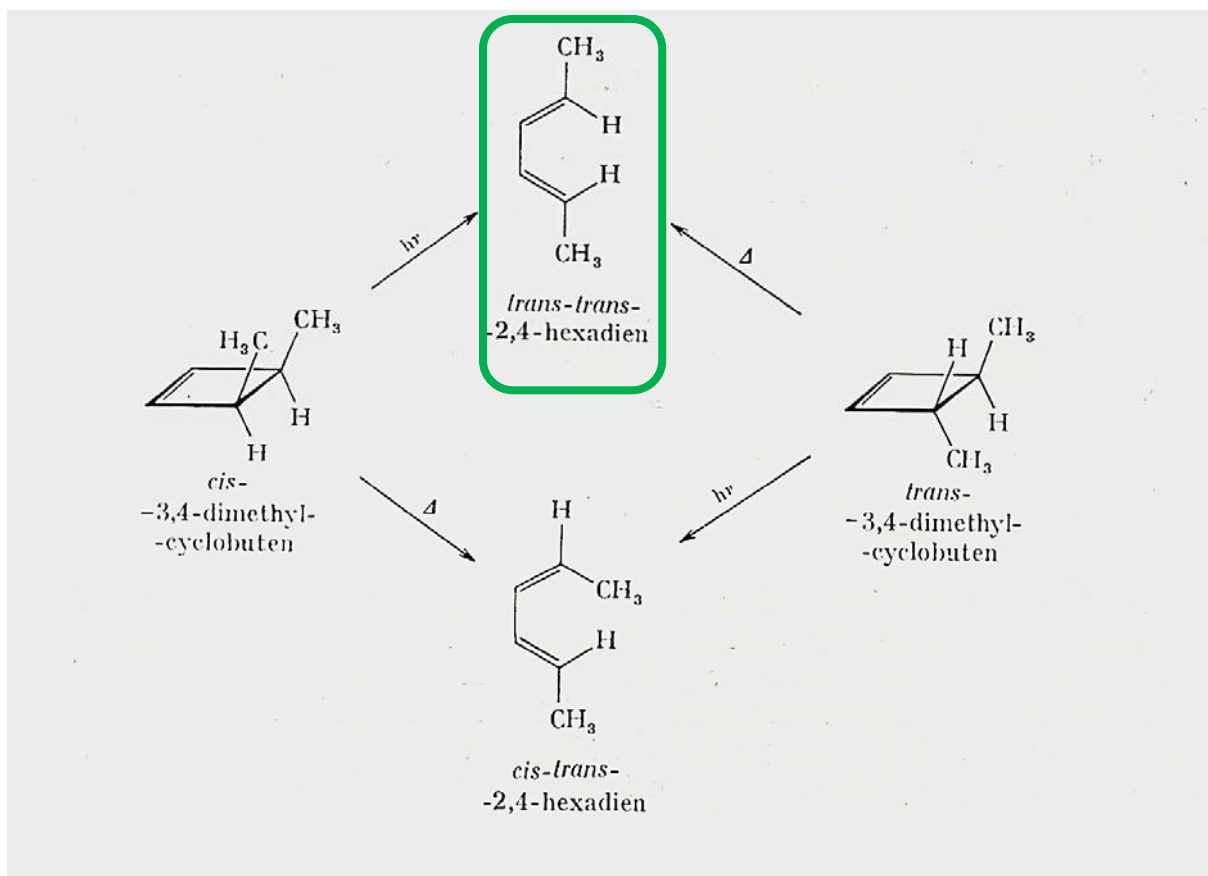
Az ábrákban a résztvevő elektronpárok mozgását nyilakkal szoktuk jelölni. Valójában azonban nem elektronpárok mozognak, és irányuk nem jelölhető ki, hanem a kiindulási vegyület elektronpályái folyamatosan alakulnak át a végtermék elektronpályáivá.

Mindkét reakció közti termék nélkül, egyetlen átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Az ilyen reakciókat **koncertikus** (összehangolt) **reakcióknak** nevezzük. Az átmeneti állapot az említett példákban gyűrűs szerkezetű, ezért az ilyen típusú koncertikus reakciókat **periciklusos reakcióknak** hívjuk.



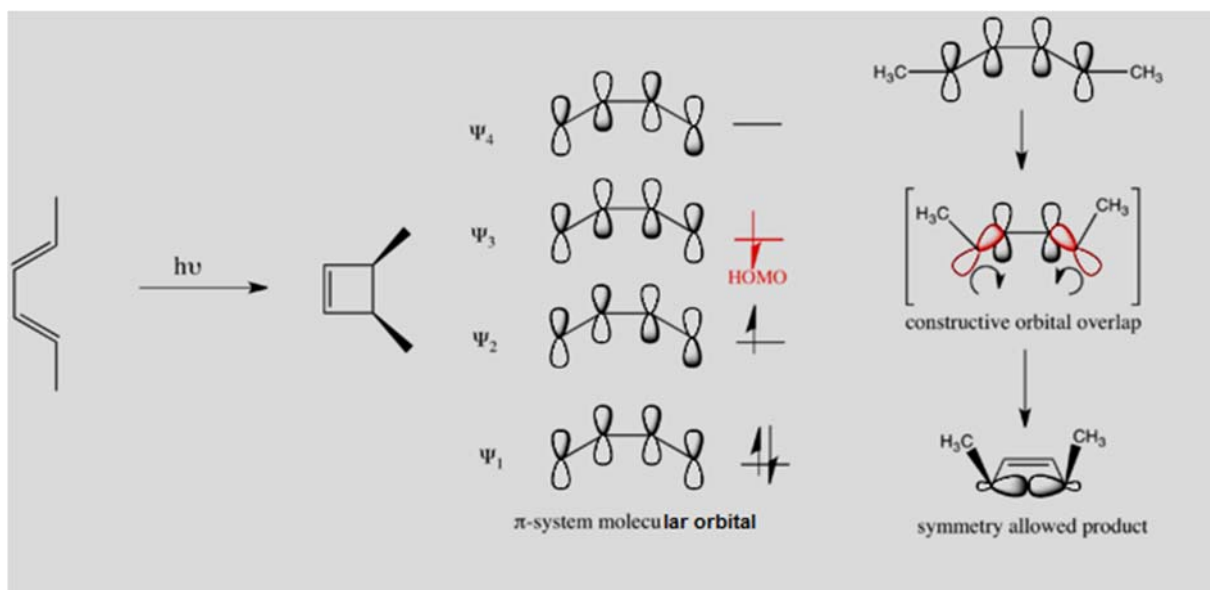
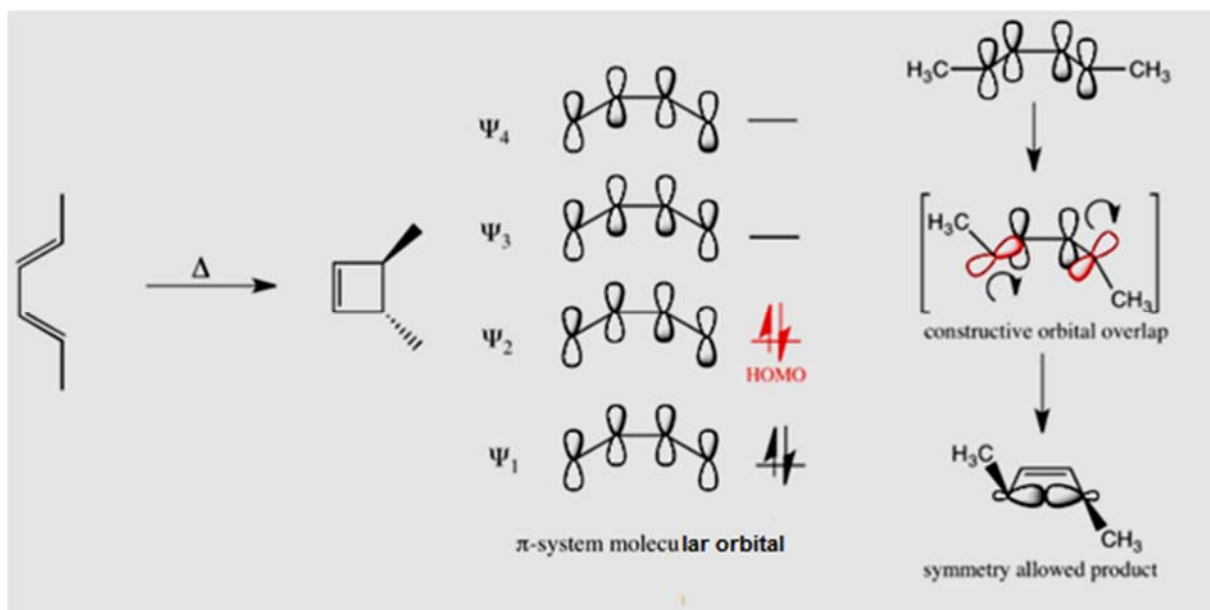
A konrotatorikus mozgás lehet ellentétes irányú is (a ciklobutén-származék említett szénatomjai fordulhatnak az óramutató járásával ellentétes irányban is, illetve azzal azonos irányban). Azonos helyettesítők esetén ez azonos szerkezetű vegyületet eredményez, de ez nem mindig van így (például ha a ciklobutén-származék két olefinkötésű szénatomján különböző szubsztituensek vannak, akkor a kétféle irányú rotáció kétféle butadién-terméket szolgáltat). A diszrotatorikus mozgás is lehet ellentétes irányú (példánkban az említett szénatomok egymás felé is fordulhatnak, bár ez jelen esetben szterikus okokból kevésbé valószínű) és ilyenkor szintén ellentétes térszerkezetű termék keletkezik. Az is nyilvánvaló, hogy az orbitálszimmetria megmaradásának elve érvényes az 1,3-butadiénre is, bár ebben az esetben a konrotatorikus és diszrotatorikus mozgás azonos, sztereokémiai szempontból sem megkülönböztethető szerkezetű vegyületet eredményez.

Ha a kiindulási vegyület geometriája változik ellentétesre (például a *transz*-3,4-dimetilciklobutén a kiindulási vegyület), akkor az orbitálszimmetria megmaradása elvének érvényesülésével az előzőekkel ellentétes geometriájú végtermékek keletkeznek, amint ezt a képletek is mutatják:



Az említett reakciók tehát **sztereospecifikusak**.

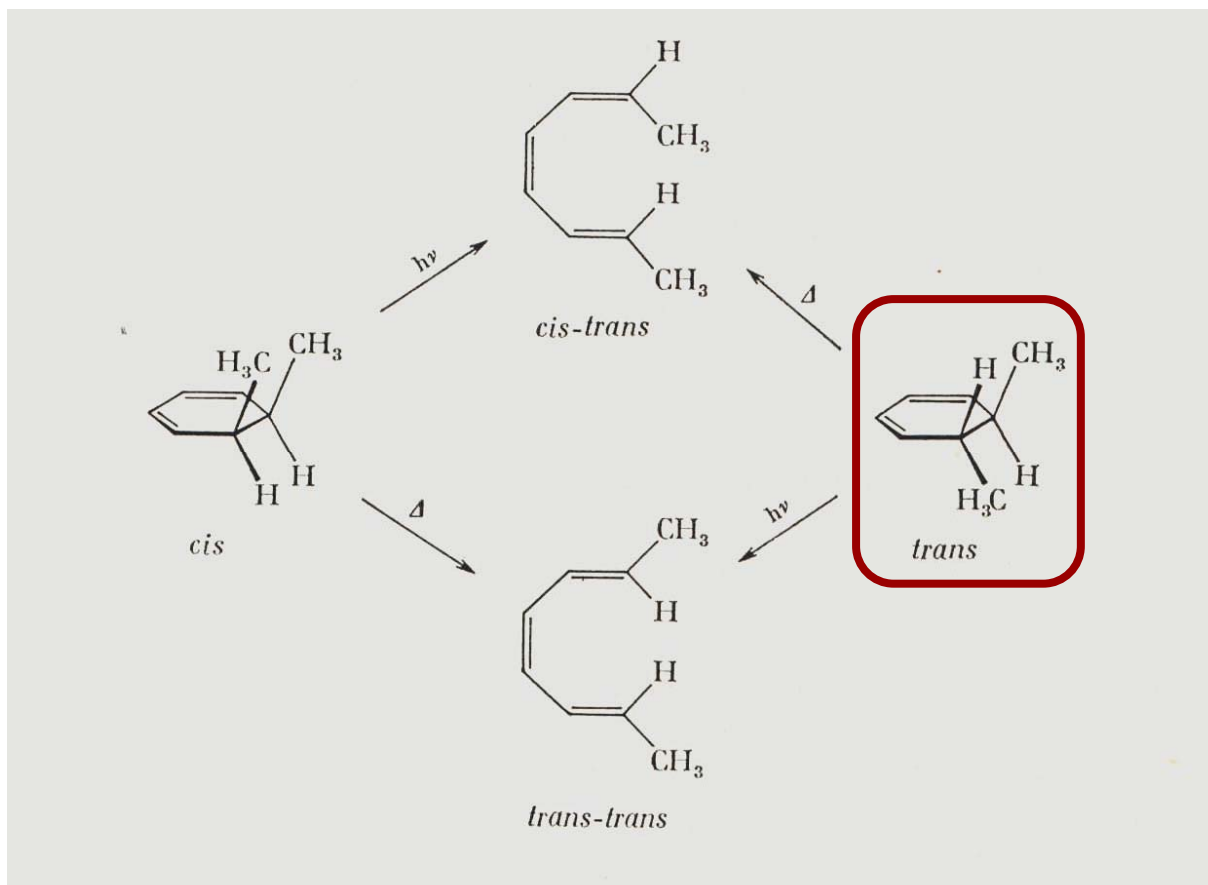
A reakciók abban az irányban játszódnak le, amelyben a magok koncertáló mozgásának szimmetriája megegyezik a legfelső betöltött molekulapálya (HOMO) szimmetriájával. Ha utóbbi a molekula szimmetriasíkjára szimmetrikus, akkor ez a magok ugyancsak a szimmetriasíkra szimmetrikus, diszrotációs mozgásának kedvez, a C_2 -tengelyre szimmetrikus HOMO pedig a tengelyszimmetrikus, konrotációs mozgásnak. Bármelyik polién molekula (lásd korábbi ábra, *Elektronpályák - összefoglalás* alatt) esetében a *páratlan* sorszámú π -molekulapályák a szimmetriasíkra, a *páros* sorszámúak pedig a C_2 -tengelyre szimmetrikusak. Alapállapotban a legfelső betöltött π -molekulapálya sorszáma mindig a π -elektronok számának a fele. Ezért tehát, ha az elektronok száma $4n$ - aminek a fele *páros* szám - akkor a HOMO tengelyszimmetrikus, a megengedett mozgás konrotáció, ha pedig $4n+2$ az elektronszám - aminek a fele *páratlan* szám - akkor síkszimmetrikus a HOMO és diszrotáció a megengedett mozgás. A megfelelő másik mozgás a molekulapálya szimmetriájából adódó ellentétes fázisú átfedés kialakulása miatt energianövekedéshez vezet, ezért tiltott.



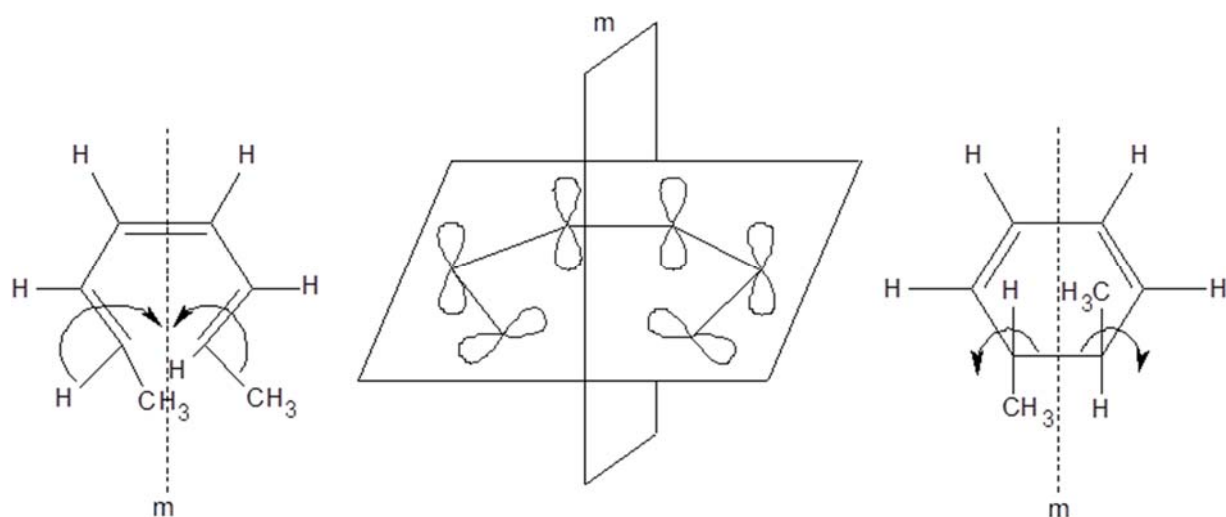
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01080a054>

4n+2 elektronos rendszerek

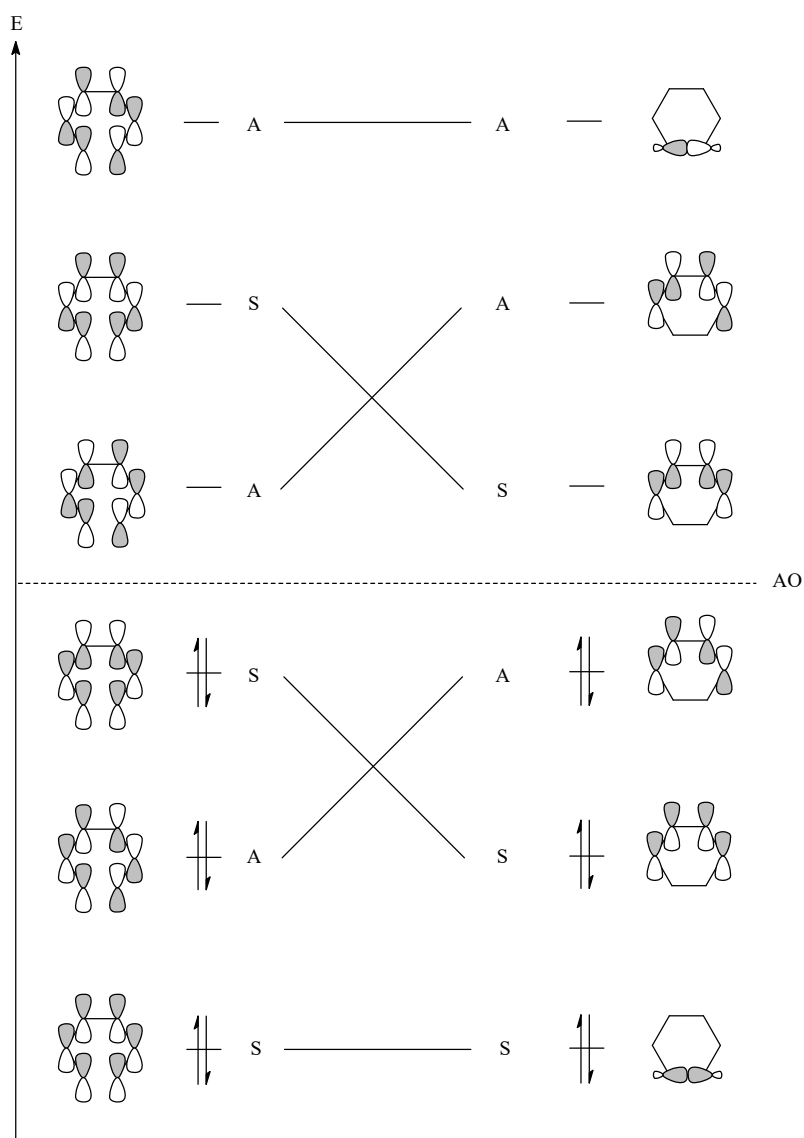
Az eddig megvizsgált reakciókban $4n$ elektron ($n=1$), vagyis páros számú elektronpár vett részt. Tanulmányozzuk most a *transz*-5,6-dimetil-1,3-ciklohexadién termikus és fotokémiai felnyílását. E reakciókban $4n+2$ elektron ($n=1$), vagyis páratlan számú elektronpár vesz részt. A reakcióban a gyűrűs vegyület felszakadó σ -pálya párja és 4 π -pálya alakul át a nyíltláncú vegyület 6 π -pályájává.



A termikus reakcióban (*Z,Z,E*)-2,4-6-oktatrién képződik kizárólagosan. Ehhez az szükséges, hogy a C₅ és C₆ atomok diszrotatórikusan forduljanak el. E mozgás szimmetrikus az sp^2 szénatomok által meghatározott síkra merőleges és a C₅ és C₆, valamint a C₂ és C₃ atomokat összekötő egyenesek felezőpontján áthaladó tükörsíkra.

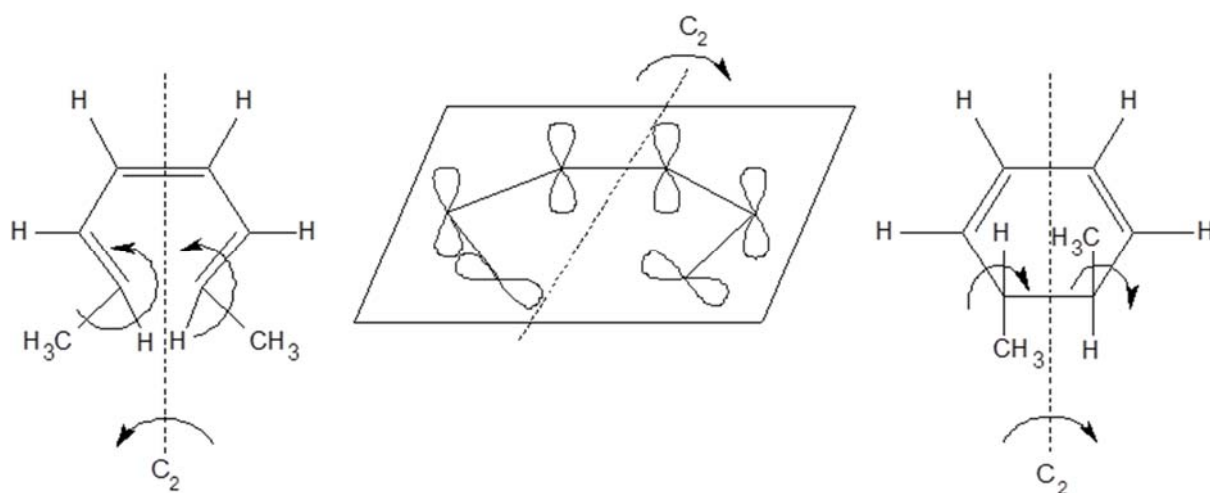


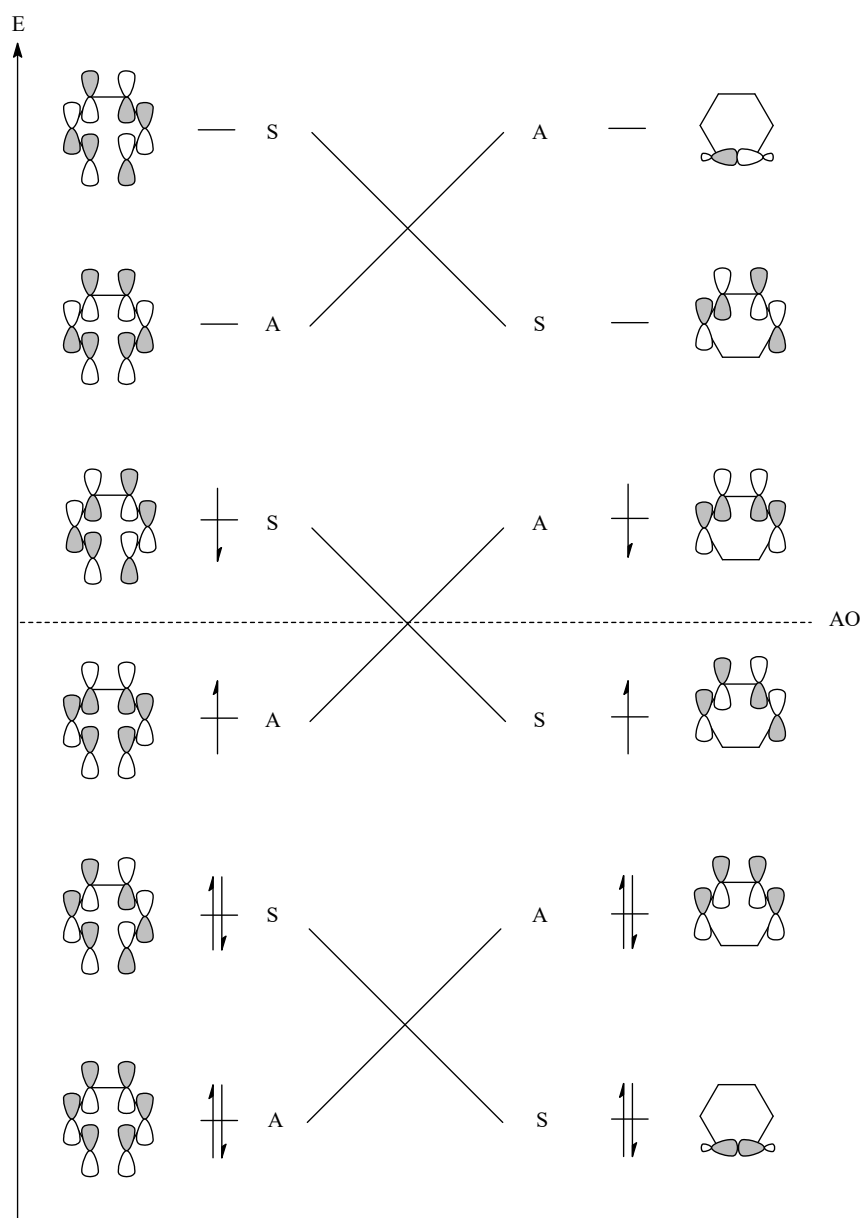
A reakcióban résztvevő orbitáloknak is erre a szimmetriaelemre kell szimmetrikusnak, vagy antiszimmetrikusnak lenniük, amint ezt már korábban láttuk. Az eredményt az ábra szemlélteti.



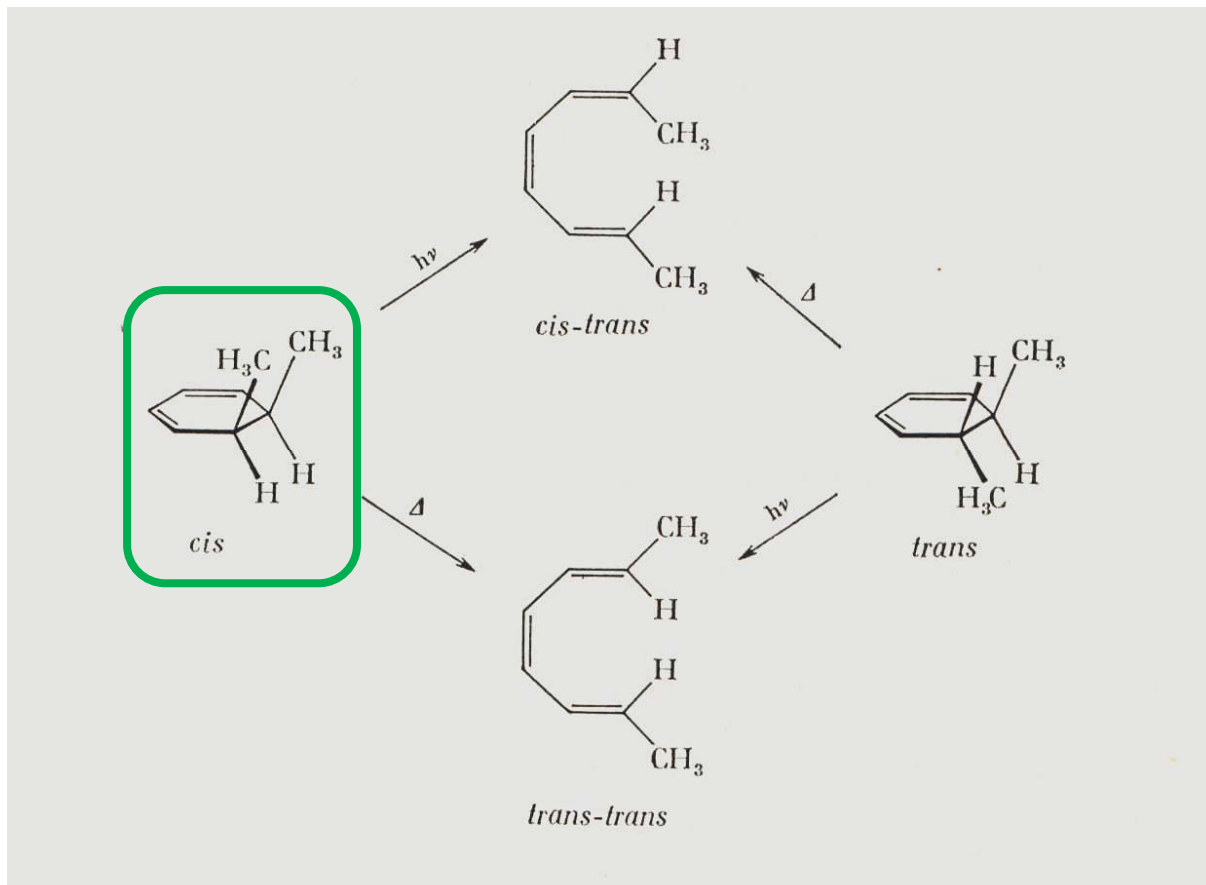
Az ábrából világos, hogy a kiindulási vegyület valamennyi, elektronnal betöltött kötőpályájának a végtermékben van azonos szimmetriájú, elektronnal betöltött (kötő) párja. A reakció tehát termikus körülmények között végbemehet. Míg tehát az első példában 4 elektron résztvételével konrotatorikus mozgás történt, $(4n+2)$ elektron részvétele esetén a reakció végbemeneteléhez diszrotatorikus mozgás szükséges. Vagyis, ha a résztvevő elektronok száma 2-vel változik a reakció sztereokémiája ellentétes lesz.

A teljesség kedvéért megjegyezzük, hogy ha az előbb említett ciklohexadién-származékot fotokémiai reakcióban nyitjuk fel, akkor kontrotatorikus mozgással (E,Z,E) -2,4,6-oktatriénné alakul. E mozgás a C_5 és C_6 , ill. a C_2 és C_3 atomokat összekötő egyenesek felezőpontján keresztülmenő C_2 szimmetriatengelyre szimmetrikus.





Ha a kiindulási vegyület geometriája változik ellentétesre (például a *cisz*-5,6-dimetil-1,3-ciklohexadién a kiindulási vegyület), akkor az orbitálszimmetria megmaradása elvének érvényesülésével az előzőekkel ellentétes geometriájú végtermékek keletkeznek, amint ezt a képletek is mutatják:



A konrotatorikus és diszrotatorikus mozgás a molekuláris mozgások egyik speciális esetét képezik. Konrotatorikus mozgásnál a gyűrű két szénatomja a molekula két ellentétes térfele felé (a gyűrű síkja fölé és alá), diszrotatorikus mozgásnál a molekula egyik térfele felé (például a gyűrű síkja fölé) fordul. Ezért általánosságban az első típusú reakciót **antarafaciálisnak**, a második típusút **szuprafaciálisnak** mondjuk. Mindkét típusnak további speciális esetei ismeretesek. Így az antarafaciális reakciók közé tartoznak a konrotatorikus reakciókon kívül az **anti (transz) addíciók és eliminációk**, valamint a konfiguráció **inverziójával** járó reakciók, a szuprafaciális reakciók közé a diszrotatorikus átalakulásokon kívül a **szin (cisz) addíciók és eliminációk** és konfiguráció **retenciójával** járó reakciók.

Összegzés

Az orbitálszimmetria megmaradása elvének következményeit **Woodward-Hoffmann** szabályoknak hívjuk, és a következő táblázatban foglaljuk össze:

elektronszám	termikus reakció	fotokatalitikus
$4n$	antara	szupra
$4n+2$	szupra	antara

A szabályok érvényesüléséhez még a következőket kell megjegyezni:

1. A szabályok fenti formájukban elsősorban a p pályák kombinálódásával kialakuló molekulapályákra érvényesek. Páratlan számú s vagy d pálya részvétele esetén a szabályok ellentétesre változnak (páros számú részvételnél a szabályok változatlanok).
2. A szabályok több reaktáns részvételével végbemenő reakciókra is érvényesek, ilyenkor azonban **minden egyes reaktánsra külön** kell megvizsgálni, hogy szuprafaciálisan, vagy antarafaciálisan reagál-e, és a **végső eredményt** az alábbiak szerint **számítjuk**: a szuprafaciális reakciót +1-gyel, antarafaciális reakciót -1-gyel jelöljük, és egymással megszorozzuk. Ha a végeredmény +1, a reakció összesített jelzése szupra, ha -1, antara.
3. A szabályok **csak koncertikus** reakciókra érvényesek. Mivel azonban **minden kémiai reakció** koncertikus elemi lépésekre bontható, az orbitálszimmetria megmaradása elvének általános jelentősége van.
4. Ha a reakció nem koncertikusan (pl. biradikális intermedieren keresztül) megy végbe, a szabályok a reakció összeredményére nem érvényesek. A szabályok alkalmazásánál tehát tisztázni kell, hogy a reakció valóban koncertikusan megy-e végbe.
5. A kémiai reakcióknak az orbitálszimmetria megmaradásának elve nem egyedüli feltétele, hanem azt elektronos és szterikus tényezők is befolyásolják. A szabályok tehát csak akkor érvényesülhetnek, ha azt az említett tényezők is megengedik.

Az orbitálszimmetria megmaradásának elve alapvető jelentőségű. Segítségével számos esetben megjósolhatjuk a reakció végbemenetelét, illetve alkalmas kísérleti feltételeket választhatunk. Ezen túlmenően azt is megmutatja, hogy a molekulapálya-elmélet milyen hasznos a preparatív szerves kémikus számára.

REAKCIÓKINETIKA

ÁLTALÁNOS ALAPELVEK

Néhány alapfogalom

A reakciósebesség fogalma

Összefüggés a kémiai sebesség és egyensúly között

Termodinamikai és kinetikai kontroll

Átmeneti állapot és közti termék

Kinetikai paraméterek

Reakciókinetika és reakciómechanizmus

AZ ANYAG PARAMÉTEREK BEFOLYÁSÁNAK VIZSGÁLATA A REAKCIÓSEBESSÉGRE

A reakciók kvantitatív követése

A koncentrációváltozások kvantitatív kiértékelése

Integrálási módszer

”Differenciálási” módszer

Félidő-módszer

Izolálási módszer

Néhány egyszerű időtörvény kiértékelése

Elsőrend és pszeudoelsőrend

Másodrend egy komponenssel

Másodrend két különböző kezdő koncentrációjú komponenssel

Másodrendű autokatalitikus reakció

Harmadrend két komponenssel

Néhány komplex reakció kiértékelése

Elsőrendű konkurens reakciók azonos kiindulási vegyületből

Elsőrendű konkurens reakciók közös végtermékkel

Elsőrendű reverzibilis reakciók

Kvázi-stacionárius állapot

A katalitikus hatás vizsgálata

A katalízis hatása a reakciósebességre

Sav- és bázis-katalizálta folyamatok

A közeg szerepe a reakciósebességben

Oldószer-hatás

Sóhatás

Kinetikus izotóp-hatás

AZ ENERGIAPARAMÉTEREK BEFOLYÁSÁNAK VIZSGÁLATA A REAKCIÓSEBESSÉGRE

A reakciók végbemenetelének energetikai feltételei

Az ütközési elmélet és az Arrhenius-egyenlet

Az átmeneti állapot elmélete és az Eyring-egyenlet

Az aktiválási entrópia értelmezése

A molekula-aktiválás módjai

LINEÁRIS SZABAD ENERGIA ÖSSZEFÜGGÉSEK

ÁLTALÁNOS ALAPELVEK

Néhány alapfogalom

Kinetikailag aktívak azok a vegyületek (reaktánsok, katalizátorok, oldószer, stb.), amelyek befolyásolják a reakciósebességet.

Kinetikailag homogén rendszerben minden kinetikailag aktív komponens ugyanahhoz a fázishoz tartozik.

Kinetikailag homogén reakció esetében a reakciósebességet fázishatár nem befolyásolja (ellentétben a kinetikailag heterogén reakcióval).

Egyszerű reakció egyetlen elemi kémiai lépésből áll.

Összetett reakció több egyszerű reakcióból áll.

Konkurens reakciók (párhuzamos, parallel) esetében ugyanazok a kiindulási vegyületek egymástól független reakcióutakon különböző végtermékeket eredményeznek.

Konszekutív (egymás utáni, soros) **reakciók** esetében a végtermék több intermedieren keresztül keletkezik.

Láncreakcióban az egyik intermedier regenerálódik és újból reakcióba lép.

Reakciósebesség mértéke valamely kinetikailag aktív komponens koncentrációjának a reakció során igen kis idő alatt bekövetkező változása:

$$v = \frac{d[A]}{dt}$$

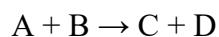
Reakciórend a kinetikus egyenletben szereplő koncentrációk hatványkitevőinek összege: empirikus tulajdonság.

Reakció-molekularitás: az átmeneti állapotot felépítő molekulák száma. Amennyiben a reakcióban több átmeneti állapot van (komplex reakciók), úgy a leglassúbb lépést kell figyelembe venni.

Független a reakció rendűségétől és közvetlen kapcsolatban van a reakciómechanizmussal.

A reakciósebesség fogalma

Mint az előbb már szó volt róla, reakciósebesség alatt valamely kinetikailag aktív komponens koncentrációjának igen kis idő alatt bekövetkező változását értjük. Mértékének bármely komponens koncentráció-változását tekinthetjük (ez függ az analitikailag alkalmazott módszertől), értéke azonban csak a kiindulási vegyületek koncentrációjától függ (egyensúly esetét és néhány más esetet kivéve).



$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{+d[C]}{dt} = \frac{+d[D]}{dt} = k[A][B]$$

A k arányossági tényező az egységnyi koncentrációjú anyagok esetén fellépő reakciósebességet adja, ezért specifikus reakciósebességnek vagy reakciósebességi állandónak nevezzük. Amennyiben valamely reaktáns a reakcióban két molekulával vesz részt, úgy megfelelő körülmények között e reaktáns koncentrációjának négyzetétől függhet a reakciósebesség (pl. dimerizációs reakciónál):



$$\frac{-d[A]}{dt} = \frac{+d[B]}{dt} = k[A]^2$$

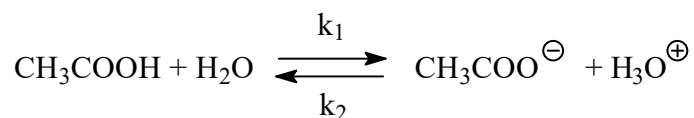
A reakciósebességi differenciálegyenletben szereplő koncentrációk kitevőinek összege a reakció bruttó rendősége. Pl.:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2[B]$$

E reakció tehát harmadrendű. A reakció rendősége elsősorban a reakciókörülményektől függ, és nincs közvetlen összefüggésben a reakció mechanizmusával. Ugyanaz a reakció a körülményektől függően más-más rendűséget mutathat. Így pl. az alkilhalogenidek lúgos hidrolízise másodrendű, ha a lúg koncentrációja az alkilhalogenid koncentrációjával azonos nagyságrendű, de ha a lúg koncentrációja sokkal nagyobb, ennek változása elhanyagolható, és így a reakció elsőrendűvé (pszeudoelsőrendűvé) válik.

Összefüggés a reakciósebesség és a kémiai egyensúly között

A kémiai egyensúly két ellentétes irányú reakció eredőjeként fogható fel. Pl.:



$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{+d[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\text{COO}^\ominus] [\text{H}_3\text{O}^\oplus]$$

Az egyensúly akkor áll be, ha a két reakció sebessége azonos lesz:

$$\frac{-d[\text{CH}_3\text{COOH}]}{dt} = \frac{+d[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]}{dt}$$

$$k_1 [\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}] = k_2 [\text{CH}_3\text{COO}^\ominus] [\text{H}_3\text{O}^\oplus]$$

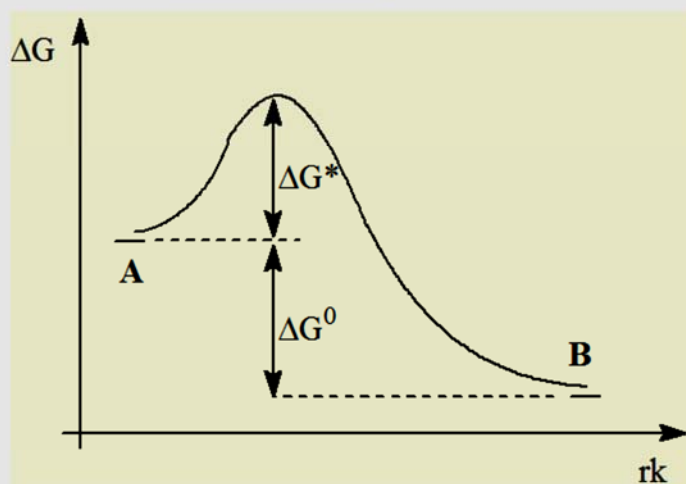
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus] [\text{H}_3\text{O}^\oplus]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{H}_2\text{O}]} = K$$

A két, ellentétes irányú reakció sebességi állandójának hányadosa az egyensúlyi állandó.

Kinetikai és termodinamikai feltétel



Gibbs-egyenlet



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$K = B / A$$

$$\Delta G^0 < 0$$

termodinamikai feltétel

ΔG^0 : képződési szabadentalpia

ΔH^0 : entalpia

ΔS^0 : entrópia

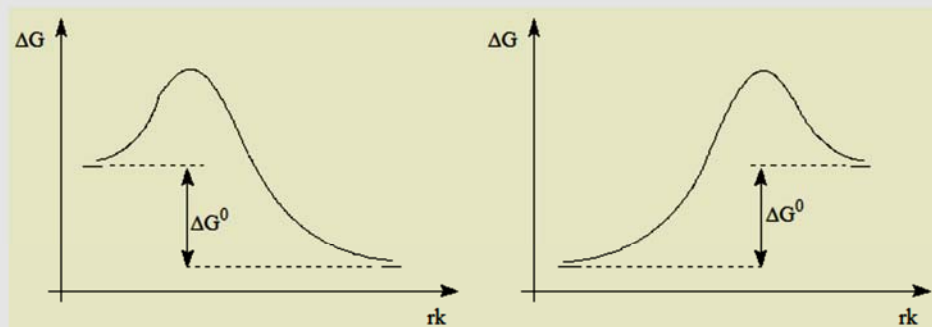
$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

$$\Delta G^* < 0$$

kinetikai feltétel

ΔG^* : aktiválási szabadentalpia

A *termodinamikai feltétel*, szemben a *kinetikai feltétellel*, nem szükségszerű feltétele egy reakció lejátszódásának. Azonban csak teljesülése esetén mehet végbe önként a reakció.



$\Delta G^0 < 0$; $K > 1$: önként a felső nyíl irányába megy a reakció $\Rightarrow [B] > [A]$
(teljesül a termodinamikai feltétel)

$\Delta G^0 = 0$; $K = 1$: az egyensúly beállta után : $[B] = [A]$
(nem teljesül a termodinamikai feltétel)

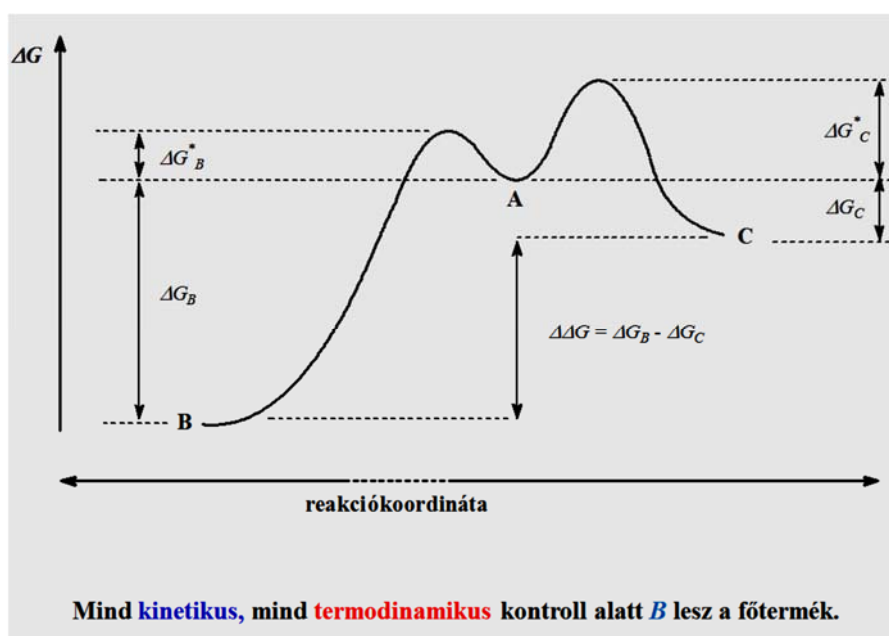
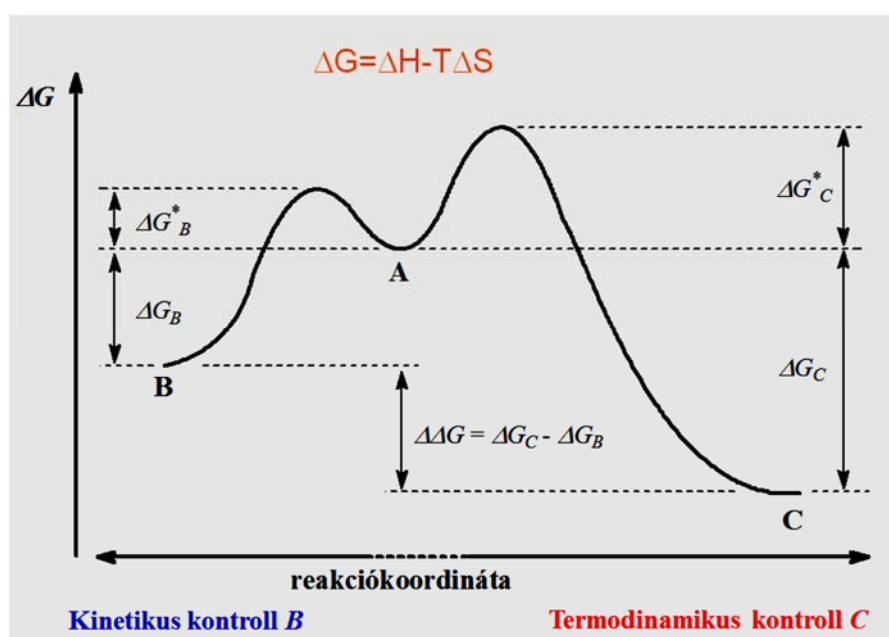
$\Delta G^0 > 0$; $K < 1$: önként az alsó nyíl irányába megy a reakció $\Rightarrow [B] < [A]$
(nem teljesül a termodinamikai feltétel)

ΔG^0 akár nagyobb, akár kisebb, mint nulla, nem biztos, hogy végbemegy a reakció, mert az aktiválási gátat le kell győzni.

Kinetikai és termodinamikai kontroll

Kinetikai kontroll: a végtermékek az aktiválási szabadentalpiájuknak megfelelő arányban keletkeznek, azaz *képződési sebességüknek* megfelelő arányban (a gyorsabban képződő termékből lesz több, gyorsabban pedig a *kisebb* aktiválási szabadentalpiával rendelkező reakció fut le, $\Delta G_B^* < \Delta G_C^*$).

Termodinamikai kontroll: a végtermékek a képződési szabadentalpiájuknak megfelelő arányban keletkeznek, azaz *stabilitásuknak* megfelelő arányban (a stabilisabb termékből képződik több, azaz a *nagyobb* képződési szabadentalpiával rendelkező termékből, $\Delta G_B < \Delta G_C$).



$$d \ln k/dT = E/RT^2$$

$$\lg (k_2/k_1) = 2,303 (E/R) (1/T_1 - 1/T_2)$$

A hőmérséklet emelése gyorsítja a reakciókat. A reakciósebességi állandó (k) tehát hőmérsékletfüggő.

$$d \ln K/dT = Q/RT$$

$$\ln K = -\Delta\Delta G^\circ/RT$$

$$\ln K = -\Delta\Delta G/RT$$

$$K = [B]/[A]$$

$$v = k[A]$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

kinetikus kontroll esetén

termodinamikus kontroll esetén

$$k = \gamma K^\ddagger$$

A hőmérséklet emelése az *endoterm* reakciókat a felső nyíl irányába, az *exoterm* reakciókat az alsó nyíl irányába tolja el.

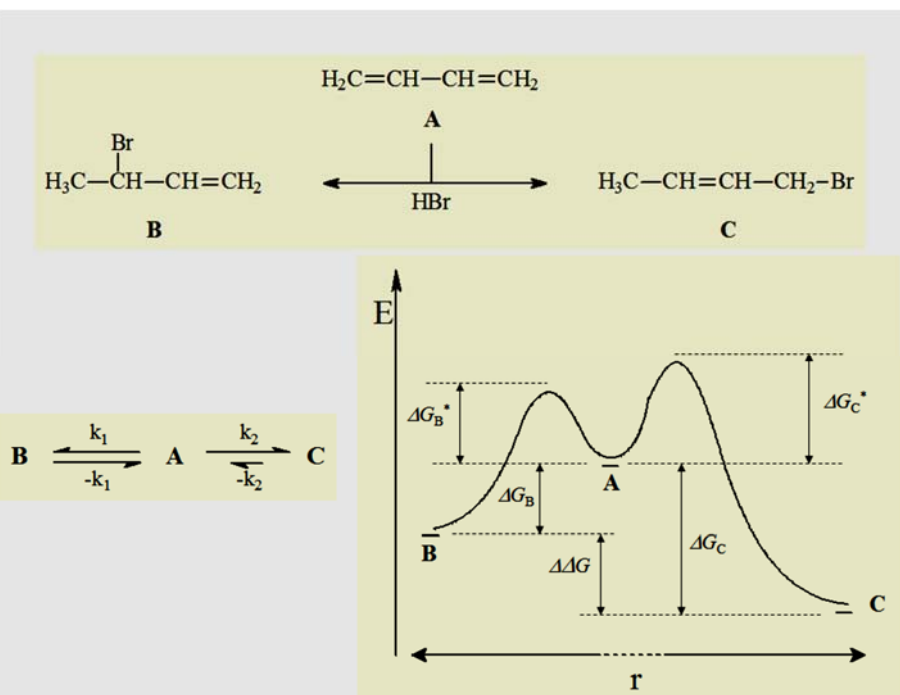
Az egyensúlyi állandó (K) is hőmérsékletfüggő.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

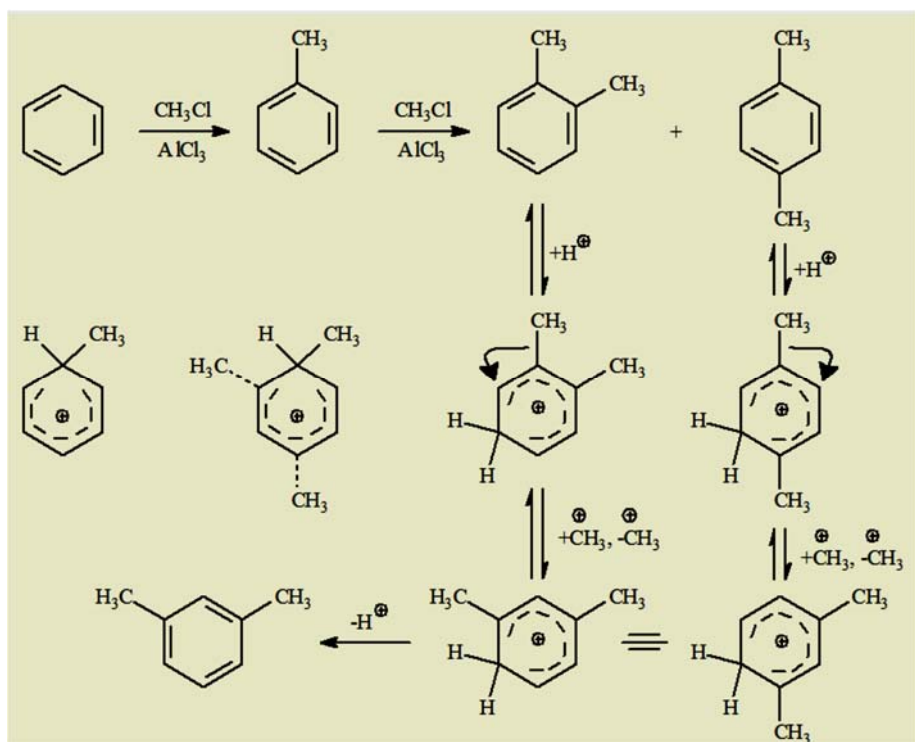
$\Delta H^\circ < 0$ exoterm reakció

$\Delta H^\circ > 0$ endoterm reakció

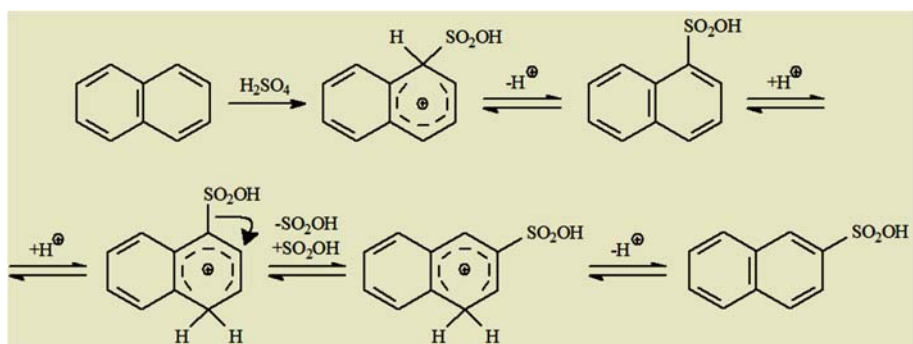
ΔH° : reakcióhő



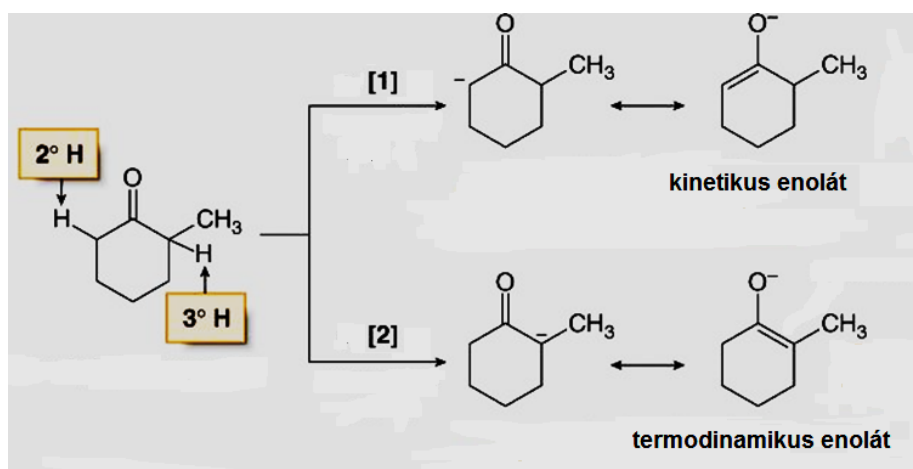
Kinetikus kontroll: B termék; termodinamikus kontroll: A termék



Kinetikus kontroll: orto és para termék; **termodinamikus kontroll:** meta termék



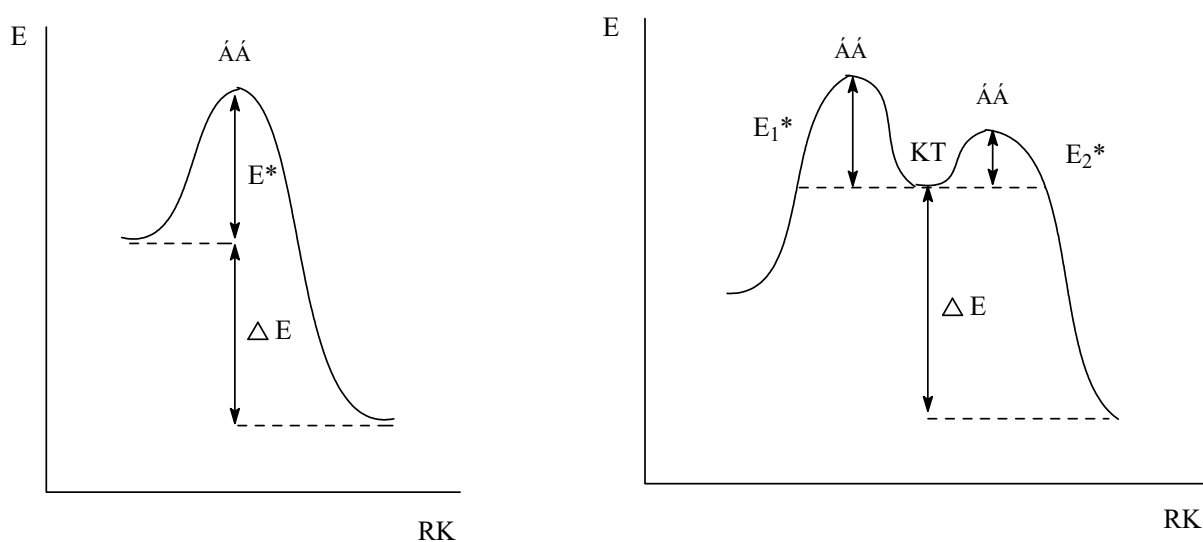
Kinetikus kontroll: α termék; **termodinamikus kontroll:** β termék



Kinetikus kontroll: \rightarrow kinetikus enolát; **termodinamikus kontroll:** \rightarrow termodinamikus enolát

Átmeneti állapot és köztitermék

Kémiai reakció végbemeneteléhez szükséges, hogy a molekulák sikeresen ütközzenek egymással. Szerencsés ütközés esetén az ütköző molekulákból laza képződmény, ún. átmeneti állapot vagy ütközési komplex képződik. Az átmeneti állapot képződése természetesen egyensúlyi folyamat és az energiában gazdag képződmény kialakulásához aktiválási energiára van szükség. Egyszerű reakció esetén csupán egyetlen átmeneti állapot jön létre, az elemi kémiai lépést tehát az jellemzi, hogy a kiindulási és végállapotot csupán egyetlen átmeneti állapot választja el. Összetett (komplex) reakciónál átmeneti állapotok sora képződhet. A mondottakat ún. energia-profil diagramon szokás szemléltetni: az ordinátán az energiát (jelen esetben aktiválási energiát) vesszük fel, az abszcissa pedig a reakció végbemenetelének mértékét jelző reakciókoordináta (nincs pontos kvantitatív egysége, a dimenziója 1) (RK).



Rövidítések: ÁÁ = átmeneti állapot, KT = közti termék, E^* = aktiválási energia, ΔE = a reakció szabad energiája

Amint az ábrából látható, két, átmeneti állapotnak megfelelő "energiahegy" "energiavölgyet" fog közre. Az ennek megfelelő bizonyos (bár egyes esetekben igen rövid) ideig létképes képződményt köztiterméknek nevezzük. A komplex reakciókra tehát az jellemző, hogy a reakció folyamán köztitermékek képződnek. Ezek izolálása csak ritkán lehetséges, de létük bizonyos módszerekkel (spektroszkópiai, kinetikai, stb.) kimutatható.

Mivel az átmeneti állapot kialakulása egyensúlyi folyamat (és mivel minden kémiai reakció során legalább egy átmeneti állapot kialakul), e felfogás ismét a sebességi és egyensúlyi (kinetikai és termodinamikai) jelenségek egységét hangsúlyozza.

Kinetikai paraméterek

Kinetikai paraméterek azok a faktorok, amelyek a reakciósebességet befolyásolják. Kétfélek lehetnek:

1. Anyag-paraméterek:
 - a) reaktánsok,
 - b) katalizátor
 - c) oldószer
 - d) izotóp-hatás
2. Energia-paraméterek:
 - a) belső energia (aktiválási- és szabad-energia, entrópia, entalpia)
 - b) külső energia (hő-, fény-, részecske-energia, stb.)

Reakciókinetika és reakciómechanizmus

A reakciókinetika feladata annak meghatározása, hogy a kinetikai paraméterek milyen kvantitatív törvények alapján befolyásolják a reakció időbeli lefolyását. Ennek ismeretében lehetőség nyílik a reakció irányítására is.

A reakciósebesség makroszkópos tulajdonság, igen sok molekulából álló anyaghalmazokra vonatkozik, és így nincs közvetlen összefüggésben a molekuláris méretekben végbemenő (mikroszkopikus) folyamatokkal. A reakciókinetikai eredményekből tehát nem vonhatók le közvetlen következtetések a reakciók mechanizmusára. Ezzel szemben a reakciókinetika sok más módszerrel kiegészítve (termodinamika, spektroszkópia, kémiai módszerek, stb.) a reakciómechanizmus tanulmányozásának egyik legfontosabb eszköze.

AZ ANYAG-PARAMÉTEREK BEFOLYÁSÁNAK VIZSGÁLATA A REAKCIÓSEBESSÉGRE

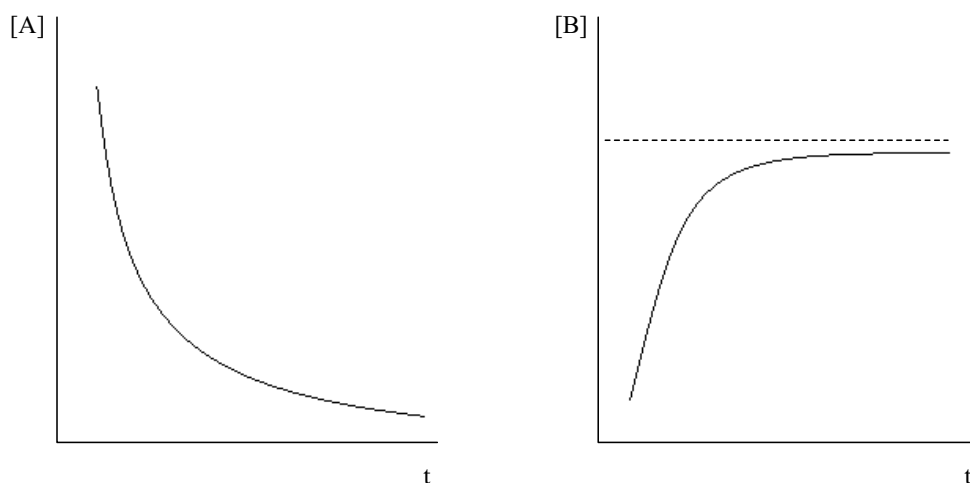
A reakciók kvantitatív követése

A reakciókinetikai mérések első lépése annak megállapítása, milyen kémiai paraméterek (reaktánsok, katalizátor, esetleg oldószer, stb.) hogyan befolyásolják a reakciósebességet. E vizsgálatok eredményeként megállapítható a reakció rendősége, felállítható a reakció kinetikai egyenlete (differenciálegyenlet), kiszámítható a reakciósebességi állandó.

A vizsgálatok legalapvetőbb feltétele, hogy rendelkezünk olyan kémiai vagy fizikai módszerrel, amelynek segítségével egy vagy több reaktáns koncentrációjának változását nyomon követhetjük. E célra igen sok fajta analitikai módszer felhasználható, de legideálisabbak a spektroszkópiai módszerek, mivel segítségével a változásokat közvetlenül,

a reakció megzavarása nélkül, vagy legfeljebb mintavételt eszközölve mérhetjük. Amennyiben a reakció a mérés időtartama alatt is jelentős sebességgel tovább folyhat, a reakciót megfelelő módon a kivett mintában le kell állítani (pl. az egyik reaktáns megkötése átlúgosítása révén, koncentrációjának megcsökkentése hígítás révén, ha magasabb hőmérsékleten megy a reakció, sokszor elégséges a minta szobahőmérsékletre hűtése is). Igen fontos tudnunk, hogy az alkalmazott analitikai módszerrel a reakcióelegyben milyen változást mérünk.

A változások regisztrálása elvben igen egyszerű: a reakcióelegyből meghatározott időközökben mintát veszünk, elvégezzük vele a kiválasztott analitikai meghatározást és a kapott eredményt az idő függvényében ábrázoljuk (szerencsés esetben az eljárás még tovább egyszerűsödhet: esetleg a meghatározást a reakcióelegyben közvetlenül elvégezhetjük, minden külön eljárás nélkül; pl. az abszorpció megméréssel, vagy a térfogatváltozás leolvasásával).



A kiindulási vegyület koncentrációja $[A]$, illetve a végtermék koncentrációja $[B]$ változásának regisztrálása az idő függvényében

$k = f(T)$ **mérése**

$$E_A = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

$$E_A = R \frac{\ln A + \ln k}{\frac{1}{T}}$$

E_A számolható \longrightarrow A számolható

Elsőrendű reakció



$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [C]_t}$$

↑
idő

Másodrendű reakció



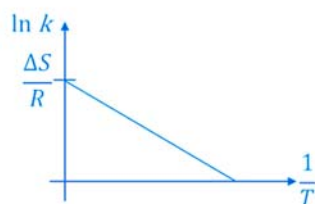
$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 ([A]_0 - [C]_t)}{[A]_0 ([B]_0 - [C]_t)}$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{T\Delta S}{RT}$$



$$\ln k = - \underbrace{\left(\frac{\Delta H}{R} \right)}_{\text{meredekség}} \frac{1}{T} + \underbrace{\frac{\Delta S}{R}}_{\text{tengelymetszet}}$$

ΔH számolható ΔS számolható

Van't Hoff $\longrightarrow \ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$



$$\left. \begin{array}{l} v = k [A][B] \\ v = k' [C][D] \end{array} \right\} \frac{k}{k'} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

A koncentrációváltozások kvantitatív kiértékelése

A koncentrációváltozások kvantitatív kiértékelése lehetőséget nyújt egyes, a reakciót irányító törvények megállapítására. A kvantitatív kiértékeléshez legtöbbször a következő módszerek használhatók:

a) Integrálási módszer

Az eljárás alapelve a következő: a reakció kinetikus viselkedését feltételezhetően leíró differenciálegyenletet integráljuk, majd a kapott eredmények ennek megfelelő grafikus ábrázolásával megállapítjuk, hogy azok fedik-e az elméleti görbét.

Elsőrendű reakció

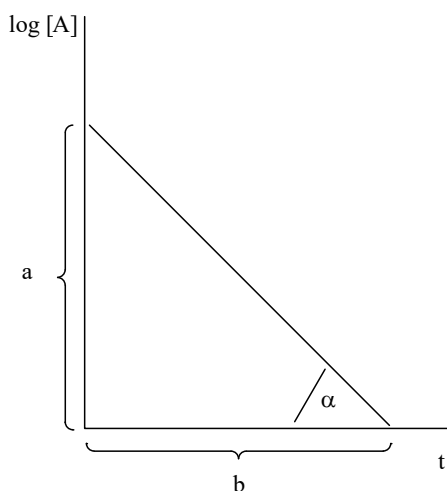
Ha feltételezzük, hogy adott esetben a reakció elsőrend szerint megy végbe, annak differenciál alakját

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

integrált formában alkalmazzuk:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

Ez más szóval azt fejezi ki, hogy az $\ln \frac{[A]_0}{[A]}$ értékeket az idő függvényében ábrázolva egyenest kell kapnunk. (A képletben $[A]_0$ a kiindulási időpontban t_0 , $[A]$ pedig a mérési t időpontban fennálló koncentrációt jelenti.)



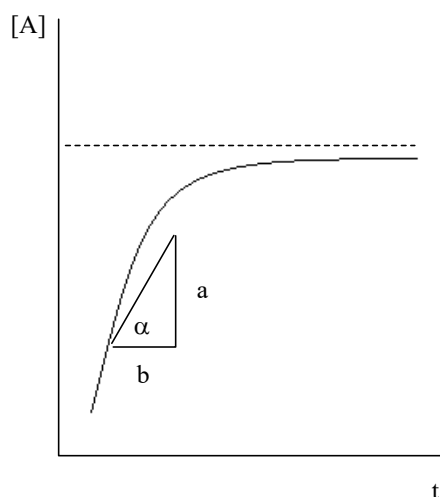
$$k = 2,303 \operatorname{tg} \alpha = 2,303 a/b$$

Amennyiben a kísérletileg talált értékek nem egyenest szolgáltatnak, a reakció valószínűleg nem elsőrend szerint megy végbe (bár más oka is lehet ennek).

Az elsőrend szerinti reakció levezetése és kiértékelése könnyű, hátránya azonban, hogy lassú reakcióknál a reakció végét megközelítő értékek mérése nehézkes (ezt más eljárásokkal szokás megkerülni).

b) Differenciális módszer

A reakciósebesség definíciójából látható, hogy az differenciálhányados. A reakciósebesség meghatározásának egyik módja tehát, hogy meghatározzuk ezt a differenciálhányadost. Mint ismeretes, ennek értéke a görbéhez húzott érintő tangense. Az idő-koncentrációgörbe bármely pontjához húzott érintő tangense tehát közvetlenül megadja a reakciósebességet. E módszer azonban korlátolt pontosságú, mivel az érintő meghúzása kielégítő pontossággal csak ritkán lehetséges.



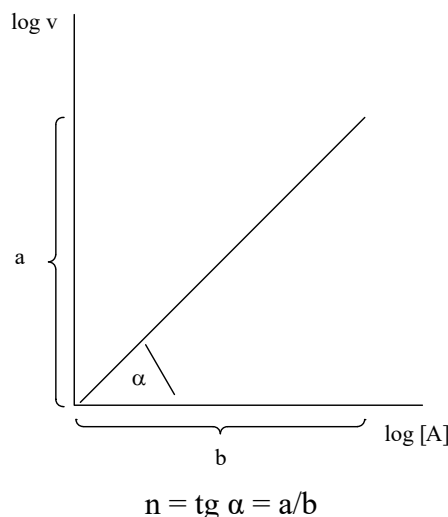
$$v = \frac{d[A]}{dt} = \frac{a}{b}$$

E módszer alkalmas arra, hogy segítségével ellenőrizzük, hogy nem változik-e meg reakció közben a reakciórend. A reakciósebességi egyenletet logaritmáljuk.

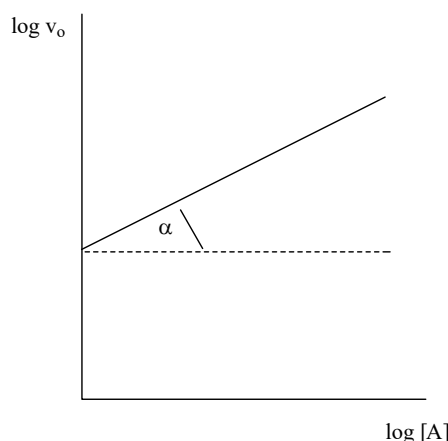
$$v = k [A]^n$$

$$\log v = \log k + n \log [A]$$

Az egyenletből látható, hogy a különböző időpontokban mért reakció sebesség (v) logaritmusa arányos az ugyanezen időpontokhoz tartozó koncentráció (x) értékének logaritmusával, az arányossági tényező a reakciórend. Mindkét értéket logaritmikusan ábrázolva egyenest kell kapnunk, amelynek tangense a reakciórend. Ha az egyenes hajlik, a reakciórend a reakció folyamán változik.



Ha az eljárást nem egy reakciófuttatáson belül, hanem különböző kiindulási koncentrációknál végezzük el, a viszonylag pontosabban meghatározható kezdősebességeket kapjuk. Ezekből a reakciórend az előbbiek alapján szintén meghatározható. A kezdősebesség azért fontos, mert ez az egyetlen sebesség, amelynek értékét a képződött kinetikailag aktív termékek nem befolyásolják.



c) A félidő-módszer

A "differenciális" módszer természetesen nem alkalmas a reakciósebességi állandó meghatározására. Ezt viszont megkaphatjuk a félidő segítségével. A félidő ($\tau_{1/2}$) az az idő, amely alatt valamely anyag kiindulási koncentrációja a felére csökken. A félidő és a sebességi állandó között a következő összefüggés van:

elsőrend esetén
$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{2,303 \log 2}{k}$$

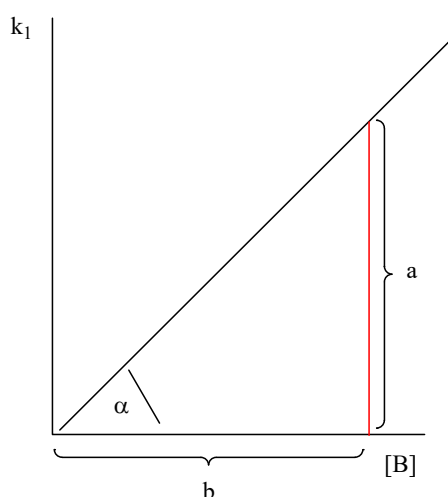
egyéb rend esetén
$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad n = \text{a reakció rendősége}$$

Ennek alapján a sebességi állandó egyszerűen kiszámítható. E módszer azonban csak akkor használható, ha a reakció nem vezet egyensúlyra (egyensúly esetén ugyanis a meghatározás során nem igazi félidőt kapunk).

d) Izolálási módszer

Magasabbrendű vagy más szempontból bonyolultabb reakciók esetén a reakciósebességi állandó és a rendűség sok esetben viszonylag egyszerűen meghatározható, ha olyan reakciókörülményeket teremtünk, hogy a reakció pszeudoelsőrendűvé válik. Ezt oly módon érhetjük el, hogy egy anyag kivételével az összes többi nagy feleslegben alkalmazzuk, ezek koncentrációja tehát állandónak tekinthető.

Ha a különböző kiindulási koncentrációknál meghatározott reakciósebességi állandókat a kiindulási koncentrációk függvényében ábrázoljuk, egyenest kell kapnunk, amelynek tangense a másodrendű sebességi állandót adja (amennyiben nem egyenest kapunk, a reakció nem elsőrendű a B komponensre és így a reakció összrendűsége nem másodrendű).



$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$k_1 = k_2 [B]$$

$$k_2 = \operatorname{tg} \alpha = \frac{a}{b}$$

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_2 [A] [B]$$

Néhány egyszerű időtörvény integrált alakja

Elsőrend (pl. disszociációs folyamat esetén) és pszeudoelsőrend



időtörvény: $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$

integrált alak: $\log \frac{[A]_0}{[A]} = kt/2,303$

átalakulási változóval: $\log \frac{[A]_0}{[A]_0 - x} = kt/2,303$

k dimenziója: sec^{-1}

Másodrend egy komponenssel (vagy két komponenssel, de azonos kiindulási koncentrációkkal) (pl. dimerizációs reakciók)



időtörvény: $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2$

integrált alak: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

átalakulási változóval: $\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} = kt$

k dimenziója: $\text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$

Másodrend két különböző kezdő koncentrációjú komponenssel (pl. tercier aminok kvaternizációja)



időtörvény: $-\frac{d[A]}{dt} = k [A] [B]$

integrált alak:
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \log \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = kt/2,303$$

átalakulási változóval:
$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \log \frac{[B]_0 ([A]_0 - x)}{[A]_0 ([B]_0 - x)} = kt/2,303$$

k dimenziója: $\text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$

Másodrendű autokatalitikus reakció (pl. észterek savanyú hidrolízise)



időtörvény:
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A] [B]$$

integrált alak:
$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \log \frac{[A]_0 [B]}{[B]_0 [A]} = kt/2,303$$

átalakulási változóval:
$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \log \frac{[A]_0 ([B]_0 - x)}{[B]_0 ([A]_0 - x)} = kt/2,303$$

k dimenziója: $\text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$

Harmadrendű reakció két komponenssel (pl. aminok acilezése savkloriddal)



időtörvény:
$$-\frac{d[A]}{dt} = k [A]^2 [B]$$

integrált alak:
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) + \frac{2,303}{([B]_0 - [A]_0)^2} \log \frac{[B]_0 [A]}{[A]_0 [B]} = kt$$

átalakulási változóval:
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left[\frac{x}{[A]_0 ([A]_0 - x)} \right] + \frac{2,303}{[B]_0 - [A]_0} \log \frac{[B]_0 ([A]_0 - x)}{[A]_0 ([B]_0 - x)}$$

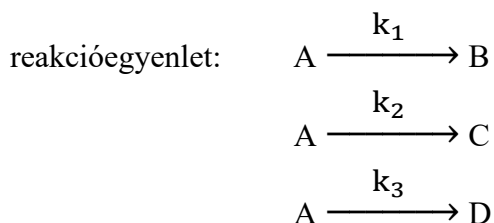
k dimenziója: $\text{sec}^{-1} \text{M}^{-1}$

Néhány komplex reakció kiértékelése

A következőkben néhány komplex reakció sebességi állandóinak kiértékelését mutatjuk be. A levezetésektől (egy kivétellel) minden esetben eltekintünk (hasonlóan az előző fejezetben

elmondottakhoz), ezek a kinetikai kézikönyvekben (pl. Frost-Pearson, Weissberger, stb.) megtalálhatók.

Elsőrendű (konkurens) parallel reakciók azonos kiindulási vegyületből (pl. két vagy több izomer keletkezik elsőrendű folyamatban).



időtörvény:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] + k_2 [A] + k_3 [A] = (k_1 + k_2 + k_3) [A] = k [A] \quad \text{ahol } k = k_1 + k_2 + k_3$$

integrált alak:

$$\log \frac{[A]_0}{A} = kt/2,303$$

ha valamelyik végtermék (B)
koncentrációját mérjük:

$$\log \frac{[B]_{\infty}}{[B]_{\infty} - [B]} = kt/2,303$$

$[B]_{\infty}$ B-nek végtelen hosszú idő (legalább 10 félidő) múlva mért koncentrációja. Ezen kívül megmutatható, hogy ha a kezdő időpontban a termékek koncentrációja nulla, a t időpontban mért termékkoncentrációk arányosak az egyes folyamatok sebességi állandójával:

$$k_1:k_2:k_3 = [B]:[C]:[D]$$

Ha tehát a termékek koncentrációját pl. a végpontban külön-külön meg tudjuk mérni, k ismeretében k_1 , k_2 , k_3 kiszámítható. Az utóbbi összefüggés egyébként magasabb (de azonos rendű) parallel reakciók esetén is érvényes.

Elsőrendű konkurens reakciók közös végtermékkel (pl. izomer-keverékből közös végtermék keletkezik).



időtörvény:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_2 [B]$$

integrált alak: ha a kiindulási anyagok koncentráció-változását mérjük, akkor megegyezik az egyszerű reakciók kiértékelésével. Ha azonban a végtermék koncentrációját mérjük:

$$\log ([C]_{\infty} - [C]) = \log ([A]_0 e^{-k_1 t} + [B]_0 e^{-k_2 t})$$

Ha $\log ([C]_{\infty} - [C]) \rightarrow t$ függvényében felvisszük grafikonra, görbét kapunk. Ha $k_1 > k_2$, A anyag gyorsabban elfogy és ekkor a görbe egyenessé válik. Ettől kezdve

$$\log ([C]_{\infty} - [C]) = \log [B] = \log ([B]_0 e^{-k_2 t}) / 2,303 \quad \text{és}$$

$$\log ([B]_0 - ([B])) = k_2 t / 2,303$$

Az egyenes hajlásszögéből k_2 , az egyenes meghosszabbításának az ordinátával való metszéspontjából pedig $[B]_0$ kiszámítható.

Továbbá érvényes:

$$[A] + [B] = [C]_{\infty} - [C] \quad \text{ebből}$$

$$[A] = [C]_{\infty} - [C] - [B]$$

B aktuális koncentrációja abban az időpontban, amikor még A is van a rendszerben, az egyenes meghosszabbításából leolvasható. Az így kiszámított $[A]$ ismeretében

$$\log ([A]_0 - ([A])) = k_1 t / 2,303$$

grafikus kiértékelésével k_1 és $[A]_0$ az előbbihez hasonlóan kiszámítható. E példa mutatja, hogy egyetlen (közös) termék koncentrációjának kinetikus követésével (szerencsés esetben) meghatározható valamely izomer elegy összetétele.

Elsőrendű konszekutív reakciók (pl. egy termék egy köztiterméken keresztül képződik, és a két rész-folyamat sebességi állandója nagyságrendileg megegyezik).



időtörvény:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2 [B]$$

integrált alak:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k_1 t} = e^{-\tau} \quad \frac{k_2}{k_1} = K \\ \beta &= \frac{[B]}{[A]_0} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) = \frac{1}{K-1} (e^{-\tau} - e^{-K\tau}) \\ \gamma &= \frac{[C]}{[A]_0} = 1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) = \\ &= 1 + \frac{1}{1-K} (K e^{-\tau} - e^{-K\tau})\end{aligned}$$

Gyakran előfordul, hogy az instabil B koncentrációja nem mérhető külön, hanem vagy a kiindulási anyag, vagy a végtermék koncentrációjával együtt; ekkor:

$$\begin{aligned}\alpha + \beta &= \frac{[A]+[B]}{[A]_0} = \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) = \frac{1}{K-1} (K e^{-\tau} - e^{-K\tau}) \\ \beta + \gamma &= \frac{[B]+[C]}{[A]_0} = 1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) = 1 + \frac{K-1}{1-K} e^{-\tau}\end{aligned}$$

Elég gyakori az az eset is, amikor egy két azonos funkciós csoportot tartalmazó vegyület két lépésben reagál. Pl. ha egy dihalogén vegyület hidrolízise során a halogénion-koncentrációt mérjük, vagy ha egy diészter nagy bázisfelesleg jelenlétében vezetett hidrolízise során a bázis-felhasználást határozzuk meg. Ilyenkor:

$$\delta = \beta + 2\gamma = \frac{[B]+2[C]}{[A]_0} = 2 - \frac{k_1 - 2k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} = 2 - \frac{1-2K}{1-K} e^{-\tau} - \frac{1}{1-K} e^{-K\tau}$$

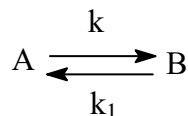
E komplikált kifejezések kiértékelése az ún. "idő-arány" módszerével viszonylag egyszerűen történhet a következőképpen. Jelöljük azokat az időpontokat, amelyekben a fenti átalakulások (δ , $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$) meghatározott értékeket (pl. 15%-os és 35%-os átalakulást (δ_{15} és δ_{35} stb.) elért, t_{15} -nek és t_{35} -nek, a hozzátartozó τ -értékeket τ_{15} -nek és τ_{35} -nek.

$$\text{Mivel } \tau = k_1 t, \text{ ezért } \frac{\tau_{35}}{\tau_{15}} = \frac{k_1 t_{35}}{k_1 t_{15}} = \frac{t_{35}}{t_{15}}$$

Az átalakulás mértékének (δ , $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$) fenti kifejezéseiből látható, hogy adott átalakulás esetén (pl. δ_{15} és δ_{35}) t_{35}/t_{15} és ugyanígy τ_{35} és τ_{15} csak K -tól ($=k_2/k_1$) függ. Így a kísérletileg meghatározott értékekből számított t_{35}/t_{15} értékhez tartozó K táblázatból vagy grafikonból leolvasható. Ugyancsak leolvasható megfelelő táblázatból vagy diagramból a kapott K -értékhez tartozó τ_{35} , ill. τ_{15} és ebből k_1 a $k_1 = \frac{\tau}{t}$ összefüggés alapján, k_2 pedig a $k_2 = k_1 K$ összefüggés alapján kiszámítható. Így az átalakulási mérték (δ , $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$) kiszámításához szükséges minden állandó rendelkezésünkre áll. A kiszámított δ , $\alpha+\beta$, $\beta+\gamma$ értékeket ezután a kísérletileg talált értékekkel összehasonlítjuk. Célszerű az eljárást más értékpárookra megismételni. A számításhoz szükséges táblázat megtalálható: Frost, A.A. – Pearson, R.G.: Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, 1964, 159. lap.

Elsőrendű reverzibilis reakciók

reakcióegyenlet:



Ha az egyensúlyt az egyik oldalról közelítjük meg, kezdetben csak A anyag van jelen. Ilyenkor

időtörvény:
$$-\frac{d[A]}{dt} = (k+k') [A] - k' [A]_0$$

integrált alak:
$$\log \frac{[A]_0 - [A]_\infty}{[A] - [A]_\infty} = (k + k')t/2,303$$

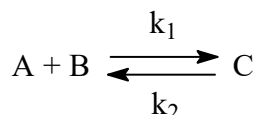
ahol $[A]_\infty$ A anyag egyensúlyi koncentrációja. Ha $[B]$ -t mérjük:

$$\log \left(\frac{[B]_\infty}{[B]_\infty - [B]} \right) = (k + k')t/2,303$$

Mint a fenti kifejezésekből látható, adott esetben az egyensúly megközelítése elsőrendű folyamat, amelyben, mint tényleges sebességi állandó, az oda- és vissza-reakció sebességi állandójának az összege szerepel.

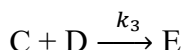
Kvázi-stacionárius állapot

A komplex reakciók egyik leggyakoribb esete az a folyamat, amikor valamilyen egyirányú folyamatot megelőz egy egyensúlyi folyamat. Ilyen mechanizmus található a monomolekuláris nukleofil szubsztitúcióknál, az elektrofil addícióknál, az aromás szubsztitúcióknál, stb. Jelentősége miatt kinetikai kiértékelését részletesebben elemezzük. Így egyúttal bepillantunk a kinetikai gondolkodásmódra is.



reakcióegyenlet:

$$k_1 < k_2, k_3$$



Általában a három sebességi állandó közül k_1 a legkisebb. C koncentrációjának növekedésére, illetve csökkentésére az alábbi időtörvények írhatók fel:

$$\frac{+d[C]}{dt} = k_1[A][B]$$

$$\frac{-d[C]}{dt} = k_2[C] + k_3[C][D]$$

Mivel feltételezésünk szerint k_2 és k_3 nagyobb, mint k_1 , nyilvánvaló, hogy az intermedier C igen reakcióképes és ezért koncentrációja igen kicsi, amellet pedig állandó: amennyi C képződik, annyi tovább is reagál. Ezt az állapotot kvázi-stacionárius állapotnak nevezzük. Erre érvényes:

$$\frac{+d[C]}{dt} = \frac{-d[C]}{dt}$$

$$k_1[A][B] = k_2[C] + k_3[C][D]$$

Bár C aktuális koncentrációja reakcióképessége miatt rendszerint nem mérhető, értéke az utóbbi egyenletből kifejezhető. E koncentráció áll a további reakció rendelkezésére.

$$[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3[D]}$$

A további reakció időtörvénye:

$$\frac{+d[E]}{dt} = k_3[C][D] = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_2 + k_3 [D]}$$

E viszonylag komplikált kifejezés kiértékelése nem lenne könnyű feladat. Szerencsére azonban rendszerint k_2 és k_3 értéke között nagyságrendi különbség van, és így a kifejezés nagy mértékben egyszerűsödik. Két eset lehetséges.

Ha $k_2 \ll k_3$, akkor $k_2 + k_3 [D] \approx k_3 [D]$ és

$$\frac{+d[E]}{dt} = k_1 [A][B]$$

A folyamat tehát másodrendű lesz (ill. ha B nagy feleslegben van, pszeudoelsőrendű).

Ha $k_2 \gg k_3$, akkor $k_2 + k_3 [D] \approx k_2 [D]$ és

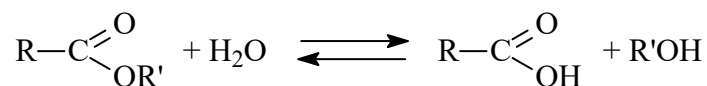
$$\frac{+d[E]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B][D]}{k_2} = K k_3 [A][B][D]$$

ahol K a bevezető reakció egyensúlyi állandója. A folyamat tehát harmadrendű lesz (kivéve, ha B vagy D koncentrációja igen nagy). E példa egyúttal azt is mutatja, hogy egy harmadrendű reakció nem szükségszerűen trimolekuláris (ez nagyon kevés lenne valószínű, és az esetek legnagyobb részében valóban kimutatható, hogy a harmadrend oka komplex reakció).

A katalitikus hatás vizsgálata

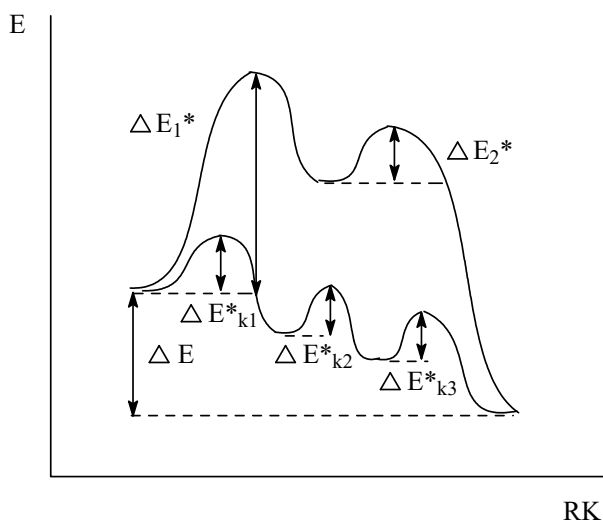
A katalízis hatása a reakciósebességre

Reakciókinetikai szempontból katalizátoroknak azokat az anyagokat nevezzük, amelyek a reakciósebességi egyenletben magasabb hatványon szerepelnek, mint azt a stöchiometriai egyenlet alapján várnánk. Így pl. az észterek savanyú hidrolízisének reakcióegyenletében a katalizáló sav nem lép fel, ezzel szemben az időtörvényben a sav koncentrációja szerepel:



$$v = k[\text{H}^+][\text{R}-\text{COOR}']$$

(mivel a víz rendesen nagy feleslegben van, ennek koncentrációja viszont nem jelenik meg). Katalizátor lehet a reakció terméke is (autokatalízis). A katalizátor sok esetben a reakció végén visszaképződik (ez a katalízis klasszikus fogalmának követelménye), máskor viszont a reakcióban felhasználdik vagy inaktíválódik. A katalizátor (ellentétben a klasszikus meghatározással) részt vesz a reakcióban. Szerepe éppen az, hogy a nem katalizált folyamattal szemben rendszerint többlépéses reakció utat nyit meg, e reakcióút egyes elemi lépései azonban összességükben gyorsabban mennek végbe, mint a nem katalizált folyamaté. A nagyobb reakciósebesség annak eredménye, hogy az új úton kisebb az egyes folyamatok aktiválási szabad energiája. Ez utóbbi két tényező eredője lehet: lehetséges, hogy az aktiválási entrópia növekszik (így nagyobb a valószínűsége a reagáló molekulák sikeres ütközésének), vagy gyakrabban az aktiválási entalpia csökken. Grafikusan ez utóbbi könnyen belátható. A katalizátor azonban nem változtatja meg az összreakció szabad energiáját, és így természetesen egyensúlyi helyzetét sem. A katalizátor tehát csak olyan folyamatok végbemenetelét biztosítja, amelyek alapvető termodinamikai feltétele (a negatív szabad-energiaváltozás) adott.



Mivel a katalizátor általában a reakció során újratermelődik, és így koncentrációja állandó, egyetlen reakciósebességi kísérletben hatása nem elemezhető. Ezért oly módon kell eljárni, hogy a reakciót különböző katalizátor-koncentrációknál vizsgáljuk, és az így kapott reakciósebességi állandókat a katalizátorkoncentrációk függvényében grafikusán felvisszük. Ennek alapján meghatározható a katalitikus reakció sebességi állandója (megfelelő léptékben ábrázolva egyenest kell kapnunk, amelynek iránytangense a katalízis-állandó).

Az eddig elmondottak nemcsak a homogén (rendszerint oldatban fellépő) katalízisre, hanem a heterogén katalízisre is érvényesek. Ez utóbbival azonban most nem foglalkozunk.

Sav- és bázis katalizálta folyamatok

A homogén katalitikus reakciók egyik fontos típusa a sav, ill. bázis által katalizált folyamat. E katalízisnek két alapvető típusát ismerjük.

Specifikus savkatalízisről (pontosabban vizes oldatban hidroxonium-ion, egyéb oldószerben lionium-ion katalízisről) akkor beszélünk, ha a folyamat sebessége a hidrogénion (pontosabban vizes oldatban a hidroxonium-ion, egyéb oldószerben a lionium-ion) koncentrációtól függ. Ez akkor történik, ha az össz-folyamat sebesség-meghatározó (leglassúbb) lépése nem a protonálódási, illetve deprotonálódási egyensúly beállása.

Általános sav-katalízis esetén a folyamat nem kizárólag a proton (helyesebben a hidroxónium-ion, illetve lionium-ion) koncentrációtól függ, hanem az össz-savkoncentráció, tehát a disszociálatlan sav-koncentráció is befolyásolja. Míg specifikus sav-katalízisnél a sebességi egyenletben csak a proton (hidroxónium, lionium ion) koncentrációja szerepel, addig az általános sav-katalízis sebességi egyenletében minden egyes savfajta koncentrációja külön-külön megjelenik, mégpedig más-más állandóval (pl. $k_1[\text{H}_3\text{O}^+] + k_2[\text{CH}_3\text{COOH}] + k_3[\text{H}_2\text{O}]$). Általában sav-katalízis olyankor érvényesül, ha a protonálódási, illetve deprotonálódási egyensúly az összreakció sebesség-meghatározó lépése.

A kétféle katalízis megkülönböztetése céljából a reakciósebességet olyan puffer-oldatokban vizsgáljuk, amelyekben a puffert képező sav és só aránya ugyanaz (vagyis pH-juk azonos), de abszolút mennyiségük különböző (a sóhatás kiküszöbölése céljából az oldatok ionerősségét valamilyen só hozzáadásával azonos értékre állítjuk be). Ha a reakciósebesség csak a pH-tól függ és független a puffer-komponensek abszolút mennyiségétől, akkor specifikus, ellenkező esetben általános sav-katalízissel állunk szemben.

A fentiekkel analóg módon beszélünk specifikus és általános báziskatalízisről is.

Megjegyezzük, hogy az általános sav- és bázis katalízis esetében sokszor érvényesül a Brönstedféle katalízis törvény (lineáris szabad energia összefüggés).

Ismerünk olyan folyamatokat is, amelyeket egyidejűleg, vagy a reakció körülményeitől függően külön-külön katalizál sav és bázis.

A közeg szerepe a reakciósebességben

Oldószer-hatás

Közismert, hogy az oldószer igen jelentősen képes befolyásolni a reakciósebességet, a reakció irányát, a reakció rendjét, ill. a reakció mechanizmusát. Számos reakció oldószer távollétében egyáltalán nem megy végbe (általában akkor, ha a reakcióban ionok szerepelnek mint kiindulási vegyületek vagy végtermékek).

Az oldószer-hatás vizsgálatánál, ill. értelmezésénél a legfontosabb alapelv az, hogy a reakciósebességet minden olyan hatás növeli, amely csökkenti a reakció aktiválási szabad-energiáját. Ez ismét két tényezőből adódik: csökkenthet az aktiválási entalpia, vagy/és növekedhet az aktiválási entrópia. Mindkét tényezőt figyelembe kell venni az eredmények értékelésénél.

Általános elvként megállapíthatjuk, hogy az oldószer polaritásának növekedése kedvez mindazoknak a reakcióknak, amelyekben az átmeneti állapotban töltések keletkeznek vagy koncentrálnak; ha átmeneti állapotban töltések tűnnek el, vagy nagyobb térfogatra szétosztoznak, az ellenkező hatással kell számolnunk. E szabályt úgy kell értelmeznünk, hogy a poláros átmeneti állapotot a nagy polaritású oldószerek jobban tudják szolvatálni (a szolvatációs energia pedig csökkenti az aktiválási szabad-energiát). A töltések keletkezése, ill. eltűnése esetén az oldószer-hatás jelentősebb, mint a töltések koncentrációja, ill. szétoszlódása esetén.

Ha sem a reakciópartnerek, sem a reakciótermékek és így az átmeneti termékek sem rendelkeznek töltéssel, az oldószer a reakcióra csekély befolyást mutat.

Az oldószer-hatásra sok esetben érvényes a Grunwald-Winstein-egyenlet (lineáris szabad energia összefüggés).

Sóhatás

Olyan reakcióknál, amelyekben az átmeneti állapot töltéssel rendelkezik, a reakciósebességre jelentős hatást fejtenek ki az oldatban jelenlevő sók. Ez elméletileg úgy értelmezhető, hogy az ionok körülveszik a töltéssel rendelkező kiindulási vegyületeket, ill. az átmeneti állapotot, és így annak aktivitását csökkentik. Ha két azonosan töltött részecske (ion) reagál egymással, akkor a sóhatás következtében a reakciósebesség növekszik, ha ellenkező előjelű töltéssel rendelkező részecskék a reaktánsok, akkor a reakciósebesség csökken (pozitív, ill. negatív sóhatás). Ha a kiindulási vegyületek közül csak az egyik rendelkezik töltéssel, ez a hatás

kisebb, de általában még akkor is érvényesül, ha a kiindulási vegyületek semlegesek, de az átmeneti állapot töltéssel rendelkezik.

Az eddig ismertetett primer sóhatással szemben a szekunder sóhatás olyankor érvényesül, amikor a sebességmeghatározó lépést megelőző gyors egyensúlyi folyamatban ionok lépnek fel (pl. a sav-katalízist megelőzi a sav disszociációja). Ilyenkor a sók megkönnyíthetik a disszociációt a keletkezett ionok szolvatálásának elősegítése révén (pozitív sóhatás), vagy visszaszoríthatják a disszociációt (negatív sóhatás).

A sóhatás gyakran megzavarhatja a kinetikai méréseket, illetve azok értékelését, ezért sorozatos méréseknél a sóhatás konstanssá tétele céljából az oldatok ionerősségét semleges só hozzáadásával azonossá kell tenni.

Kinetikus izotóphatás

Általános vélemény, hogy az izotópok kémiai reakcióikban egyenértékűek. Éppen a reakciósebesség szempontjából azonban bizonyos különbségek is adódhatnak. Ez a tény felhasználható a reakciómechanizmus vizsgálatában. Az izotóphatást a k_H/k_D hányadossal jellemezzük (hidrogén-deutérium csere esetén), ahol k_H a hidrogént tartalmazó vegyület, k_D a deutériumot tartalmazó vegyület sebességi állandója. Primer izotóphatásról akkor beszélünk, amikor a reakció az Y-H, ill. az Y-D kötésen megy végbe. Mivel a nehezebb izotóp kötése erősebb és ezért ez esetben a reakció sebessége lassúbb, primer izotóphatásnál a k_H/k_D értéke nagyobb egynél és maximálisan 8-9 lehet.

Ritkább esetben olyankor is észlelhető izotóphatás, ha a reakció nem az izotóp-csere helyénél történik, hanem attól távolabb. Ez a szekunder izotóphatás, amelynek értéke azonban sokkal kisebb. (0,9-1,4).

AZ ENERGIAPARAMÉTEREK BEFOLYÁSÁNAK VIZSGÁLATA A REAKCIÓSEBESSÉGRE

A reakciók végbemenetelének energetikai feltételei

Az ütközési elmélet és az Arrhenius-egyenlet

A reakciósebességnek a kinetikus gázelmélet alapján történő értelmezése feltételezi, hogy reakció csak akkor jöhet létre, ha a molekulák ütköznek. A kísérleti tények és elméleti megfontolások azonban azt mutatják, hogy nem minden ütközés vezet reakcióra. Reakció csak akkor jöhet létre, ha az ütköző molekulák az átlag molekulákéinál nagyobb energiával rendelkeznek. Ezt a többlet energiát hívjuk aktiválási energiának. Arrhenius kimutatta, hogy a

reakciósebesség (k), a hőmérséklet (T) és az aktiválási energia (E_a) között a következő összefüggés áll fenn:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

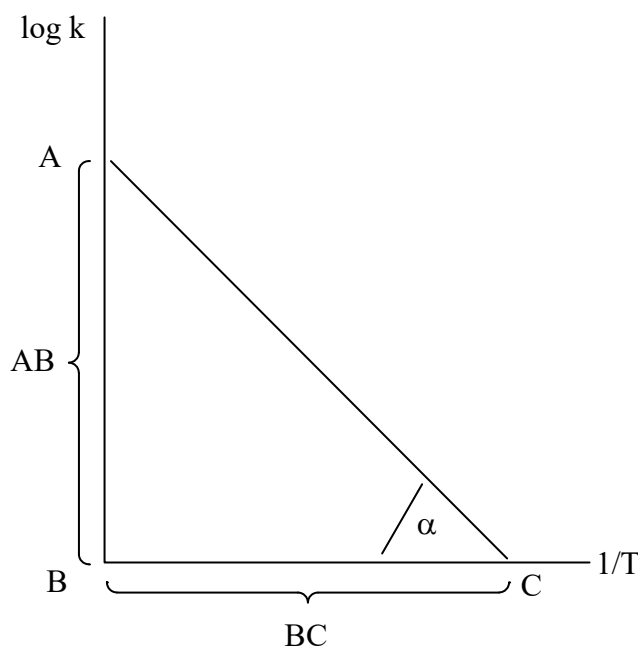
$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,303RT} = \log A - \frac{E_a}{4,575T}$$

(A az ún. akcióállandó, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet)

Egyes gázreakció esetében ugyan az akciókonstans megközelítőleg egyenlő az ütközések számával, vagyis minden ütközés reakcióra vezet. Általában azonban a sikeres ütközések száma sokkal kisebb, ami azt mutatja, hogy az aktiválási energián kívül a sikeres ütközéshez az is szükséges, hogy a molekulák kedvező helyzetben találkozzanak. Az akcióállandó tehát az ütközései száma (Z) és a szterikus (valószínűségi) tényező (P) szorzatával egyenlő.

$$\log k = \log ZP - \frac{E_a}{4,575T}$$

Az Arrhenius-egyenlet grafikus kiértékelésével kiszámítható az aktiválási energia. Ha ugyanis a reakciósebességi állandót különböző hőmérsékletnél (legalább három hőmérsékleten, amelyek között minimálisan összesen 20° hőmérséklet-különbség van) megmérjük és a kapott értéket az abszolút hőmérséklet reciprokanak függvényében ábrázoljuk, az így nyert egyenes hajlásszögének tangenséből az Arrhenius-féle aktiválási energia kiszámítható.



$$E_a = 4,575 \operatorname{tg} \alpha = 4,575 AB/BC$$

Az átmeneti állapot elmélete és az Eyring egyenlet

Ezen elmélet szerint a reakció során a rendszer olyan állapoton megy keresztül, amelyben az ütköző molekulák kedvező térbeli helyzetet vesznek fel és elérésére minimális energiatöbblet szükséges. Ezt az állapotot hívjuk átmeneti állapotnak (élettartama kb. 10^{-13} sec), a létrejött szerkezetet ütközési komplexnek hívjuk. Az ütközési komplex és a kiindulási vegyületek egyensúlyban vannak. A reakciók végbemenetelének **termodinamikai feltétele**, hogy a rendszer szabad energiája (ΔF) csökkenjen (vagyis ΔF előjele -), azaz a végtermékek szabad energiáinak összege kisebb legyen, mint a kiindulási vegyületekéi. Emellett azonban szükséges a **kinetikai feltétel** teljesülése is: a rendszernek el kell érnie az átmeneti állapotot. Ennek elérése határozza meg a reakciósebességet, amelyre az Eyring egyenlet érvényes:

$$\ln k = \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

Az egyenletet átrendezve és tízes alapú logaritmusra áttérve:

$$\log \frac{k}{T} = 10,3186 + \frac{\Delta S^\ddagger}{4,575} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4,575T} = 10,3186 - \frac{\Delta F^\ddagger}{4,575T}$$

(k_B = Boltzmann-konstans, h = Planck-állandó, ΔS^\ddagger = aktiválási entrópia, ΔH^\ddagger = aktiválási entalpia, ΔF^\ddagger = aktiválási szabad energia).

Közbevetőleg jegyezzük meg, hogy az egyensúlyokat két ellentétes irányú reakció eredőjeként felfogva, az egyensúlyi állandóra hasonló összefüggést kapunk:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \log K = - \frac{\Delta F}{4,575T} = \frac{\Delta S}{4,575} - \frac{\Delta H}{4,575T}$$

Ha az Eyring egyenletet az Arrhenius-egyenlettel összehasonlítjuk, azt találjuk, hogy

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

Mivel RT értéke rendszerint nem haladja meg a kísérleti hibát, a gyakorlatban az aktiválási entalpiát és az Arrhenius-féle aktiválási energiát azonosnak szokás venni.

Az Eyring-egyenlet grafikus kiértékelésével lehetőség nyílik az aktiválási paraméterek (entalpia, entrópia) meghatározására, ill. kiszámítására. Ehhez ismét az szükséges, hogy a reakciósebességi állandókat különböző hőmérsékleteken meghatározzuk, majd a kapott értékek és a hozzájuk tartozó abszolút hőmérséklet hányadosának logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében ábrázoljuk. Ilyenkor normális körülmények között egyenest kell kapnunk, amelynek hajlásszögéből és az ordinátával alkotott metszéspontjából

az aktiválási entalpia és entrópia kiszámítható. (Megjegyezzük, hogy megfelelő pontosságú értékeket csak akkor kapunk, ha a kísérleteket igen gondosan végezzük!)

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \leftarrow \text{ARRHENIUS}$$

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_A}{R}\right) \frac{1}{T} \quad \text{EYRING} \downarrow$$

$$\Delta H^* = E_A - RT$$

$$\Delta H^* \sim E_A$$

$$k = \frac{k_B}{h} T \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

Planck állandó

egyetemes
gázállandó

$$k_B = \frac{R}{N}$$

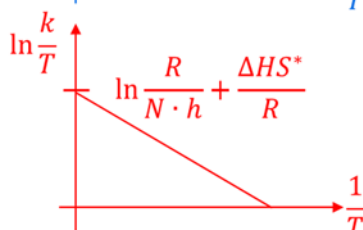
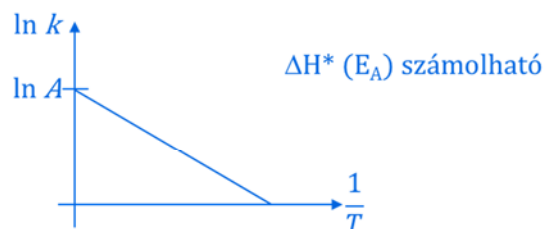
Boltzmann
állandó

Avogadro
szám

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

$$\ln k = -\left(\frac{\Delta H^*}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln A$$

meredekség



$$k = \left(\frac{R}{N \cdot h}\right) T \cdot e^{\frac{T\Delta S^*}{RT}} e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}$$

$$\ln k = \ln \frac{RT}{N \cdot h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \left(\frac{\Delta H^*}{R}\right) \frac{1}{T}$$

$$\ln \left(\frac{k}{T}\right) = -\underbrace{\left(\frac{\Delta H^*}{R}\right) \frac{1}{T}}_{\Delta H^* \text{ számolható}} + \underbrace{\ln \frac{R}{N \cdot h} + \frac{\Delta S^*}{R}}_{\Delta S^* \text{ számolható}}$$

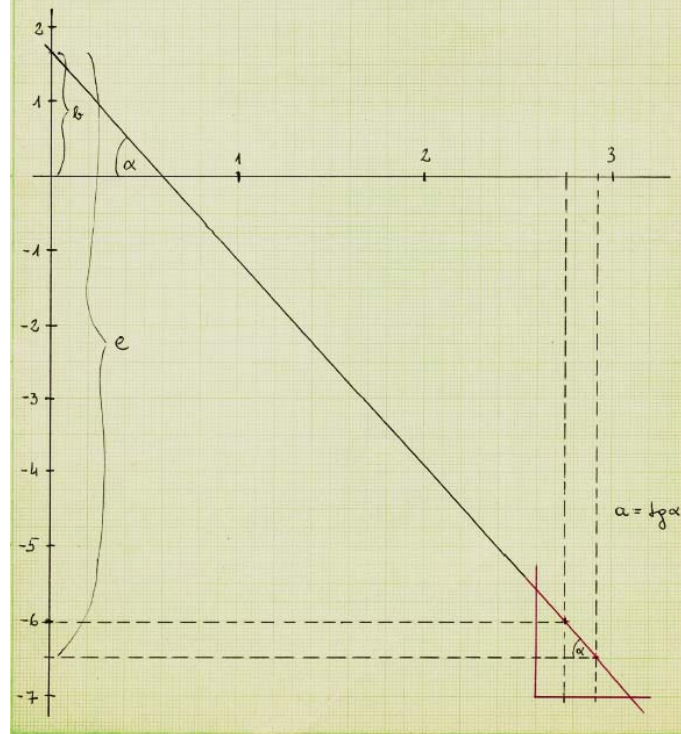
$$\log \frac{e}{T} = \log \frac{e_B}{P} + \frac{\Delta S^\ddagger}{2,303R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{2,303RT} = 10,3186 + \frac{\Delta S^\ddagger}{4,575} - \frac{\Delta H^\ddagger}{4,575T} = b - \frac{a}{T}$$

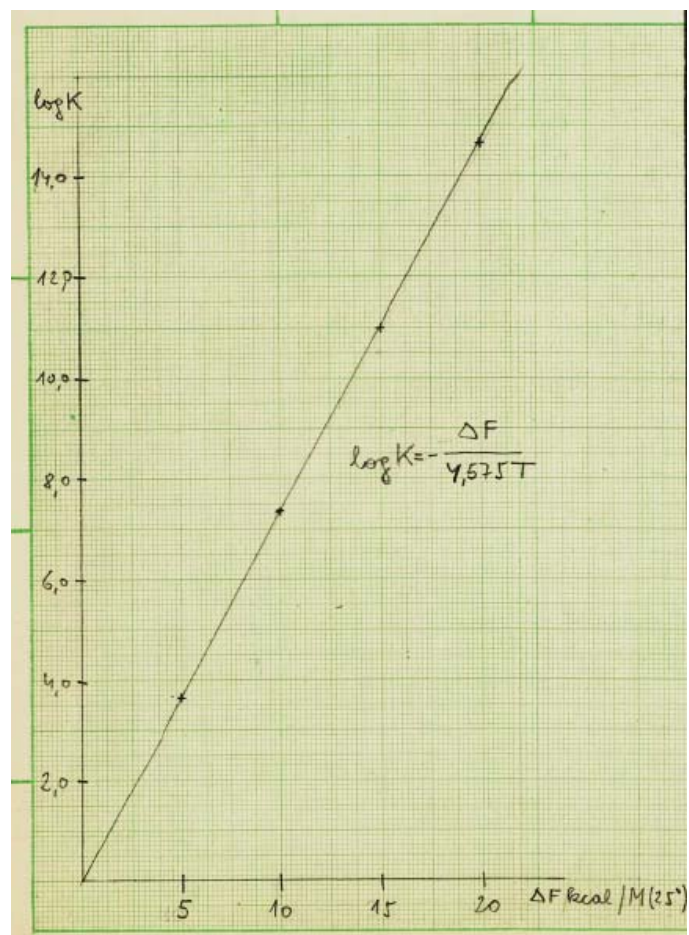
$$\Delta H^\ddagger = 4,575a = 4,575 \lg \alpha = \frac{|D|-|C|}{|B|-|A|} 4,575 \quad \text{cal/M}$$

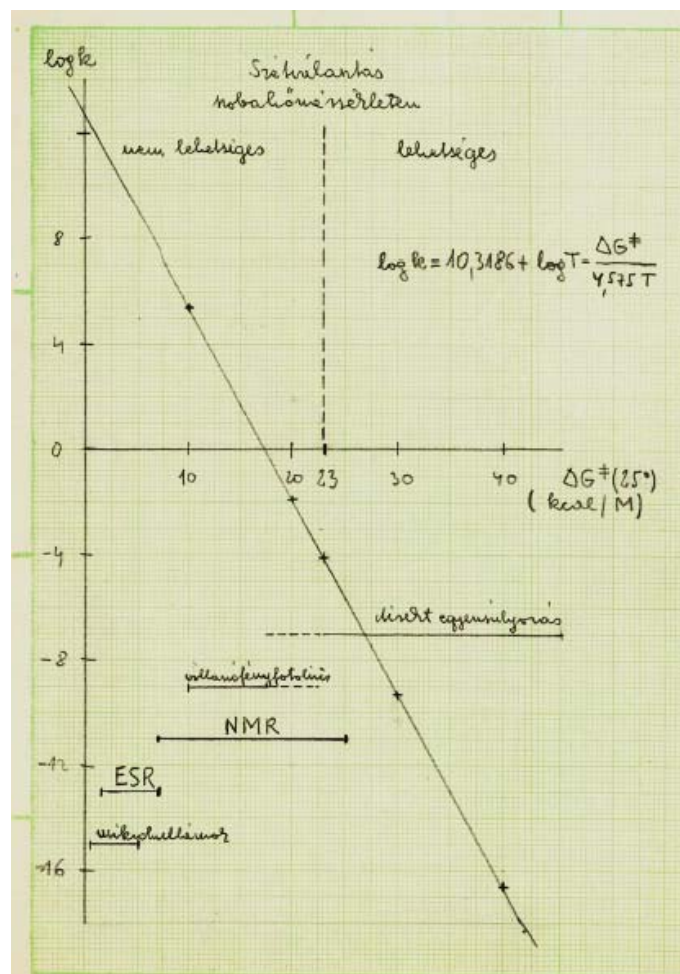
$$\Delta S^\ddagger = (b - 10,3186) 4,575 = (e - |D| - 10,3186) 4,575 =$$

$$= (-10,3186 - |D| + |B| \lg \alpha) 4,575 = (-10,3186 - |D| + |B| \frac{|D|-|C|}{|B|-|A|}) 4,575$$

$$\text{cal/M}$$







Az aktiválási entrópia értelmezése

Gyakran szokás az átmeneti állapotot két energiahegy között hágónak tekinteni. Ekkor az aktiválási entalpia a hágó magasságát jelenti az energiavölgy felett, az aktiválási entrópia pedig a hágó szélességét. Mint már eddig többször is hangsúlyoztuk, a reakciósebességre (és analóg módon az egyensúly helyzetére is) a szabad energia mind két komponense hatást gyakorolhat és ezt a kinetikai eredmények értelmezésénél figyelembe kell venni.

Az aktiválási entalpia értelmezése viszonylag könnyű, hisz ez azt jelenti, hogy megnő a vegyületek belső energiatartalma (vibrációs, rotációs és transzlációs energiája). Lényegesen bonyolultabb az aktiválási entrópia értelmezése. A következőkben csak röviden a szempontokat foglaljuk össze.

Az aktiválási entrópia azt a változást jelzi, amely a kiindulási vegyületek és az ütközési komplex komponensei mozgási szabadságában bekövetkezik, statisztikusan szemlélve az átmeneti állapot konfigurációjának valószínűségét mutatja.

Az aktiválási entrópia csökken, ha:

1. a reakcióban a molekulák össz-száma csökken (pl. addíciók esetén). Ilyenkor a reagáló molekulák mozgásszabadsága természetesen csökken az átmeneti állapotban;
2. a reakció gyűrűs átmeneti állapotot megy keresztül;
3. az átmeneti állapotban szterikus csoportösszecsapás következtében a szubsztituensek mozgási szabadsága ugyancsak csökken. Így S_N2 reakciókban a reakciócentrumhoz az eredetileg kapcsolódó négy helyettesítő helyett átmenetileg öt kapcsolódik, amely nagyobb zsúfoltságot okoz (Ezzel szemben S_N1 reakciókban az átmeneti állapot nagyon hasonlít a trigonális köztitermékhez és így aktiválási entrópiája kevésbé negatív, nulla, vagy kissé pozitív);
4. semleges molekulákból ionok keletkeznek, ill. az átmeneti állapot erősebben poláris, mint a kiindulási. Ilyenkor ugyanis a poláris vagy ionos ütközési komplex erősebben solvatált, ami az oldószer molekulák nagyobb rendezettségét jelenti (különösen jelentős ez olyan oldószereknél, amelyek kevésbé polárosak és így a kiindulási állapotban az oldószer molekulák nagymértékben „rendezetlenek”).
5. Ha két azonos töltésű molekula reagál egymással, ilyenkor ugyanis az ütközési komplexben a töltés koncentrálódik, és így a solvatáció fokozódik (ellentétes töltésű részecskék reagálásakor az átmeneti állapot kevésbé poláris, így a solvatáció csökken és az aktiválási entrópia növekszik).

Mint az Eyring egyenletből látható, minél erősebben negatív (kisebb) az aktiválási entrópia, annál lassúbb a reakciósebesség.

A molekula-aktiválás módjai

Az előbbieken szó volt arról, hogy a sikeres reakcióhoz szükséges az ütköző részecskék aktiválása. Az ehhez szükséges aktiválási szabad energiára a részecskék többféleképpen szert tehetnek.

A molekulák leggyakrabban termikusan aktiválhatók, így az ütközések száma növekszik. Az Eyring (és Arrhenius) egyenletből látható, hogy a hőmérséklet emelkedésével a reakciósebesség növekszik. Általában a növekedés mértéke 10 fokként 2-4-szeres, de lehet ettől természetesen eltérő is (az elemi reakciók sebessége a hőmérséklet emelkedésével mindig növekszik, összetett reakcióknál az egyensúlyok eltolódása következtében azonban csökkenés is előfordulhat). A felvett termikus energia részben a molekula helyváltoztató mozgását, vagy rotációját (néhány tízed kcal/mol), részben magasabb hőmérsékleten a molekulát alkotó atomok vibrációját (néhány kcal/mol legalább) eredményezi, esetleg mindhármát egy időben.

Nagyobb energia felvétele esetén az elektronok gerjesztődnek (esetleg egészen az ionizációig) és egy vagy több atom között a kémiai kötés felbomlik. Az ehhez szükséges több tucat kcal/mol energiát termikusan csak igen magas hőmérsékleten szerezhethetné meg a molekula (néhány ezer fok). Már alacsony hőmérsékleten is elérhető azonban ilyen aktiválás fotonokkal vagy más energiában gazdag részecskékkel. A fotokémia az infravörös-, látható-, és ultraibolya-fény hatására röntgen, vagy gammasugarakkal, vagy más részecskékkel (elektron, neutron, proton, stb.) történik. Ezek tárgyalását illetően kinetikai szakkönyvekre utalunk.

LINEÁRIS SZABAD ENERGIA ÖSSZEFÜGGÉSEK

Tulajdonképpen a reakciók kinetikai és egyensúlyi állandóinak egységbefoglalását, a kinetikai munka megkoronázását jelentik.

Az aromás vegyületek szubsztitúcióival kapcsolatban tanulmányozták legelőször és legrészletesebben a vegyületek reakciókészségével kapcsolatos kvantitatív törvényszerűségeket. Ezért a következőkben röviden foglalkoznunk kell e törvények egyik formájával, a lineáris szabad energia összefüggéssel.

A szerves kémia törvényeit sokáig csupán kvalitatív formában lehetett megállapítani. Az utóbbi időben egyre inkább fokozódott az a törekvés, hogy a törvényeket kvantitatív összefüggések alakjában is megfogalmazzuk. Erre elvileg kétféle lehetőség van. Az egyik a kémiai folyamatok **kvantummechanikai** megközelítése. Jelenleg azonban e területen még igen nagy matematikai nehézségek vannak a több, esetleg sok atomból álló szerves molekulák összefüggéseinek vizsgálatánál, ezért e módszer egyelőre csak π -elektron rendszereknél és ott is többnyire csupán kvalitatív eredményeket szolgáltat. A másik módszer a **reakciókinetikai** megközelítés. Jól lehet e területen is számos nehézség jelentkezik, egyes vegyületcsoportokban és reakciótípusokban a törvények kvantitatív megfogalmazása már részleges sikereket eredményezett és a laboratóriumban dolgozó preparatív kémikusnak is sok esetben hasznos gyakorlati útmutatást adott.

A kvantitatív reakciókinetikai törvények egyik legelső és legismertebb formája a **Hammett-egyenlet**. Hammett 1938-ban megállapította, hogy a meta- és para-szubsztituált benzoésav észterek relatív hidrolízis-sebességi állandójának (k/k_0) logaritmus a egyenesen arányos a megfelelő benzoésavak relatív disszociációs állandójának (K/K_0) logaritmusával.

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \log \frac{K}{K_0}$$

Ha

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma$$

akkor az egyenlet a következő alakot kapja

$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho$$

(k_0 a benzoésav észter-hidrolízis sebességi állandója, K_0 pedig a benzoésav disszociációs állandója)

Ismeretes, hogy a sebességi állandó logaritmusa az aktiválási szabad energiával

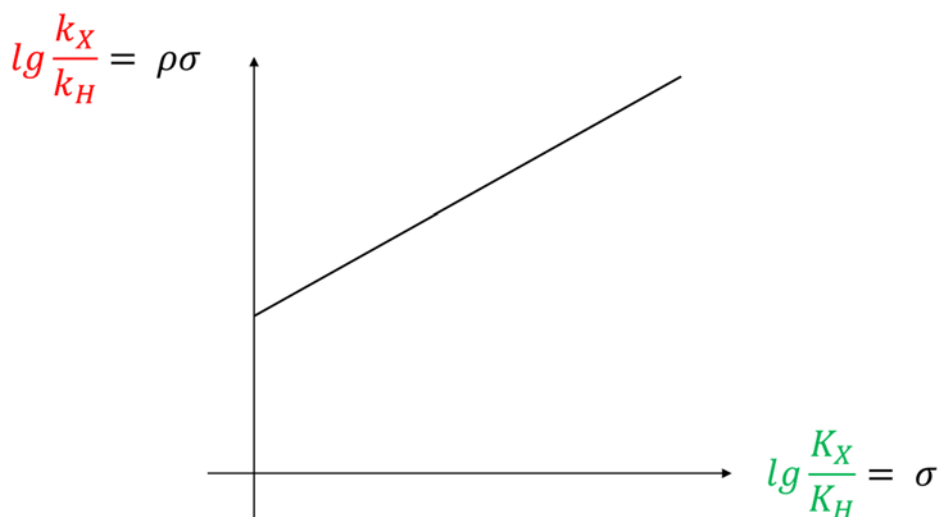
$$\lg k = \lg \frac{k_B T}{h} - \frac{\Delta G^*}{2,3 RT} \qquad \frac{k_0 T}{h} = A$$

A : preexponenciális tényező

az egyensúlyi állandó logaritmusa pedig a standard szabadenergia változással

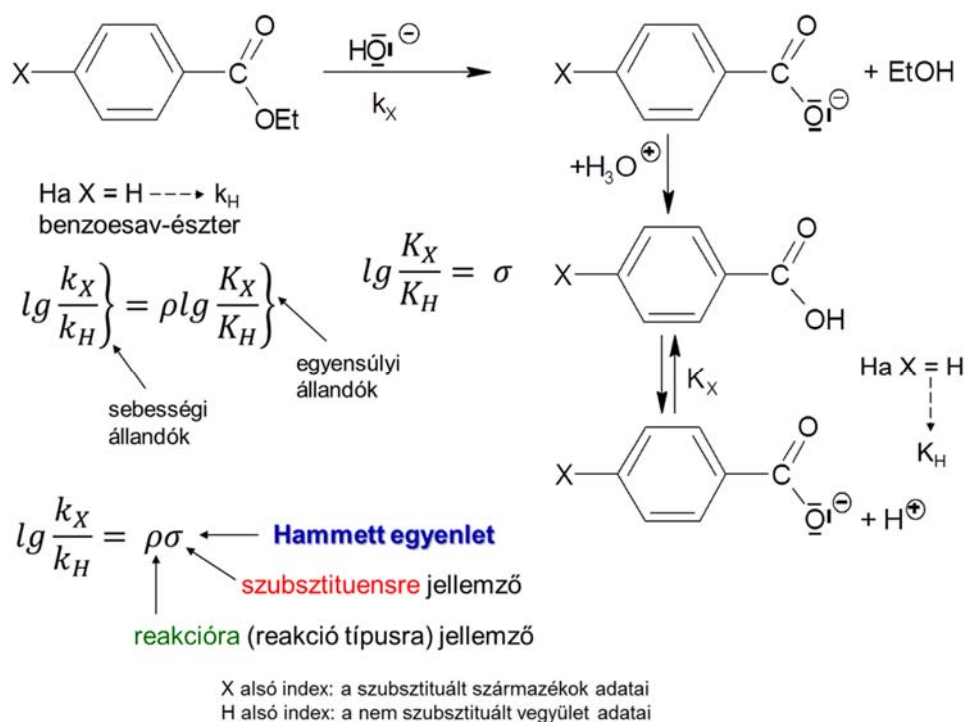
$$\lg K = - \frac{\Delta G^0}{2,3 RT}$$

egyenesen arányos. Mivel a reakciósebesség egyenesen arányos az aktiválási szabadenergia-változással, az összefüggést lineáris szabadenergia-összefüggésnek nevezzük. Az egyenlet nemcsak reakciósebességi, hanem egyensúlyi állandókra is érvényes és a fenti formában Hammett-egyenletként ismeretes. Az egyenletben kétféle állandó szerepel: a szubsztituensállandó és a reakcióállandó.



$$K = \frac{k}{k'}$$

A sebességi állandó (k) az aktiválási szabadentalpia-változással arányos, az egyensúlyi állandó (K) a reakció szabadentalpiájával arányos. Előbbi (k) kinetikai, utóbbi (K) termodinamikai fogalom.



Az egyik a szubsztituensállandó (σ). Ez adott vegyületsorozatban (például szubsztituált benzoésav-észterek) jellemző az egyes molekulák változó részére (szubsztituensére) és a szubsztituensnek a reakciócentrum elektronsűrűségére kifejtett induktív és konjugációs hatását mutatja. Amennyiben a reakció centrumon a szubsztituens fokozza az elektronsűrűséget (+I, +K effektus) a σ értéke negatív előjelű, amennyiben csökkenti (-I, -K

effektus), pozitív előjelű. (A szubsztituens állandó előjele tehát ellentétes az effektusok szokásos előjelével!) Ha például a para-szubsztituált benzoésav észterek hidrolízis sebességét vizsgáljuk, a szubsztituens állandó az egyes észterek gyűrű-szubsztituensének (például nitro, amino, hidroxil, klór, metil, stb.) a reakciócentrumra (az észter karbonil-szénatomjára) kifejtett hatását mutatja. Elvben csak a szubsztituens minőségtől függ és független az egyes reakciótípusoktól (például észter hidrolízis, amid-képződés, stb.) Jelentőségét az adja meg, hogy segítségével megközelítően kvantitatíve jellemezni tudjuk az egyes szubsztituensek elektronos hatását. Értéke a szubsztituált savak disszociációs állandóján alapszik és úgy szabták meg, hogy a hidrogéné 0,00 legyen. Ennek megfelelően például az erősen elektronvonzó nitrocsoport szubsztituens állandója a para-helyzetre (σ_p) +0,78, az ugyancsak elektronvonzó cianocsoporté +0,66, ezzel szemben a gyengén elektronküldő metilcsoporté -0,17, és az erősen elektronküldő aminocsoporté -0,66.

A felfedezése óta eltelt időben többen vizsgálták a Hammett egyenletet. Elsősorban Taft végzett rendszeres vizsgálatokat. Megállapította, hogy a szubsztituensállandó a szubsztituens **induktív** és **konjugációs** effektusától egyaránt függ, de a különböző vegyületcsoportokban a két effektusból származó összetevők aránya különböző. Így például a szubsztituens a para-helyzetű reakciócentrumra nagyobb mértékben fejt ki konjugációs hatást, mint a meta-helyzetre. Swain és Lupton számítógépes feldolgozás segítségével az induktív („mező” effektus) és konjugációs („rezonancia”) effektus által kifejtett hatás alapértékeit a leggyakoribb szubsztituensekre megállapította az alábbi egyenlet szerint:

$$\sigma = f F + r R$$

Az egyenletben az F és R az induktív, illetve konjugációs effektus alapértékét, az f és r koefficiensek a súlyozási faktorokat jelentik. Az alapértékeket és a súlyozási faktorokat megadó irodalmi táblázatok segítségével kiszámolhatjuk számos szubsztituens tényleges szigma értékét. Ha például a nitrocsoporthat a para helyzetű karboxil szénatomra kifejtett szigma állandóját akarjuk kiszámolni, ez a fenti egyenlet alapján a következőnek adódik: $\sigma_p = 0,56 \times 1,109 + 1,00 \times 0,155 = 0,776$. A táblázatból az is látható, hogy meta-szubsztituált vegyületekre az állandók értéke más lesz. Az aromás gyűrűn közvetlenül végbemenő reakciók esetében (aromás elektrofil, vagy nukleofil szubsztitúciók) ugyancsak más-más értékeket kell használnunk. Ennek oka az, hogy például az aromás elektrofil szubsztitúció során létrejövő szigma-komplex pozitív töltésének centruma, és az erősen elektronküldő para-aminocsoport között **direkt kölcsönhatás** jön létre.

Ugyancsak Taftnak köszönhető, hogy az elektronos kölcsönhatásokat külön lehetett választani a szterikus kölcsönhatásoktól. Ennek következtében ma ismeretesek már a szubsztituensek elektronos hatását kifejező szigma-állandók, **orto-szubsztituált aromás vegyületekre** és **alifás vegyületekre** is. Az ezeknek megfelelő súlyozó faktorokat ugyancsak az irodalomban megadott táblázat mutatja. Taft továbbá megállapította az orto-szubsztituált és alifás vegyületek esetében a **szterikus szubsztituensállandókat** is.

Így például ha meta-helyettesített aromás vegyületek tulajdonságait (például elektrofil reakcióit) vizsgáljuk, a gyűrűn a reakciósebességre kifejtett hatását egy-egy állandó fejezi ki. E szubsztituensállandó független az egyes reakcióktól (nitrálás, halogénezés, stb.). Az állandók értékét úgy állapították meg, hogy a hidrogéné zéró legyen. Azok a szubsztituensek, amelyek a reakciócentrumot elektronban gazdagítják, negatív előjelet kapnak, amelyek szegényítik, pozitívet.

A másik a reakcióállandó (ρ). Ez azt fejezi ki, hogy a kérdéses reakciócentrum mennyire érzékeny a szubsztituens (állandóval jellemzett) által kifejtett hatásra. A reakcióállandó tehát elvben független a helyettesítőtől, de jellemző az egyes reakciókra (például észterezés, amidképződés, Friedel-Crafts-reakció, halogénezés, stb.) és a reakciókörülményekre (hőmérséklet, oldószer, reagens, katalizátor, stb.). Az állandók értékét úgy állapították meg, hogy a szubsztituált benzoésavak 25°-on mért disszociációjára vonatkozó reakcióállandó értéke 1,00 legyen. Azok a reakciók, amelyeknek a reakciócentrum pozitívvá válása kedvez, pozitív előjelű reakció-állandóval rendelkeznek, ellenkező esetben az előjel negatív.

A reakcióállandó meghatározása a következőképpen történik. Ha a szubsztituált benzoésav-észterek lúgos hidrolízisére vonatkozó reakcióállandót akarjuk meghatározni, megmérjük legalább 5, egymástól meglehetősen különböző szubsztituens-állandóval rendelkező szubsztituált benzoésav-etilészter (például para-nitro, para-klór, para-metil, para-amino-benzoésav-etilészter, valamint a szubsztituálatlan benzoésav-etilészter) reakciósebességi

állandóját, majd az ezekből az értékekből kiszámolt $\log \frac{k}{k_0}$ értékeket a megfelelő szigma értékek függvényében ábrázoljuk. Ha a Hammett egyenlet érvényes, akkor a mérési pontoknak egyenest kell adniuk, melynek meredeksége a ρ értékét adja. A ρ értékének ismeretében az előbbi táblázatban nem szereplő szubsztituensek szigma értékeit is meghatározhatjuk, ha a megfelelő szubsztituált benzoésav-észter hidrolízis sebességét ugyanilyen körülmények között megmérjük, és a kapott k_x értékből a Hammett egyenlet alapján a ρ érték ismeretében a σ -t kiszámoljuk.

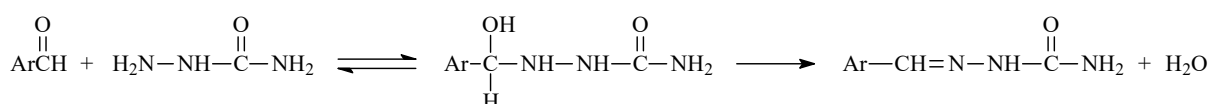
A reakcióállandónak mind az előjele, mind a nagysága a reakció fontos ismérve.

A reakcióállandó előjele akkor pozitív, ha a szubsztituens a sebességmeghatározó lépésben a reakciócentrum elektronsűrűségének csökkentésével növeli a reakciósebességet. Ez a helyzet például benzoésav észterek hidrolízisénel. Ilyenkor ugyanis a pozitív szubsztituens effektussal rendelkező szubsztituensek csökkentik a karbonil szénatom elektronsűrűségét, és így elősegítik a hidroxid-ion nukleofil támadását. A reakcióállandó viszont akkor negatív, ha a reakciócentrum elektronsűrűségének növekedése fokozza a reakciósebességet. Így például aromás elektrofil szubsztitúciók negatív ρ értékkel rendelkeznek, mivel elektronküldő szubsztituensek a reakciócentrumban megnövelik az elektronsűrűséget és így megkönnyítik az elektrofil ágensnek a gyűrűre kapcsolódását. Hasonlóképpen negatív ρ értéke van a benzidril és tritilhalogén vegyületek S_N1 típusú szolvólízisének is, mivel itt a sebességmeghatározó lépés a halogénion nukleofug leválása, ezt pedig a reakciócentrum elektronsűrűségét növelő szubsztituensek (például para-metoxi) a karbokation stabilizálásával segítik elő.

A reakcióállandónak az abszolút nagysága is fontos. Nagy reakcióállandó azt jelenti, hogy a reakciócentrum különösen érzékeny a szubsztituensállandóval jellemzett hatásra. Ez más szóval azt jelenti, hogy **szelektív reakció**ról van szó, ami **kevésbé reakcióképes reagens**ekre jellemző. Így például a Friedel-Crafts reakciók általában nagy reakcióállandóval rendelkeznek ($\rho = -9,1$), ezzel szemben az észterhidrolízis reakció állandója lényegesen alacsonyabb ($\rho = 2,48$). Ezt mutatják a következő számértékek is. Anizol Friedel-Crafts reakciója para-helyzetben $1,93 \times 10^{14}$ -szer gyorsabban megy végbe, mint nitrobenzol ugyanilyen reakciója ugyancsak para-helyzetben. Ezzel szemben para-metoxibenzoészter-etilészter lúgos hidrolízise csak $3,56 \times 10^2$ -szor lassabban megy végbe, mint a para-nitrobenzoészter-etilészteré.

A reakcióállandó nagyságából **következtethetünk az átmeneti állapot, vagy a közti termék jellegére és a reakció mechanizmusára** is. Az a tény, hogy szubsztituált fenil-etil-kloridok etoxid-ionnal történő nukleofil szubsztitúciója pozitív reakció állandót mutat ($\rho = 2,61$), szubsztituált benzil-kloridok vízzel történő szolvólízise viszont negatív értékkel ($\rho = -2,18$) rendelkezik, azt bizonyítja, hogy a két reakció mechanizmusa eltér. Az első esetben a reakció S_N2 mechanizmus szerint játszódik le, aminek következtében az átmeneti állapotban az elektronsűrűség növekszik, elektronvonzó szubsztituensek ezt előnyösen csökkentik és az átmeneti állapotot stabilizálják, vagyis a reakció sebességét növelik. A második esetben a reakció S_N1 mechanizmus szerint játszódik le, amelynek sebességmeghatározó lépése a karbokation közti termék kialakulása. Elektronküldő szubsztituensek e pozitív töltést csökkentik, így a közti termék stabilitását és a reakció sebességét növelik.

Többlépcsős reakcióknál a megfigyelt ρ érték a sebességmeghatározó lépés és az azt megelőző reakciólépések ρ értékeiből tevődik össze. E szempontból különösen tanulságos szubsztituált benzaldehidek szemikarbazonképződésének vizsgálata. A reakció tudvalevően két lépésben játszódik le. Az első lépés a két reakció komponens addíciója, a második víz eliminációja.



Semleges közegben az első lépés reakció állandója $+1,81$, a második lépésé $-1,74$. Amint az ábrából látható, a két reakció állandó hatása egymást közel kiegyenlíti, és ezért úgy tűnik, hogy a szubsztituenseknek alig van hatásuk a reakció sebességére. Ha a reakciót savanyú közegben ($\text{pH} = 1,75$) végezzük, a második (savkatalizált) lépés meggyorsul és ennek következtében az első lépés lesz sebességmeghatározó $\rho = +0,91$ értékkel. Ha a reakciót $\text{pH} 3,9$ -nél vezetjük, akkor elektronvonzó szubsztituensek esetében az első ρ értéket, elektronküldők esetében a második ρ értéket kapjuk. Más szóval ezek nem csak a mechanizmus egyes lépéseinek, hanem az egész reakció mechanizmusának a megváltozását is mutathatják. Mindezekből világos, hogy a Hammett-összefüggések és különösen a ρ értékek tanulmányozásának nagy jelentősége van a reakció mechanizmusának vizsgálatában.

A Hammett összefüggések (és más hasonló összefüggések) másik jelentősége az, hogy a ρ és σ értékek ismeretében kiszámíthatjuk olyan reakciók sebességét, amelyeket még nem mértek meg, vagy mérésük gyakorlati akadályokba ütközik. Így pl. a nitrobenzol fent említett, para-helyzetben végbemenő Friedel-Crafts reakciójának sebességi állandóját igen nehéz lenne megmérni. A nitrocsoport szubsztituens állandója azonban ismert, és több Friedel-Crafts reakció reakcióállandója szintén. Ennek alapján az említett érték könnyen kiszámítható.

A Hammett összefüggésektől számos esetben eltérések tapasztalhatók, ezek az eltérések azonban lehetőséget adnak a reakciót befolyásoló további tényezők (például szterikus hatás, direkt kölcsönhatás, stb.) tanulmányozására.

Lineáris szabadenergia összefüggések nemcsak a szubsztituens (szubsztrát) elektronos, vagy szterikus hatására, hanem a reagens nukleofilitására, vagy nukleofobitására, katalizátor-hatásra és az oldószerre is ismeretesek. Számos esetben a Hammett összefüggések **alkalmazhatók** meta- és para-szubsztituált aromás monociklusos vegyületeken kívül policiklusos és heterociklusos vegyületekre, orto-szubsztituált aromás, alifás és aliciklusos vegyületekre is.

Lineáris szabadenergia összefüggések érvényesek a vegyületek sebességi és egyensúlyi állandóin kívül azok **fizikai tulajdonságaira** (például infravörös, ultraibolya, NMR spektrumokra, polarográfiai féllépcső-potenciálokra, dipólus momentumokra, stb.), valamint újabb vizsgálatok alapján a **kémiai szerkezet-biológiai hatás** összefüggéseire is.

A lineáris szabadenergia összefüggések **általánosítása** Taft nevéhez fűződik. Megállapította, hogy a reakciókban, illetve vegyületekben fellépő poláris és szterikus tényezők megközelítőleg egymástól függetlenül befolyásolják a reakció sebességét, e hatások megfelelő körülmények között szétválaszthatók és külön-külön kiértékelhetők. Ily módon sikerült például kvantitatív adatokat nyerni az aromás gyűrűn helyet foglaló szubsztituensek induktív és tautomer hatásáról, vagy egyes helyettesítők szterikus befolyásáról. Ma már a leggyakoribb helyettesítőkre ismeretesek a szubsztituens állandók.

A lineáris szabadenergia összefüggéseknek nagy **gyakorlati jelentőségük** van. Ha például egy adott reakcióban ismerjük a reakció állandót és legalább egy vegyület esetében (például helyettesítetlen vegyületnél) megmérjük a reakció sebességét, akkor számos más szubsztituens esetében is ki tudjuk számolni a reakciósebességi állandót, tehát nemcsak azt tudjuk megmondani, hogy az adott helyettesítő esetében végbe megy-e a reakció, hanem azt is, hogy megközelítőleg milyen sebességgel (mennyi idő alatt). Az összefüggésnek nagy az **elméleti fontossága** is. A reakcióállandó segítségünkre lehet például a reakciómechanizmus vizsgálatában.

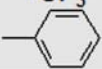
A lineáris szabadenergia összefüggése ma már nemcsak a meta- és para-helyettesített aromás vegyületek esetében állapítható meg, hanem orto-szubsztituált és alifás vegyületeknél is érvényesek bizonyos körülmények között. Hasonló törvényszerűséget találtak a reagens

nukleofil-, illetve elektrofil jellegére, az oldószer hatására, stb. vonatkozólag is. Újabban a kémiai szerkezet és biológiai hatás korrelációjánál is alkalmazzák egyes esetekben.

Bár a Hammett-egyenlet és a hasonló lineáris szabadenergia összefüggések csak **korlátozottan** érvényesek (bizonyos vegyület-sorozatokra, bizonyos reakció-típusok esetében, stb.), az első lépést jelentik a szerves kémia törvényeinek kvantitatív megfogalmazásánál és jelentőségük egyre növekszik.

Szubsztituenshatások

A szubsztituensek hatásának kvantitatív jellemzésére az alábbi táblázatban a Swain-Lupton-féle mezőállandók (F) (= induktív effektus, I) és rezonanciaállandók (R) (= konjugációs effektus, K) ellentétes előjelű értékei kerültek feltüntetésre.

Szubsztituens	I	K
-H	0,00	0,00
-F	-0,74	+0,60
-Cl	-0,72	+0,24
-Br	-0,72	+0,18
-I	-0,65	+0,12
-CH ₃	+0,01	+0,41
-CF ₃	-0,64	-0,76
	-0,25	+0,37
-OH	-0,46	+1,89
-OCH ₃	-0,54	+1,68
-OCOCH ₃	-0,70	+0,04
-NH ₂	-0,38	+2,52
-N(CH ₃) ₃	-0,69	+3,81
-NHCOCH ₃	-0,77	+1,43
-COCH ₃	-0,50	-0,90
-COOH, -COOEt	-0,44	-0,66
-CN	-0,90	-0,71
-COO ⁻	+0,27	-0,40
-NO ₂	-1,00	-1,00
- ⁺ N≡N	-2,36	-2,81
- ⁺ N(CH ₃) ₃	-1,54	0,00
-CONH ₂	-0,23	-0,99

SPEKTROSZKÓPIA

Infravörös spektrofotometria

Az 1950-es évek közepétől alapvető változások következtek be a szerves vegyületek szerkezetvizsgálatában. Korábban a szerkezet felderítés elsősorban kémiai módszerekkel történt, de ettől az időponttól kezdve egyre gyakoribbá vált a fizikai-kémiai módszerek, elsősorban a spektroszkópia alkalmazása.

ELMÉLETI ALAPOK

Ha valamely anyag oldatán elektromágneses fényt bocsátunk keresztül, az anyag bizonyos mennyiségű energiát vesz fel. A felvett energia *Planck* törvénye szerint:

$$E = h\nu$$

ahol h a Planck-állandó, ν pedig a fény rezgésszáma[#], c a fénysebesség. A rezgésszám és a hullámhossz (λ) közötti összefüggés alapján:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \qquad E = \frac{hc}{\lambda}$$

[#]rezgésszám: a másodpercenkénti rezgések száma $/\nu/$, dimenziója: sec^{-1}

A hullámhossz reciprokát hullámszámnak^{##} (ν^*) nevezzük:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \nu^*$$

^{##}hullámszám: a centiméterenkénti rezgések száma $/\nu^*/$, dimenziója: cm^{-1}

A fentiek alapján a *Planck* törvény a következőképpen alakul:

$$E = hc\nu^*$$

Az infravörös spektroszkópiában az energiával arányos hullámszámot használjuk. A hullámhossz és a hullámszám között a következő összefüggés van:

$$\text{hullámszám}[\text{cm}^{-1}] = \frac{1}{\text{hullámhossz}[\text{cm}]} = \frac{10^4}{\text{hullámhossz}(\text{mikron})[\mu]}$$

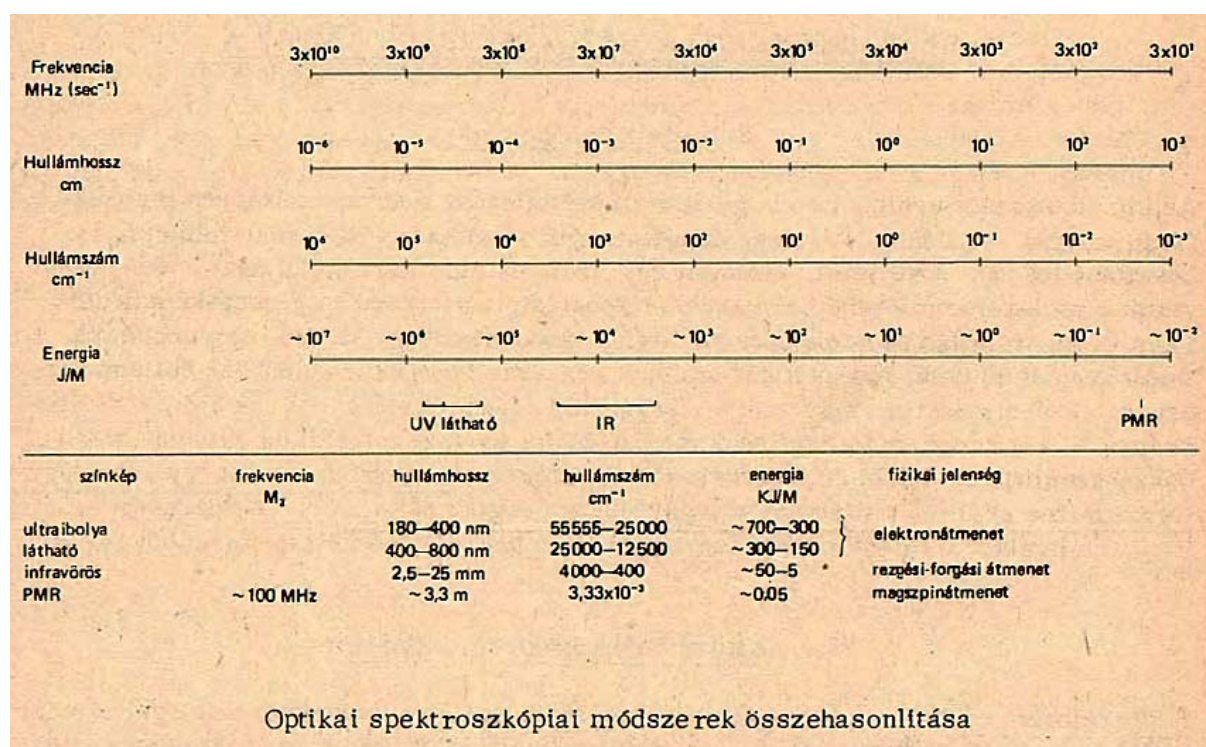
A spektroszkópia alkalmazását a *Lambert-Beer* törvény teszi lehetővé. Ez a felvett fény mennyisége, a molekula abszorpciós tulajdonsága és a koncentráció között állapít meg összefüggést:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\gamma c l}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

A az oldat abszorpciója, I_0 az eredeti fény intenzitása, I az anyag elnyelése után maradt fényintenzitás, γ a moláris abszorpciós koefficiens, ε a moláris abszorpciós koefficiens, c az oldat koncentrációja, l pedig a rétegvastagság. Az $\frac{I}{I_0}$ hányadost transzmisszióknak (T) nevezzük, és százalékos értékben fejezzük ki. Az elnyelés mértékéül az infravörös spektroszkópiában ezt választjuk.

Ha egy anyag százalékos transzmisszióját a hullámszám függvényében ábrázoljuk, spektrumot kapunk. A szerves kémiában használatos spektrofotometriás módszerek az elektromágneses sugárzásnak csak viszonylag kis tartományait használják ki, és a módszereket e tartományok szerint csoportosítjuk. A tartományok határaitól a táblázat tájékoztat.



A táblázatból látható, hogy a különböző tartományokban elnyelt fényenergia – energiájától függően – különböző nagyságú és ennek megfelelően a molekulában különböző fizikai változásokat eredményez.

MOLEKULÁRIS MOZGÁSOK

Az ultraibolya és látható fény tartománya között nincs éles határvonal, azok egymásba olvadnak. Az elnyelt fény energiája is olyan nagy, hogy elektront emelhet át a legfelső betöltött (HOMO) pályáról a legalsó üres (LUMO) pályára. Az ultraibolya és látható spektrumokat ezért összefoglalóan elektronszínképeknek nevezzük, és a következőkben, amikor ultraibolya spektrofotometriáról lesz szó, akkor mindig hozzáértjük a látható tartományt is. Az infravörös fény kvantumjai lényegesen kisebb energiát képviselnek, és a vegyületekben csupán rezgéseket hoznak létre, amelyekhez kisebb mértékben forgások is társulnak. Végül magmágneses-rezonancia spektroszkópiában az elnyelt fény a magok spinállapotában hoz létre változást. A következőkben az egyes spektroszkópiai módszerekről egyenként lesz szó.

1. Ha az energia 150-700 kJ/M nagyságrendű, a molekula vegyértékelektronjai alapállapotukból gerjesztett állapotban kerülnek. Az elektronátmeneteknek megfelelő fényelnyelés a spektrum **ultraibolya és látható** tartományába esik.
2. Ha a felvett energia ennél kisebb (5-50 kJ/M nagyságrendű), a molekulában a kötések mentén csupán rezgések és forgások lépnek fel. Ez a fényelnyelés a spektrum **infravörös** tartományába tartozik.
3. Ha az elnyelt energia még kisebb (~0,05 kJ/M nagyságrendű), csupán az elektronspin-, illetve az atommagspin-szinteken következik be változás. Így jönnek létre az elektronspin-rezonancia-, illetve magmágneses-rezonancia spektrumok.

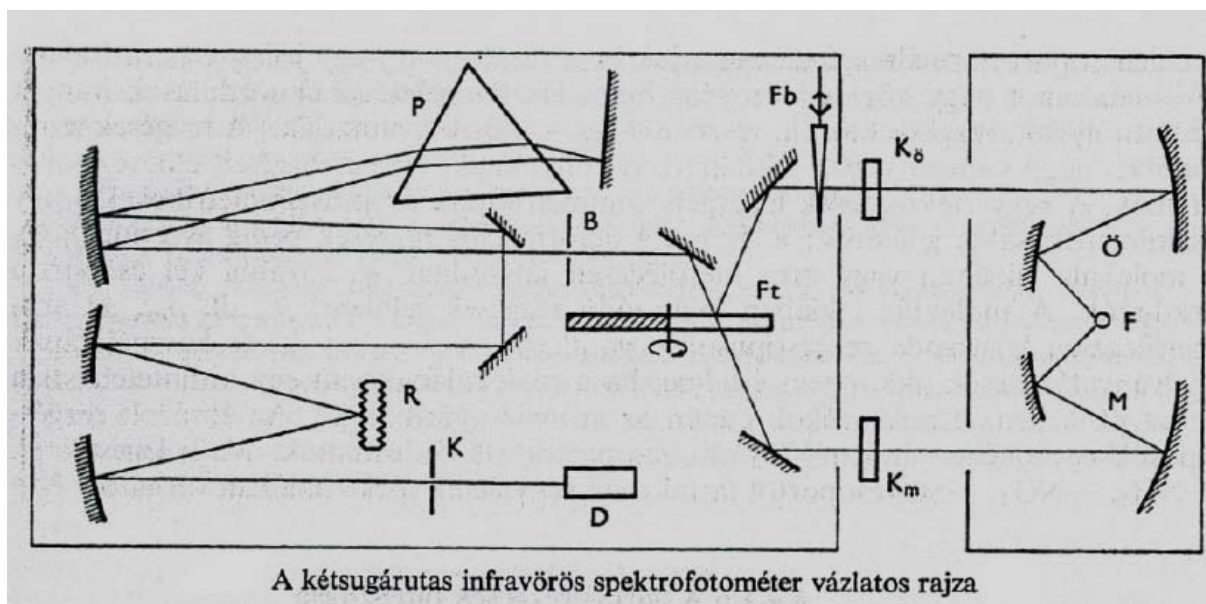
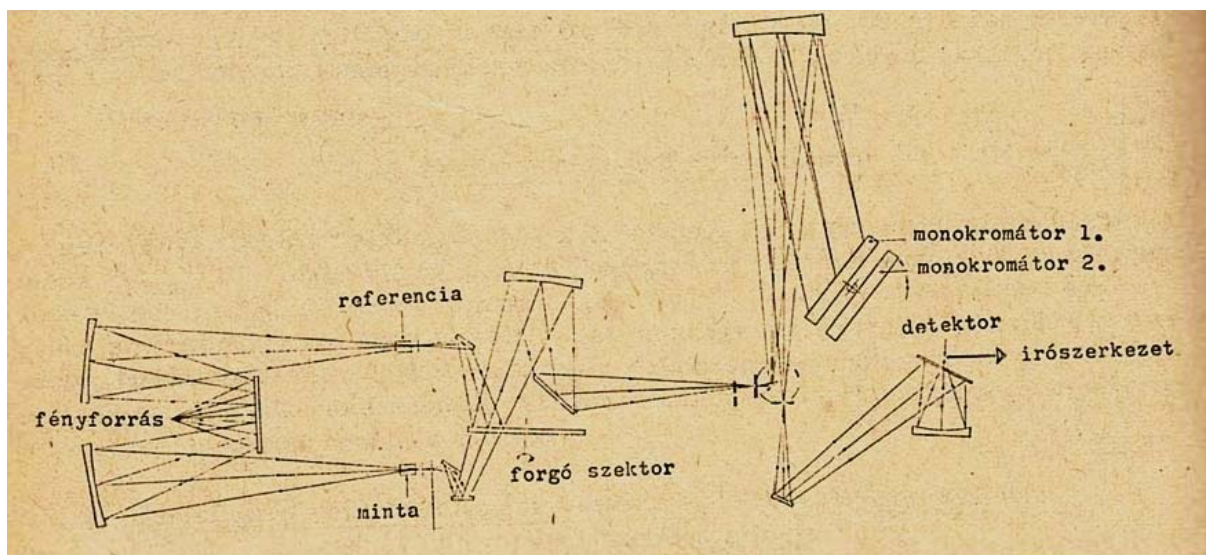
A következőkben csupán az úgynevezett rezgési-forgási színképekkel, az infravörös spektrummal foglalkozunk.

MŰSZER

Az alábbiakban az infravörös spektrofotométer vázlatos felépítését ismertetjük (Unicam SP 1200 gyártmányú).

Az infravörös spektrofotométerben fényforrásként ún. Nernst szálát (izzó keramit rúd) alkalmazunk. Az általa kibocsátott fény tükrök segítségével két részre bomlik, az egyik keresztülhalad a vizsgálandó anyagon (ez a mérősugár), a másik (a referencia-sugár) részben az oldószeren, vagy üres küvettán. A két sugárnyaláb ezután másodpercenként 15-ször váltakozva egy forgó szektor segítségével gyors váltakozásban (ismét tükrök és rések segítségével) a monokromátorra jut. A monokromátor optikai rács, amely az infravörös fényt felbontja és lassan elfordulva a különböző hullámhosszúságú és intenzitású fénysugarakat – újból tükrök és szűrők közbeiktatásával – egymás után az érzékelő berendezésre juttatja. Az érzékelő (detektor) gázzal töltött, rugalmas falú fémdoboz, amely a bejutó infravörös sugarak hatására kitágul.

Ezt a mozgást alkalmas írószerkezetre viszik, amely a spektrumot regisztrálja, azaz a detektor által érzékelt %-os fényáteresztést a hullámszám (vagy ritkább esetben a hullámhossz) függvényében rajzolja.



FELVÉTELI TECHNIKA

A felvételi technika a vizsgálandó minta szerint több féle lehet.

Kálium-bromid tablettá. A leggyakrabban alkalmazott módszer. A 2 mg kristályos állapotú vizsgálandó anyagot 300 mg kálium-bromiddal együtt elporítjuk megfelelő finomságúra, majd nagy nyomáson átlátszó tablettává préseljük. A kálium-bromidnak a vizsgált tartományban ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) nincs számottevő elnyelése így a felvételnél sem zavar. Összehasonlítóként anyagot nem tartalmazó kálium-bromid tablettát használunk.

Nujol szuszpenzió. A vizsgálandó anyag megfelelő mennyiségét kevés, nagytisztaságú paraffin olajjal (nujol) finom szuszpenzióvá dörzsöljük, majd két üres (anyagot nem tartalmazó) kálium-bromid tablettá közé kenjük. Mivel a nujolnak, mint paraffin szénhidrogénnek bizonyos spektrum-tartományokban saját elnyelése is van, e helyeken a spektrum nem értékelhető.

Folyadék film. Ha a vizsgálandó vegyület kellően viszkózus és forráspontja is megfelelően magas, két üres kálium-bromid tabletta közé kenve, kényelmesen vehető fel a spektrum.

Oldat-technika. A vizsgálandó anyagot megfelelő oldószerben feloldjuk és küvettába töltjük. A referencia-sugár útjába azonos rétegvastagságú küvettába oldószert teszünk. Az alkalmazott oldószernek nem szabad oldania a küvetta ablakául szolgáló kálium-bromid lemezt, ezen kívül minimális fényelnyeléssel rendelkezzen, de természetesen a mintát megfelelően oldja. E követelményeknek csak kevés oldószer tesz eleget. Leginkább használatos a szén-tetraklorid (amely csak egy viszonylag kis színtartományban nem áteresztő), kloroform és széndiszulfid. Kvantitatív mérésekre (koncentrációmérés, hidrogénhid vizsgálatok, stb.) csak ez a technika alkalmazható.

KARAKTERISZTIKUS ELNYELÉSI SÁVOK

Mint már említettük, infravörös fény elnyelése esetén a molekulában rezgések (és forgások) lépnek fel, a spektrumban pedig az elnyelt fénynek megfelelő elnyelési sávok jelennek meg. E sávok helyzetét hullámszámukkal (ν^*) jellemzzük. A hullámszám elsősorban a rezgő atomok tömegétől (m_1, m_2 ; $m_1 m_2 / m_1 + m_2 = m$: redukált tömeg) és a kötési állandótól (f) függ /Hooke képlet/:

$$\nu^* = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Mivel a hidrogénatom tömege lényegesen kisebb, mint az összes többi atomé, a H-X kötések elnyelési sávjai jól elkülönülve a spektrum többi részétől, a magasabb hullámszámú tartományban találhatók. A többszörös kötéseknel viszont a kötési állandó értéke változik meg jelentősen, így ezek a sávok is könnyen felismerhetők.

Az infravörös spektrofotometriának a szerkezetvizsgálatra való felhasználását az teszi lehetővé, hogy bár az egyes kötések frekvenciája *nagyjából* független a környezetüktől és így az elnyelési sávok helyzete *megközelítőleg* állandó, frekvenciáját azonban kis mértékben befolyásolja a környezet és ez teszi lehetővé, hogy pl. a különböző típusú karbonil-sávokat (sav, észter, savamid, stb.) felismerjük.

Abszorpció-típusok

1. Alaprezgések: a spektrum legjellegzetesebb és legerősebb sávjainak felelnek meg. Két fajtájuk különböztethető meg:

- A/ vegyértékrezgés: a kötéshossz megváltozásával jár,
- B/ deformációs rezgés: a kötésszög megváltozását eredményezi.

2. Egyéb rezgések: egyes esetekben jellegzetes elnyelési sávokat eredményeznek. Főbb típusaik:

- A/ felharmonikusok: az alaprezgések kétszeresének, háromszorosának, stb. felelnek meg, általában gyengék,

- B/ kombinációs sáv: alaprezgések összegéből vagy különbségéből jönnek létre,

- C/ Fermi-rezonancia: kapcsolás alaprezgés és felhang vagy kombinációs sáv között.

Feltétele, hogy a felhang vagy kombinációs sáv az alapsáv közelében legyen, szimmetriájuk is azonos legyen, és a molekulában is egymáshoz közel helyezkedjenek el a rezgő atomok. A

Fermi-rezonancia eredményeképpen a felhang vagy kombinációs sáv abnormálisan felerősödik vagy felhasad.

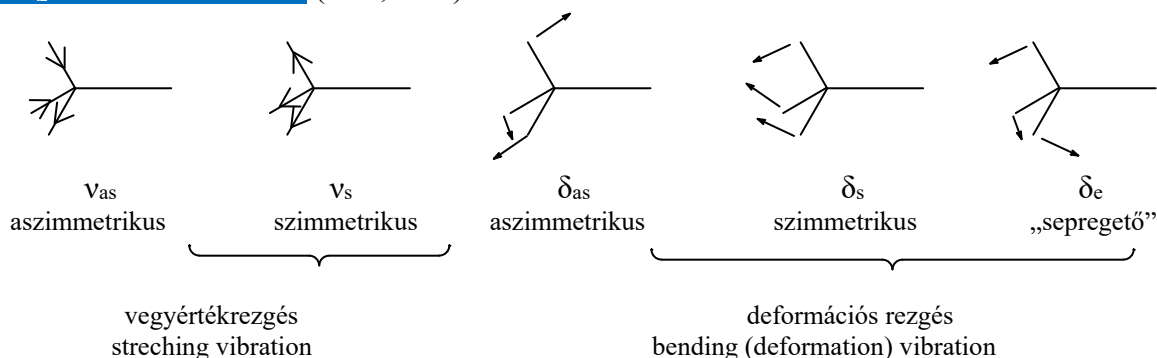
A különböző csoportrezgések és kötési rezgések között a kapcsolódás feltétele az, hogy a kötések azonos szimmetriájúak legyenek, az elnyelés azonos területre essék és a rezgő atomok vagy atomcsoportok a molekulában egymáshoz közel helyezkedjenek el.

Az alaprezgések főbb típusai

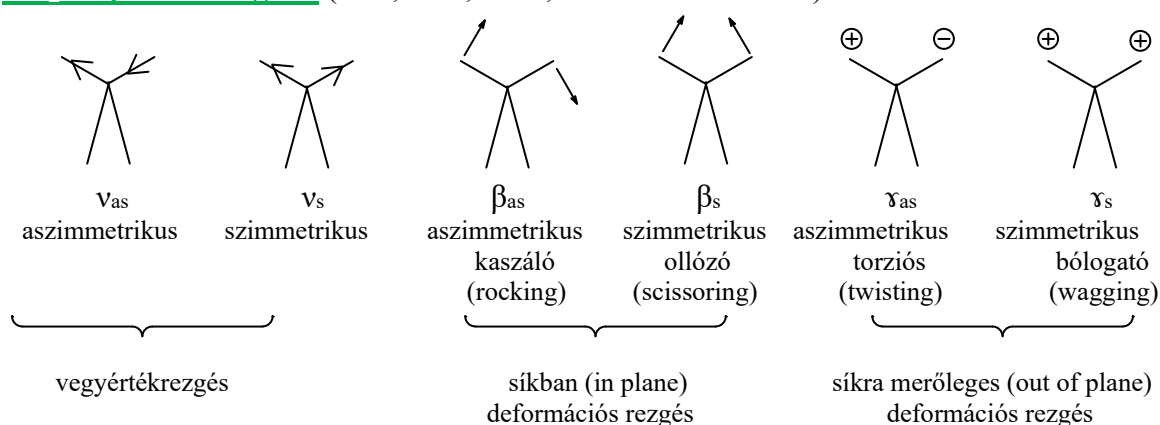
Az egyes funkciós csoportoknak a csoportok szimmetriájától függően különböző alaprezgései vannak. Bár nem mindig jelenik meg valamennyi, vagy egy másik sáv elfedheti, ismeretük mégis nagyban elősegíti a spektrumértékelés biztonságát. A következőkben a legfontosabbakat tekintjük át. Jelölésüket Holly és Sohár javaslata alapján adjuk meg (a nemzetközi irodalom ettől eltérő).

A vegyértékrezgések jele ν . A deformációs rezgéseknek többféle jelölése van. Ha a funkciós csoportban nincs kitüntetett sík, jele δ . Ha van kitüntetett sík, akkor az ebben a síkban történő rezgések jele β , a síkra merőlegeseké γ (a könnyebb irodalmi tájékozódás érdekében a megfelelő angol nevet is közöljük). Az alaprezgések függenek a szimmetria-viszonyoktól és csak abban az esetben jelennek meg az infravörös spektrumban, ha a rezgések dipólus változásával járnak.

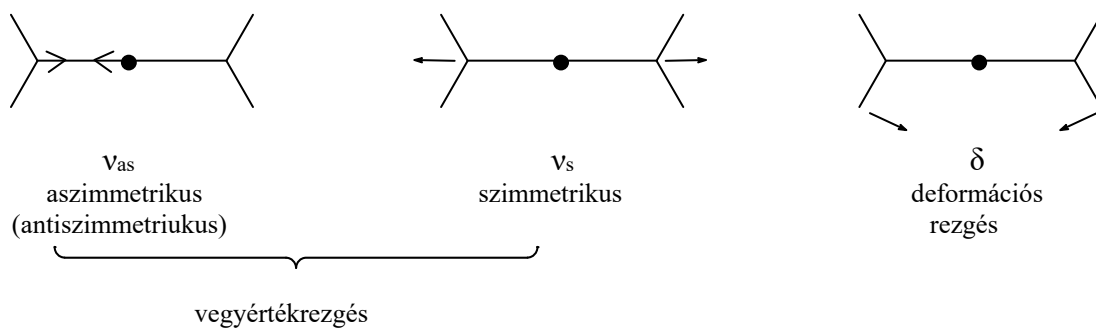
XY_3 csoportok rezgései (CH_3 , NH_3)



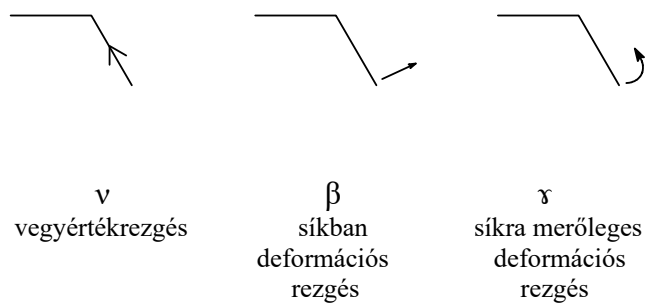
XY_2 csoportok rezgései (CH_2 , NH_2 , CO_2^- , NO_2 /nem lineáris/)



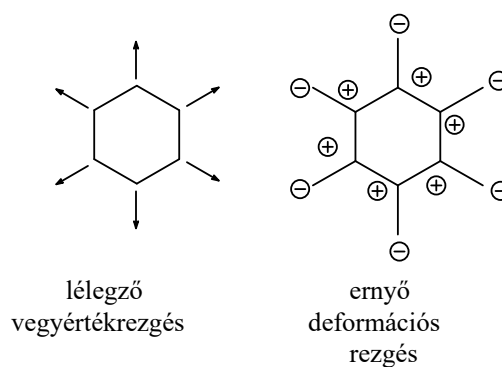
XY₂ csoportok rezgései (O=C=O, C=C=C /**lineáris**/)

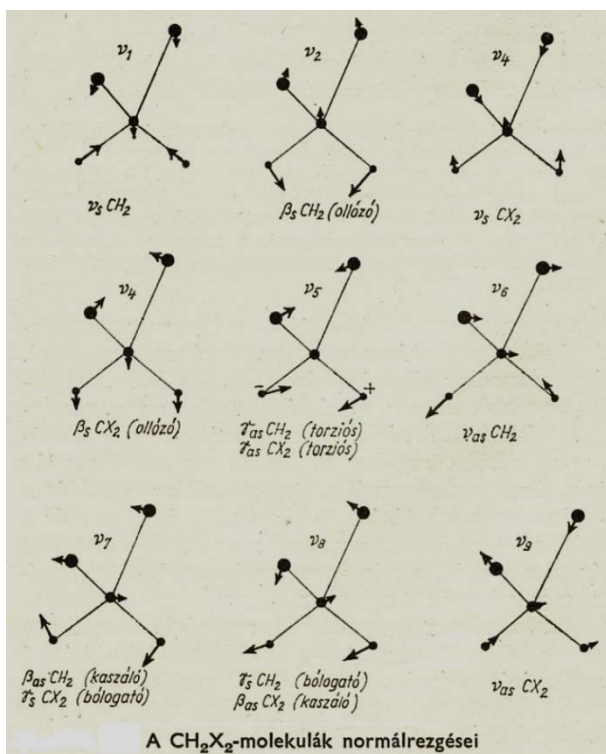
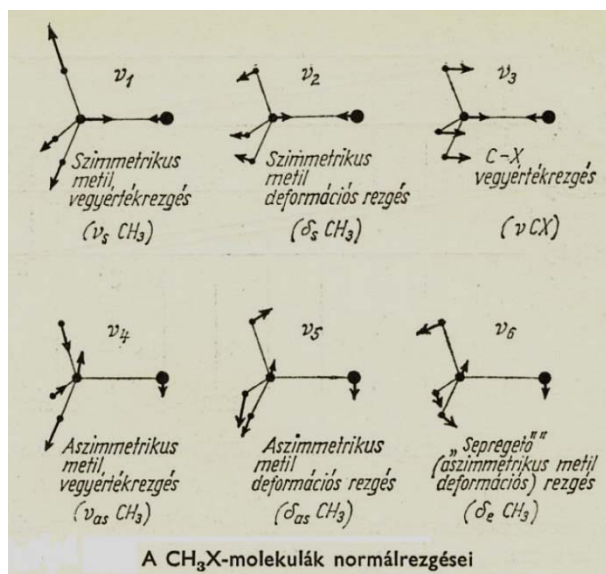


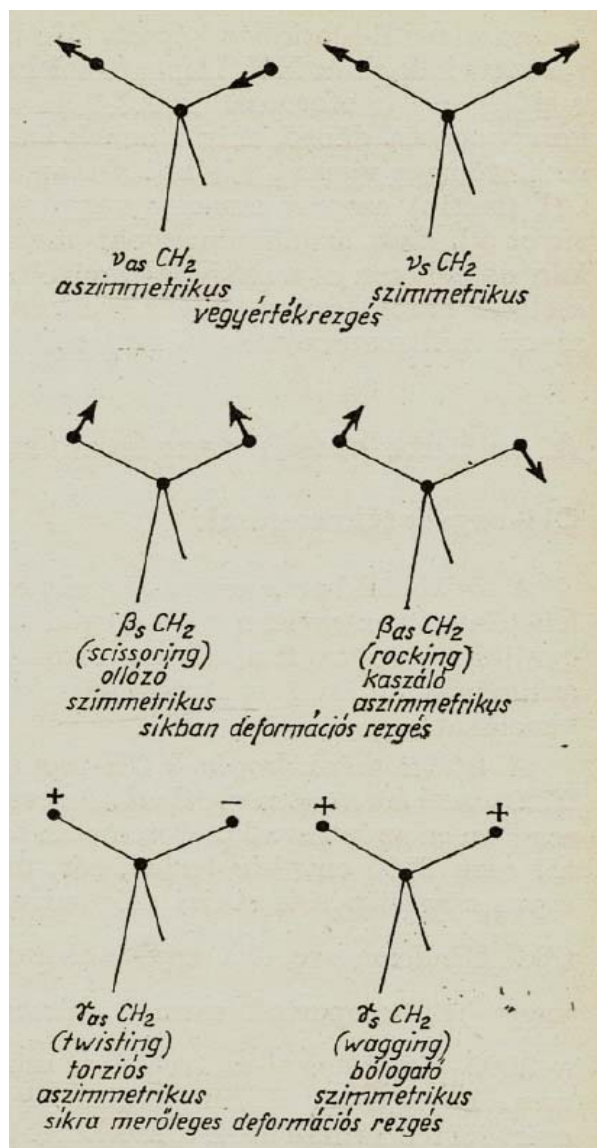
XY csoportok rezgései (OH)



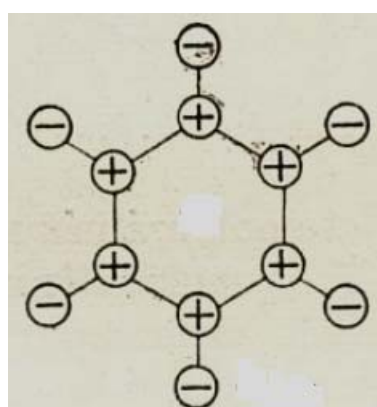
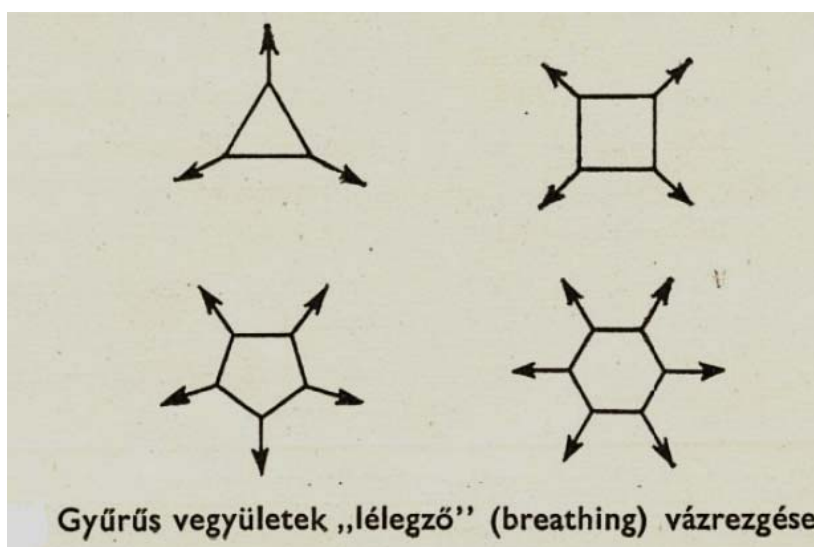
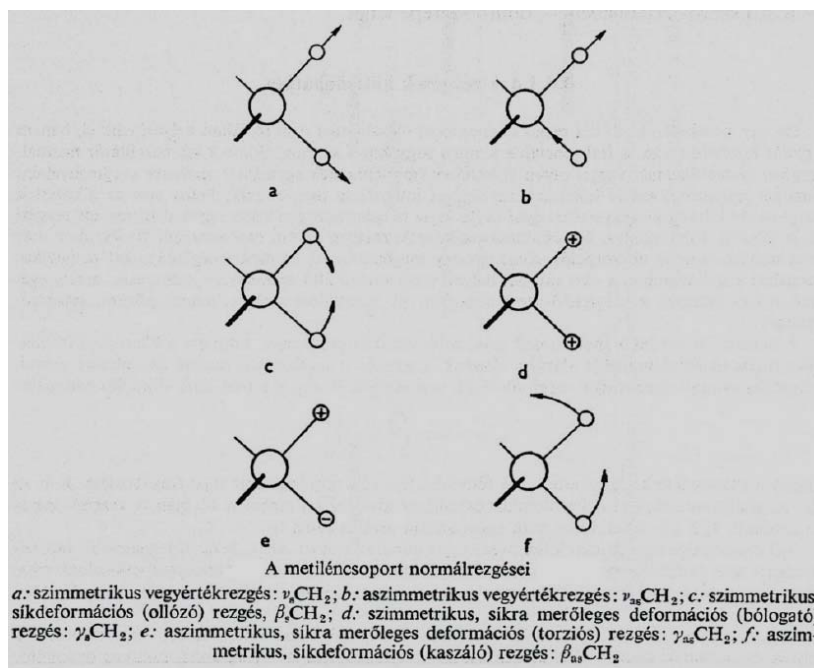
Gyűrűk rezgései (benzolszármazék)







A metilén (és bármely XY_2) csoport rezgéstípusai



Az abszorpciós sávok legjellemzőbb tulajdonságai

Az infravörös színkép abszorpciós sávjait három tulajdonságukkal jellemezzük: az elnyelés helyével, intenzitásával és a sáv alakjával.

1. Helyzet: hullámszámban [cm^{-1}] adjuk meg (rendszerint 0-ra vagy 5-re kerekítve)
2. Intenzitás: bár mód van pontos mérésre, általában csak szóval jelöljük (igen erős /vs/, erős /s/, közepes /m/, gyenge /w/, igen gyenge /vw/, változó /variable/). Az elnyelés intenzitását a %-os transzmisszió értéke mutatja, általában azonban nem szoktuk számszerűen megadni.
3. Alak: még kevésbé pontosan jellemezhető a sávok alakja. Ezért ezt is csak jelzőkkel fejezzük ki (éles, közepes, széles, részmaximumokkal tarkított, keskeny, tölcészerűen kiszélesedő, változó, stb.).

A spektrum értékelésénél a hullámszám-értéken felül az intenzitás és a forma is segítségünkre van (bár a két adat csak kvalitatív). Így pl. ezek ismeretében egy széles lapos sávot nem asszignálhatunk C-H kötéshez, vagy egy gyenge elnyelést C=O csoport vegyértékrezgési sávjaként.

AZ INFRAVÖRÖS ABSZORPCIÓS SÁVOKAT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK

Az infravörös elnyelési sávokat számos tényező befolyásolja. Az alábbiakban a legfontosabbak hatását tárgyaljuk a vegyértéksávok helyzetére. A deformációs sávokra ellenkező hatások érvényesek. Az ismertetendő tényezők természetesen hatnak a sávok intenzitására és alakjára is, ezt azonban eddig kevésbé vizsgálták.

1. Intermolekuláris tényezők

1.1. Halmazállapot: a különféle táblázatokban megadott hullámszám értékek általában oldatos vagy kálium-bromid pasztillában felvett spektrumra vonatkoznak. Gázhalmazállapotban a sávok helyzete általában magasabb, mint híg, apoláris oldószerben. Poláris oldószerben vagy szilárd halmazállapotban (KBr pasztillában) viszont a sáv lefelé tolódik el. Kristályos állapotban rendszerint élesebbek a sávok, sok esetben felhasadtak, máskor egyenesen eltűnnek. Oldatban, ha lehetőség van többféle konformer fellépésére, ezek sávjai együttesen megjelennek. Általában poláris oldatban a sávok szélesebbek (folyadék halmazállapotban szintén).

1.2. Hőmérséklet: a felvételt rendszerint szobahőmérsékleten készítjük. A hőmérséklet emelkedésével a sávok helyzete némileg emelkedik.

1.3. Asszociáció: hatása igen jelentős lehet, különösen szabad elektronpárral rendelkező csoportoknál. Asszociáció felléphet az oldott anyag molekulái között, vagy az oldott anyag és az oldószer molekulái között, továbbá egyazon molekulán belül különböző funkciós csoportok között. Az asszociációnál különösen a hidrogén hidaknak van nagy jelentősége. Asszociáció hatására a sávok helyzete alacsonyabb hullámszámok felé tolódik el, intenzitása erősödik, alakja pedig szélesedik. Az intramolekuláris asszociáció hatására bekövetkező változások a koncentrációtól függetlenek, az intermolekuláris asszociáció hatására bekövetkező változások a koncentrációtól erősen függenek.

2. Intramolekuláris tényezők

2.1. Tömeghatás: eredménye a Hooke képletből világos. A nagyobb együttrezgő tömeg általában csökkenti a sávok helyzetét. Ez elsősorban a hidrogén→deutérium cserénél lényeges. Ha valamely vegyületben a hidrogént deutériummal cseréljük, az X-H-nak megfelelő X-D sávok helyzete $\sqrt{2}$ -ször csökken ($\nu_{\text{C-H}}$: 3100-2800 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-D}}$: 2300-2050 cm^{-1} ; $\nu_{\text{X-H}}/\nu_{\text{X-D}} \cong \sqrt{2}$). Az eltolódások segítségünkre lehetnek a sávok asszignációjában és különösen a hidrogénhidak vizsgálatában.

2.2. Elektronos hatás: igen lényeges, mert lehetővé teszi a hasonló, de nem azonos funkciós csoportok felismerését. Az *elektronszívó* szubsztituensek (-I, -M, -H) általában növelik a hullámszámot, az *elektronküldő* szubsztituensek (+I, +M, +H) csökkentik. Az elektronos hatások áttevődésénél igen fontos szerepe van a koplanaritásnak és kolinearitásnak. Így pl. mind a telítetlen, mind az aromás rendszerek konjugációja jelentősen csökkenti a vegyértékrezgések helyét, sőt a sávok felhasadását is eredményezheti, de csak akkor, ha a π -elektronpályák koplanárisak. Hasonlóképpen a gyűrűs ketonokban az oxocsoport vegyértéksávja az α -helyzetű halogén hatására felfelé tolódik el, de csak akkor, ha a halogénatom és az oxocsoport megközelítően koplanáris (ekvatoriális állás). A telítetlen kötésű szénatomokhoz fűződő hidrogénatomok sávja felfelé tolódik, hasonlóképpen hullámszám emelő hatása van az elágazásoknak is.

2.3. Szterikus hatás: már abban is megnyilvánul, hogy megakadályozhatja a konjugálódó csoportok koplanaritását és ezzel az elektronos hatások áttevődését. A térbeli gátlás általában hullámszám növelő hatású. Különösen jellemző a gyűrűfeszülés eredménye. Minél feszültebb a gyűrű, annál magasabb a gyűrűatomokhoz fűződő hidrogének, valamint az exo helyzetű kettőskötések (C=C és C=O egyaránt) vegyértékrezgése. Ezzel szemben az endo helyzetű kettőskötések sávja csökken. Az eltolódások egyes esetekben alkalmasak a gyűrűtagszám meghatározására is.

Ismételten hangsúlyozzuk, hogy az említett általánosítások a vegyértékrezgésekre érvényesek, a deformációs rezgésekre általában ellentétes megállapítások tehetők.

NÉHÁNY SZEMPONT AZ INFRAVÖRÖS SPEKTRUMOK ÉRTÉKELÉSÉHEZ

Az infravörös spektrum értékelése lényegében azt jelenti, hogy a spektrum egyes sávjaihoz bizonyos kötések, vagy csoportok rezgéseit hozzárendeljük (asszignáljuk). Ehhez a következő szempontok figyelembe vétele hasznos lehet.

1. Az infravörös spektrofotometria nem abszolút módszer, hanem empirikus. Az asszignáció legtöbbször nem elméleti meggondolások, hanem tapasztalati szabályok alapján történik, így lényegesen bizonytalanabb, mint az elméletileg jól megalapozott metodikák (pl. proton-mágneses rezonancia spektroszkópia).
2. Az infravörös spektrofotometria jelenleg a legfontosabb funkciós csoport kimutatási módszer. A preparatív kémikus számára gyors és viszonylag egyszerű lehetőséget ad a reakció kvalitatív követésére és a végtermék szerkezetvizsgálatára, ismeretlen szerves vegyületeknél (pl. természetes anyagok) számos fontos funkciós csoport jelenlétének megállapítására.

3. A módszer előnyeit komplex módon, a többi spektroszkópai módszerrel, valamint más szerkezet- és mechanizmus-vizsgáló eljárással (pl. reakciókinetika) kiegészítve kell alkalmazni.
4. Először tájékozódunk a spektrumban. A 3650-1500 cm⁻¹ és az 1000-650 cm⁻¹ tartomány az értékesebb, mivel itt jellegzetesebb sávok találhatók, számuk kevesebb, így az átfedések valószínűsége kisebb. Az 1500-650 cm⁻¹ tartomány viszont jellemzőbb az egész vegyületre, mivel ez sávokban rendszerint gazdag és alig van két vegyület, amelynek az infravörös spektruma (különösen ezen a területen) azonos lenne. Ennek megfelelően az infravörös spektrum kiválóan alkalmas ismeretlen vegyületek azonosítására. Ha két vegyület infravörös spektruma azonos, akkor nagy (bár nem abszolút) biztonsággal állíthatjuk, hogy a két vegyület azonos.
5. Keressünk mindig sávcsoportokat. Ha egy funkciós csoport egy jellegzetes sávját a spektrumban megtaláltuk, keressük meg a hozzátartozó többi sávot is. Csak így érhetünk el kellő biztonságot az asszignációban. Ezért szükséges tudnunk, hogy az adott funkciós csoporthoz milyen alaprezgések tartoznak. A vinilcsoportot például viszonylag könnyű megtalálnunk, mivel egy sor karakterisztikus elnyelési sávval rendelkezik (3085_{as} =CH₂, 3030 =CH, 2980_s =CH₂, 1640 C=C, 1420 =CH₂, 1290 =CH, 990, 910 CH₂, CH). Ezzel szemben az aldehidek és ketonok megkülönböztetése nehéz, mert az egymáshoz közel eső karbonil vegyértéksávon kívül sokszor alig van más támpontunk az asszignációhoz.
6. Csak azokat a sávokat asszignáljuk, amelyeknél ez egyértelműen lehetséges. A legtöbb vegyület sávokban gazdag spektrumában általában nem lehetséges valamennyi sáv asszignációja, ne is törekedjünk erre. Ha egy sávot körültekintő megfontolás után sem tudunk valamely rezgéshez hozzárendelni, ne erőltessük az asszignációt. Az értékelésnél a bizonytalan hozzárendelést mindig különböztessük meg a biztostól.
7. Egy sáv hiánya nem okvetlenül bizonyítja a csoport távollétét; előfordulhat, hogy bizonyos hatások következtében a csoport szokatlan helyzetbe tolódik, esetleg szokatlan intenzitással vagy alakkal rendelkezik, más funkciós csoport ugyanide eső vagy ide tolódó sávjá elfedi. Egy sáv megléte viszont nem okvetlenül jelenti a kérdéses atom vagy csoport jelenlétét; ezért kell sávcsoportokat keresni, bár nem mindig asszignálható annak minden egyes tagja.
8. Tanulmányozni kell a rokon vegyületek és származékok spektrumát. A spektrumok bonyolultsága következtében egymástól szerkezetileg erősen eltérő vegyületek spektrumai között nehéz korrelációt megállapítani. Adott vegyületcsoporton belül viszont a kismértékű eltérések is jellegzetes változásokat eredményezhetnek a spektrumban; például sokszor nehéz az amino- és hidroxicsoporthoz megkülönböztetése. Ilyenkor célszerű a vegyületet acilezni. Ebben az esetben savamid, illetve észter keletkezik, amelyek megkülönböztetése rendszerint nem okoz különösebb problémát.

KARAKTERISZTIKUS KÖTÉSI ÉS CSOPORTREZGÉSEK

A mellékelt táblázatok csupán a tájékozódást segítik. Pontos asszignációhoz az irodalomban felsorolt könyvek szolgálnak.

Ultraibolya és látható spektrofotometria

MŰSZER

Az ultraibolya spektrofotometria gyakorlati kivitelezése a következőképpen történik. A vizsgálandó anyagot alkalmas oldószerben (pl. metanol, etanol, víz) feloldjuk és küvettába töltjük. A küvettát, valamint egy, csupán oldószert tartalmazó másik küvettát a spektrofotométerbe helyezzük. A spektrofotométerben fényforrásként deutérium (375 nm-ig) és wolframlámpa (330 nm-től) szolgál és az általuk kibocsátott fény tükrök segítségével és réseken keresztül először egy prizma (monokromátor) jut, amely a kevert fényt felbontja és a különböző hullámhosszúságú fénynyalábokat egymás után (ismét tükrök és rések segítségével) a vizsgálandó anyag oldatára, illetve az oldószerre bocsátja. A két küvettából kilépő fény intenzitását a műszer automatikusan összehasonlítja (detektor) és alkalmas írószerkezet segítségével a fényabszorpciót lineáris, vagy logaritmikus skálán a hullámhossz függvényében regisztrálja. Fényérzékelő berendezésként (detektor) fotocella szolgál. Mivel a közönséges üveg az ultraibolya tartományban fényt abszorbeál, a küvetta kvarcból készül és olyan oldószert kell használni, amely a vizsgált színek tartományban fényáteresztő.

AZ ULTRAIBOLYA SZÍNKÉP JELLEMZŐI

Az ultraibolya színek jellemzői azok a hullámhosszak, amelyeknél az elnyelés maximális $/\lambda_{\max}/$, illetve minimális $/\lambda_{\min}/$. A fényelnyelés mértékét a moláris extinkciós koefficienssel $/\epsilon/$, illetve annak logaritmusával $/\log \epsilon/$ szoktuk kifejezni. Ha a színekben egy adott elnyelési maximum egy másik vegyülethez képest magasabb hullámhossz felé tolódott, *batokróm*, ha alacsonyabb hullámhossz felé tolódott, *hipszokróm* eltolódásról beszélünk. Az abszorpció mértékének növekedését *hiperkróm*, csökkenését *hipokróm* hatásnak mondjuk.

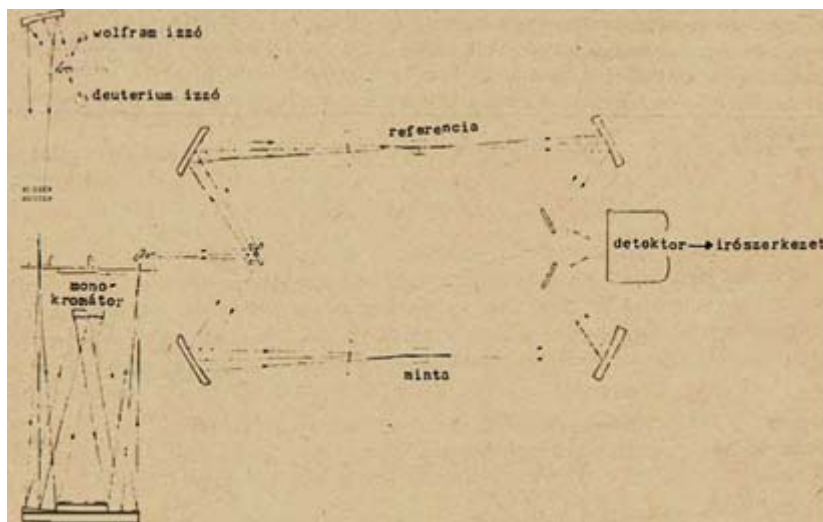
ÖSSZEFÜGGÉS AZ ULTRAIBOLYA SZÍNKÉP ÉS MOLEKULASZERKEZET KÖZÖTT

Mint már említettük, az elnyelt ultraibolya fény a molekulák elektronpályáinak betöltöttségében hoz létre változást. Ennek megfelelően az ultraibolya színekéből következtetéseket vonhatunk le a molekula elektronszerkezetére. A szokásos ultraibolya spektrofotométerekkel 180 nm hullámhossztól tudjuk mérni a fényelnyelést. Az ennek megfelelő energia olyan mértékű, hogy egy π -elektront kötőpályáról lazítópályára emelhet. Mivel a σ -kötő és lazítópálya közötti energiakülönbség az említett hullámhossznak megfelelő energiánál jóval nagyobb, azok a molekulák, amelyek csak σ -kötéseket tartalmaznak, az általunk szokásosan vizsgált ultraibolya tartományban nem mutatnak elnyelést. (Kivételt képeznek egyes olyan molekulák, amelyek magános elektronnéppárral rendelkező atomot tartalmaznak. Ezeknél a nemkötő pályáról magasabb pályára való átmenet gyenge fényelnyelést eredményezhet.) Az ultraibolya spektrofotometria tehát a vegyületek π -elektronszerkezetéről ad információt. Ismeretes, hogy minél kiterjedtebb (delokalizált) molekulapályák vannak a kérdéses vegyületben, annál kisebb lesz az energiakülönbség a HOMO és LUMO pálya között; ez más szóval azt jelenti, hogy annál kisebb energiájú (annál nagyobb hullámhosszú) fényt nyel el a vegyület. Ha a két frontorbitál (határ-elektronpálya) közötti energiakülönbség a látható fény kvantumjainak felel meg, akkor a vegyület a rábocsátott kevert (fehér) fényből a megfelelő energiájú (hullámhosszú) kvantumokat elnyeli,

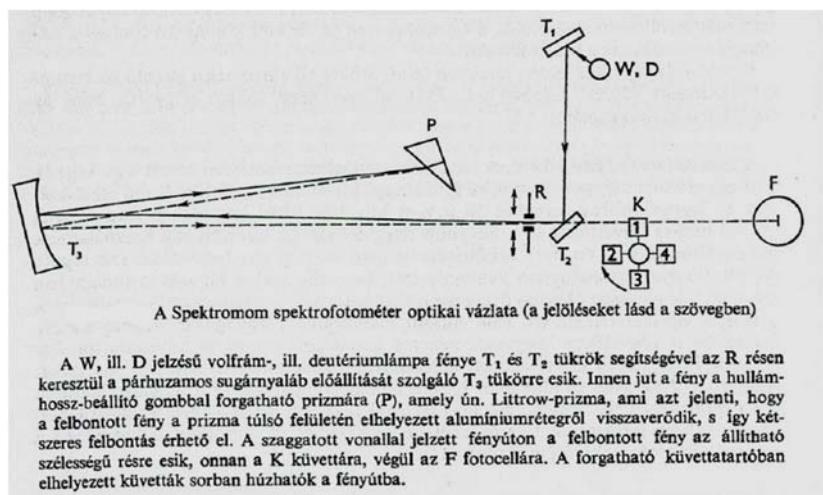
a vegyületet pedig az elnyelt szín kiegészítő színében látjuk. Az elnyelt fény és a kiegészítő fény hullámhosszáról, illetve színéről a mellékelt táblázat tájékoztat.

Elnyelt fény		Látható szín
hullámhossza Å	színe	
4000-4550	ibolya	sárgászöld
4550-4800	kék	sárga
4800-4900	zöldeskék	narancs
4900-5000	kékeszöld	vörös
5000-5600	zöld	bordó
5600-5800	sárgászöld	ibolya
5800-5950	sárga	kék
5950-6050	narancs	zöldeskék
6050-7500	vörös	kékeszöld

Mivel az ultraibolya fényelnyelés a legtöbb esetben követi a Lambert-Beer törvényt és mérése egyszerűen történhet, gyakran alkalmazzuk az ultraibolya spektrofotometriát kvantitatív mérésekre (koncentráció meghatározásra) is. Ilyen esetekben azonban előzőleg mindig meg kell győződnünk arról, hogy a fényelnyelés valóban követi-e az említett törvényt.



Az ultraibolya spektrofotométer elvi vázlata



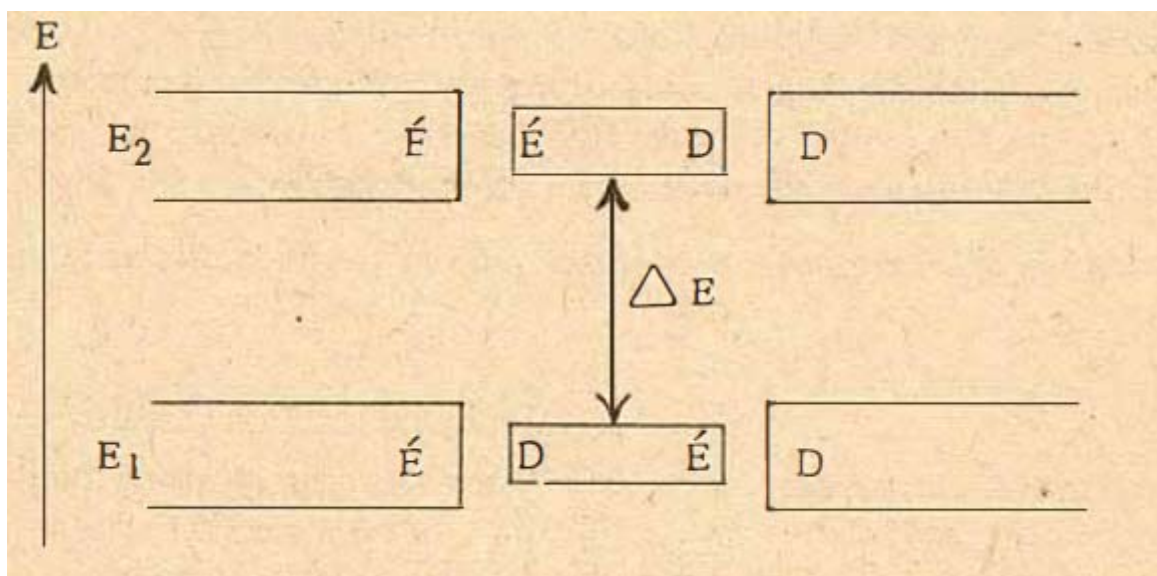
Egysugármenetes UV készülék

Magmágneses rezonancia spektroszkópia

ELMÉLETI ALAPOK

Azok az atommagok, amelyek páratlan számú nukleont (protont és neutron) tartalmaznak, kicsiny rúd-mágnesként viselkednek. Az így létrejövő mágneses dipólus a térben különböző helyzeteket vehet fel, amelyek azonban energetikailag ekvivalensek (elfajultak). Erős mágneses térben viszont a megfelelő energiaszintek között különbség van és a kétféle energiaszint közötti átmenet történhet. Így pl. ha protont tartalmazó vegyületet helyezünk erős mágneses térbe, akkor az általa képviselt mágneses dipólus elhelyezkedhet oly módon, hogy a dipólus déli vége a mágneses tér északi végével, északi vége pedig a mágneses tér déli végével kerül szembe. Ennél az állapotnál kissé magasabb energiájú az a helyzet, amikor a proton által képviselt mágneses dipólus északi vége a külső mágneses tér északi végével, déli vége pedig a külső mágneses tér déli végével kerül szembe.

Ha a protonokkal elektromágneses sugárzás formájában energiát közlünk, és ez az energia azonos a két energiaszint különbségével, akkor a protonok az alacsonyabb energiaszintű állapotból a magasabb energiaszintű állapotba kerülnek az említett energia különbség felvételével.



Az eddig említett optikai spektroszkópai módszerektől eltérően a magmágneses rezonancia spektroszkópiában az energiaszintek közötti különbség és így az ezeknek megfelelő frekvencia is függ a külső mágneses tértől:

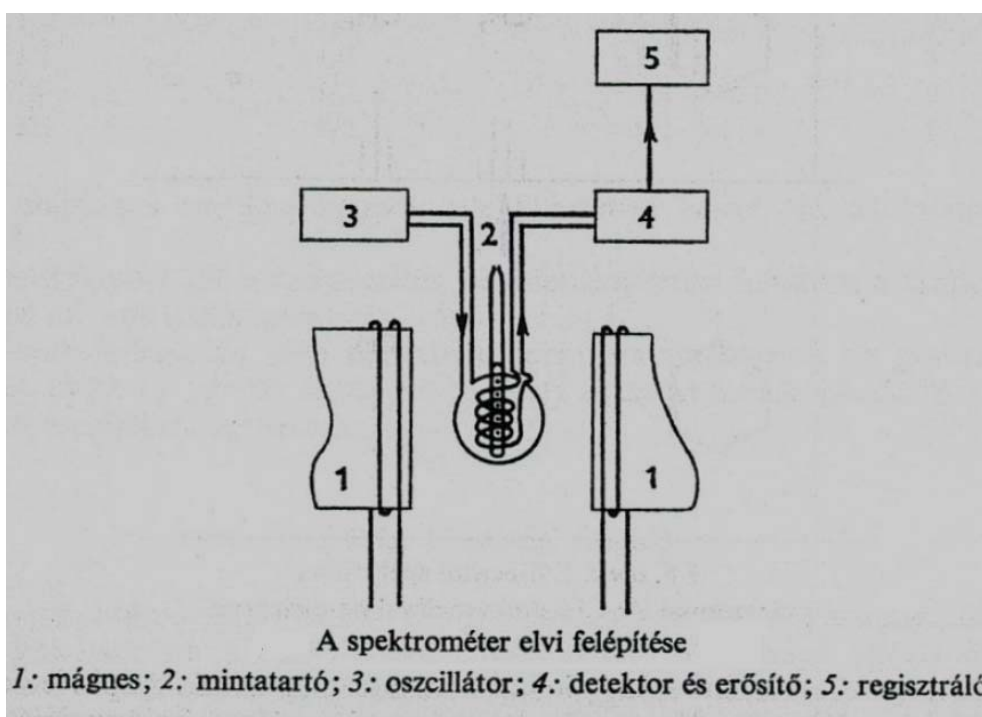
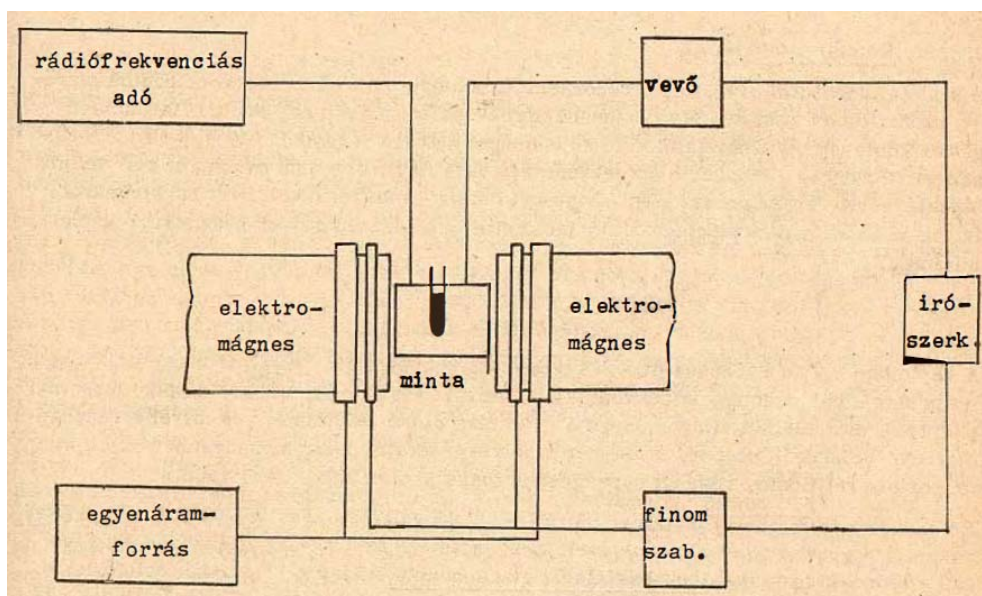
$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{H_0 h \gamma}{2\pi}$$

ahol H_0 a műszer által létrehozott homogén mágneses tér, γ pedig az úgynevezett giromágneses állandó. Hidrogénprotonokra a giromágneses állandó $2,675 \times 10^4 \text{ sec}^{-1} \text{ Gauss}^{-1}$ és ennek megfelelően 23 kGauss *külső mágneses térerősségnél* a besugárzó *elektromágneses sugárzásnak* 100 MHz frekvenciával kell rendelkeznie a rezonancia létrejöttéhez. Ezen frekvenciájú elektromágneses sugárzás hullámhossza 5 m, tehát a rádióhullámok tartományába esik. A molekulában levő protonok azonban nem közvetlenül a külső mágneses teret érzékelik, mivel a proton környezetében levő elektronok ezt leárnyékolják. Ezért a

különböző helyzetű protonoknál a rezonancia némileg eltérő frekvenciáknál jön létre, aszerint, hogy milyen mértékben vannak árnyékolva. A frekvencia eltolódásból tehát a protonok kémiai környezetére, illetve a molekulaszervezetre vonhatunk le következtetéseket. Ha az energiafelvétel mértékét a frekvencia függvényében ábrázoljuk, akkor mágneses rezonancia spektrumot kapunk.

MŰSZER

A fentiekből nyilvánvaló, hogy a rezonanciát kétféleképpen lehet létrehozni. Vagy állandó külső mágneses térnél a frekvenciát változtatjuk (frequency sweep), vagy állandóan tartott frekvenciánál a külső mágneses teret (field sweep). A gyakorlatban ezt a második módszert szokták alkalmazni.



FELVÉTELI TECHNIKA

A vizsgálandó anyagból alkalmas oldószerben oldatot készítünk, ezt küvetába töltjük és erős elektromágnes sarkai közé helyezzük. Az elektromágnes pólusai a térerősség finom szabályozása céljából további áramtekercsekkel van ellátva és a bennük folyó áramerősség változtatásával a külső mágneses tér szűk határok között pontosan változtatható (field sweep). Mivel 23kiloGausz külső térerősségnél 23 milliGausz nagyságrendű térerősség változásról van szó, igen fontos, hogy a mágneses tér teljesen homogén legyen. Ezért a méréseket állandó külső hőmérsékletnél és az apró mágneses inhomogenitások kiküszöbölése végett a küvetta pörgetése közben kell végezni. A küvetát szorosan körülveszi a besugárzó rádiófrekvenciás hullámokat kibocsátó adótekercs, a vevőtekercs pedig érzékeli a sugárzás elnyelődése (rezonancia) következtében fellépő áramerősség változást. E változásokat megfelelő erősítés után az írószerkezet a frekvencia, illetve a delta egységek függvényében ábrázolja.

A vizsgálatokhoz általában 10-20 mg mintát veszünk és azt aprotikus oldószerben (pl. deuterált kloroform, CDCl_3 , deuterált metanol, CD_3OD , szén-tetraklorid CCl_4) oldjuk fel, szükség esetén szűrjük. (Az esetleg oldhatatlan részek az oldatban inhomogenitást okoznának). Az oldathoz ezután egy referencia anyagot adunk (l. alább) és ezután a mintát a műszerbe helyezzük.

AZ NMR SPEKTRUM JELLEMZŐI

Az infravörös színeképekhez hasonlóan az NMR színeképet is 3 adattal jellemezzük. A kémiai eltolódás, a szpin-szpin csatolás (a jelek felhasadása, finomszerkezet) és az integrált görbe lépcsőmagassága. Az infravörös színeképpel ellentétben az NMR színekép e 3 sajátosága pontosan és a legtöbb esetben kvantitatívan jellemezhető.

1. Kémiai eltolódás
2. Szpin-szpin kölcsönhatás
3. Integrált spektrum

1. Kémiai eltolódás

Amint az előbbiekből kitűnik, a rezonanciafrekvencia abszolút értékének pontos mérése nehéz. Ezért nem magát a rezonanciafrekvenciát, hanem egy adott referenciavegyület konstans frekvenciájától való különbséget szoktuk megadni. Mivel pedig a rezonanciafrekvencia műszer alapfrekvenciájától is függ, olyan mennyiséget kell definiálnunk, amely érvényes különböző alapfrekvenciájú műszerekkel mért spektrumokra is. Ez az érték a δ egységben kifejezett kémiai eltolódás, amelyet a következő képlet jellemez.

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{műszer}}}$$

A képletben ν_x a kérdéses proton rezonanciafrekvenciája, ν_{TMS} a referenciavegyület protonjainak rezonanciafrekvenciája, a nevezőben pedig a műszer alapfrekvenciája szerepel. A képletből világos, hogy a δ értéke dimenzió nélküli, és mivel a rezonanciafrekvenciákat Herz-ben, a műszer alapfrekvenciáját pedig megahertzben adjuk meg, δ értéke milliomod résznyi egységekben (pars pro million, ppm) adódik.

Referenciavegyületnek a tetrametil-szilánt (TMS) választjuk, mivel 12 hidrogénje ekvivalens és egyetlen jelet ad, amelynek frekvenciája a szerves vegyületekben szokásosan előforduló protonok frekvenciájánál alacsonyabb, és így δ értéke legtöbbször pozitívnak adódik. A tetrametil-szilán rezonanciafrekvenciáját önkényesen 0-nak választjuk. Az előbbiből az is következik, hogy a kémiai eltolás herz-ben kifejezett értéke függ a műszer alapfrekvenciájától. 100 MHz alapfrekvenciájú készüléknél

$$1\delta = 100 \text{ Hz}$$

Az NMR spektrumot általában úgy szoktuk regisztrálni, hogy a tetrametil-szilán 0 ppm-nél megjelenő jele a spektrum jobb végéhez közel essék, és a δ skála értéke bal felé emelkedjék. A térerősség viszont a spektrumban balról jobb felé, tehát a delta skálával fordított irányban emelkedik. **Ha egy jel az NMR spektrumban egy másik jelhez képest magasabb δ értéknél** (alacsonyabb térerősségnél) **jelenik meg, paramágneses eltolódásról** (deshielding effect, downfield shift), **ha alacsonyabb δ értéknél** (magasabb térerősségnél) **diamágneses eltolódásról** (shielding effect, upfield shift) beszélünk.

A régebbi irodalomban a δ skála mellett használatban volt a τ skála is. Mivel az irodalomban még ma is használatos itt-ott ez a skála, a τ -ban megadott értéket az alábbi képlettel számolhatjuk át δ értékre:

$$\delta = 10 - \tau$$

A kémiai eltolódás mértéke függ a protonnak a molekuláris környezetétől. Bár számos tényező befolyásolja, általánosságban megállapítható, hogy δ értéke növekszik a proton körüli elektronsűrűség csökkenésével. Így pl. az etil-klorid ^1H -NMR spektrumában a halogénatomhoz közvetlenül kapcsolódó szénatom metilénprotonjai magasabb deltaértéknél jelentkeznek, mint a metilcsoporté, mivel a klóratom elektronegatív jellege folytán közvetlen környezetében az elektronsűrűséget erősebben csökkenti. A szubsztituensek hatása a delta értékére sok esetben első közelítésben egy adott szubsztituált szénatomhoz fűződő proton kémiai eltolódása a Shoolery-szabály alapján kiszámítható. A szabály alkalmazására vonatkozó képletek és szubsztituens állandók a spektroszkópiai táblázatban találhatók.

2. Spin-spin kölcsönhatás

Az etil-klorid színképében látható, hogy mind a metilén-, mind a metilprotonok nem egyetlen jelet adnak, hanem jelcsoportot. Az is megfigyelhető, hogy a három szomszédos protonnal rendelkező metilénecsoport jele négy ágú (kvartett), a két szomszédos protont tartalmazó metilcsoporté pedig 3 ágú (triplett). **A jel felhasadása (multiplicitása) tehát eggyel nagyobb, mint a szomszédos szénatomon található protonok száma.** A jelenséget a következőképpen értelmezzük. Tekintsünk először az egyszerűség kedvéért egy olyan vegyületet, amelynek két szomszédos szénatomján egy-egy proton van különböző kémiai környezetben (jelük tehát más-más delta értéknél jelenik meg). A pörgő protonok maguk körül mágneses teret indukálnak, és ha a protonok szomszédos atomokon helyezkednek el, akkor e mágneses terek egymással kölcsönhatásba lépnek. Az A proton szomszédságában található B proton által indukált mágneses tér a külső mágneses teret erősíti, vagy gyengíti. Ennek megfelelően az A proton egy jel helyett két, azonos intenzitású jelet ad. Hasonló a helyzet a B protonnál is. **A két proton kölcsönhatását csatolásnak mondjuk és a kölcsönhatás mértékét a csatolási állandóval jellemezzük.** A csatolási állandót hertz (Hz)

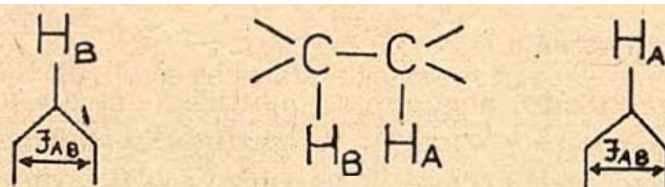
egységekben fejezzük ki. Az N+1 szabály kimondja, hogy egy adott proton, vagy protonok jele N+1 jellé hasad, ahol N a szomszédos szénatomok mágnesesen ekvivalens protonjainak száma. Ez a felhasadási szabály azonban csak az úgynevezett elsőrendű színképekre vonatkozik, azaz amelyekben az egymást csatoló protonok kémiai eltolódásának különbsége ($\Delta\delta$) a csatolási állandónak (J) legalább tízszerese. Ha a különbség ennél kisebb, bonyolult rajzolatot kapunk, amelynek elemzése nagyobb felkészültséget kíván. Ha a szomszédos protonok csatolási állandói különbözők, akkor az N+1 szabály az egyes protonokra külön-külön érvényes.

A spin-spin csatolást az etil-klorid metilcsoportjának felhasadásánál a következőképpen értelmezzük: A metilcsoport protonjaihoz képest a metilén-csoport egyik protonja parallel, vagy antiparallel spinnel rendelkezik. Ez a metilcsoport protonjainak dubletté hasadását eredményezné. E jeleket azonban a metilén-csoport másik protonja újból dubletté hasítja, mivel a második proton spinje is lehet parallel, vagy antiparallel. Ennek megfelelően a metilcsoport protonjai 4 spin állapotban lehetnek, közülük azonban kettő energetikailag ekvivalens és az ezeknek megfelelő jelek összeesnek. Ezért a metilén-csoport melletti metilcsoport olyan triplettet ad, amelynek jelintenzitásai úgy aránylanak egymáshoz, mint 1:2:1.

Hasonlóképpen értelmezhető az etilcsoport metilén-protonjainak kvartettje is. Ebben az esetben a jelintenzitások aránya 1:3:3:1. A spin-spin csatolás nemcsak egy adott proton környezetében található protonok számára ad felvilágosítást, hanem a csatolási állandó értékéből a csatoló protonok térbeli helyzetére is következtetéseket vonhatunk le.

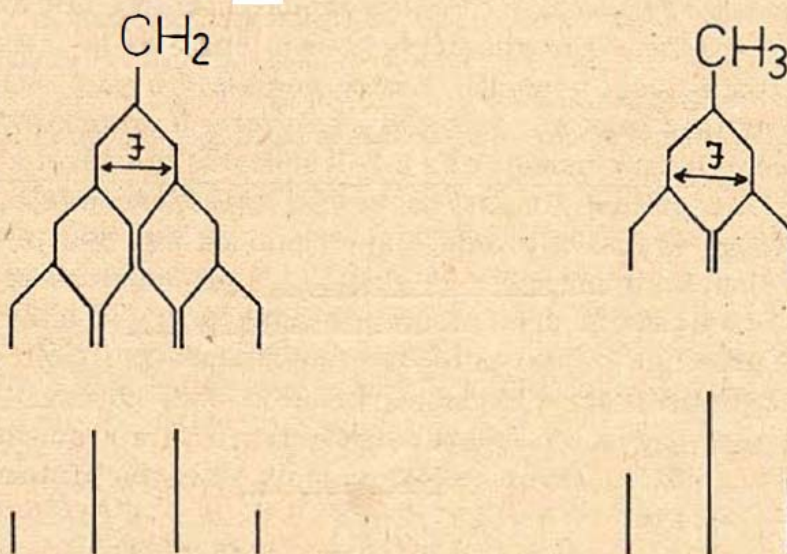
3. Az integrált spektrum

A színképben a jel alatti terület arányos a jelet létrehozó protonok számával. Ha a jel alatti területtel arányos és az integrált spektrumból elolvasható lépcsőmagasságokat összehasonlítjuk, akkor következtethetünk a különböző kémiai eltolódású protonok relatív számára a vegyületben. Így pl. az etil-bromid spektrumában a metilén-csoport és a metilcsoport lépcsőmagassága úgy aránylik egymáshoz, mint 2:3.



Vicinális protonok csatolása

Az etilcsoport csatolása



SPEKTROSKÓPIAI TÁBLÁZATOK

1. INFRAVÖRÖS ELNYELÉSI SÁVOK

Jelölések: intenzitásra: erős(e), közepes(k), gyenge(gy), igen gyenge(igy),
alakra: éles(é), közepes(k), széles(sz), igen széles(isz).

C-H sávok (változó, éles)

C-atom, amelyhez a H kapcsolódik	vegyérték-rezgés ν	deformációs rezgés
telített	3000-2850 (3 tagu gyűrűben 3000)	1460 $\delta_{as} CH_3$, $\beta_s CH_2$ 1370 $\delta_s CH_3$
olefin	3100-3000	1420 βCH 990, 910(e), vinil 890(e), gem. díszub. 720-670(k), c-díszub. 970(e), t-díszub. 840-800(e), triszub. } CH, szubszt. befolyásolja
aromás	3100-3000	1280-1000 βCH (több sáv) $\gamma' CH$ sávok: 710-690 } 770-730 } 5 vic H 770-730 4 vic H 710-690 } 810-750 } 3 vic H 840-800 2 vic H 870-850 magános H
acetilén	3300	700-600 δCH
Nevezetes sávok:	2800 $\nu_s OCH_3$, NCH_3 1440-1400 $\nu_s CH_2$ aktiv metilén csoportban 720 $\beta_{as} (CH_2)_n$, ha $n > 4$ ~ 1370 dublett $\delta_s CH_3$ gem. di- v. trimetil-csoportban	

2000-1660 cm^{-1} között az aromás vegyületek, szubsztitúciójuk mintájától függően, jellemző sávrendszert, rajzolatot adnak.

C-C sávok (változó, éles)

C-atom	vegyérték-rezgés	
telített	1400-600	nem jelentős (vázrezgés)
olefin	1670-1640	R szubszt. emeli, konjugáció csökkenti Gyűrűfeszülés: endo-helyzet: emeli exo-helyzet: csökkenti
aromás	1600(e) 1580 1500(e) 1450	helyzetük kissé változhat, a szubsztituensek minőségétől és helyétől függően egy vagy több eltűnik, vagy gyengül
acetilén	2310-1950 (főként 2200-2100)	ugyanitt valamennyi hármas és kumulált kettős kötés

O-H sávok (változó, változó)

jelleg	vegyérték-rezgés	deformációs rezgés
monomer	3640-3540 (é)	
dimer intram. assz. polimer assz.	3600-3400(e) 3600-2700(e)	~700-400 (széles) γ OH(alkohol)
kelát	3600-1800 (k, isz) részmax. tarkított	
COOH	3400-2400 (k, isz) részmax. tarkított	1420 β OH (keskeny) 1000-900 γ OH (közepes, tölcéses)

N-H sávok (változó, változó)

csoport	vegyérték-rezgés	deformációs rezgés
amino	3500-3200 (pr. 1, szek. 2 sáv)	1650-1580 β NH ₂ (keskeny) 1580-1500 β NH
	monomer é, assz. sz.	900-700 NH (k. sz)
ammónium	~3100 \oplus NH ₃ ~2800 \oplus NH ₂ ~2700 \oplus NH	1650-1450 σ^{\oplus} NH ₃ , β_s \oplus NH ₂
	erős igen széles	

Sók szinképében a bázisok sávjai is megjelenhetnek!

Szabad és asszociált ν OH és ν NH sávok tulajdonságai

tulajdonság		cm ⁻¹	intenzitás (higitásra)	alak
asszociáció jellege				
szabad		magas	gyenge (nő)	éles
polimer	} intermol. asszoc.	alacsony	erős (csökken)	széles
dimer		alacsony (COOH-ban: igen alacsony)	erős (csökken; COOH-ban alig változik)	köz. széles (COOH-ban igen széles)
gyenge	} intramol. asszoc.	alacsony	gyenge (nem vált.)	köz. széles
kelát (erős)		igen alacsony	igen gyenge (nem vált.)	igen széles

Az asszociáció hatás az O-H sávokra nagyobb, mint az N-H sávokra. Az N-H sávok körvonalai általában határozottabbak, mint az O-H sávokéi. Monomer sávok csak igen hig oldatban láthatók, általában a monomer és asszociált sávok együttes jelenlétével kell számolni. Folyadék és szilárd állapotban sokszor csak az asszociált sávok jelennek meg. (Karbonsavaknál még igen hig oldatban is van dimer asszociáció).

C-O sávok (erős, közepes)

csoport	vegyértékrezgés	asszignáció
C-O	} 1200-1000	alkohol (a rendűséggel nő)
		alifás éter (a rendűséggel nő)
C-O(-C=O)		acetál (4 sáv)
		észter (a rendűséggel nő)
O-C(=C)	} 1320-1170	alifás anhidrid
		fenol
		konj. éter
		sav
O-C(=O)		észter, lakton
		konj. és gyűrűs anhidrid

A C-O sávokat elektronküldő szubsztituensek emelik, elektronszívók csökkentik.

C-N sávok (közepes, közepes)

csoport	vegyértékrezgés	asszignáció
C-N	1240-1020	alifás amin
N-C(=)	1420-1240	konj. és aromás amin
\oplus		amid, laktám
C-NH	1400-1320	ammónium-só

A C-N sávokat elektronküldő szubsztituensek emelik, elektronszívók csökkentik.

C=O sávok (erős, keskeny)

Csoport	vegyértékrezgés	megjegyzés
aldehid	1735-1715	$\sim 2800, \sim 2700 \nu$ (O=C-H (gyenge))
keton	1725-1705	~ 1100 vázrezgés alifás ketonban ~ 1300 vázrezgés aromás ketonban
sav	1750-1700 (monomer a felső részén)	C-O és OH sávok is keresendők
észter	1750-1720	C-O sávok is keresendők aciklusosban a felső, ciklusosban az alsó erősebb C-O sávok is keresendők
anhidrid	1825-1815	
	1765-1755	
savklorid	1800	
savamid	1630-1690	C-N és N-H sávok is keresendők a karbonsavak sávjai hiányoznak!
karboxilát	1610-1550 ν_{as}	
	1400 ν_s	

Konjugáció a karbonil-szénatommal ($C=C-C=O$) csökkenti, az O-nel ($O=C-O-C=C$) (észter) vagy N-nel ($O=C-N-C=C$) (amid) növeli a hullámszámot. A karbonil-szénatomhoz α -helyzetben elektronszívó szubsztituens, valamint gyűrűfeszülés növeli, hidrogénhid (a kötés erősségétől függően) csökkenti a sáv helyzetét. β -dioxo-vegyületeknél az enol-forma jelenlétével is számolni kell.

A karbonil-csoportnak 3400 cm^{-1} körül gyenge éles felhangja van.

Néhány fontosabb egyéb sáv

Csoport	vegyértékrezgés	megjegyzés
$C\equiv N$	2260-2180 vált., é	
C=N	1690-1620 (közepes, é)	
NO ₂	1560(e, é) ν_{as} 1350(e, é) ν_s	870 ν C-N(O ₂)(köz, é) 750 δ C-N-O(aromásokban) megjelenése megnehezíti a szubszt. izomérek felismerését.

C-F	1400-1000	k, k
C-Cl	800- 600	k, k
C-Br	700- 500	k, k
C-I	600- 500	k, k

2. ^1H -NMR jelek kémiai eltolódása

A kémiai eltolódások δ ppm egységekben vannak megadva. A multiplicitások jelölése: s = szingulett, d = dublett, t = triplett, qa = kvartett, qu = kvintett, sx = szextett, sp = szeptett, m = multiplett.

C-H protonok					
H ₃ C-C	0,7-1,9	H ₃ C-C=C	1,5-2,8	H ₃ C-F	4,30
		H ₃ -C-C=C	1,8-2,2	H ₃ C-Cl	3,05
		H ₃ C-Ar	2,1-2,8	H ₃ C-Br	2,70
		H ₃ C-N	1,8-3,8	H ₃ C-I	2,15
		H ₃ C-O	3,2-4,3		
		H ₃ C-C	2,0-2,8		
C-CH ₂ -C	0,9-2,1	C-CH ₂ -C=C	1,6-2,0	Me-CH ₂ -Cl	3,57
		C-CH ₂ -C \equiv C	2,1-2,8	MeCH ₂ -Br	3,43
		C-CH ₂ -Ar	2,6-3,4	Me-CH ₂ -I	3,20
		C-CH ₂ -N	2,2-3,6		
		C-CH ₂ -O	3,3-4,5		
		C-CH ₂ -C(=O)	2,0-3,0		
		O=C-CH ₂ -C(=O)	3,3-3,6		

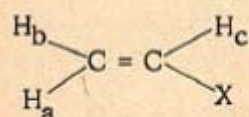
A kémiai eltolódások közelítő számítására alkalmas módosított Shoolery-szabály

-CH ₂ - = 1,25 + $\sum \sigma$ ppm	ArH = 7,27 + $\sum \sigma$ ppm			
-CH< = 1,50 + $\sum \sigma$ ppm				
Szubsztituens σ	Szubsztituens	σ orto	σ meta	σ para
-R	-CH ₃	-0,15	-0,1	-0,15
-Ph	-Ph	0,2	0,05	-0,05
-CR=CR' R'	C=C	0,15	0,0	-0,15
-C \equiv CR	-C \equiv C-R	0,2	-0,05	-0,05
-NRR'	-NH ₂	-0,8	-0,25	-0,65
	-NHCOR	0,4	-0,2	-0,3
-OH	-OH	-0,5	-0,1	-0,5
-OR	-OR	-0,35	-0,05	-0,3
-OPh				
-OCOR	-OCOR	0,2	-0,1	-0,2

Szubsztituens σ		Szubsztituens σ	orto	meta	para
-COR	1,2	-CHO	0,55	0,2	0,3
-COOH	0,7	-COR	0,6	0,1	0,2
-COOR	1,0	-COOH, -COOR	0,7	0,1	0,2
-CONRR'	1,1	-CONH ₂	0,7	0,2	0,25
-Cl	2,0	-Cl	0,0	-0,05	-0,1
-Br	1,9	-Br	0,2	-0,1	-0,05
-J	1,4	-J	0,4	-0,25	0,0
-NO ₂	3,0	-NO ₂	0,95	0,25	0,4

Csatolási állandók

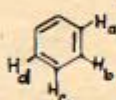
olefin:



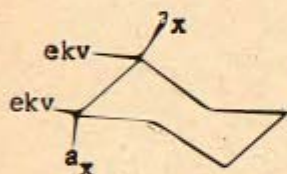
transz a-c 11-19 Hz aromás: orto_{a-b} 7-10 Hz

cisz b-c 5-14 Hz meta_{a-c} 2-3 Hz

gem. a-b 0-3,5 Hz para_{a-d} 0-1 Hz



hattagu gyűrű:



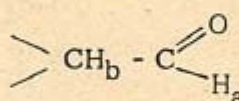
ax. -ax. 8-12 Hz

ax. -ekv. 2-4 Hz

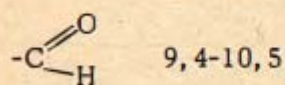
ekv. -ekv. 2-4 Hz

aldehid:

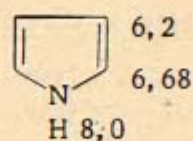
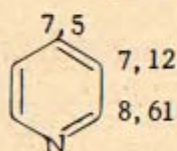
a-b 1-3 Hz



C-CH-C	1,5-2,0
C=C-H	3,5-8,5
C=C-H	1,3-3,3
Ar-H	
Het.ar. -H	6,0-9,0



A piridin és pirrol vázprotonjainak kémiai eltolódása



Heteroprotonok

HN-C	0,5-3,0
HN-Ar	3,5-6,5
HO-C	0,5-5,0
HO-Ar	4,5-7,5
HN-C(=O)-	7,5-13
HO-C(=O)-	9,5-13

Az OH, NH protonok mozgékonyak: kémiai eltolódásuk, csatolási állandójuk, intenzitásuk, alakjuk, idő-, hőmérséklet, konc. és oldószer függő.

Néhány oldószer kémiai eltolódása

acetonitril	2,00
aceton	2,17
dimetil-szulfoxid	2,62
metanol CH ₃	3,47
etanol CH ₃	1,22
CH ₂	3,70
kloroform	7,27
benzol	7,37

n szomszédos proton által okozott multiplettek relatív intenzitásai

n	Relatív intenzitás
0	1
1	1 1
2	1 2 1
3	1 3 3 1
4	1 4 6 4 1
5	1 5 10 10 5 1
6	1 6 15 20 15 6 1

FELHASZNÁLT IRODALOM

1/ Szabó László:

Szerves kémiai összefoglaló I-II.

Semmelweis Orvostudományi Egyetem

Gyógyszerésztudományi Kar • Budapest, 1987

2/ Bruckner Győző:

Szerves kémia II–2.

Tankönyvkiadó • Budapest, 1981

3/ Szász György (szerkesztő):

Gyógyszerészi Kémia I. kötet

Medicina Könyvkiadó • Budapest, 1983

4/ Sohár Pál:

Mágneses magrezonancia-spektroszkópia 1. kötet

Akadémiai Kiadó • Budapest, 1976

5/ Holly Sándor – Sohár Pál:

Infravörös spektroszkópia

Műszaki Könyvkiadó • Budapest, 1968