

Sztereokémia

I. rész

A sztereokémia a kémiának az az ága, amely az atomok és atomcsoportok molekulánbelüli viszonyaival foglalkozik, s ezek fizikai és kémiai kölcsönhatásait vizsgálja. A sztereokémiának kitüntetett jelentősége van a szerves kémiában s a szervesetlen kémián belül a koordinatív (komplex) vegyületek esetében.

A szerves kémia a szénvegyületek kémiája. Ezekben leggyakoribbak az sp^3 hibridálapotú szénatomok, amelyekben a szén atom köré szerkeszthető tetraéder négy csúcsához négy atom vagy atomcsoport kapcsolódik. Ezért a szerves vegyületek reakciói három dimenzióban lejátszódó folyamatok. Ugyan ezt állíthatjuk a foszfor, arzén, kén, nitrogén kémiájáról is.

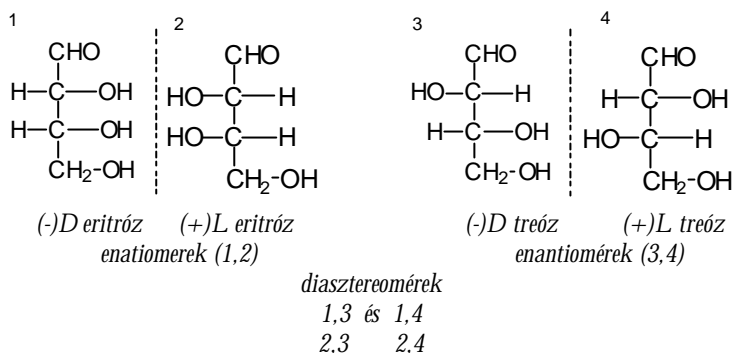
A sztereokémia története a polarizált fény felfedezésével kezdődött (Malus, 1809). A további mérföldkövek: Arago (1811) felismeri a kvarckristályok optikai aktivitását, majd Biot (1815) azt tapasztalja, hogy természetes szerves anyagok (pl. a kámfor) oldatai is eltérítik a polarizált fényt. Pasteur (1848) a borkősav nátrium-ammónium sójának kristályait vizsgálva azt találja, hogy ezek enantiomér párt képeznek, vagyis olyanok egymáshoz viszonyítva mint egy tárgy és annak tükörképe. A mechanikailag elválasztott kristályok mind szilárd mind oldott állapotban a polarizált fényt egyenlő mértékben, de ellenkező irányba térítették el, míg az eredeti keverék nem mutatott optikai aktivitást. Hogyan magyarázzuk ezt a jelenséget? Ismert tény, hogy a fény elektromágneses hullám, amelyben a mágneses és elektromos összetevő (vektor) egymásra merőlegesen számtalan síkban oszcillál. Ha a fényt egy Nicol prizmán engedjük át, elektromos vagy mágneses összetevőjének amplitúdóvektora egy síkba fog esni. A polarizált fény vektorát elvileg felbonthatjuk két körkörös polarizált összetevőre, amelyek az óramutató járásával egy irányban, vagy ezzel ellenkező irányban mozognak. Vákuumban és a királis közegben a tulajdonképpen egy jobb és balmenetes csavarmentén haladó fényvektorok egyenlő sebességgel haladnak. Királis közegben a közeggel való kölcsönhatás eredményeként a fényvektorok haladási sebessége megváltozik, a különbséget mint optikai forgatóképességet észleljük. Az optikai forgatóképesség arányos a fény sugar által a királis közegben megtett út hosszával, az anyag koncentrációjával, de befolyásolja a közeg minősége (oldószer) is. A méréseket általában a Na 589,3nm hullámhosszú vagy a Hg 546 nm hullámhosszú lámpa fényében végzik.

Pasteur volt tehát az első, akinek sikerült a racém keverékből az optikailag aktív, jobbra illetve balra forgató sztereoizomerek elválasztása. Felfedezését egy újabb eljárás kidolgozása követte. A racemátot optikailag aktív bázissal hozta össze, a képződött diasztereomereket kristályosítással választotta szét, kihasználva a diasztereoizomerek eltérő fizikai-kémiai tulajdonságait. Néhány évvel később a racemátok biokémiai szétválasztásának módját is leírta. Racém borkősavtáptalajon a penészgomba (*Penicillium glaucum*) csak a jobbraforgató enantiomért asszimilálta, a balraforgató változatlanul maradt. Pasteur feltételezte, hogy az optikai aktivitást a molekula szerkezetében kell keresni. Ennek alaposabb magyarázatát nem tudta adni, mivel ő még nem ismerte fel a szénvegyületek tetraéderes szerkezetét.

Láttuk, hogy az enantiomereknek azokat a sztereoizomereket nevezzük amelyek, akár a jobb és bal kéz, egymással nem hozhatók fedésbe, vagyis úgy viselkednek mint a tárgy és tükörképe. A diasztereomerek (diasztereoizomerek) abban különböznek az enantiomerektől, hogy szerkezetükben a nem közvetlenül kötődő atomok (atomcsoportok) egymás közötti távolsága különböző. Hogy érthetővé tegyük az elmondottakat, adjunk egy

példát. A (-)D és (+)L eritroz illetve (-)D és (+)treoz enantiomér párok. A (-)D vagy (+)L eritroz viszont a (-)D vagy (+) L treoz diasztereomérje.

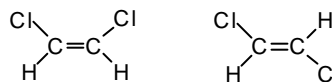
A diasztereomerek egymástól olvadáspontban, forráspontban, törésmutatóban, spektrumaikban különböznek, szemben az enantiomerekkel, melyeknek csak a polarizált fényrel szembeni viselkedése eltérő. Fontos kihangsúlyozni, hogy mivel egy tárgynak csak egy tükörképe van, n királis szénatom esetén csak $2n$ enantiomér létezhet, míg a diasztereomerek száma több szimmetriaközponttal rendelkező vegyület esetén sokkal több is lehet!



Világosan látszik, hogy az enantiomér párokban az OH csoportok távolsága mind a treoz mind az eritroz esetében ugyanaz, míg a diasztereomerek esetén (treoz – eritroz) ezek a távolságok különböznek.

A több királításközponttal rendelkező anyagok diasztereoiszomériáján kívül említést érdemel a kettős kötést (pl. C=C, N=N, C=N) tartalmazó anyagok cis/trans (újabbban Z/E-vel jelzett) diasztereoiszomériája. Ezt az izomériát a szakirodalom régebb geometriai izoméria gyanánt tárgyalta.

A következő példában jól látható, hogy a kettőskötéshez kapcsolódó atomok távolsága a két szerkezetben különböző.



A tetraédes modell egymástól függetlenül a holland van t'Hoff és a francia Le Bel (1874) írták le. A borkősav és számtalan más optikailag aktív szerves anyag viselkedését elméletükkel kielégítően megmagyarázták.

A van t'Hoff és Le Bel után következő időszak a sztereokémia példa nélküli fejlődését eredményezte. A ligandumok valós térbeli helyzetét azonban nagyon sokáig nem tudták megállapítani. Az enantiomereket csak forgatási irányukkal jellemezték, a jobbra forgató vegyületek (+), a balra forgatók (-) jelt kaptak. Alkalmazták a d,l jelölést is). Viszont az is világossá vált, hogy a forgatási irány nem mond semmit a molekula reális állapotáról. Azonos konfigurációjú vegyületek forgatása is lehet eltérő előjelű, pl. egy sav és annak származékai esetében, természetesen, ha a reakció folyamán nem érintjük az asszimetriacentrumot.

Szükséges megismerkednünk a konfiguráció és konformáció fogalmával. A konfiguráció az atomok, atomcsoportok térbeli helyzetét határozza meg egy merev (vagy pillanatnyilag merevszerkezeti egységhez viszonyítva. Láttuk, hogy enantiomerek esetén a szubsztituensek meghatározott sorrendben helyezkednek el a királis szénatom (vagy szénatomok) körül. Ebben az esetben a királis szénatom lesz a merev szerkezeti egység.

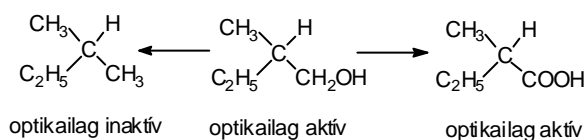
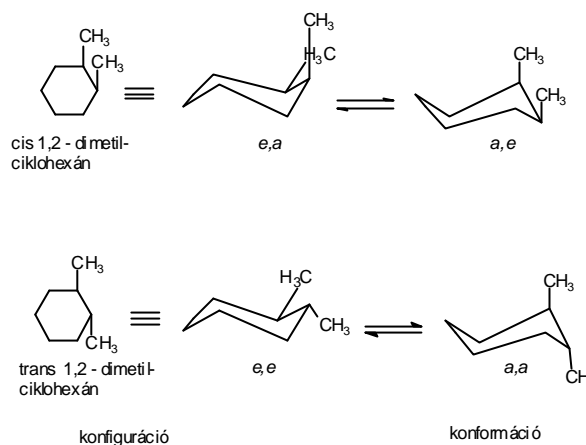
Az 1,2 dimetilciklohexánból két sztereoiszomér vezethető le, a cis illetve a trans konfigurációjú. Itt a merev szerkezeti egység a ciklohexán gyűrű.

A konformáció szintén az atomok (atomcsoportok) térbeli helyzetére vonatkozóan ad felvilágosítást, de figyelembe veszi a szén-szén kötés körüli többé-kevésbé szabad forgásból adódó változásokat.

Az 1,2-dimetilciklohexán esetében a cis illetve trans konfigurációjú sztereoizomér a következő konformációkat veheti fel:

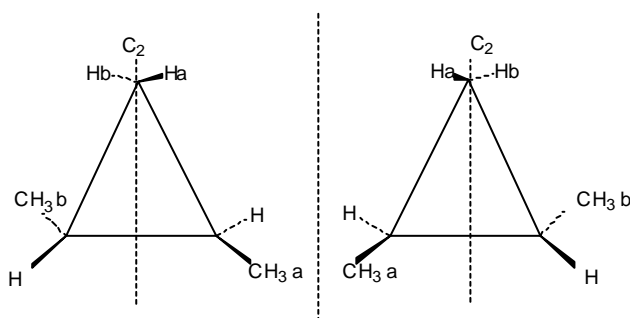
ahol *e* az ekvatoriális, *a* az axiális helyzet jelölése.

Már említettük, hogy az optikai aktivitás létrejöttéhez a szénatom négy szubsztituense különböző kell legyen. Ezt a feltételt E. Fischer optikailag aktív alkoholok reakcióival bizonyította:



A vázlatból látható, hogy a Cabcd vegyület optikai aktivitását elveszti a Caabc vegyület képződésével.

A Cabcd vegyület tehát, mivel benne négy különböző szubsztituens kapcsolódik a központi szénatomhoz, aszimmetrikus. De alapvető követelménye az aszimmetria az optikai aktivitásnak? Az aszimmetria mint fogalom, feltételezi a molekula szimmetriaelemeinek a hiányát. Léteznek viszont optikailag aktív vegyületek, amelyeknek szimmetriaelemei vannak, tehát semmi képen nem nevezhetők aszimmetrikusnak. Sokat idézett példa a trans-1,2-dimetil-ciklopropán, amelynek van egy szimmetriatengelye, tehát nem aszimmetrikus, de nem hozható fedésbe tükörképével és optikailag aktív.



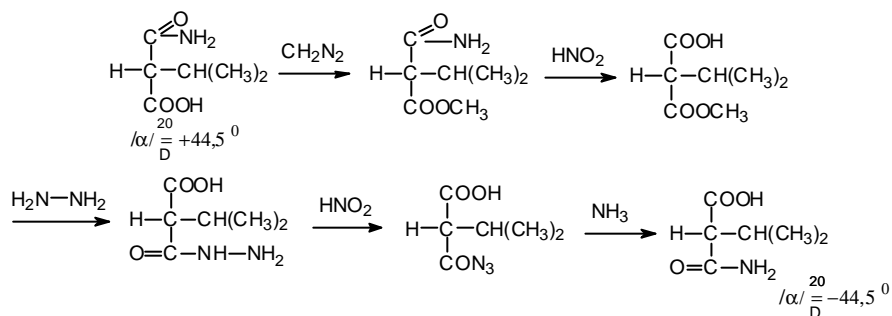
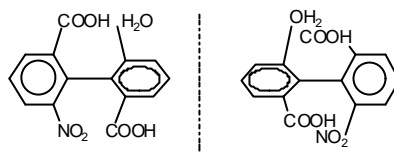
Ezért helyesebb, ha az optikailag aktív vegyületek jellemzésére a királis elnevezést használjuk, ami az aszimmetrikusnál általánosabb kifejezés, mert minden aszimmetriacentrum királitáscentrum is, de nem minden királis vegyület aszimmetrikus.

A királis elnevezés a görög keir (kéz) szóból származik. A kifejezést Kelvin (1893) javasolta, majd Cahn, Ingold és Prelog vezették be a sztereokémiai nomenklatúrába.

A királítást létrehozó elemek egy központ, tengely, sík vagy csavarvonal mentén rendeződhetnek. Így megkülönböztetünk centrális, axiális, planáris vagy elikoidális királítást.

Ezek részletes ismertetése túllépi dolgozatunk kereteit. Ízelítőül álljon itt a sztereoizoméria egy régóta ismert formája, az atropizoméria, ahol a molekula királítása annak tulajdonítható, hogy a két fenilcsoporton levő 2,6 ,2',6' -helyzetű nagy térfogatú szubsztituensek a gyűrűket kimozdítják a közös síkukból.

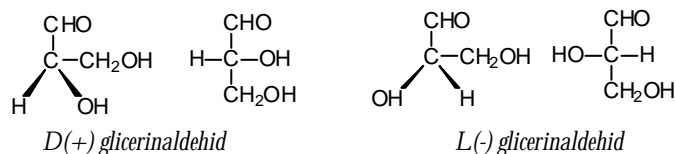
Annak bizonyítása is E. Fischer nevéhez kapcsolódik, hogy az enantiomerek a szubsztituenseik térbeli elhelyezkedésében különböznek egymástól. A következő reakciósorozat eredményeként az *i*-propilmalonsav molekulájában megváltozik két ligandum helyzete:



Ezáltal az eredeti (+) forgatási érték $\text{/}\alpha\text{/}_{\text{D}}^{20} = +45$ a kísérleti hibákon belül az eredetivel megegyező de negatív előjelű érték lett.

Hangsúlyoznunk kell, hogy a (+) és (-) jelekkel kifejezett forgatásnak semmilyen sztereokémiai értéke nincs. Ismét csak E. Fischer érdeme, hogy a cukrok és aminosavak esetében felismert bizonyos konfigurációs összefüggéseket: pl. a cukrokat és cukorszármazékokat, amelyekben a funkciós csoporttól legtávolabb eső aszimmetriacentrum konfigurációja megegyezik a legegyszerűbb cukor, a glicerinaldehid konfigurációjával, *d* betűvel jelölte, az ellentétes konfigurációt viszont *l* betűvel.

Az abszolút konfiguráció ismerete nélkül Fischer önkényesen a két glicerin aldehid enantiomérnek abszolút konfigurációt tulajdonított:



Hantz András