

# KÉMIA IDEGEN NYELVEN



## Kémia németül

*Szerkesztő: Dr. Horváth Judit*

A 2012/4. számban közzétett német szakszöveg értékelését a következő számban közöljük. A fordítások lapzártakor érkeztek; nagyon kíváncsi vagyok, hogyan sikerült a kis részlet fordítása Hans Landolt 1886-os eredeti cikkéből!

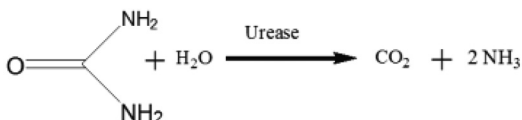
*Chemie auf Deutsch* (fordításra kijelölt német nyelvű szakszöveg)

### Spaltung von Harnstoff mit Urease

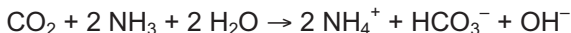
Urease ist das erste Enzym, das rein dargestellt werden konnte (1926). Es ist sehr stabil und kann in Form von Pulver gekauft und aufbewahrt werden. Der Name Urease leitet sich vom Substrat dieses Enzyms ab - dem Harnstoff (= lat. Urea). Urease ist weit verbreitet, sie kommt besonders in Pflanzensamen, Bakterien, Krebsen und Meeres-Muscheln vor.

Die Urease von Bodenbakterien spielt eine wichtige Rolle im Stickstoffkreislauf, denn ohne sie würde der hydrolysebeständigen Harnstoff der Jauche zu wenig rasch abgebaut – eine Stickstoffdüngung wäre nur schwer möglich. Die Urease beschleunigt die Reaktion gegenüber der nichtkatalysierten um den Faktor  $10^{14}$ !

Die Urease spaltet (hydrolysiert) Harnstoff, wobei Ammoniak und Kohlenstoffdioxid entstehen. Der Ammoniakgeruch von Gülle hat seinen Grund im bakteriellen Harnstoffabbau.



Die Reaktion lässt sich über die pH-Verschiebung mit einer Phenolphthalein-Lösung (Umschlagpunkt nach Rot bei pH 8,5) zeigen. Aufgrund des Ammoniaks bildet sich ein alkalisches Milieu aus, das zum Nachweis der Hydrolyse dient. (Letztlich entstehen Ammonium-, Hydroxid- und Hydrogencarbonat-Ionen.)



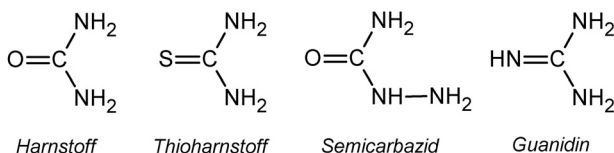
Die Reaktion der Urease lässt sich leicht an folgendem Experiment beobachten:

Man zermörsert ein paar Sojabohnen und schlämmt das erhaltene Mehl mit Wasser auf. Zu diesem Gemisch gibt man eine Spatelspitze voll Harnstoff und einige Tropfen von Phenolphthalein als Indikator. Nach kurzer Zeit zeigt eine Rosa-Färbung eine positive Reaktion an.

Die Beobachtung, dass die Reaktion einem Gleichgewichtswert zustrebt, auch wenn noch nicht aller Harnstoff aufgebraucht ist weist darauf hin, dass die Zunahme des pH-Werts die Enzymreaktion bremst. Man beobachtet hier also eine sogenannte **Endproduktthemmung**. Die Urease ist für diesen Prozess ein **Regler** mit einer **Negativen Rückkopplung**.

### Substratspezifität

Bekannt ist die Urease auch für eine ausgeprägte Substratspezifität. So werden ähnlich gebaute Verbindungen wie Thioharnstoff, Semicarbazid oder Guanidin nicht umgesetzt.



Diese Substanzen wirken gegenüber Harnstoff aufgrund ihrer sterischen Ähnlichkeit als kompetitiver Hemmer, konkurrieren also mit Harnstoff um die Anlagerungs- und sonstigen aktiven Zentren.

### Chemikalien:

Harnstoff (M = 60.06 g / mol)

Thioharnstoff (M = 76.13 g / mol)

Urease

Phenolphthalein 1 % in Ethanol (Merck)

**Glaswaren:**

3 Reagierkelche 350 mL  
3 Glasrührstäbe

**Gefahren und Sicherheitsmaßnahmen:**

Thioharnstoff erweist sich als gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut. Irreversibler Schaden möglich. Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben. Kann beim Menschen vermutlich Krebs erzeugen und ist möglicherweise fruchtschädigend. Haut- und Augenkontakt vermeiden. Schutzbrille, Schutzhandschuhe und gute Raumdurchlüftung erforderlich. Substanz darf nicht in die Kanalisation gelangen.

**Vorbereitung der Lösungen**

Harnstoff-Lösung: 2,4 g Harnstoff in 200 mL dest. H<sub>2</sub>O

Harnstoff/Thioharnstoff - Lösung: 2,4 g Harnstoff + 3 g Thioharnstoff in 200 mL dest. H<sub>2</sub>O

Thioharnstoff - Lösung: 3 g Thioharnstoff in 200 mL dest. H<sub>2</sub>O

Urease - Suspension: 60 mg Urease in 30 mL dest. H<sub>2</sub>O

**Versuchsdurchführung:**

Die drei Reagierkelche werden wie folgt versorgt:

Reagierkelch A: 200 mL Harnstoff - Lösung

Reagierkelch B: 200 mL Harnstoff / Thioharnstoff - Lösung

Reagierkelch C: 200 mL Thioharnstoff-Lösung

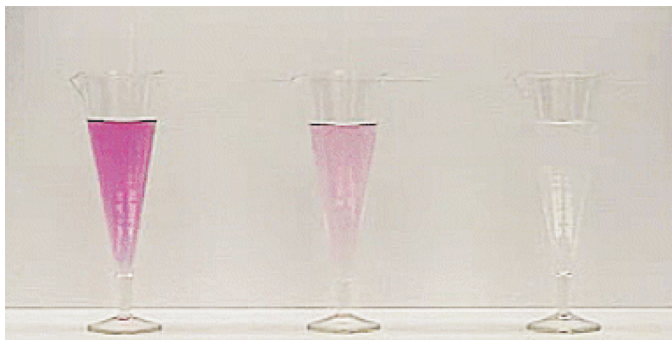
Jeweils 2 mL der alkoholischen Phenolphthaleinlösung und 10 ml der Urease - Suspension werden unter Rühren zu den vorgelegten Lösungen gegeben.

**Versuchsergebnis:**

Die **Harnstofflösung** in Reagierkelch A färbt sich rot. Die Farbe wird rasch intensiver.

Die **Harnstoff/Thioharnstoff-Lösung** in Reagierkelch B nimmt erst nach einigen Minuten eine rote Farbe an.

Die wässrige Lösung von **Thioharnstoff** in Reagierkelch C bleibt farblos



*Harnstoff    Harnstoff+Thioharnstoff    Thioharnstoff*

Das Enzym kann lediglich Harnstoff, nicht jedoch den strukturähnlichen Thioharnstoff spalten. Wird eine Lösung von Harnstoff und Thioharnstoff mit Urease versetzt, so ist die Aktivität des Enzyms stark herabgesetzt. Wie Harnstoff, so kann auch Thioharnstoff an das aktive Zentrum des Enzyms gebunden werden. Somit ist das aktive Zentrum zeitweilig durch das falsche Substrat blockiert. Man spricht von einer **kompetitiven Hemmung**, da Substrat und Inhibitor in nahezu gleichem Maße um das aktive Zentrum konkurrieren. Durch Erhöhung der Substratkonzentration kann der Hemmstoff verdrängt und die kompetitive Hemmung wieder rückgängig gemacht werden.

### **Vergiftbarkeit der Urease durch Schwermetall-Ionen**

Schülerversuch; 10 min.

**Glaswaren:** 8 saubere Reagenzgläser, Tropfpipetten

**Chemikalien:** Dest. Wasser, Lösungen ( $w = 1\%$ ,  $X_n$ ) von Kupfersulfat ( $X_n$ ), Silbernitrat ( $X_i$ ) sowie Bleiacetat (T), Harnstofflösung ( $w = 5\%$ ), Phenolphthaleinlösung (F,  $X_n$ ), Urease.

#### **Durchführung:**

Man gibt in vier Reagenzgläser je 5 ml frische Harnstofflösung ( $w = 5\%$ ) mit Phenolphthalein, in vier weitere Reagenzgläser je 1 ml Wasser und eine Spatelspitze Urease und suspendiert das Enzym durch Schütteln.

Zu je einer Ureasesuspension pipettiert man 0,1 ml einer Schwermetallsalzlösung und lässt 2 - 3 min einwirken. Ein Reagenzglas bleibt ohne Schwermetallzusatz; es dient zum Vergleich.

Dann gießt man die Harnstofflösungen zu den Suspensionen.

**Ergebnis:**

Man beobachtet beim unvergifteten Enzym nach kurzer Zeit die Rotfärbung der Lösung aufgrund des gebildeten Ammoniaks, während die silber- sowie die kupferhaltige Lösung wegen der Vergiftung des Enzyms unverändert bleibt. Überraschenderweise reagiert auch die Mischung, die das Bleisalz enthält (etwas warten!).

Die Hemmung durch Schwermetall-Ionen ist übrigens reversibel. Als entgiftende Substanzen setzen wir EDTA oder die Aminosäure Cystein ein. Dies sind starke Komplexbildner, die mit der Urease um die Schwermetall-Ionen konkurrieren.

*Forrás:*

<http://www.experimente-in-der-schule.de/sekundarstufe/enzyme.php?offset=4>

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/katalyse/k-urease.htm>

<http://www.chemieunterricht.de/dc2/katalyse/vkat-013.htm>

<http://server.pg.gd.bw.schule.de/~MuellerN/ABEnzyme.htm>

[http://www1.tu-darmstadt.de/fb/ch/Fachgebiete/OC/AKSchmidt/Avimec/UE/RASMOL/Chime\\_Urease.html](http://www1.tu-darmstadt.de/fb/ch/Fachgebiete/OC/AKSchmidt/Avimec/UE/RASMOL/Chime_Urease.html)

[http://www.buetzer.info/fileadmin/pb/pdf-Dateien/Urease\\_Leitfaehigkeit.pdf](http://www.buetzer.info/fileadmin/pb/pdf-Dateien/Urease_Leitfaehigkeit.pdf)

<http://www.demochem.de/D-Urease-d.htm>

*Beküldési határidő: 2013. április 1.*

**Cím:**

Horváth Judit (KÖKÉL német fordítási verseny)

ELTE Kémiai Intézet

Budapest 112

Pf. 32

1518

Minden beküldött lap tetején szerepeljen a **beküldő neve, osztálya** valamint **iskolájának neve és címe**. A lapokat kérem összetűzni! Kézzel írt vagy szövegszerkesztővel készített fordítás egyaránt beküldhető. A kézzel írók (is) mindenképpen hagyjanak a **lap mindkét** (bal és jobb) **szélén min. 1 cm margót** (a pontoknak). Mindenki ügyeljen az olvasható írásra és a pontos címzésre!

**Kérek mindenkit, hogy az iskoláját és az osztályát mindenképpen tüntesse fel!**

## Kémia angolul

*Szerkesztő: MacLean Ildikó*

### Kedves Diákok!

A 2012/2013-as tanév első fordítására a szokásosnál kevesebben figyeltetek fel, a kiemelkedően szép fordítások azonban kárpótolták a javítókat. A javításokban segítségemre volt Mizsei Réka PhD-hallgató és Pós Eszter Sarolta ELTE-s hallgató is. A 2012/4. szám szakszövegének mintafordításához **Wappler Abigél** (Zrínyi Miklós Gimnázium) fordításának jelentős részét – **Ánosi Noel** (Szerb Antal Gimnázium) frappáns mondataival tarkítva – közöljük. Noel mondatait *dőlt* betűvel különböztetjük meg Abigélétől.

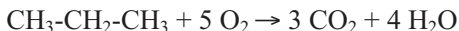
### Íme a 2012/4. számban közölt szakszöveg mintafordítása:

#### Az alkánok reakciói

Az alkánok és cikloalkánok, a ciklopropán kivételével, valószínűleg a szerves vegyületek kémiaiilag legkevésbé reakcióképes csoportját alkotják. Viszonylagos közömbösségük (inertségük) ellenére az alkánok néhány fontos reakcióban részt vesznek, amelyeket az alábbiakban tárgyalunk.

#### 1.Égés<sup>1</sup>

A szénvegyületek égése, különösen a szénhidrogéneké volt a legfontosabb hőenergia-forrás az emberi civilizáció számára az írott történelem során. Ennek a reakciónak a gyakorlati jelentősége tagadhatatlan, de az égésben zajló nagyszabású és szabályozatlan kémiai változások megnehezítik a reakció-mechanizmussal kapcsolatos következtetések levonását. A propán égésének példájából kiindulva, a következő egyenletből látjuk, hogy a reagáló anyagok minden kovalens kötése felszakadt és teljesen új stabil kovalens kötések jöttek létre a termékekben. Nincs még egy ilyen reakció, ami olyan mélyreható lenne, és jelentős változást vonna maga után; az égés mechanizmusa olyan összetett, hogy a kémikusok csak most kezdik felfedezni és megérteni ennek a reakciónak néhány alapvető tulajdonságát.



A reakcióhoz kapcsolódó két fontos kitétel:

*Mivel a reagáló molekulákban az összes kovalens kötés felszakadt, a reakció során fejlődött hő mennyisége a kötések erősségével hozható összefüggésbe (és persze a keletkezett anyagban kialakuló kötések erősségével). Az **égéshő**<sup>2</sup> pontos mérése hasznos információval szolgálhat a molekulák szerkezetéről.*

*A reagáló anyagok **sztoichiometriai aránya**<sup>3</sup> fontos. Ha nem áll rendelkezésre megfelelő mennyiségű oxigén, a termék egy része a súlyosan mérgező CO gáz lesz.*

**Égéshő**

Az előzőek alapján arra számítunk, hogy az izomereknek azonos égéshője lesz. Azonban néhány egyszerű mérés megingathat efelőli meggyőződésünkben. Így adódik, hogy a pentán égéshője  $-782$  kcal/mol, de a 2,2-dimetilpropán (neopentán) izomeré  $-777$  kcal/mol. Az ilyen különbségek rámutatnak a kicsiny szerkezeti különbségekre, például, hogy nagyobb a primer szénatomhoz kapcsolódó hidrogén esetén a C–H **kötési energia**<sup>4</sup> a szekunder helyzetű C–H kötéséhez képest; de rámutatnak a térben közel kerülő csoportok helyzetéből következő különbségekre is. A kisméretű gyűrűs vegyületekben a gyűrűfeszültség jelentős mértékben befolyásolja a **termodinamikai stabilitást**<sup>5</sup> és a **reakciókészséget**<sup>6</sup>.

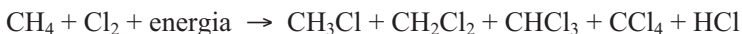
A gyűrű feszülésének legfőbb forrása a kisebb gyűrűkben a **szögfeszültség**<sup>7</sup> és a **konformációs feszültség**<sup>8</sup>. A ciklopropán és a ciklobután esetén mindkét feszültség jelentős, a szögfeszültség kiemelkedő jelentőségű. A szögfeszültség következményeként a reakcióképességben bekövetkező változások a ciklopropán esetében drámaiak, és a ciklobutánál is egyértelműek. A ciklopropán reakciói addíciós reakciók, sokat ebből elektrofil támadások indítanak meg. A  $\beta$ -pinén pirolitikus átalakulása mircénné valószínűleg az 1:6-os kötés felszakadásával kezdődik, és így allil jellegű terciér kettősgyököt ad, ezt követően az 5:7-es kötés is azonnal felszakad.

**2. Halogénezés**<sup>9</sup>

A halogénezésről beszélünk egy szerves vegyületben akkor, amikor egy vagy több hidrogénatom kicserélődik valamilyen halogénatomra (**fluorra, klórra, brómra** vagy **jódra**<sup>10</sup>). Ellentétben az égés mindent átalakító voltával, egy alkán halogénezésénél egy egyszerű **szubsztitúciós**<sup>11</sup> reakció megy csupán végbe, ahol a C-H kötés felszakad, és új C-X kötés alakul ki. A metán klórozása, ami alább látható, egy egyszerű példája az ilyen reakcióknak.



Miután csak két kovalens kötés szakad fel (C-H és Cl-Cl) és két kovalens kötés jön létre, ez a reakció ideálisnak tűnik a mechanizmus vizsgálatára és következtetések levonására. Azonban egy probléma mégis akad, mégpedig az, hogy egy alkán minden hidrogénatomja képes szubsztitúcióra, és így termékek keveréke jöhet létre, amint az a következő **rendezetlen egyenletben**<sup>12</sup> is látszik. A termékek relatív aránya függ a két reaktáns arányától. A metán esetében a szénhidrogén nagy feleslege mellett metil-klorid keletkezik főtermékként, míg a klórfelesleg a **kloroform**<sup>13</sup> és a **szén-tetraklorid**<sup>14</sup> keletkezését részesíti előnyben.



A következő tényeknek kell megfelelnie a halogénezési reakció elfogadható mechanizmusainak:

1. A halogének reakcióképessége a következő sorrendben csökken:  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
2. A figyelmünket a klórra és brómra érdemes korlátozni, mivel a fluor olyan robbanásszerűen reagál, hogy nehéz lenne kordában tartani, és a jódt általában véve viszont kevésbé reakcióképes.
3. A **klórozások**<sup>15</sup> és **brómozások**<sup>16</sup> normális esetben exoterm reakciók.
4. Energiát hő vagy fény formájában kell befektetni a halogénezési reakciók beindításához.
5. Ha fény használatával indítjuk be a halogénezést, akkor molekulák ezrei reagálnak az abszorbeált fényt egyetlen fotonjának hatására.
6. A halogénezés gázfázisban vagy folyadékfázisban zajlik.
7. A gázfázisban a klórozást az oxigén (egy gyökfogó) jelenléte gátolja.
8. A folyadékfázisban a gyökös láncindítók, úgymint a peroxidok, elősegítik a reakciót.

A legvalószínűbb mechanizmusa a halogénezésnek a semleges köztitermékeken (szabad gyökökön és atomokon) át végbemenő **láncreakció**<sup>17</sup>. A leggyengébb kovalens kötés a reaktánsokban a halogén-halogén kötés (Cl-Cl = 58 kcal/mol; Br-Br = 46 kcal/mol). Így a láncindító lépés ennek a kötésnek a homolitikus felhasadása hő vagy fény hatására. Megjegyzendő, hogy a klór és a bróm egyaránt elnyelik a látható fényt (színesek). A metán klórozására már leírtak egy láncreakció mechanizmust. Az alkánok brómozása hasonló mechanizmussal megy végbe, de ez lassabb és szelektívebb, mert a brómatom kevésbé reaktív, mint a klóratom a hidrogénelvonási reakciókban, ami visszatükröződik abban is, hogy a H-Cl-nek nagyobb a kötési energiája, mint a H-Br-nek.



## Szelektivitás

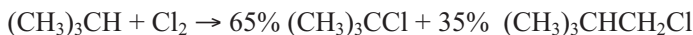
Amikor az etánnál nagyobb alkánokat halogénezznek, akkor izomerek keletkeznek termékként. Így a propán klórozása egyaránt adhat 1-klórpropánt és 2-klórpropánt **egyszeresen klórozott**<sup>18</sup> termékként. Négy konstitúciós izomerje lehetséges a **kétszeresen klórozott** termékeknek, és öt konstitúciós izomerje létezik a **háromszorosan klórozott** propánnak. A propán halogénezése ezeknek a reakcióknak azt az érdekes tulajdonságát fedi fel, hogy egy összetett alkánban a hidrogének nem mutatnak azonos reakcióképességet. Például a propán nyolc hidrogént tartalmaz, és ezekből hat szerkezetileg egyenértékű primer és a maradék kettő szekunder. Ha minden hidrogénatom azonos reakcióképességű lett volna, akkor a halogénezésnél 1-halopropánnak és 2-halopropánnak 3:1 arányban kellett volna monohalogénezett termékként keletkeznie a primer és szekunder szénatomhoz kapcsolódó hidrogének számának megfelelően. Mi azonban nem ezt figyeltük meg. 25 °C-on gázfázisban fény hatására a klórozás 45%-ban 1-klórpropánt és 55%-ban 2-klórpropánt adott.



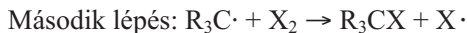
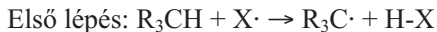
A brómozás eredménye (fény által beindított, 25 °C-on) még inkább meglepő, ugyanis a 2-brómpropán adja a monobrom termékek 97%-át.



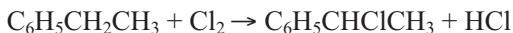
Ezek az eredmények erősen amellet szólnak, hogy a szekunder hidrogének természetüknél fogva hozzávetőleg háromszor reaktívabbak, mint a primer hidrogének. A további kísérletek megmutatták, hogy a terciér hidrogének még reaktívabbak a halogénatomokkal lejátszódó reakciókban. Ekképpen a 2-metilpropán fény által elindított klórozása túlnyomóan (65%) 2-klór-2-metilpropánt, az egyetlen terciér hidrogén szubsztitúciójának termékét adta, a molekulában jelen lévő kilenc 1°-hidrogén dacára.



A két lépés áttekintéséből egyértelmű, hogy a gyökös mechanizmusú láncreakció első lépése (a hidrogén elvonása) lesz a terméket meghatározó lépés. Amint létrejön a szengyök, a következőkben a halogénatommal alakít ki kötést (ez a második lépés), s ez kizárólag a gyökön mehet végbe. Ennek megfelelően csak úgy érthetjük meg, hogy miért a szekunder és terciér atomok hajlamosabbak szubsztitúcióra, ha az első lépést vizsgáljuk.



Mivel a H-X termék minden reakcióban közös, a reakcióképesség különbségei kizárólag a C-H kötés felszakításához szükséges energiák különbségének tudhatók be. A C-H kötésfelszakítási energiák különbségei a primer ( $1^\circ$ ), a szekunder ( $2^\circ$ ) és a terciér ( $3^\circ$ ) helyzetű kötések esetén egybeesnek a halogénezési reakciók során megfigyelttel. Ez azt jelenti, hogy a gyengébb kötések felszakadása sokkal könnyebb, mint az erős kötéseké. Ennek alapján azt várjuk, hogy **benzil**<sup>19</sup> és **allil**<sup>20</sup> helyzetű atomok a szabad gyökös halogénezésben rendkívül reakcióképesek, amit kísérletek is igazolnak. A **toluol**<sup>21</sup>,  $C_6H_5CH_3$  metilsoportja készséggel klórozódik vagy brómozódik szabad gyökös „indítók” (többnyire peroxidok) jelenlétében, és az etil-benzol is hasonlóan klórozódik kizárólag a benzil helyzetű hidrogéneken. Azok a hidrogénatomok, amelyek aromás gyűrűhöz kapcsolódnak, nem cserélődnek ki, mivel viszonylag nagy a kötésük felszakításához szükséges energia.



Miután a szén-szén kettős kötés gyorsan addicionálja a klórt és a brómot folyadékfázisban, az alkének szabad gyökös szubsztitúciós reakcióit ezekkel a halogénekkal gázfázisban vagy más halogénező reagensek segítségével kell kivitelezni.

A szövegben előfordult, fordításkor nehézséget okozott szakkifejezések:

<sup>1</sup>**combustion** - égés

<sup>2</sup>**heat of combustion** - égéshő

<sup>3</sup>**stoichiometry** - sztöchiometria, sztöchiometriai arány

<sup>4</sup>**bond energy** - kötési energia

<sup>5</sup>**thermodynamic stability** - termodinamikai stabilitás

<sup>6</sup>**chemical reactivity** - reakcióképesség (sokan kémiai reakcióképességnek fordítottatnak, ám a jelző felesleges, mivel a reakcióképesség fogalma egyértelműen kémiai reakciókra értendő)

<sup>7</sup>**angle strain** - szögfeszültség

<sup>8</sup>**eclipsing strain** - konformációs feszültség (átfedésből, ligandumok közelségéből adódó feszültség). Magyar nyelven bevett gyakorlat torziós feszültségnek nevezni ezt.

<sup>9</sup>**halogenation** - halogénezés

<sup>10</sup>**fluorine, chlorine, bromine, iodine** - fluor, klór, bróm, jód

- <sup>11</sup>**substitution reaction** - szubsztitúciós reakció, szubsztitúció
- <sup>12</sup>**unbalanced reaction** - rendezetlen egyenlet/reakció. Helytelen a fordítás, ha a szó hétköznapi, leggyakoribb jelentését használtátok, pl. egyensúlyban nem lévő, kiegyensúlyozatlan.
- <sup>13</sup>**chloroform** - kloroform
- <sup>14</sup>**carbon tetrachloride** - szén-tetraklorid
- <sup>15</sup>**chlorination** - klórozás
- <sup>16</sup>**bromination** - brómozás
- <sup>17</sup>**chain reaction** - lánreakció
- <sup>18</sup>**monochlorinated, dichlorinated, trichlorinated** - egyszeresen klórozott, kétszeresen klórozott, háromszorosan klórozott
- <sup>19</sup>**benzylic** - benzil helyzetű szénatom (olyan szénatom, amely aromás gyűrűhöz kapcsolódik)
- <sup>20</sup>**allylic** - allil helyzetű szénatom (olyan szénatom, amely egy kettős kötésben részt vevő szénatomhoz kapcsolódik)
- <sup>21</sup>**toluene** - toluol

A téma könnyű volta ellenére sajnos több fordító figyelmét elkerülte a halogénelemek nevének pontos fordítása. Érdeemes odafigyelni a végződésekre: **fluorine, chlorine** stb. esetén az elemről és nem az ionról beszélünk. Ilyenkor az **-ine** végződés segíti a fordítót. Ha ionokról lenne szó, akkor a végződés **-ide** lenne, mint a **chloride** esetén, amelyet helyesen kloridionnak fordítunk. Nemcsak a kémiai pontosság, hanem a szinonimák közül a legmegfelelőbb kiválasztása is okozhat nehézséget: például a **brake/broke/broken** ige kémiai értelemben a kötés *felszakadását* és nem pedig törését/eltörését jelenti. Sokan próbálták a legmegfelelőbbben kifejezni magatokat az **eclipsing strain** kifejezés kapcsán, ami *Puska Zoltánnak* sikerült a legtökéletesebben a konformációs feszültség kifejezés találó alkalmazásával. A magyar szakkönyvek inkább a *torziós feszültség* kifejezést használják. Itt jegyzendő meg, hogy a **strain** szó, bár jelent *törzset* is (botanikai értelemben), ám itt a feszültség jelentése a molekula stabilitására vonatkozik.

Íme, az újabb fordítandó feladat:

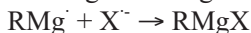
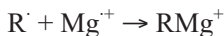
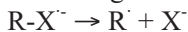
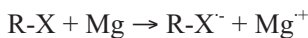
### Grignard reaction

The **Grignard reaction** is an organometallic chemical reaction in which alkyl- or aryl-magnesium halides (**Grignard reagents**) add to a carbonyl group in an aldehyde or ketone. This reaction is an important tool for the formation of carbon–carbon bonds. The reaction of an organic halide with magnesium is *not* a Grignard reaction, but provides a Grignard reagent.

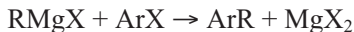
Grignard reactions and reagents were discovered by and are named after the French chemist François Auguste Victor Grignard (University of Nancy, France), who was awarded the 1912 Nobel Prize in Chemistry for this work. Grignard reagents are similar to organolithium reagents because both are strong nucleophiles that can form new carbon-carbon bonds.

### Preparation of Grignard reagent

Grignard reagents form via the reaction of an alkyl or aryl halide with magnesium metal. The reaction is conducted by adding the organic halide to a suspension of magnesium in an etherial solvent, which provides ligands required to stabilize the organomagnesium compound. Empirical evidence suggests that the reaction takes place on the surface of the metal. The reaction proceeds through single electron transfer: In the Grignard formation reaction, radicals may be converted into carbanions through a second electron transfer.



A limitation of Grignard reagents is that they do not readily react with alkyl halides via an  $\text{S}_{\text{N}}2$  mechanism. On the other hand, they readily participate in transmetalation reactions:



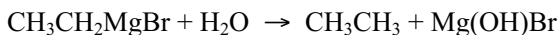
For this purpose, commercially available Grignard reagents are especially useful because this route avoids the problem with initiation.

## Reactions of Grignard reagents

### Grignard reagents and water

Grignard reagents react with water to produce alkanes. This is the reason that everything has to be very dry during the preparation above.

For example:



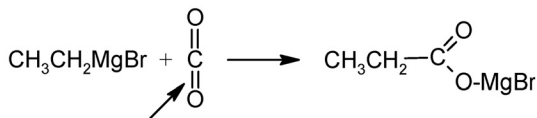
The inorganic product,  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$ , is referred to as a “basic bromide”. You can think of it as a sort of half-way stage between magnesium bromide and magnesium hydroxide.

### Grignard reagents and carbon dioxide

Grignard reagents react with carbon dioxide in two stages. In the first, you get an addition of the Grignard reagent to the carbon dioxide.

Dry carbon dioxide is bubbled through a solution of the Grignard reagent in ethoxyethane, made as described above.

For example:

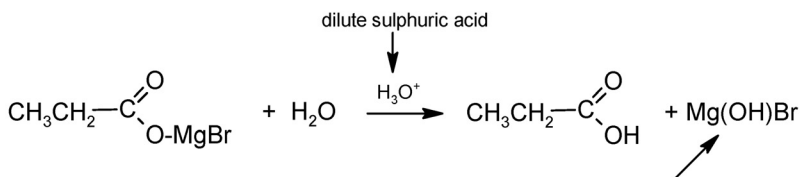


The  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$  adds  
on across this double bond.

The product is then hydrolysed (reacted with water) in the presence of a dilute acid. Typically, you would add dilute sulphuric acid or dilute hydrochloric acid to the solution formed by the reaction with the  $\text{CO}_2$ .

A carboxylic acid is produced with one more carbon than the original Grignard reagent.

The usually quoted equation is (without the red bits):



This reacts with the dilute sulphuric acid  
to give ordinary  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$  ions, bromide  
ions and water.

Almost all sources quote the formation of a basic halide such as  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$  as the other product of the reaction. That's actually misleading because these compounds react with dilute acids. What you end up with would be a mixture of ordinary hydrated magnesium ions, halide ions and sulphate or chloride ions - depending on which dilute acid you added.

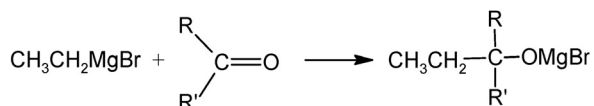
### The general reaction between Grignard reagents and carbonyl compounds

The reactions between the various sorts of carbonyl compounds and Grignard reagents can look quite complicated, but in fact they all react in the same way - all that changes are the groups attached to the carbon-oxygen double bond.

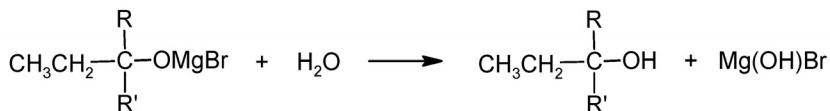
It is much easier to understand what is going on by looking closely at the general case (using "R" groups rather than specific groups) - and then slotting in the various real groups as and when you need to.

The reactions are essentially identical to the reaction with carbon dioxide - all that differs is the nature of the organic product.

In the first stage, the Grignard reagent adds across the carbon-oxygen double bond:



Dilute acid is then added to this to hydrolyse it. (I am using the normally accepted equation ignoring the fact that the  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$  will react further with the acid.)



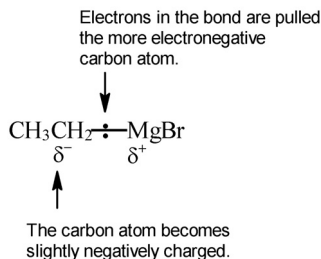
An alcohol is formed. One of the key uses of Grignard reagents is the ability to make complicated alcohols easily.

What sort of alcohol you get depends on the carbonyl compound you started with - in other words, what R and R' are.

### Why do Grignard reagents react with carbonyl compounds?

The bond between the carbon atom and the magnesium is polar. Carbon is more electronegative than magnesium, and so the bonding pair of electrons is pulled towards the carbon.

That leaves the carbon atom with a slight negative charge.



The carbon-oxygen double bond is also highly polar with a significant amount of positive charge on the carbon atom. The nature of this bond is described in detail elsewhere on this site.

The Grignard reagent can therefore serve as a **nucleophile** because of the attraction between the slight negativeness of the carbon atom in the Grignard reagent and the positiveness of the carbon in the carbonyl compound.

A **nucleophile** is a species that attacks positive (or slightly positive) centres in other molecules or ions.

Forrás:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Grignard\\_reaction](http://en.wikipedia.org/wiki/Grignard_reaction)

<http://www.chemguide.co.uk/organicprops/haloalkanes/grignard.html>

Mindenkit kérek, hogy a dokumentumokat **csatolt fájlként** (.doc formátumban!) küldje, és a dokumentum bal felső sarkában szerepeljen a neve, iskolája és osztálya. A dokumentum elnevezésekor a neveteket feltétlenül tüntessétek fel!

A **helyesírást**okat a beküldés előtt alaposan **ellenőrizzétek**, az elgépeléseket korrigáljátok. A lefordított szöveget bátran olvassátok át többször, kérjétek meg másokat erre, hogy minél inkább szépen megfogalmazott művet adjatok ki kezetek közül.

A következő fordítást is a már a megszokott címre küldjétek:

kokelangol@gmail.com

**Beküldési határidő: 2013. február 11.**