

Szerves kémiai összefoglaló

Szerkesztette:
Varga Szilárd

Bevezetés

Az alábbi szerves kémiai összefoglaló a Nemzetközi Kémiai Diákolimpián résztvevő magyar csapat felkészítésére készült. Két részből áll: az első¹ az alapvető szerves kémiai ismereteket és mechanisztikus hátteret tartalmazza, míg a második² a funkciós csoportok alapján rendszerezett reaktivitási ismereteket tartalmazza.

Az összefoglalóval kapcsolatos mindennemű észrevételt e-mailen lehet jelezni:

szilard.varga@bolyai.elte.hu vagy boyle83@gmail.com

Budapest-Szentgotthárd, 2011. április 17.

Ajánlott irodalom, források:

- Kotschy András; Szabó András A diákolimpiai levelezőverseny kiegészítő leírásai és a diákolimpiai válogatótábor előadásai
- Bruckner Győző Szerves kémia I-III., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1950-1980.
- Antus Sándor; Mátyus Péter Szerves kémia I-III., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 2005.; ISBN 9789631957136
- Kajtár Márton Változatok négy elemre I-II., ELTE Eötvös Kiadó, Budapest 2009.; ISBN 9789632841137
- Faigl F.; Kollár L.; Kotschy A.; Szepes L. Szerves fémvegyületek kémiája, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 2001.; ISBN 9631915913
- March, J.; Smith, M. B. March's Advanced Organic Chemistry 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc. 2001; ISBN 0471585890
- Clayden, J; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. Organic Chemistry, Oxford Univesiry Press, 2001. ISBN 0198503466
- Anslyn, E. V.; Dougharty, D. A. Modern Physical Organic Chemistry, University Science Books, 2006. ISBN 9781891389313
- Smith, M. B. Organic Synthesis, McGraw-Hill, 2001. ISBN 007048242X
- www.chemgapedia.de
- Csizmadia G. Imre, Perczel András: Elméleti szerves kémia I., szerves.chem.elte.hu/oktatas/ea/Perczel/index.htm#igc
- Nógrádi Mihály Bevezetés a szetereokémiába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1975.; ISBN 9631006816

¹verziószám:3.02

²verziószám:2.01

- Reinhard Bruckner Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanism, Elsevier, 2002.; ISBN 9780121381103
- Kürti László, Czakó Barbara Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis, Elsevier, 2005.; ISBN 978012497852

Köszönöm Rokob Tibor Andrásnak az összefoglaló gondos átnézését és az izomériáról szóló rész új logikai rendszerbe való illesztését és a hasznos tanácsokat, valamint Daru Jánosnak és Erős Gábornak az alapos átolvasást és az érthetőséget korlátozó következetlenségek gondos kiirtását.

A bekeretezett részekbe szereplő írások csak a teljesség kedvéért, illetve valamelyik korábbi diákolimpia előkészítő feladatai miatt kerültek ezen gyűjteménybe.

Tartalomjegyzék

I. Szerves kémiai alapismeretek	9
1. Izoméria	11
1.1. Alapfogalmak	11
1.2. A konstitúciós izoméria speciális esete: tautoméria	11
1.3. A molekulák térszerkezetének ábrázolása	13
1.4. A sztereoizomériáról általában	15
1.5. A kiralitás és fajtái	18
1.6. Cisz/transz (szin/anti, E/Z, geometriai) izoméria	21
1.7. Konformációs izoméria	22
1.7.1. Alapfogalmak	22
1.7.2. Székkonformációjú ciklohexán rajzolása	24
1.7.3. Kettős kötést tartalmazó ciklohexánszármazékok térszerkezete	26
1.7.4. Gátolt rotáció miatt elválasztható konformációs sztereoizomerek (atrópiomerek)	26
1.7.5. Kötésrendszer geometriai torzulása miatt fellépő sztereoizoméria	27
1.8. Konfigurációs izoméria	28
1.8.1. Olefinek és gyűrűk izomériája	28
1.8.2. Kiralitás	29
1.9. Királis vegyületek tulajdonságai, jellemzése	31
1.9.1. Optikai aktivitás	31
1.9.2. Enantiomerek szétválasztása	31
1.9.3. Az királis vegyületeket tartalmazó elegyek tisztaságának jellemzése	32
1.9.4. Sztereoszelektív szintézisek alapjai	32
1.9.5. Konfiguráció megadása	34
2. Alapfogalmak	37
2.1. A Lewis-féle képletírás szabályai	37
2.2. Határszerkezetek	37
2.3. Oxidációs szintek	39
2.4. Fontosabb szerves csoportok rövidítései	39
2.5. Parciális töltések jelölése	39

2.6.	Gyakori fogalmak és jelölések	39
2.7.	Mechanizmusírási segédlet	41
2.8.	A reaktivitást befolyásoló tényezők	42
2.8.1.	Elektronikus effektusok	42
2.8.2.	Sztérikus effektusok	42
2.9.	Szelektivitás szerves kémiai reakciókban	43
3.	Szerves kémiai mechanizmusok I.	45
3.1.	Szubsztitúciós reakciók	45
3.1.1.	Gyökös szubsztitúciós reakció (S_R)	45
3.1.2.	Alifás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N)	45
3.1.3.	Aromás elektrofil szubsztitúció (S_{EAr})	47
3.2.	Addíciós reakciók	48
3.2.1.	Elektrofil addíció (A_E)	48
3.2.2.	Nukleofil addíció (A_N)	50
3.2.3.	Cikloaddíció	50
3.3.	Eliminációs reakciók	50
3.3.1.	E2 mechanizmus (bimolekulás elimináció)	50
3.3.2.	E1 mechanizmus (unimolekulás elimináció)	51
3.3.3.	E1cB mechanizmus (unimolekulás konjugált bázison keresztül lejátszódó elimináció)	51
3.3.4.	Intramolekuláris elimináció (E_i)	51
3.3.5.	Irányítási szabályok	52
3.4.	Átrendeződési reakciók	52
3.4.1.	Wagner-Meerwein-átrendeződés	53
3.5.	Oxidációs/redukciós reakciók	53
3.6.	Komplex mechanizmusú reakciók	53
4.	Aromás rendszerek	55
5.	Szerves kémiai mechanizmusok II.	57
5.1.	A reakciók fontosabb fizikai kémiai jellemzői	57
5.2.	Alifás nukleofil szubsztitúció	58
5.2.1.	A távozó csoportok	58
5.2.2.	A nukleofilek	58
5.2.3.	A szénlánc szerkezete	60
5.2.4.	Az oldószer szerepe nukleofil szubsztitúciós reakciókban	64
5.3.	Nukleofil addíció	65
5.3.1.	α,β -telítetlen oxovegyületek reaktivitása	66
5.4.	Eliminációs reakciók	67
5.4.1.	E1 mechanizmus szerinti elimináció	68
5.4.2.	E1cB reakciók, jellemző vegyületcsalád	69

5.5. Reakciók összehasonlítása	70
5.6. Periciklusos reakciók	71
6. Kötések és atomcsoportok	73
6.1. Szén–hidrogén kötés	73
6.2. Szén–szén kettős kötés	74
6.3. Szén–szén hármas kötés	74
6.4. A benzol és az aromás vegyületek	75
6.5. Szén–halogén kötés	76
6.6. Szén–oxigén és szén–nitrogén egyes kötés	76
6.7. Szén–oxigén és szén–nitrogén kettős kötés	77
6.8. Karbonsavak és származékaik	78
7. Védőcsoportok	81
 II. Szerves kémiai ábragyűjtemény	 83
8.1. Alkánok	85
8.1.1. Előállítás	85
8.1.2. Reakciók	86
8.2. Alkének	87
8.2.1. Előállítás	87
8.2.2. Reakciók	87
8.3. Alkinek	90
8.3.1. Előállítás	90
8.3.2. Reakciók	90
8.4. Aromás rendszerek	91
8.4.1. Bevezetés	91
8.4.2. Előállítás	91
8.4.3. Reakciók	92
8.5. Kiegészítés: irányítási szabályok aromás rendszereknél	96
8.5.1. Irányítás kondenzált aromás vegyületeknél	96
8.5.2. Irányítás heteroaromás vegyületeknél	97
8.6. Szénhidrogének halogénszármazékaik	102
8.6.1. Előállítás	102
8.6.2. Reakciók	105
8.7. Fémorganikus vegyületek	106
8.7.1. Előállítás	106
8.7.2. Reakciók	106
8.8. Alkoholok	110
8.8.1. Előállítás	110
8.8.2. Reakciók	111

8.8.3.	Éterek hasítása	113
8.8.4.	Észterképződés mechanizmusa	113
8.9.	Oxovegyületek	114
8.9.1.	Szerkezet	114
8.9.2.	Előállítás	114
8.9.3.	Keto-enol tautoméria	115
8.9.4.	Reakciók	116
8.10.	Karbonsavak és származékaik	123
8.10.1.	Ketének	124
8.10.2.	Karbonsavak	124
8.10.3.	Észterek	128
8.10.4.	Karbonsavhalogenidek	131
8.10.5.	Karbonsavanhidridek	132
8.10.6.	Karbonsavamidok	133
8.10.7.	Karbonsavazidok	135
8.10.8.	Karbonsavhidrazidok	136
8.10.9.	Karbonsavnitrilek	136
8.10.10.	Malonészter-szintézisek	137
8.11.	Nitrogéntartalmú vegyületek	139
8.11.1.	Nitrovegyületek	139
8.11.2.	Nitrozovegyületek	140
8.11.3.	Aminok	140

I. rész

Szerves kémiai alapismeretek

1. fejezet

Izoméria

1.1. Alapfogalmak

Izomerek: azonos összegképletű, különböző szerkezetű vegyületek.

Konstitúció: a molekulán belül az atomok „kapcsolódási sorrendje”.

Precízebben: két molekula konstitúcióját akkor tekintjük azonosnak, ha az atomjaik kölcsönösen egyértelműen megfeleltethetők egymásnak, oly módon, hogy:

1. az egymásnak megfeleltetett atomok azonos fajtájúak;
2. ha az egyik molekulában **A** és **B** atom között nincs kötés/egyes kötés van/kettős kötés van/stb., akkor a másik molekulában nekik megfelelő **A'** és **B'** atom között is ugyanez a viszony áll fenn.

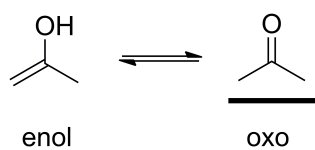
Az izomerek alaptípusai:

- *Konstitúciós izomerek:* különböző konstitúciójú izomerek.
- *Sztereoizomerek:* azonos konstitúciójú izomerek, melyekben különbözik az atomok térbeli elhelyezkedése.

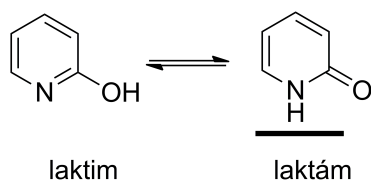
1.2. A konstitúciós izoméria speciális esete: tautoméria

Tautomerek: olyan konstitúciós izomerek, amelyek egy mozgékony hidrogén és egy kettős kötés helyzetében különböznek egymástól. Egymásba való átalakulásuk legtöbbször könnyen végbemenő, dinamikus egyensúlyra vezető folyamat.

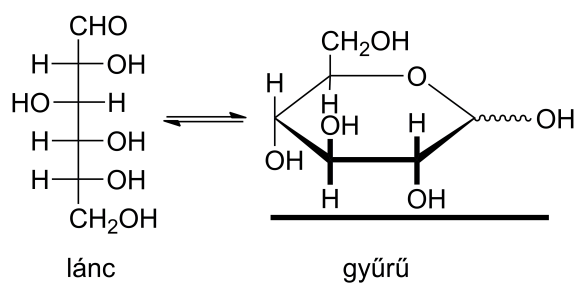
Oxo-enol tautoméria: (Az általában stabilabbnak bizonyuló formát aláhúzással jelöltük. Kivételek persze előfordulhatnak.)



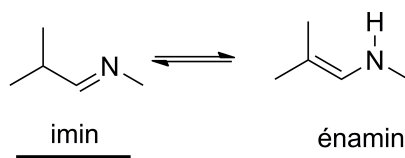
Amid-iminohidrin, laktám-laktim tautoméria:



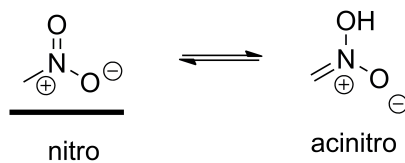
Gyűrű-lánc tautoméria:



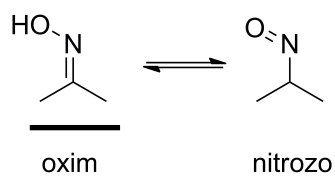
Imin-énamin tautoméria:



Nitro-acinitro tautoméria:

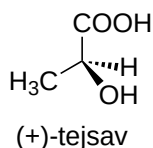


Nitrozo-oxim tautoméria:

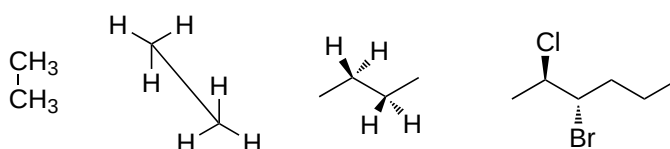


1.3. A molekulák térszerkezetének ábrázolása

Perspektivikus ábrázolás

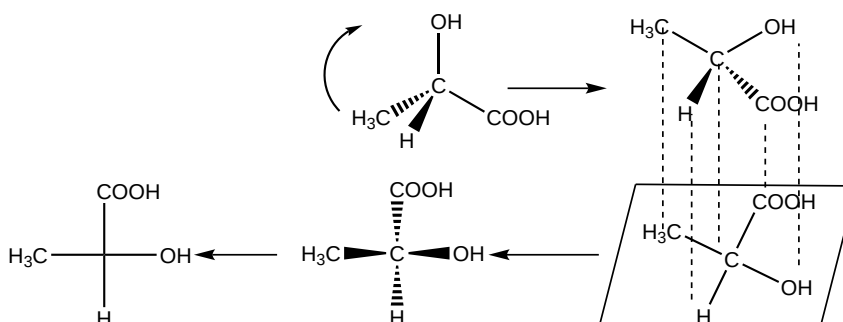


Fűrészbak és zegzugos ábrázolás

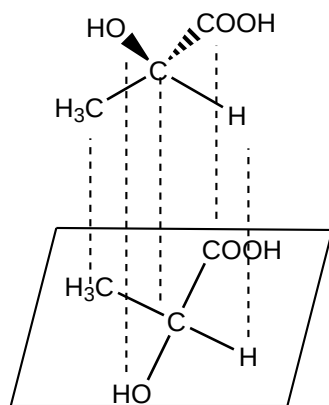


Fischer-projekció

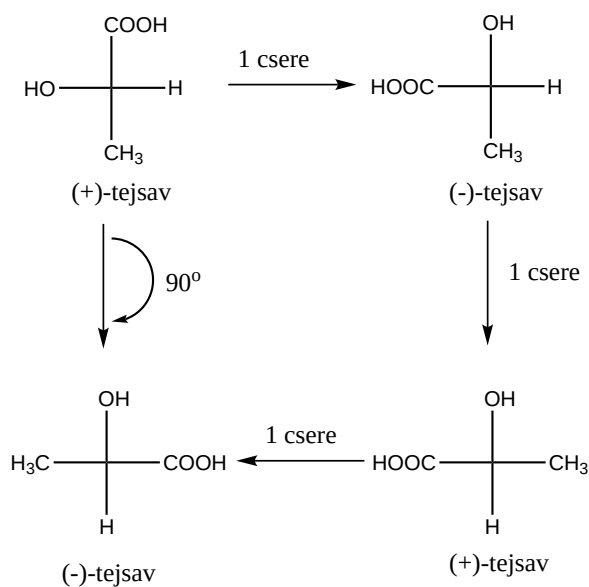
A Fischer-projekcióban történő ábrázolás esetén a molekulát a térben úgy forgatjuk, hogy a C-atom szubsztituensei „felülről” nézve biciklikormány alakban álljanak, majd „lefelé” a síkba vetítjük. A balra-jobbra álló szubsztituensek a papír síkjából kiemelkednek, a másik kettő a papír síkja mögé hajol. Szemléletes példaként álljon a tejsav.



HIBÁS VETÍTÉS (mivel a balra-jobbra álló szubsztituensek hajolnak a papír síkja mögé):



A Fischer-projekció tulajdonságai:

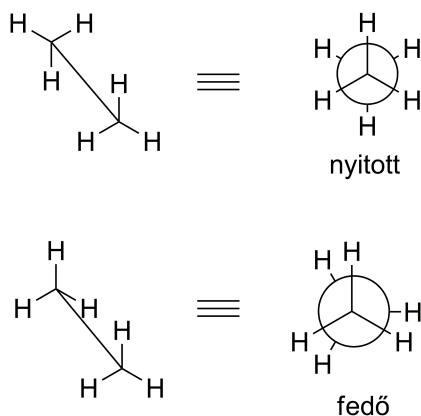


Newman-projekció

A molekulát két atomot (leggyakrabban szénatomot) összekötő kötés irányából szemléljük.

- A közelebbi atom a három szubsztituens kötésének metszéspontjában található.
- A távolabbi atomot egy kör jelképezi.
- A távolabbi atomhoz kapcsolódó atomok kötése a körhöz kapcsolódnak, azt nem metszik és benne nem találkoznak.

A fedő állást az egyik irányba kissé elfordítva ábrázoljuk a távolabbi szénatom ligandumjainak láthatósága érdekében.

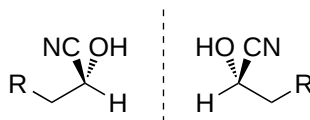


1.4. A sztereoizomériáról általában

Királis molekula: olyan molekula, mely tükörképével nem azonos (nem hozható fedésbe).

Akirális molekula: nem királis, tehát tükörképével azonos (fedésbe hozható) molekula.

Enantiomerek: olyan különböző (tehát fedésbe nem hozható) sztereoizomerek, melyek egymás tükörképi párjai.

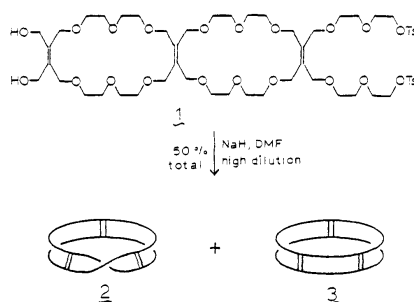


Diasztereomerek: olyan különböző (tehát fedésbe nem hozható) sztereoizomerek, melyek NEM egymás tükörképi párjai.

Sztereoizomériát többféle jelenség okozhat:

- Topologikus sztereoizomerekről beszélünk, ha a molekulák kötésrendszerének topológiája különbözik. Kevésbé precízen: ha minden kötéshossz, kötésszög tetszőleges változását, valamint bármely kötés körüli tetszőleges elfordulást megengedünk, a kötéseket „gumiszalagoknak” képzeljük, akkor sem lehetséges a két izomert fedésbe hozni.

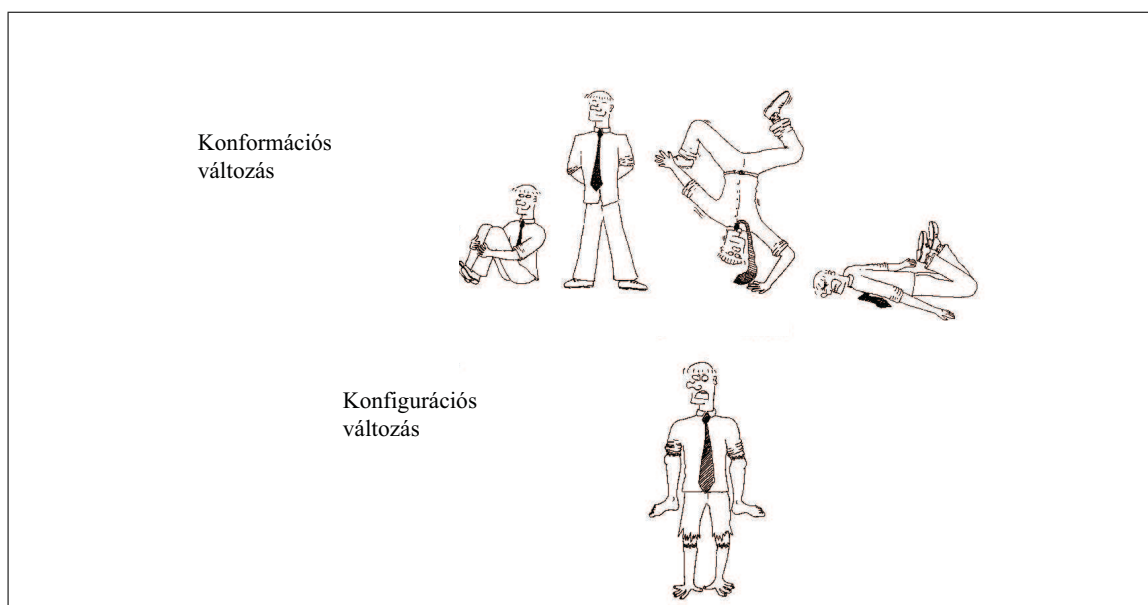
– Példák: molekuláris csomók, molekuláris Möbius-szalagok.



- Konfigurációs sztereoizomerekről beszélünk, ha az izomériát ligandumoknak atomok vagy kettős kötések körüli különböző relatív elrendeződése okozza.
 - A konfiguráció ennek megfelelően a ligandumoknak atomok vagy kettős kötések körüli relatív térbeli elhelyezkedése. A különböző konfigurációjú molekulák közönséges körülmények között legtöbbször nem alakulnak egymásba, tehát különböző, izolálható vegyületek.
- Konformációs sztereoizomerekről vagy egyszerűen rotamerekről beszélünk, ha az izomerek egyszeres kötések körüli elforgatással (avagy geometriai jellemzők kismértékű, a konfigurációt nem érintő torzításával) egymásba vihetők.
 - A konformáció ennek megfelelően az egyes kötések körüli relatív elhelyezkedés. A különböző konformációk közönséges körülmények között legtöbbször gyorsan egymásba alakulhatnak, nem izolálhatók, így azonos vegyületnek tekintjük őket.
 - Konformernek a molekula lokális energiaminimumot jelentő rotamereit nevezzük.
 - Példák: bután antiperiplanáris és gauche konformerei, ciklohexán szék- és kádalkatú rotamerei.
 - A rotáció gátoltsága miatt esetleg lehetőség nyílhat a konformerek izolálására; az izolálható konformációs sztereoizomereket atróvizomereknek nevezzük, és értelemszerűen különböző vegyületnek tekintjük.

Bonyolultabb (sőt, valójában nem is olyan nagyon bonyolult molekulák esetén) a fent említett jelenségek közül egyszerre több is okolható két izomer közötti különbségeként. Mivel a különböző konformerek általában könnyen egymásba alakulhatnak, ezért:

- a konformációs izomériát legtöbbször csak azonos konfigurációjú molekulákra vizsgáljuk;
- a konfiguráció vizsgálatakor a lehetséges konformációs különbségekkel nem foglalkozunk.

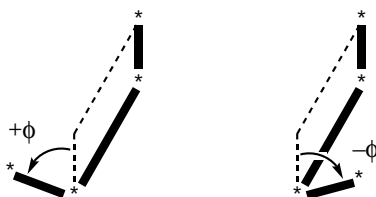


1.5. A kiralitás és fajtái

Számos esetben előfordul, hogy a molekulánkban levő atomok, atomcsoportok egyértelműen meghatároznak egy, az alábbi ábrán látható „csavarmenetet”.

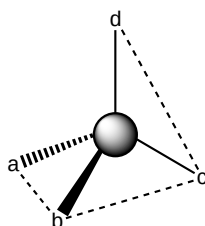
Egyértelműen: ugyanazon szabályokat alkalmazva ugyanazon csoportok helyzete nem értelmezhető az ellentétes csavarmenettel.

Egy ilyen szerkezeti elem tükörképével nem hozható fedésbe, tehát királissá teheti a molekulát, és sztereoizoméria felléptéhez vezethet.

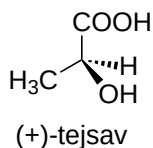


Tekintsük át, hogy szerves molekulákban jellemzően milyen szerkezeti elemeknek köszönhetően jelennek meg „csavarmenetek”, azaz milyen fajta szerkezeti részletek, milyen sztereogén elemek okozhatnak kiralitást.

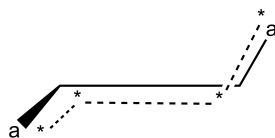
1. Centrális kiralitás vagy aszimmetriacentrum



A négy különböző ligandummal rendelkező, tetraéderez atomok körüli ligandumelrendeződés egyértelműen meghatároz egy csavarmenetet, így kiralitást eredményez. Példa:

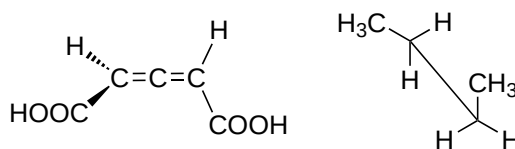


2. Axialis kiralitás

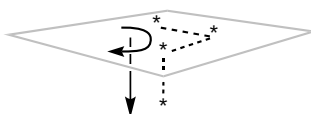


Ha a molekulánkban nincs aszimmetriacentrum, de adott egy tengely, s körülötte található egy pár nem egy síkban fekvő ligandum, mely csavarmenetet határoz meg, akkor axiális kiralitásról beszélünk.

Példák:

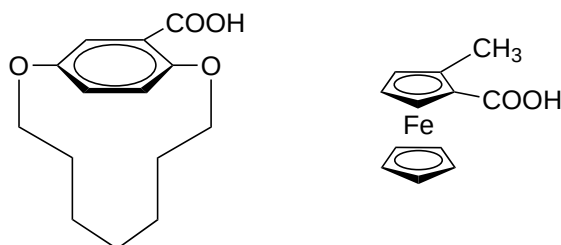


3. Planáris kiralitás

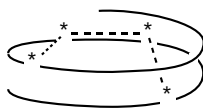


Planáris kiralitást tartalmaz a molekulánk, ha kiralitáscentrumot vagy kiralitástengelyt nem tudunk azonosítani, de adott egy sík, melyben az atomcsoportok elhelyezkedése alapján ki tudunk tüntetni egy körüljárási irányt, továbbá ki tudjuk tüntetni a sík egyik oldalát.

Példák:

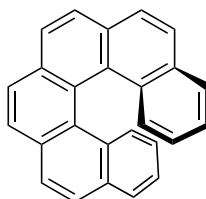


4. Helikális kiralitás



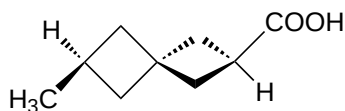
Helikális kiralitásról beszélünk, ha molekulánknak „ránézésre” is jellemző szerkezeti eleme egy csavarmenet.

Példa:

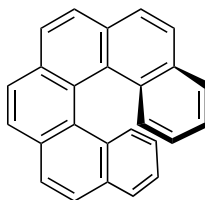


Talán hasznos kiemelni, hogy a kategóriák közötti határvonal néha elmosódott. Példák:

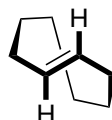
- axiálisnak nevezzük, de azonosítható centrálisként is



- helikálisnak nevezzük, de azonosítható axiálisként is



- planárisnak nevezzük, de azonosítható axiálisként is



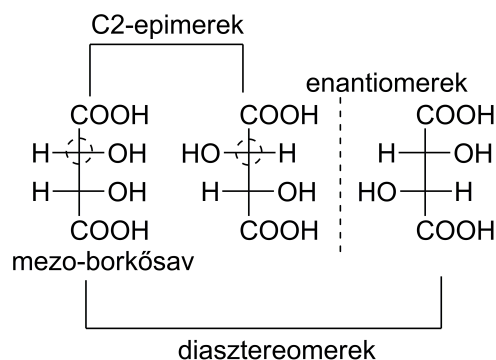
Több kiralitáselemet tartalmazó molekulák

Amennyiben egy molekulában a fenti elemekből nem egy, hanem n db található, általánosságban 2^n királis sztereoizomer várható. Ezek 2^{n-1} enantiomer párt alkotnak; az egyes párok tagjai egymással diasztereomer viszonyban vannak.

Azokat a vegyületepárokat, melyek pontosan egy kiralitáselem konfigurációjában különböznek, *epimereknek* hívjuk (ezt a fogalmat általában csak kiralitáscentrumokat tartalmazó molekulákra használjuk).

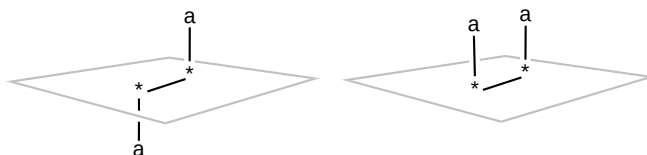
Az általános szabálytól eltérés adódhat, ha a molekula szimmetriája miatt bizonyos kiralitáselemek ekvivalensek. Ilyenkor az izomerek száma kevesebb lehet, illetve megjelenhetnek belső tükrösíkot tartalmazó, és ezért akirális (*mezo*) izomerek.

A fentiekre példaként álljon itt a borkősav, melyben két ekvivalens kiralitáscentrum található. 3 lehetséges izomere van: egy enantiomer pár, és egy azzal diasztereomer viszonyban lévő mezoizomer.

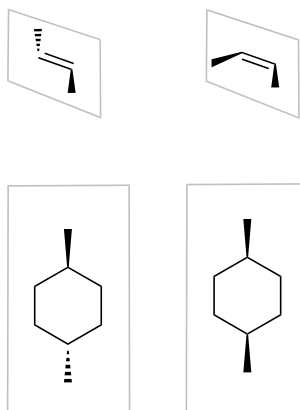


1.6. Cisz/transz (szin/anti, E/Z, geometriai) izoméria

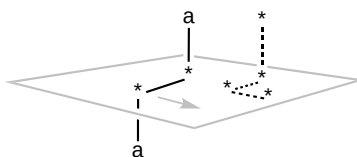
Cisz/transz (szin/anti, E/Z, geometriai) izoméria lép fel, ha a molekulánkban két ligandum elhelyezkedhet egy (képzeletbeli) sík azonos vagy különböző oldalain. Ily módon diasztereomereket kapunk.



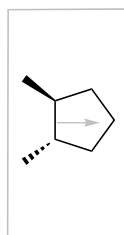
Példák:



Amennyiben a két szóban forgó atomcsoportokhoz képest a képzeletbeli síknak orientáció adható, akkor a transz vegyület királis lehet.



Példa:



1.7. Konformációs izoméria

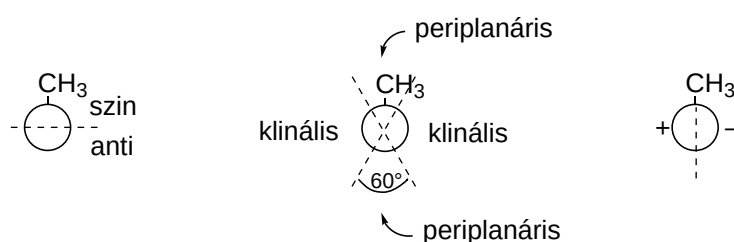
1.7.1. Alapfogalmak

Pitzer-feszültség: a fedő állású σ -kötések kölcsönös térigényéből eredő feszültség. (az etán fedő - nyílt rotamerei)

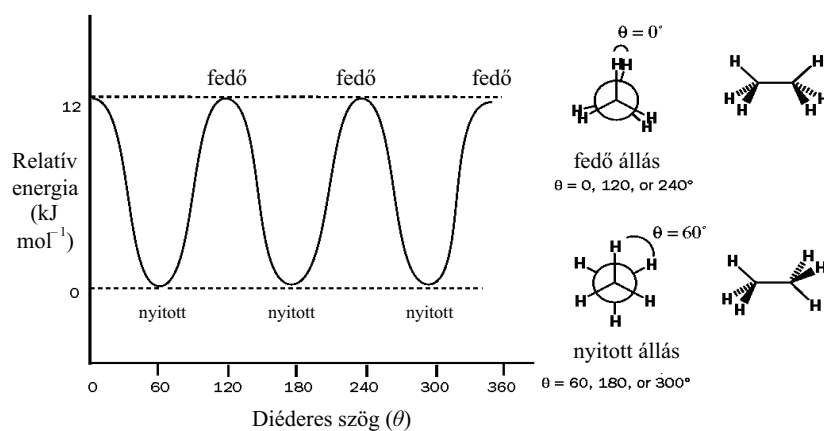
Prelog-feszültség: a szubsztituensek térigényéből adódó feszültség. (bután gauche - anti rotamerei)

Baeyer-feszültség: a gyűrűs vegyületeknél a tetraéderes kötésszögtől való eltérés miatti feszültség. (ciklobután)

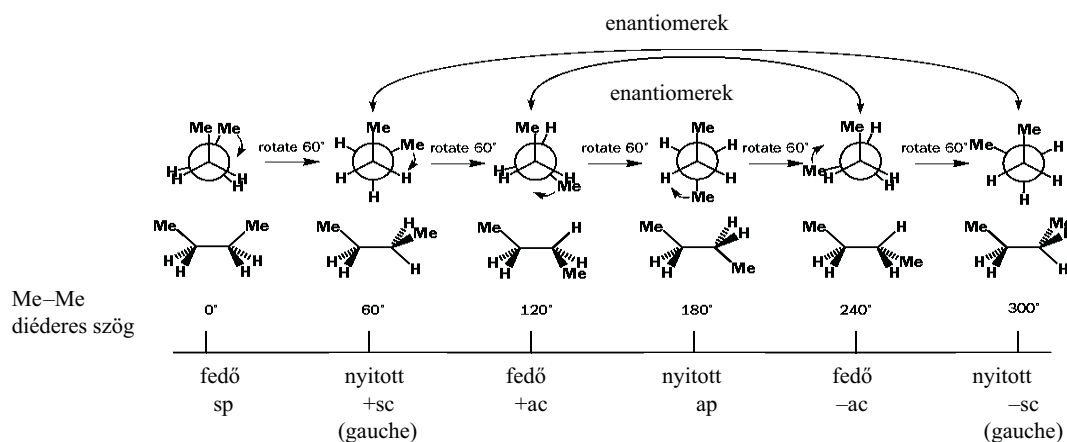
A rotamereknél használt kifejezések és jelentésük (az ún. Klyne-Prelog-rendszer)



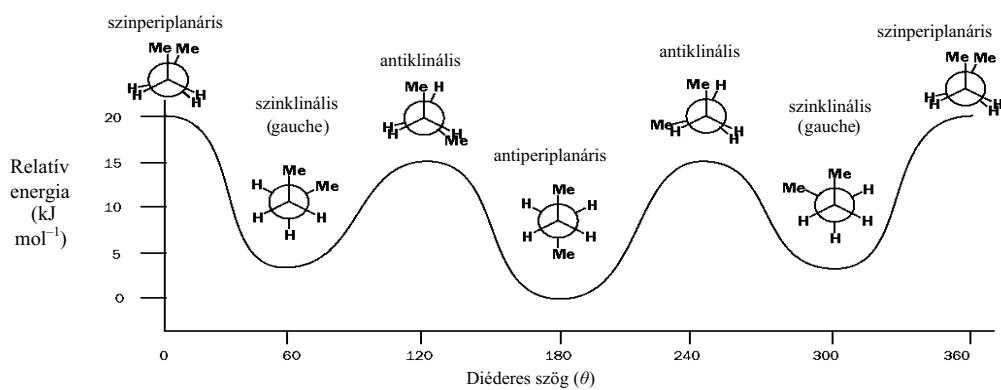
Az etán rotamereinek energiaviszonyai:



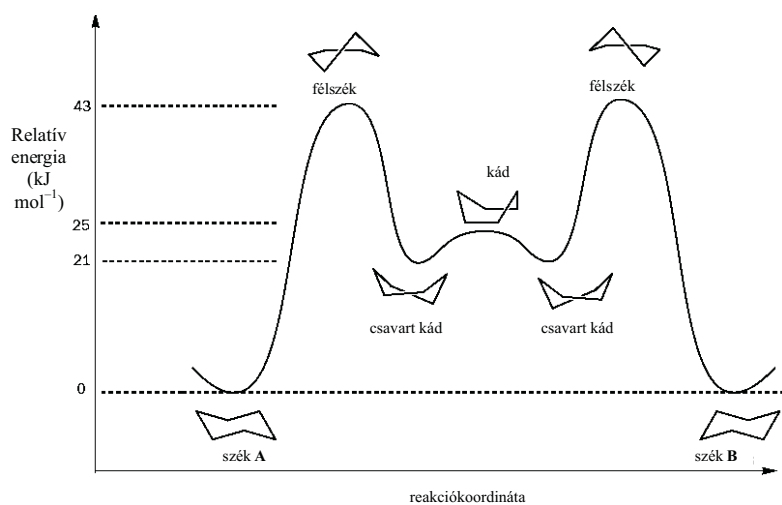
A bután rotamereinek nevezéktana:



A butánrotamerek energiaviszonyai:



A ciklohexán rotamereinek energiaviszonyai:

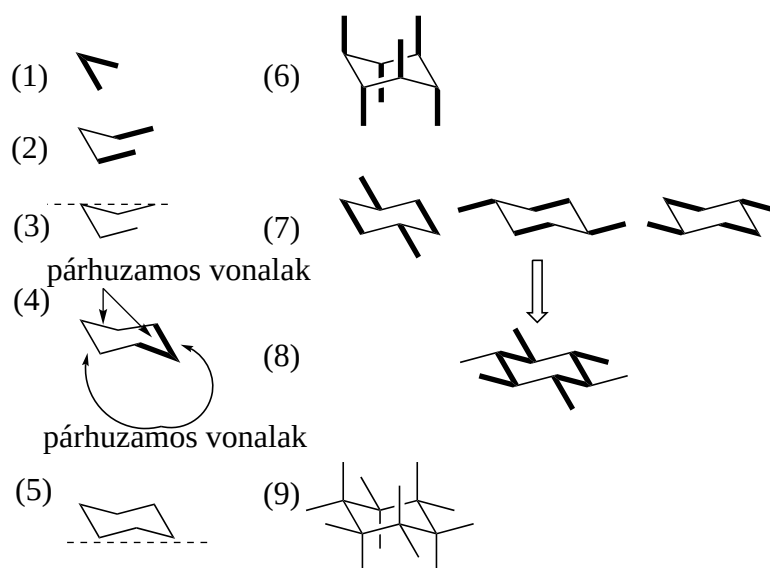


1.7.2. Székkonformációjú ciklohexán rajzolása

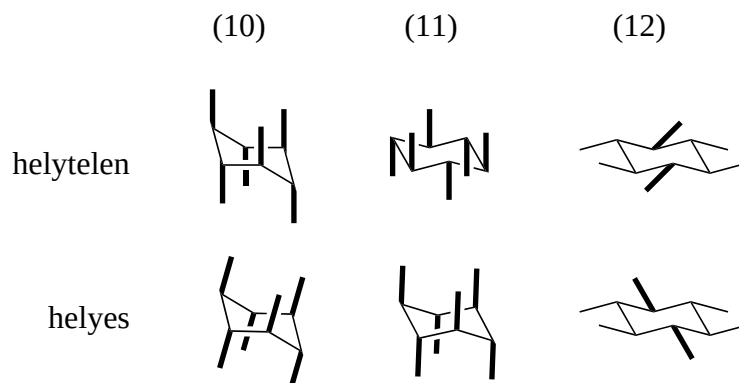
A legkönnyebben úgy járhatunk el, hogy a rajzolást a ciklohexán székkonformációjának egyik végénél kezdjük (1). Ehhez a részhez rajzolunk két párhuzamos, egyenlő hosszúságú vonalat (2). Ezeket a vonalakat úgy rajzoljuk, hogy az újonnan húzott vonal felső vége egy vonalban legyen a váz végén lévő csúcsponttal (3). Végül az utolsó két vonalat kell úgy elhelyeznünk, hogy ezek párhuzamosak legyenek az első vonalakkal (4), valamint az alsó pontok egy vonalban legyenek (5).

Ezzel elkészültünk az alapvázal, most a szubsztituenseket kell elhelyeznünk. Azt kell szem előtt tartanunk, hogy a szénatomok körül a ligandumok *tetraéderesen* helyezkednek el (megj.: ne használjuk a sztereokémiában megszokott vastagított és szaggatott vonalakat, csak akkor, ha feltétlenül szükségesek).

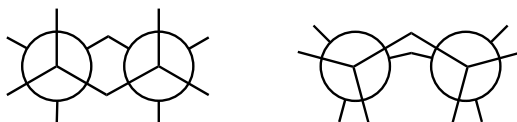
Először helyezzük el az axiális térállású csoportokat. Mindegyik axiális csoport függőlegesen helyezkedik el a gyűrű síkja felett, illetve alatt (6). Az ekvatoriális szubsztituensek rajzolásánál arra kell ügyelnünk, hogy azok párhuzamosak az alapváz megfelelő C-C kötésével (7, az ábrán minden vastagított vonal párhuzamos). Az ekvatoriális pozíciók szemléletesen **W** és **M** alakban helyezkednek el (8). Ha így elhelyeztük a szubsztituenseket, akkor elkészültünk a székkalkatú konformer ábrázolásával (9).



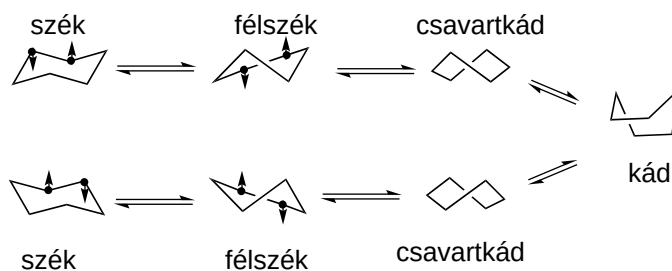
A ciklohexánváz rajzolása közben előforduló típushibák a következők (azaz, hogyan ne rajzoljuk ezen szerkezeteket). Ha az alapváz középső része vízszintes, azaz a váz alsó pontjai nem esnek egy vonalba, akkor az axiális csoportok sem függőlegesek (10). Az alapvázban a legalsó pontok egy vonalban helyezkednek el, az axiális csoportok függőlegesen helyezkednek el, de rossz pozícióban mutatnak felváltva fel és le (11). Az ekvatoriális csoportok rossz szögben vannak elhelyezve a gyűrűn, nem párhuzamosak, nem **M** és **W** alakban állnak (12).



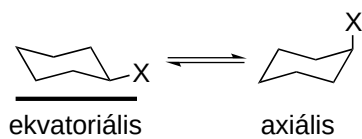
A szék- és a kádrotamerek Newman-projekcióban ábrázolva:



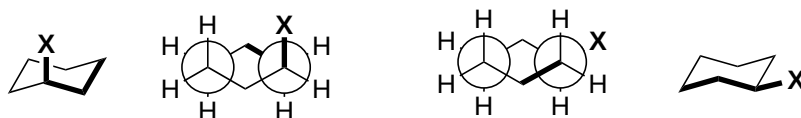
A ciklohexán rotamereinek egymásba alakulása:



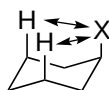
Szubsztituált ciklohexánok:



Szubsztituált ciklohexánok Newman-projekcióban:

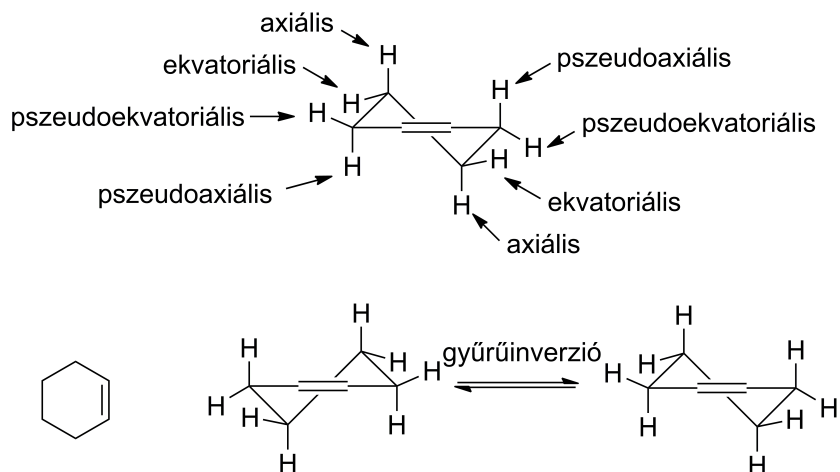


Diaxiális kölcsönhatás:

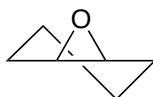


1.7.3. Kettős kötést tartalmazó ciklohexánszármazékok térszerkezete

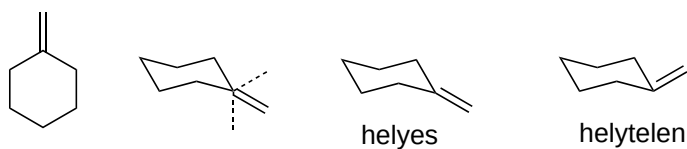
Gyűrűben lévő kettős kötés: félszék vagy csavart konformáció



A ciklohexán epoxidjának szerkezete is analóg:

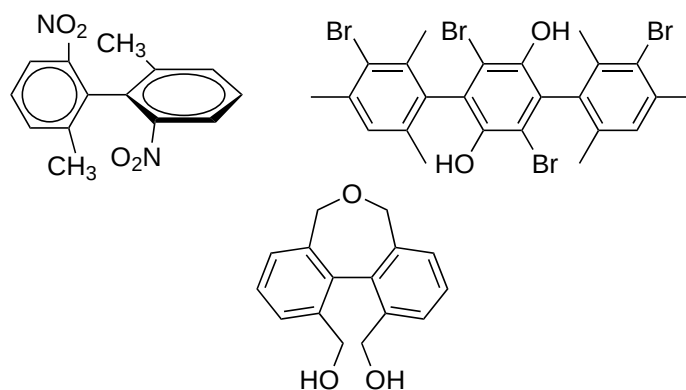


Gyűrűn kívüli kettős kötés:

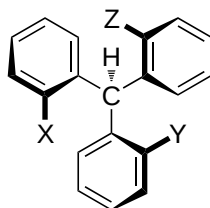


1.7.4. Gátolt rotáció miatt elválasztható konformációs sztereoizomerek (atrópiomerek)

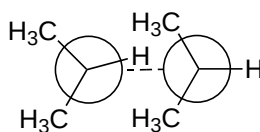
- Bifenilek, binaftilok, ezek többszörözött vagy áthidalt változatai



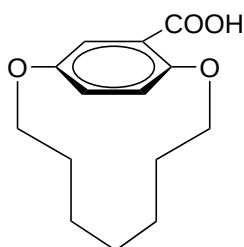
- Molekuláris propellerek



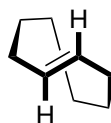
- Kapcsoló vagy fogaskerékszerű molekulák



- Ciklofánok

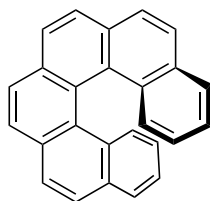


- Transz-cikloalkének



1.7.5. Kötésrendszer geometriai torzulása miatt fellépő sztereoizoméria

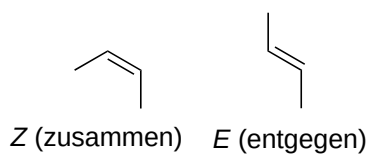
- Helicének



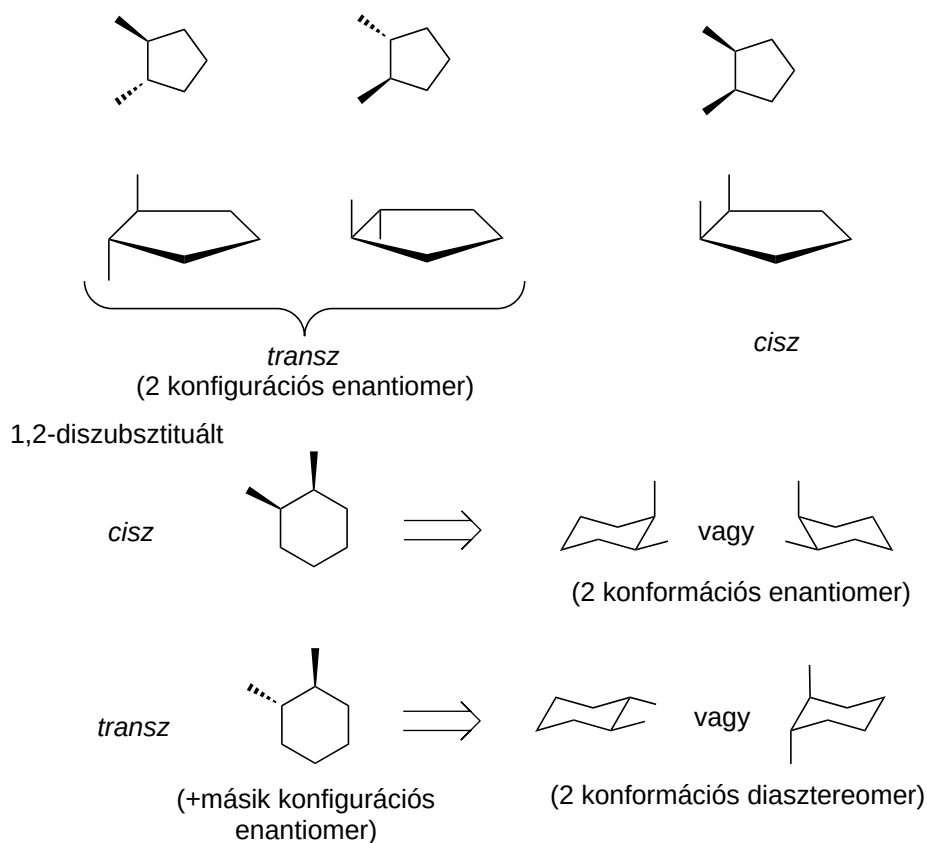
1.8. Konfigurációs izoméria

1.8.1. Olefinek és gyűrűk izomériája

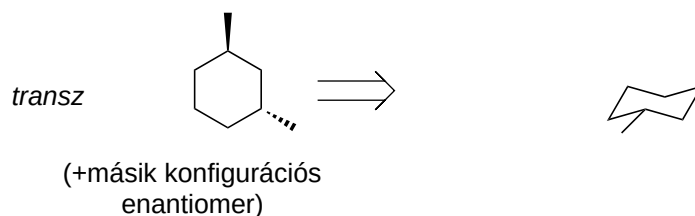
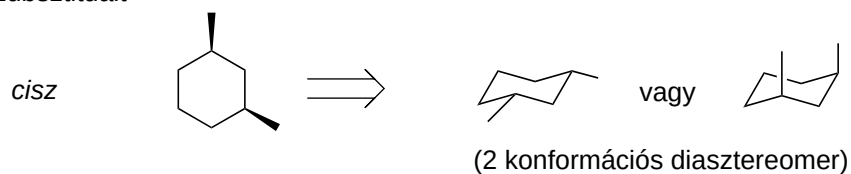
- Olefinek geometriai (E-Z, cisz-transz) izomériája (nevezéktant lásd a CIP-konvenciónál)



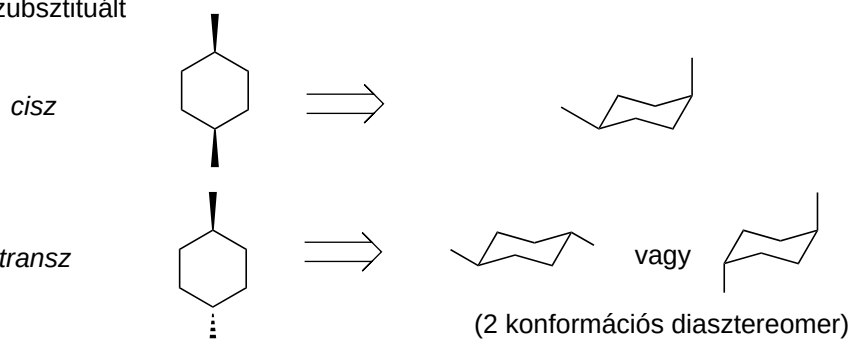
- Diszubsztituált gyűrűs vegyületek



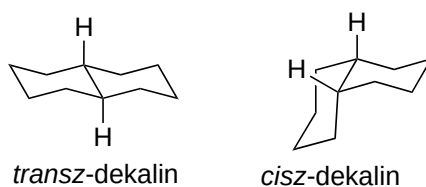
1,3-diszubsztituált



1,4-diszubsztituált

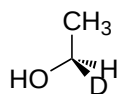


- Kondenzált gyűrűs, szubsztituálatlan bicikloalkánok

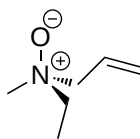


1.8.2. Kiralitás

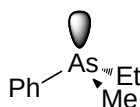
- *Centrális kiralitás*: az aszimmetriacentrumok vagy kiralitáscentrumok leggyakrabban olyan atomok, amelyek körül legalább négy különböző ligandum található (a nemkötő elektronpár is ligandumnak számít).
 - Vegyületek királis szénatommal



- Vegyületek négy vegyértékű egyéb királis atommal

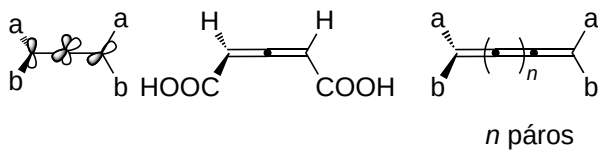


- Vegyületek három vegyértékű királis atommal (megjegyzés: a N ilyen típusú vegyületeinek enantiomerei általában igen könnyen egymásba alakulnak, nem izolálhatók.)

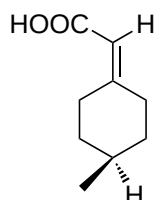


- Axiális kiralitás

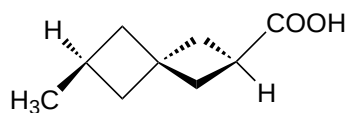
- Allének, kumulének



- Alkilidén-cikloalkánok

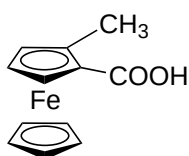


- Spiránok



- Planáris kiralitás

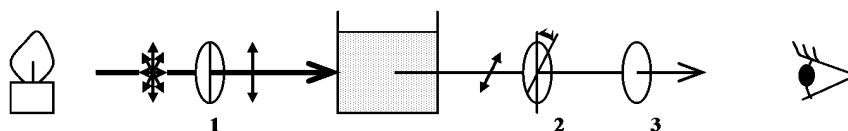
- Ferrocénszármazékok



1.9. Királis vegyületek tulajdonságai, jellemzése

1.9.1. Optikai aktivitás

A királis molekulák a lineárisan polározott fény polarizációs síkját elforgatják. Ezt az alábbi kísérleti elrendezéssel lehet kimutatni és megmérni:



Az ábrán a stilizált gyertyával jelzett fényforrás polarizálatlan fényét az 1 polárszűrőn (az ún. polarizátoron) vezetjük át, mely csak a függőleges irányban polarizált fényt engedi át (a fény polarizációs irányát, vagyis az elektromos térerősség irányát szemléltetik a nyilak). A mintán áthaladt fény polarizációs síkja a függőlegeshez képest elfordul, ezt a 2 polárszűrővel (az ún. analizátorral) tudjuk észlelni: míg optikailag aktív minta hiányában a 3 látómező az analizátor függőleges állása mellett a legfényesebb, addig optikailag aktív minta behelyezése után az analizátort el kell forgatni, hogy a maximális intenzitást lássuk. Az elforgatás α szöge az optikai aktivitás mértéke. Ez a szög arányos a fénynek a mintában megtett úthosszával és (oldatmérés esetén) a koncentrációval (hasonlóan az abszorbanciára vonatkozó Lambert-Beer-törvényhez). Képletben: $[\alpha] = \frac{\alpha}{cl}$, ahol $[\alpha]$ a fajlagos moláris forgatóképesség, $^{\circ} \text{ cm}^3/(\text{g} \cdot \text{dm})$, c a koncentráció g/cm^3 , l a kuvetta hossza dm . A fajlagos forgatóképesség a kísérleti elrendezéstől már nem függő, reprodukálható mennyiség, mely azonban a vizsgált minta anyagi minőségén túl az oldószertől, a hőmérséklettől és a fény hullámhosszától is függ.

1.9.2. Enantiomerek szétválasztása

Racém elegy: olyan rendszer amelyben az enantiomerek aránya 1:1. *Rezolválás*: a racém elegy szétválasztása tiszta enantiomerekre. Ez többféleképpen történhet, mind-egyiknek a lényege valamilyen királis környezet biztosítása, hogy diasztereomerképzés által a fizikai tulajdonságok különbözőek legyenek:

- egy enantiotiszta anyaggal sót vagy vegyületet képezünk mindkét enantiomerból, majd az így képződött diasztereomereket szétválasztjuk;
- enzimet alkalmazva szelektíven átalakítjuk az egyik enantiomerünket (enzim-
atikus rezolválás);
- ún. királis kromatográfiás eljárásokkal.

1.9.3. Az királis vegyületeket tartalmazó elegyek tisztaságának jellemzése

- Optikai tisztaság (optical purity):

$$op = [\alpha]_{\text{elegy}} / [\alpha]_{\text{tisztan}} \cdot 100\%$$

- Enantiomer/diasztereomer arány (enantiomeric/diastereomeric ratio):

$$er = [S]:[R]; \quad dr = [\text{diasztereomer1}]:[\text{diasztereomer2}]$$

- Enantiomer/diasztereomer felesleg (enantiomeric/diastereomeric excess):

$$ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S]) \cdot 100\%$$

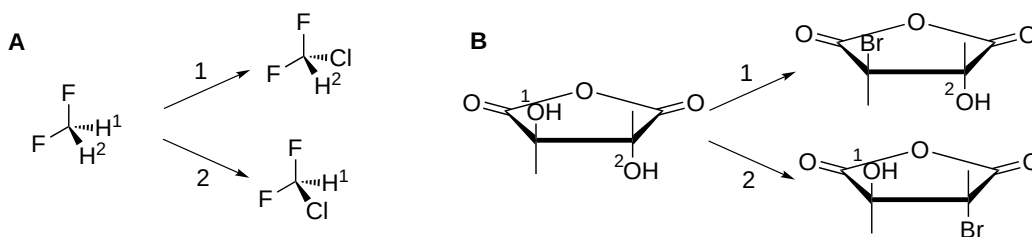
$$de = ([RR] - [RS]) / ([RR] + [RS]) \cdot 100\%$$

1.9.4. Sztereoszelektív szintézisek alapjai

Azonos szerkezetű és helyzetű csoportok molekulán belüli viszonyai és reaktivitásuk

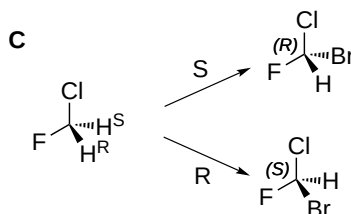
A továbbiakban *azonos csoportnak* nevezzük egy molekula azonos szerkezetű csoportjait. *Különböző helyzetű csoportoknak* nevezzük azokat, amelyeket egyszerű szerkezeti definíciókkal (sztereokémiai jellemzést nem tartalmazó) meg tudjuk különböztetni. A molekulákon különböző helyzetű csoportokat különböztetünk meg:

- *Homotóp* csoport: bármely homotóp csoportot helyettesítünk, egy a molekulában eredetileg nem lévő csoporttal úgy mindig azonos sztereoizomereket kapunk (**A**), akkor is ha az eredeti molekula királis volt (**B**).

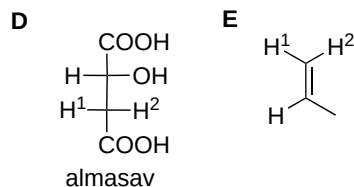


- *Heterotóp* csoport:

- *Enantiotóp* csoportok: bármely enantiotóp csoport cseréje a molekulában eredetileg nem lévő, akirális csoporttal mindig enantiomerpárt kapunk (**C**)



- *Diasztereotóp* csoportok: aszimmetrikus molekulában azonos helyzetű és szerkezetű csoportok (ezek lehetnek királis **D** és akirális molekulában is **E**).



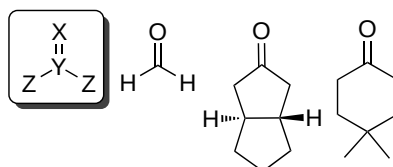
Az fentebb felsorolt csoportokat tartalmazó vegyületek akirális, illetve királis reagensekkel (katalizátorokkal) különféleképpen reagálhatnak; más-más sztereoizomer képződéséhez vezethetnek. Ezen tapasztalatokat foglalja össze az alábbi táblázat:

		akirális reagens(kat.)	királis reagens (kat.)
Homotóp cs.	akirális királis	egy termék egy termék	egy termék egy termék
enantitóp cs.		racém elegy	nem 1:1 arányú diasztereromer elegy
Heterotóp cs.			enantiomer elegy
diasztereotóp cs.	akirális királis	nem 1:1 arányú diasztereromer elegy nem 1:1 arányú diasztereromer elegy	

Trigonális centrumok reaktivitása, felületek jellemzése

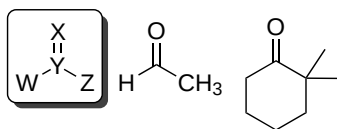
A szimmetria viszonyok részletes tárgyalása nélkül próbáljuk jellemezni a kettős kötést tartalmazó vegyületeket. Ezen vegyületekben a kettős kötésre történő addícióval alakítunk ki új sztereoizomereket. A fentebb a csoportokra vonatkozó elnevezésekhez hasonlóak alkalmazhatók a kettőskötések által kijelölt felületekre is. Ezeket egy-egy általános, illetve konkrét példával mutatnánk be.

- *Homotóp felületek*

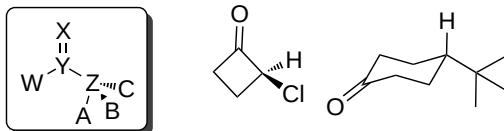


- *Heterotóp felületek*

- *Enantiotóp felületek*



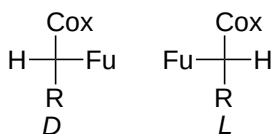
– *Diasztereotóp felületek*



1.9.5. Konfiguráció megadása

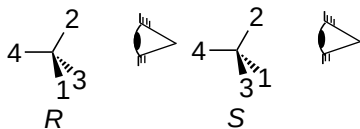
D - L rendszer (a D és L is abszolút konfigurációt jelöl Bijvoet óta!)

(felfelé a legoxidáltabb láncvég, lefelé a leghosszabb lánc, jobbra-balra funkciós csoport, illetve hidrogén legyen; több kiralitáscentrum esetén a D-L rendszer ebben az ábrázolásban legalulra kerülő királis szénatom konfigurációját adja meg)

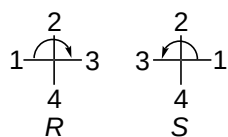


R - S rendszer, azaz CIP-konvenció

A jelölés lényege, hogy az aszimmetriacentrumhoz fűződő atomoknak, illetve atomcsoportoknak adott szabályok szerint megállapítjuk a sorrendjét, majd a térszerkezetet, illetve annak modelljét a sorrendben utolsó helyen álló atommal vagy atomcsoporttal ellenkező oldalról szemlélve, meghatározzuk a három előző helyen álló atom vagy atomcsoport sorrend szerinti körüljárásának irányát. Az **óramutató** járásával azonos sorrendirány jelzése *R* (rectus), az **ellentéte**Sé pedig *S* (sinister).

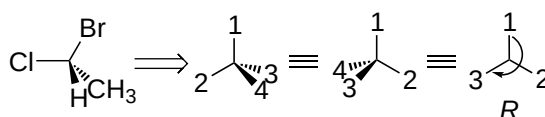


Az abszolút konfiguráció meghatározását is megkönnyíti a Fischer-projekciós ábrázolás. (1) a CIP konvenció szerint besorszámozzuk a kapcsolódó atomokat, illetve atomcsoportokat; (2) páros számú ligandumcserével az alsó vagy felső helyzetbe hozzuk a legnagyobb sorszámú atomot vagy atomcsoportot, (3) megállapítjuk az 1-3 számok körüljárási irányát.

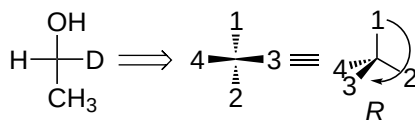
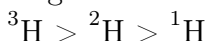


A ligandumok rangsorolásának szabályai a Cahn-Ingold-Prelog-konvenció (továbbiakban CIP, más helyeken C.I.P.) alapján a következők (a szabályokat egymás után kell alkalmazni, tehát a n -edik szabály akkor és azon ligandumpárok esetén lép életbe, ahol az $1...n - 1$ szabályok alapján nem sikerült döntést hozni):

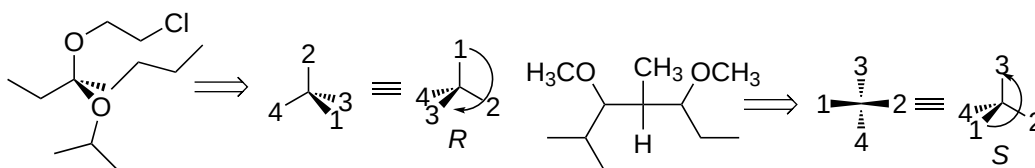
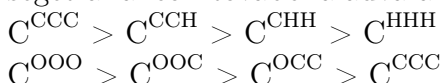
1. A nagyobb rendszámú atom megelőzi a rangsorban a kisebb rendszámút.



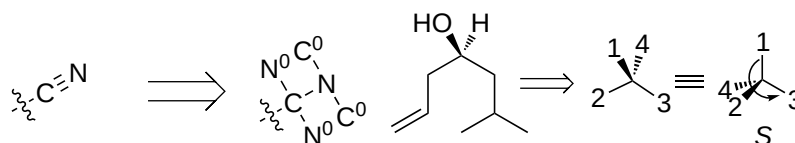
2. Izotópoknál a nagyobb tömegszámú atom a rangsorban megelőzi a kisebb tömegszámút.



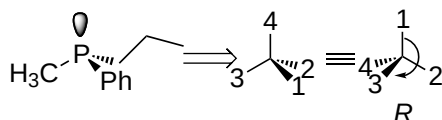
3. Ha az aszimmetriacentrum körül azonos atomokat találunk, akkor az elsőbbséget a láncon továbbhaladva az első különbség alapján állapítjuk meg.



4. Ha egy atom többszörös (kettős, hármas) kötéssel kapcsolódik egy másikhoz, akkor úgy tekintjük mintha annyi példányban kapcsolódnak egyszeres kötéssel, mint hány szoros a kötés. A „többszörözést” a többszörös kötés mindkét oldalán elvégezzük; a többszörözéshez felhasznált „új” atomokat egy (a kapcsolódáshoz felhasznált) vegyértékkel vesszük figyelembe.



5. A magányos elektronpár nulla rendszámmal szerepel, tehát a legkisebb rangú ligandum. A megkétszerezett atomok az 4. szabály értelmében nagyobb rangúak, mint az elektronpár.

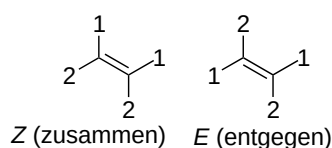


6. Ha más különbség nincs, a rangsorolásban a geometriai izoméria dönt, és *Z* magasabb rendű, mint *E*.
7. Ha más különbség nincs, a rangsorolásban a kiralitás dönt, és *R* magasabb rendű, mint *S*.

A leggyakoribb ligandumok növekvő rangban:

1. Hidrogén	20. Izopropenil	39. Metoxikarbonil	58. Metoxi
2. Metil	21. Acetilenil	40. Etoxikarbonil	59. Etoxi
3. Etil	22. Fenil	41. BnOkarbonil	60. Benziloxi
4. <i>n</i> -Propil	23. <i>p</i> -Tolil	42. <i>tert</i> -Butoxikarbonil	61. Fenoxi
5. <i>n</i> -Butil	24. <i>p</i> -Nitrofenil	43. Amino(NH ₂)	62. Glikoziloxi
6. <i>n</i> -Pentil	25. <i>m</i> -Tolil	44. Ammónio(NH ₃ ⁺)	63. Formiloxi
7. <i>n</i> -Hexil	26. 3,5-Xilil	45. Metilamino	64. Acetoxi
8. Izopentil	27. <i>m</i> -Nitrofenil	46. Etilamino	65. Benzoiloxi
9. Izobutil	28. 2,5-Dinitrofenil	47. Fenilamino	66. Metilszulfíniloxi
10. Allil	29. 2-Propinil	48. Acetilamino	67. Metilszulfoniloxi
11. Neopentil	30. <i>o</i> -Tolil	49. Benzoilamino	68. Fluor
12. 2-Propinil	31. 2,6-Xilil	50. BnOCOamino	69. Merkapto(HS-)
13. Benzil	32. Tritil	51. Dimetilamino	70. Metiltio(MeS-)
14. Izopropil	33. <i>o</i> -Nitrofenil	52. Dietilamino	71. Metilszulfínil
15. Vinil	34. 2,4-Dinitrofenil	53. Trimetilamino	72. Metilszulfonil
16. <i>szek</i> -Butil	35. Formil	54. Fenilazo	73. Szulfo(HO ₃ S-)
17. Ciklohexil	36. Acetil	55. Nitrozo	74. Klór
18. 1-Propenil	37. Benzoil	56. Nitro	75. Bróm
19. <i>tert</i> -Butil	38. Karboxi	57. Hidroxil(HO-)	76. Jód

Ha a molekulában több aszimmetriacentrum van, mindegyiknek meg kell adnunk a konfigurációját a fenti szabályok szerint. *Z-E nevezéktan CIP szerint*



2. fejezet

Alapfogalmak

2.1. A Lewis-féle képletírás szabályai

1. megszámoljuk a vegyértékelektronokat,
2. a kapcsolódó atomok közé egyszeres kötéseket rajzolunk,
3. a maradék elektronokból nemkötő elektronpárokat és/vagy π -kötéseket definiálunk (amennyi kitelik és ahova lehetséges),
4. ha marad egy párosítatlan elektron, azt is elhelyezzük valamely atomra nemkötő elektronként,
5. megállapítjuk az atomokon a formális töltéseket: megszámoljuk az atomon levő elektronok számát, a nemkötő elektronokat egésznek, a kötésben résztvevőket félnek számolva, majd megnézzük, hogy ez mennyivel több vagy kevesebb a semleges atom vegyértékelektronjainak számánál. Ha kevesebb, akkor pozitív, ha több akkor negatív az adott atom formális töltése.

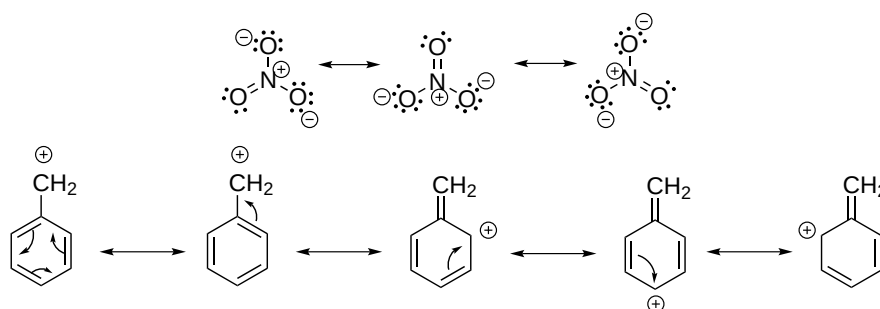
Megjegyzés: Az alkotó atomok vegyértékhéjában maximum annyi elektron lehet, amennyit az atom periódusos rendszerben elfoglalt helye megenged (nem lehet például öt vegyértékű a szén, nitrogén).

2.2. Határszerkezetek

Vannak esetek, amikor egy molekulára a fenti szabályok alapján többféle szerkezet is felrajzolható, ezeket *határszerkezeteknek* nevezzük. Külön-külön ezek egyike sem felel meg az ábrázolt molekula valós szerkezetének, csak a megfelelően súlyozott eredőjük ad jó leírást. Az egyes határszerkezetek egyetlenegy molekulát mutatnak be, nem jelentenek egymásba átalakuló, egymással egyensúlyban lévő szerkezetű molekulák alkotta keveréket. A határszerkezetek írásával kapcsolatos szabályok (rezonancia-szabályok):

1. A határszerkezetekben a π -kötésekben levő és nemkötő elektronok összes számának meg kell egyeznie.
2. Az előző pontban említett elektronok különböző lokalizációja mindig ugyanazon és a valóságos geometriának megfelelő σ -vázon képzelhető el. Tehát a határszerkezetek geometriája nem különbözhet egymástól. A határszerkezetek levezetésekor az elektronok áthelyezése nem érinti az atommagok relatív helyzetét.
3. Elméletileg minden olyan határszerkezet felírható, amely eleget tesz a fenti szempontoknak. Ezeket azonban nem egyforma súllyal kell figyelembe venni a molekula tényleges elektroneloszlásának leírásában.
 - (a) A formális töltéseket tartalmazó szerkezetek közül azok a stabilabbak, melyekben a negatív töltések az elektronegatívabb, a pozitív töltések a kevésbé elektronegatív atomokon vannak.
 - (b) Egyre valószínűtlenebbek azok a határszerkezetek, amelyekben az izolált töltéspárok száma egyre nagyobb.
 - (c) Különösen valószínűtlenek azok a határszerkezetek, melyekben azonos töltések egymáshoz közel helyezkednek el.
 - (d) Ha más tényezők azonosak, akkor azok a határszerkezetek szerepelnek nagyobb súllyal, melyek több lokalizált π -kötést tüntetnek fel. (*izovalens* határszerkezetek: azonos számú π -kötést tartalmazó határszerkezetek, *heterovalens* határszerkezetek: nem azonos számú π -kötést tartalmazó határszerkezetek)
4. Ha több, nem egyforma energiájú határszerkezet írható fel, akkor a valóságos elektronszerkezet legjobban a legkisebb energiájú határszerkezet elektroneloszlására fog hasonlítani. (pl. 1,3-butadién)
5. Ha a legkisebb energiához több határszerkezet is felírható (pl. szimmetria miatt), akkor a molekula elektroneloszlása ezek egyikéhez sem hasonlít igazán, hanem azonos súlyú keverékként adódó, szimmetrikus szerkezetű lesz (pl. benzol). Az egyes határszerkezetek közötti nyíl: $\leftrightarrow$

Példaként álljanak itt a szervetlen és szerves kémiából ismert nitrátion, illetve benzilion legstabilabb határszerkezetei felírva:



2.3. Oxidációs szintek

(hasznos, de nem pontosan felel meg az oxidációs szám fogalmának!)

- szénatom nulla vegyértékét köti le heteroatom vagy C-C π -kötés. *Alkán oxidációs szint*: alkánok
- A szénatom egy vegyértékét köti le heteroatom vagy C-C π -kötés. *Alkohol oxidációs szint*: alkoholok, éterek, aminok, alkil-halogenidek, alkének.
- A szénatom két vegyértékét köti le heteroatom vagy C-C π -kötés. *Aldehyd oxidációs szint*: aldehidek, ketonok, acetálok, alkinek.
- A szénatom három vegyértékét köti le heteroatom vagy C-C π -kötés. *Karbonsav oxidációs szint*: karbonsavak, észterek, amidok, nitrilek, acilkloridok.
- A szénatom négy vegyértékét köti le heteroatom vagy C-C π -kötés. *Szén-dioxid oxidációs szint*: szén-dioxid, dialkil-karbonátok, széntetrahalogenidek.

2.4. Fontosabb szerves csoportok rövidítései

2.5. Parciális töltések jelölése

δ^+ ; δ^-



2.6. Gyakori fogalmak és jelölések

Gyök: párosítatlan elektront tartalmazó részecske, leggyakrabban reaktív intermedier.

R	alkil				amil	
Me	metil			Ar	aril	
Et	etil			Ph	fenil	
Pr(vagy n-Pr)	propil			Bn	benzil	
Bu(vagy n-Bu)	butil			Ac	acetil	
i-Pr	izopropil				vinil	
i-Bu	izobutil				allil	
s-Bu	szek-butil			Bz	benzoil	
t-Bu	terc-Bu				acil	
Ts	p-toluolszulfonil			Ms	metilszulfonil	

Igen sok szerves kémiai reakció párosítatlan elektronokat tartalmazó molekulák, azaz gyökök részvétele NÉLKÜL megy végbe, tehát a reakció során elektronpárok mozdulnak el. Emiatt van értelme arról beszélni, hogy a reakcióban átadásra kerülő elektronpár kitől származik és hová kerül:

Nukleofil: részleges vagy teljes negatív töltést viselő, Lewis-bázisos jellegű reakciópartner, mely a reakcióban elektronpádonorként viselkedik, jelölése: Nu^- , Nu, pl.: OH^- , Br^- , H_2O , NH_3

Elektrofil: részleges vagy teljes pozitív töltést viselő, Lewis-savas jellegű reakciópartner, mely a reakcióban elektronpárákceptorként viselkedik, jelölése: E^+ , E, pl.: H^+ , NO_2^+ , AlCl_3 .

Heterolízis $\text{AB} = \text{A}^+ + \text{B}^-$

Homolízis $\text{AB} = \text{A}^\cdot + \text{B}^\cdot$

Elektronpár elmozdulásának jelölése: $\curvearrowright$ Elektron elmozdulásának jelölése: $\curvearrowleft$

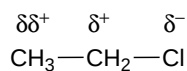
2.7. Mechanizmusírási segédlet

1. Rajzold le áttekinthetően a reaktánsokat! Ellenőrizd, hogy tudod, mi a reagens és az oldószer, mik a reakció körülményei!
2. Vizsgáld meg a kiindulási anyagokat és a termékeket, majd próbáld meg kitalálni, mi történt a reakcióban! Milyen új kötés keletkezett? Melyik kötések szakadtak fel? Mi adódott hozzá és mi távozott el? A molekulában vándorolt valamelyik kötés?
3. Keresd meg a nukleofil központokat a reagáló molekulákban és határozd meg melyik a legnukleofilebb! Keresd meg az elektrofil részeket és határozd meg melyik a legelektrofilebb!
4. Ha az elektrofil és nukleofil centrum közötti kötés létrejöttével közelebb jutunk a termékhez, akkor rajzold úgy a molekulát, hogy a két centrum egy kötés távolságban legyenek egymáshoz. A bezárt szög feleljen meg a molekulapályák alakjának!
5. Rajzolj egy görbe nyilat, ami a nukleofiltól mutat az elektrofilre! A kezdőpontja legyen a betöltött pályánál (pl. nemkötő elektronpár) vagy negatív töltésnél (Mutassa világosan a töltést, illetve a kötést, de ne érintse azt!) és végződjön az üres pályánál (A nyíl vége világosan mutassa azt!).
6. Vedd figyelembe, hogy a reakcióban résztvevő atomok körül nem lehet túl sok kötés! Ha ez így van, akkor egy kötés felszakításával kell megszüntetni a képtelen szerkezetet. Válaszd ki a felszakadó kötést! A kötés közepéből húzz egy görbe nyilat, ami egy megfelelő (elektronpár fogadására alkalmas) helyre mutat!
7. Írd fel a görbe nyilak által meghatározott termék képletét! Szakítsd fel a kötéseket, ahonnan indulnak, és építsd ki ott, ahova mutatnak! Vedd figyelembe az egyes atomokon lévő töltéseket, és ellenőrizd, hogy az össztöltés nem változott! Ha felrajzoltad a görbe nyilakat, akkor meghatározta egyértelműen a termék szerkezetét. Ha hibás a szerkezet, akkor a görbe nyilak is rossz helyen vannak, javítsd ki őket!
8. Ismételd az 5 - 7. lépéseket, amíg stabil termékhez nem jutsz!

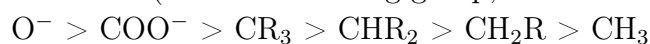
2.8. A reaktivitást befolyásoló tényezők

2.8.1. Elektronikus effektusok

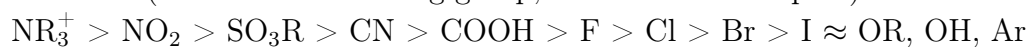
Induktív effektus



$+I$: EDG (electron donating group, elektronküldő csoport)

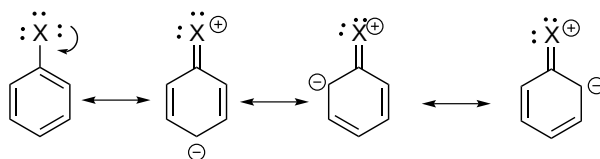


$-I$: EWG (electron withdrawing group, elektronvonzó csoport)



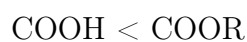
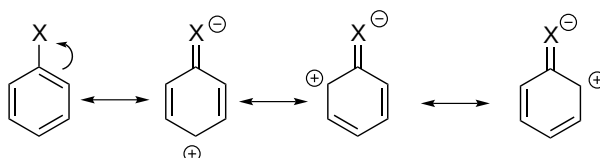
Konjugációs effektus vagy mezomer effektus

$+M$ vagy $+K$



O^- , OH, OR, NH_2 , NHR, NR_2 , SH, F, Cl, Br, I

$-M$ vagy $-K$



2.8.2. Sztérikus effektusok

A reakciók lejátszódása során, a reaktivitás megállapításnál figyelembe kell venni, hogy

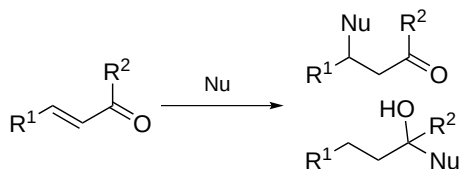
- a reakció lejátszódását gátolhatja, ha a reakciócentrum sztérikusan árnyékolt, zsúfolt;
- a reakció lejátszódását segítheti, ha a molekulában a nagy csoportok taszítása, helyigénye miatt feszültség van, és ez a reakció során csökken.

2.9. Szelektivitás szerves kémiai reakciókban

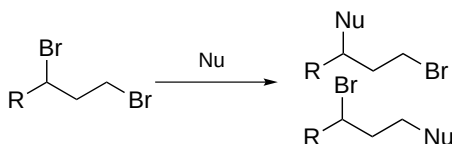
A szerves kémiai reakciók lejátásódása során az esetek egy jelentős részében nem tisztán egy terméket kapunk, hanem egy termékelegyet. Ez az elegy gyakran különböző izomerek keveréke. Ha az egyik komponens a többihez képest nagyobb mennyiségben van jelen, akkor azt mondhatjuk, hogy az adott komponensre nézve *szelektív* a reakció. Ennek az esetnek az egyik szélsősége megvalósulása, ha csak ez a komponens keletkezik, ekkor *specifikus* reakcióról beszélünk (általában ilyenek az enzimatisz átalakítások).

Az alábbiakban vázlatosan összefoglaljuk a szelektivitással kapcsolatos gyakrabban előforduló kategóriákat. A fogalmak pontos definíciója helyett inkább szemléletesen a reakciók lényegére utaló kérdéseket és példákat tárgyaljuk a továbbiakban:

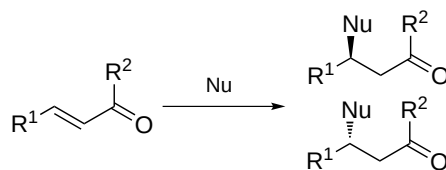
- *Kemoszelektivitás*: Melyik funkciós csoport reagál?



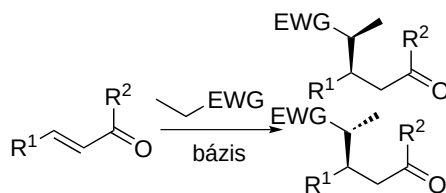
- *Regioszelektivitás – Szubsztrátszelektivitás*: Hol reagál a molekula?



- *Enantioszelektivitás*: Melyik enantiomer keletkezik?



- *Diasztereoselektivitás*: Melyik diasztereomer keletkezik?

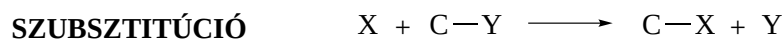


3. fejezet

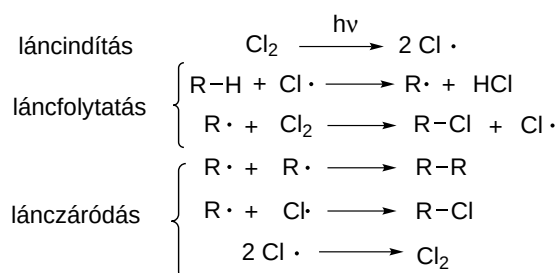
Alapvető szerves kémiai mechanizmusok

3.1. Szubsztitúciós reakciók

Szubsztitúciós reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol az egyik reagens molekula (X) oly módon létesít kötést a másikkal (CY), hogy annak egy részletét lecseréli (Y - távozó csoport). A szubsztitúciós reakciók az X reagens sajátosságai alapján lehetnek gyökösek, nukleofilek vagy elektrofilek. A másik reagáló molekula szempontjából megkülönböztetünk alifás és aromás szubsztitúciót:

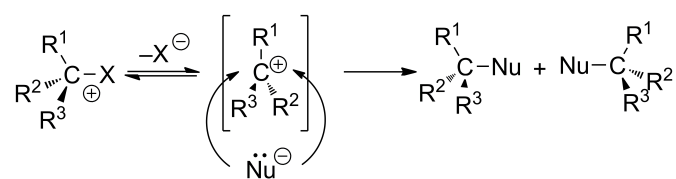


3.1.1. Gyökös szubsztitúciós reakció (S_R)



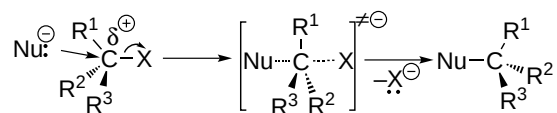
3.1.2. Alifás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N)

Unimolekulás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N1)



A reakció során a távozó csoport heterolitikus lehasadása a sebességhatározó lépés. A reakciósebesség csak a szubsztitúciót elszenvedő molekula koncentrációjától függ. A karbokation annál stabilabb, minél magasabb rendű, vagy minél több +K effektusú csoport kapcsolódik hozzá. A karbokation csak akkor tud kialakulni, ha fel tudja venni a síkalkatú térszerkezetet. Ez a reakcióút szekunder és tercier szénatomokon jellemző. A reakció során racemizációra kell számítanunk.

Bimolekulás nukleofil szubsztitúciós reakciók (S_N2)

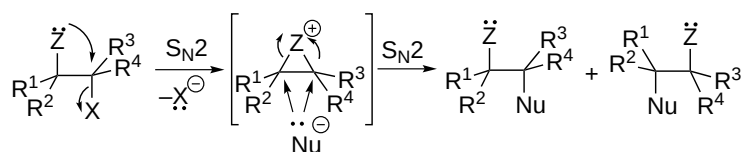


A reakció során a szén-nukleofil kötés kialakulása és a távozó csoport heterolitikus lehasadása párhuzamosan történik. A reakciósebesség a szubsztitúciót elszenvedő molekula és a nukleofil koncentrációjától is függ. A nukleofil támadásához szükséges, hogy a C atom szterikusan ne legyen leárnyékolva, ezért a reakciócentrumhoz minél kisebb ligandumoknak kell kapcsolódnia. Ez a reakció út primer és szekunder szénatomokon jellemző. A reakció során inverzióra kell számítanunk.

Oldószerhatás

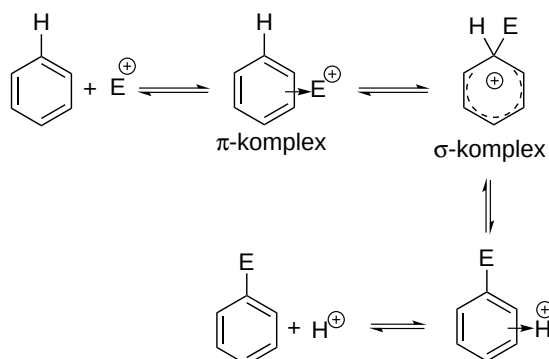
Az S_N1 mechanizmus szerint lejtűződő reakciónak a poláris oldószer kedvez (segít a karbokation stabilizálásában). Az S_N2 típusú reakcióutat a kevésbé poláris, aprotikus oldószer segíti elő.

Szomszédcsoporthatás

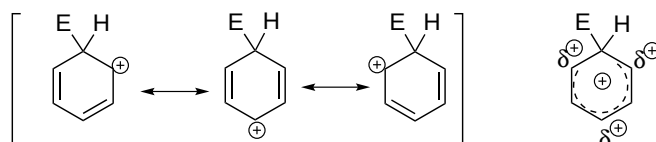


3.1.3. Aromás elektrofil szubsztitúció (S_EAr)

Az aromás elektrofil szubsztitúció mechanizmusa

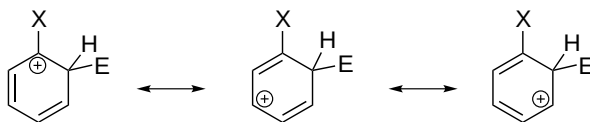


A σ -komplex szerkezete

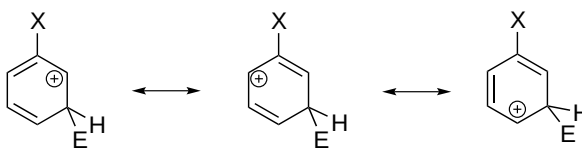


A szubsztituensek hatása a belépő elektrofil helyzetére

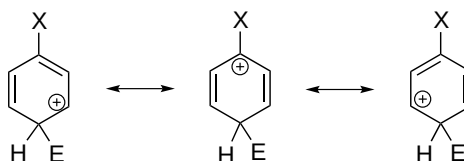
- Orto-helyzet



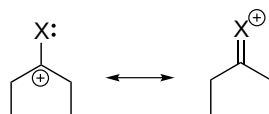
- Meta-helyzet



- Para-helyzet



Ha az X-csoport $+K$ effektusú, osztozhat a pozitív töltéssel:

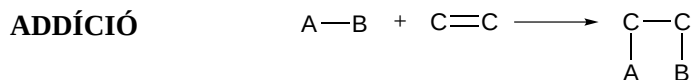


Az orto és para esetben a pozitív töltés megjelenik az X-csoportot hordozó szén-atomon is, ha az X-csoport tudja stabilizálni ezt a töltést, akkor ezen pozíciók kedvezményezettek, ellenkező esetben a meta-helyzet lesz a kedvezményezett. A reakció lejárásának sebességét befolyásolja a szubsztituens. Referenciaként ugyanazon reagenssel a benzolon lejátszódó szubsztitúciót tekintjük. Ha a folyamat lassabb, akkor a szubsztituens *dezaktiváló*, ha gyorsabb *aktiváló*.

- *Orto*-, *para*-helyzetbe irányító, *aktiváló* szubsztituensek (+ K , + I , illetve + K > - I effektusu szubsztituensek):
-NRR', -OR, -OH, -O⁻, -SH, -SR, -NHCOR, -CH₂OH, alkil, aril, -OCOR, -CH=CH-CHO, -CH=CH-COOR
- *Orto*-, *para*-helyzetbe irányító, *dezaktiváló* szubsztituensek (+ K < - I effektus, halogének): -F, -Cl, -Br, -I
- *Meta*-helyzetbe irányító, *dezaktiváló* szubsztituensek (- I , - K effektus):
-NR₃⁺, -NO₂, -CN, -COOH, -COOR, -CHO, -COR, -CX₃ (-CF₃, -CCl₃), -CONH₂, -SO₃H

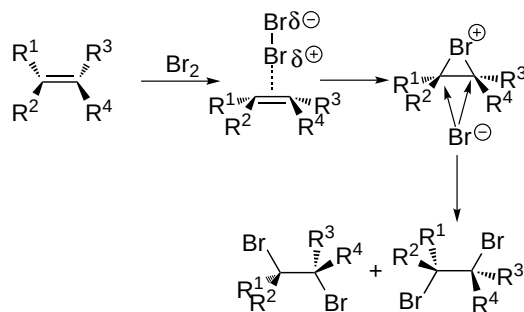
3.2. Addíciós reakciók

Addíciós reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol két reagens (AB és CC) melléktermék képződése nélkül egy vegyületté egyesülnek. A leggyakoribb addíciós reakciótípusok az elektrofil, nukleofil, a szinkron addíció és a cikloaddíció.



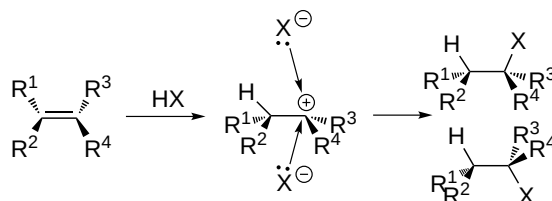
3.2.1. Elektrofil addíció (A_E)

Halogénaddíció szén-szén kettős kötésre



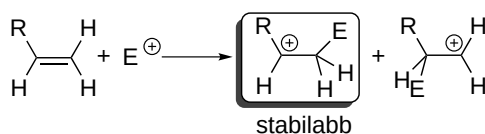
A reakció sztereokémiája transz, a reagens két része ellenkező térfélről lép be a molekulába.

Hidrogén-halogenid addíció szén-szén kettős kötésre



Ebben az esetben nem tud kialakulni hidrónium kation (mint a fenti esetben a bromónium kation). A reakció során cisz- és transz-addíciós termék is keletkezhet.

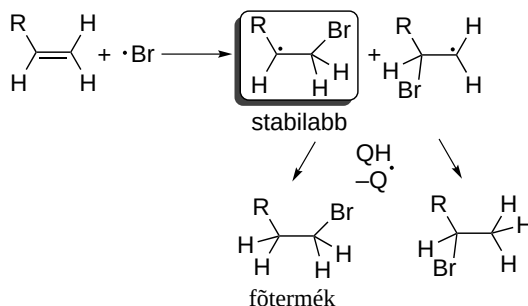
Markovnyikov-szabály



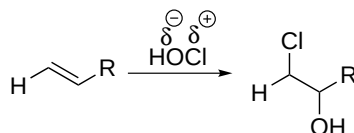
Az „elektrofil oda épül be, ahol eredetileg több H van” tapasztalati szabály a különböző karbokation-stabilitásra vezethető vissza: az alkilcsoportok $+I$ effektusa miatt a magasabb rendű kation stabilabb.

„anti-Markovnyikov-szabály” szerint keletkező termékek

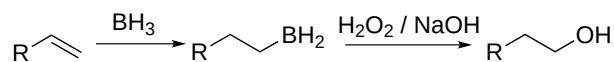
- Gyökös addíció (A_R) (főleg szterikus effektus)



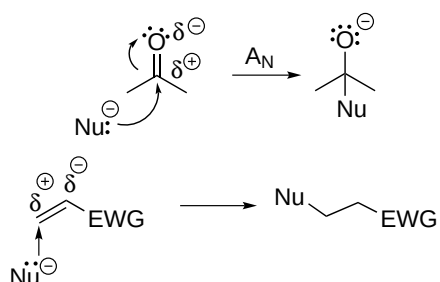
- hipohalogenit addíció



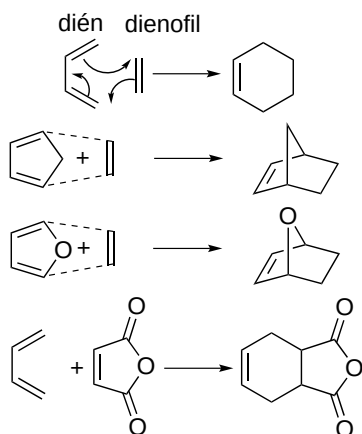
- hidroborálás



3.2.2. Nukleofil addíció (A_N)

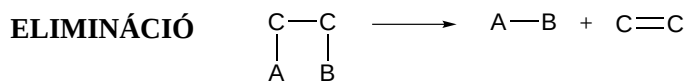


3.2.3. Cikloaddíció

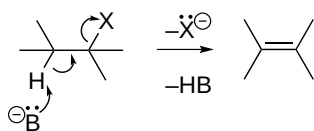


3.3. Eliminációs reakciók

Eliminációs reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol egy kiindulási molekula két vagy több összetevőjére esik szét ($AB + CC$).

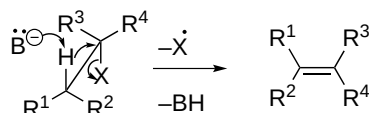


3.3.1. E2 mechanizmus (bimolekulás elimináció)

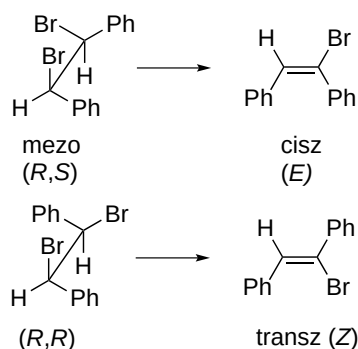
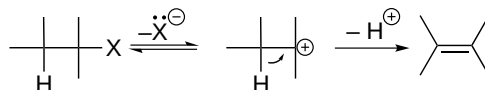
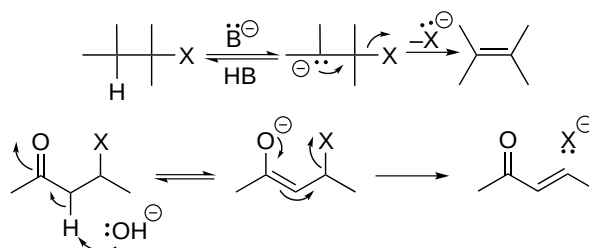


E2 reakció mechanizmuának sztereokémiája

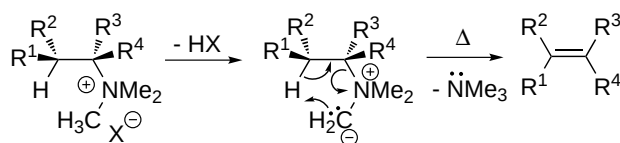
A távozó ligandumoknak anti-periplanáris térállásúnak kell lennie.

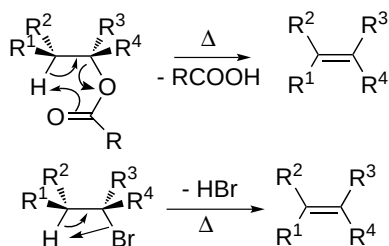


például:

**3.3.2. E1 mechanizmus (unimolekulás elimináció)****3.3.3. E1cB mechanizmus (unimolekulás konjugált bázison keresztül lejátszódó elimináció)****3.3.4. Intramolekuláris elimináció (E_i)**

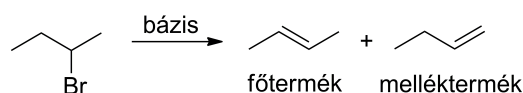
Az eliminációhoz, a távozó csoportoknak szinperiplanáris helyzetben kell lenniük.



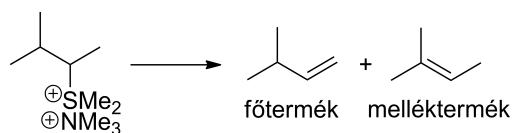


3.3.5. Irányítási szabályok

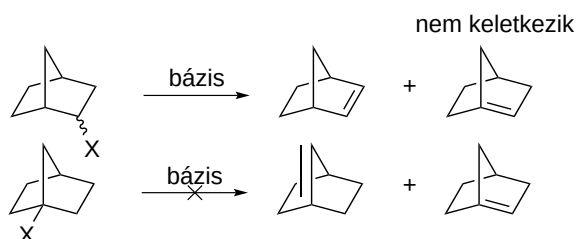
Zajcev-szabály



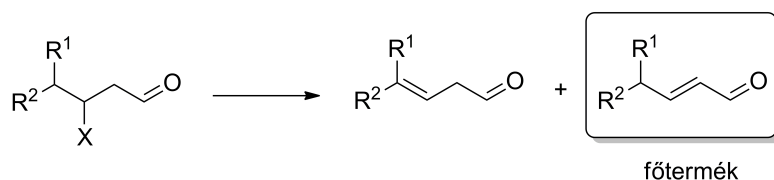
Hofmann-szabály



Bredt-szabály

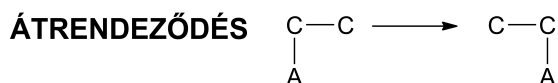


Konjugációs-szabály



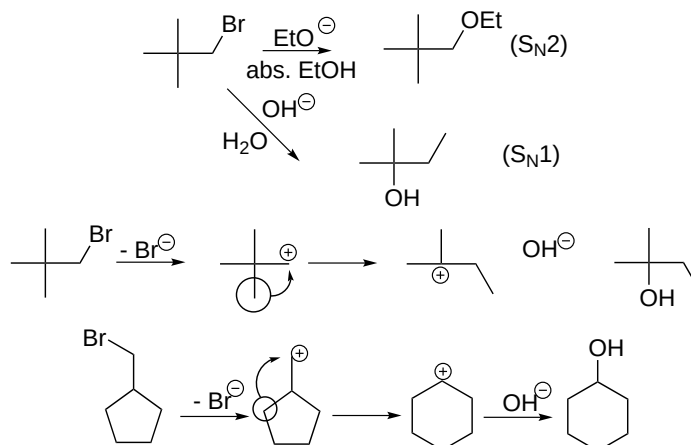
3.4. Átrendeződési reakciók

Átrendeződési reakcióknak nevezzük azokat a reakciókat, ahol a molekula elemi összetétele változatlan marad, de a konstitúciója megváltozik.



3.4.1. Wagner-Meerwein-átrendeződés

anionvándorlás, hajtóereje a stabilabb karbokation képződése

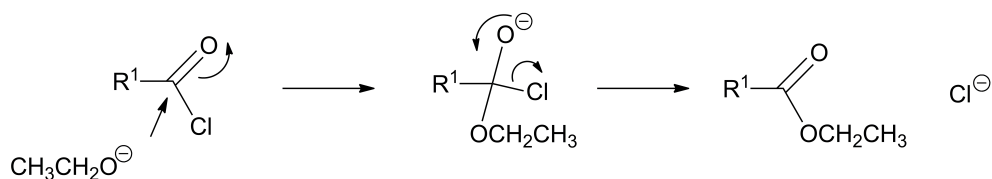


3.5. Oxidációs/redukciós reakciók

Oxidációs/redukciós reakcióknak hívjuk mindazon folyamatokat, amelyek során a molekulában levő atomok oxidációs szám változásának összege nem nulla (pl. az elimináció nem oxidáció). Az oxidációs - redukciós reakciók általában összetett, többlépcsős folyamatok, melyek mechanizmusa nem mindig tisztázott.

3.6. Komplex mechanizmusú reakciók

Komplex mechanizmusú reakciók alatt értjük mindazokat a folyamatokat, melyek a fentiekben ismertetett alaptípusok közül többől állnak össze. Ilyen például a savkloridok és alkoholátionok alábbiakban bemutatott addíciós - eliminációs reakciója, amely formailag egy nukleofil szubsztitúciónak felelne meg. Az átalakulás első lépésében az alkoholátion addíciónálódik a savklorid pozitívan polározott szénatomjára (lásd nukleofil addíció) és egy anionos köztitermék alakul ki, amelyben azután a negatív töltésű oxigén egyik elektronpárja szén-oxigén kettőskötés kialakítása közben kilöki a halogenidiont (lásd elimináció) és kialakul az észtercsoport.

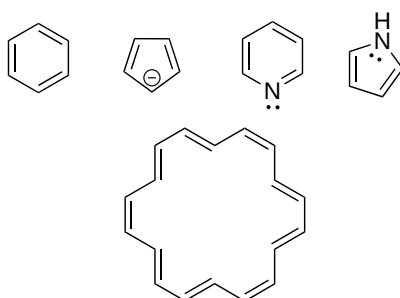


4. fejezet

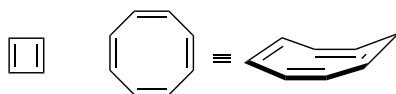
Aromás rendszerek

Gyűrűsen konjugált kettőskötéseket tartalmazó síkalkatú rendszerek közül azokat nevezzük aromásoknak, melyek $(4n + 2)$ darab delokalizált π -elektront tartalmaznak (ahol $n = 0, 1, 2, \dots$) (Hückel-szabály). Ezek kimagasló stabilitással rendelkeznek. A $4n$ darab delokalizált π -elektront tartalmazó (ahol $n = 0, 1, 2, \dots$) gyűrűs, síkalkatú rendszerek antiaromásak, melyek vagy kötésfelszakítással, vagy a planáris szerkezet torzulásával igyekeznek stabilizálódni.

Aromás rendszerek:



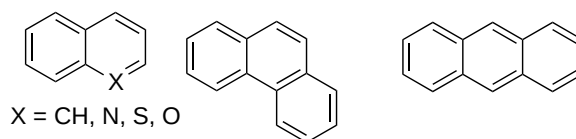
Antiaromás rendszerek:



Nemaromás rendszerek:



Többgyűrűs aromás rendszerek:



Great events in Chemistry...



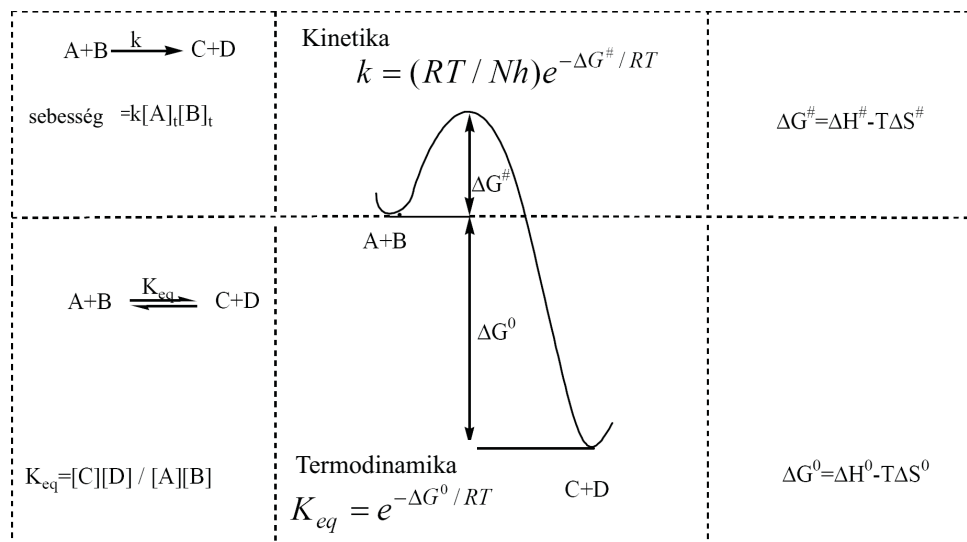
1865: Kekulé, moments before his brilliant insight into the structure of benzene.

5. fejezet

Kiegészítés a szerves kémiai mechanizmusokhoz

5.1. A reakciók fontosabb fizikai kémiai jellemzői

A reakciók lefutását fizikai kémiai szempontból az alábbi ábrán bemutatott paraméterekkel jellemezhetjük. A #-tel jelölt mennyiségek az átmeneti állapotra (aktivált komplexre), míg a 0-val jelölt mennyiségek a kiindulási anyagokra és termékekre vonatkoznak; R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet, N az Avogadro-szám, h a Planck-állandó.



Egy reaktánst akkor nevezünk „reaktívnek”, ha nagy sebességű, kis aktiválási energiájú reakció(k)ban vesz részt. A reaktivitás jellemzéséhez, becsléséhez sokszor jól használhatók a vizsgált vagy akár más folyamatokra vonatkozó egyensúlyi adatok (pl. egyensúlyi állandók, K_{eq}), mivel az esetek egy jelentős részében ezek a mennyiségek jó korrelációt mutatnak a folyamatok sebességével (k). Amint azonban a fenti ábrán látszik, nem ugyanazon tényezők állnak a kinetika és a termodinamika hátterében, és a korreláció számos esetben valóban nem teljesül.

5.2. Alifás nukleofil szubsztitúció

A nukleofil szubsztitúciók sebességét és mechanizmusát több paraméter határozza meg. Ezek közül a legfontosabbak:

- a távozó csoport,
- a nukleofil,
- a szénlánc szerkezete,
- az oldószer.

Ezeket a befolyásoló hatásokat vizsgáljuk meg a következőkben.

5.2.1. A távozó csoportok

Általános szabályként megfogalmazhatjuk, hogy a kevésbé bázisos (kisebb pK_{aH} értékű) specieszek jobb távozó csoportok.

Távozó csoport	R ⁻	NH ₂	RO ⁻	RCOO ⁻	Cl ⁻
pK_{aH}	50	35	16	5	-7
	→ Egyre jobb távozó csoport →				

A távozó csoportok egy fontos családja a halogének. Foglalkozunk össze a rájuk vonatkozó értékeket is!

Távozó csoport	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
pK_{aH}	3	-7	-9	-10
CH ₃ X reakciója NaOH-al	nagyon lassú	közepes	gyors	nagyon gyors

5.2.2. A nukleofilek

Általános szabályként megfogalmazhatjuk, hogy a nagyobb pK_{aH} értékű specieszek jobb nukleofilek.

Nukleofil	R ⁻	NH ₂	RO ⁻	NH ₃	RCOO ⁻	ROH	Cl ⁻
pK_{aH}	50	35	16	9	5	-5	-7
	→Egyre gyengébb nukleofilek→						

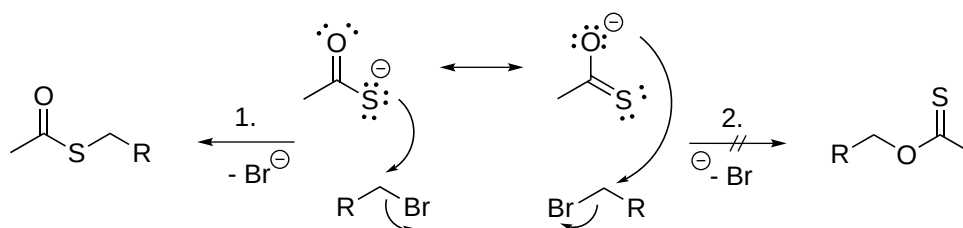
A legfontosabb oxigén nukleofilek pK_{aH} értéke, és S_N2 reakcióban a sebessége:

Nukleofil	OH^-	RCOO^-	H_2O	RSO_2O^-
$\text{p}K_{aH}$	15,7	5	-1,7	0
sebesség	gyors	elfogadható	lassú	lassú

A halogének, mint fontos nukleofilek, reaktivitására vonatkozó adatok:

Nukleofil	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\text{p}K_{aH}$	3	-7	-9	-10
relatív sebesség (víz =1); CH_3Br reakciója etanolban	0	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

A nukleofilek, mint elektron donorok, Lewis bázisok és kiterjeszthető rájuk a hard-soft beosztás is. A hard-soft karakter általában kinetikát és termodinamikát is befolyásolja: a hasonló karakterű reaktánsok gyorsabban reagálnak egymással és stabilabb terméket képeznek. Ezzel magyarázható például a következő kísérleti tapasztalat is:



Ugyanis a soft karakterű kén inkább reagál a soft karakterű pozitívan polározott szénnel, mint a hard karakterű oxigén. Általában mikor hard és mikor soft egy nukleofil?

Hard Nu

- kicsi
- töltött
- bázikus (HNu gyenge sav)
- kevésbé polarizálható
- alacsony HOMO energia
- C=O-ra szeret támadni
- pl. RO^- , NH_2 , CH_3Li

Soft Nu

- nagy
- semleges
- nem bázikus (HNu erős sav)
- könnyen polarizálható
- magas HOMO energia
- telített szénnel szeret támadni
- pl. RS^- , I^- , R_3P

Az alábbi táblázatban a leggyakoribb nukleofilek találhatóak hard-soft tulajdonság szerint besorolva (a fontosabbak félkövéren szedve):

A halogéneknek mint fontos nukleofileknek a reaktivásra vonatkozó adatok:

Hard Nu	Átmeneti jellegű	Soft Nu
F^- , OH^- , RO^- , SO_4^{2-} , Cl^- , H_2O , ROH , ROR' , $RCOR'$, NH_3 , $RMgBr$, RLi	N_3^- , CN^- , RNH_2 , $RR'NH$, Br^- ,	I^- , RS^- , RSe^- , S_2^{2-} , RSH , RSR' , R_3P alkén, aromás gyűrű

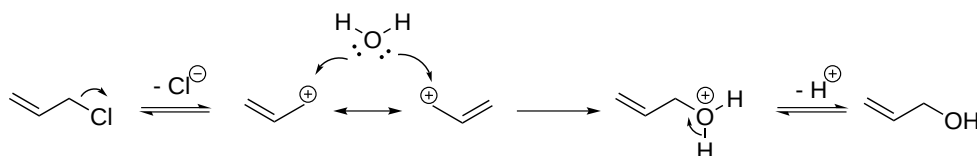
A következő táblázat néhány nukleofil reakcióját foglalja össze metilbromiddal etanolban (relatív sebességek; víz = 1):

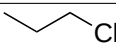
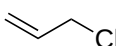
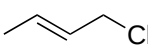
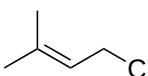
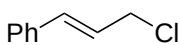
Nu	Relatív sebesség	pK_{aH}	Hard/Soft
F^-	nincs reakció	3,0	H
ClO_4^-	nincs reakció	-10,0	H
H_2O	$1,0 \cdot 10^0$	-1,7	H
AcO^-	$9,0 \cdot 10^2$	4,8	H
Cl^-	$1,1 \cdot 10^3$	-7,0	H
Et_3N	$1,4 \cdot 10^3$	10,8	Á
PhO^-	$2,0 \cdot 10^3$	10,0	H
Br^-	$5,0 \cdot 10^3$	-9,0	Á
OH^-	$1,2 \cdot 10^4$	15,7	H
EtO^-	$6,0 \cdot 10^4$	16,0	H
I^-	$1,2 \cdot 10^5$	-10,0	S
PhS^-	$5,0 \cdot 10^7$	6,4	S

5.2.3. A szénlánc szerkezete

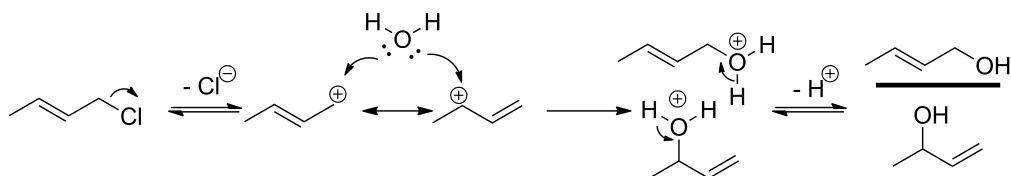
Azt az általános bevezetőben is tárgyaltuk, hogy a primer és szekunder pozícióban lévő távozó csoportok az S_N2 , míg a szekunder és tercier pozícióban lévők az S_N1 mechanizmus szerinti szubsztitúcióban reagálnak inkább. A további hatások megismeréséhez vizsgáljuk meg különböző alkilhalogenidek reakcióját nukleofillel S_N1 (50%-os vizes etanolban 44,6°C-on, a nukleofil az oldószer) és S_N2 (acetone, KI, 50°C-on) reakcióknak kedvező körülmények között!

A táblázat első három sorából látszik a korábbi megállapítás helyessége a rendűség és az S_N1 mechanizmus kapcsolatára. A táblázat második felében látható értékek azzal magyarázhatók, hogy a különböző szerkezeti elemek segítik a képződő karbokation stabilizációját. A negyedik esetben az allilkation kialakulása stabilizálja a karbokationt:

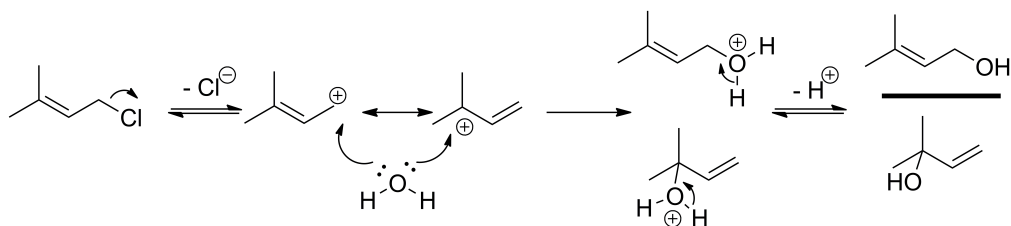


Sorszám	Reagáló vegyület	S _N 1 reakció relatív sebesség
1.		$7,0 \cdot 10^{-2}$
2.		$1,2 \cdot 10^{-1}$
3.		$2,1 \cdot 10^3$
4.		$1,0 \cdot 10^0$
5.		$9,1 \cdot 10^1$
6.		$1,3 \cdot 10^5$
7.		$7,7 \cdot 10^3$

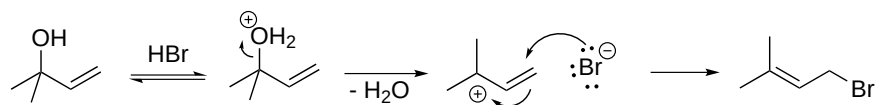
Az ötödik eset érdekessége, hogy a kialakuló konjugált kationnak megjelenik egy szekunder kation jellege is (ahogy a határszerkezetben is látszik), de mégsem a szekunder alkohol lesz a nagyobb mennyiségben keletkező termék. Ennek oka, hogy a nukleofil gyorsabban reagál a sztérikusan kevésbé zsúfolt pozícióval:



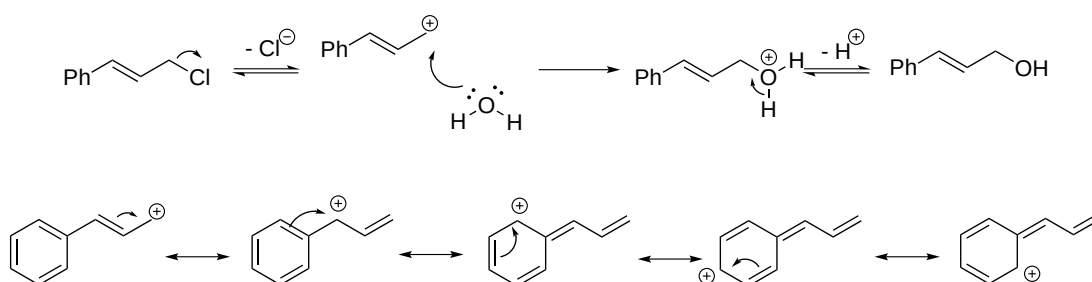
A hatodik eset az ötödikhez hasonló, ebben az esetben gyakorlatilag csak a primer alkohol keletkezik:



Ezt a tényt fel is használják az ilyen típusú vegyületek előállítására, erre példaként álljon itt a prenilbromid (1-brom-3-metilbut-2-én) szintézise:



A hetedik esetben a fahéj-klorid kationja két stabilizáló elemet is ötvöz magában, az allil és a benzil rendszert, ezek hatását szemléltetik az alábbi határszerkezetek:



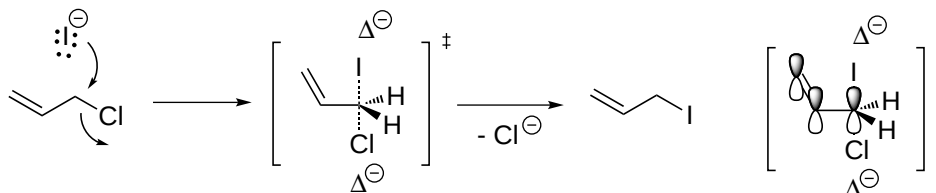
Foglaljuk össze táblázatosan a viszonylag stabilabbnak tekinthető karbokation típusokat (a táblázat utolsó részéről itt most nem esett szó, de más reakciókban, pl. acetálok hidrolízise, fontos szerephez jut)!

Típus	1. példa	2. példa
egyszerű alkil	tercier (jó)	szekunder (nem annyira jó)
konjugált	allil	benzil
heteroatommal	oxigénnel stabilizált	nitrogénnel stabilizált
stabilizált		

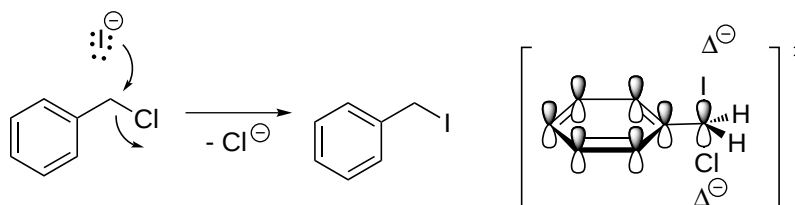
Tekintsük ezután át a következő táblázat segítségével a szénlánc szerkezetének hatását az S_N2 körülmények között lejátszódó reakciókra! (A n -BuCl mint tipikus primer halogenid reakciójának sebességét tekintjük egységnyinek.)

Sorszám	Reagáló vegyület	S_N2 reakció relatív sebesség
1.		$2,0 \cdot 10^2$
2.		$2,0 \cdot 10^{-2}$
3.		$7,9 \cdot 10^1$
4.		$2,0 \cdot 10^2$
5.		$9,2 \cdot 10^2$
6.		$1,0 \cdot 10^5$

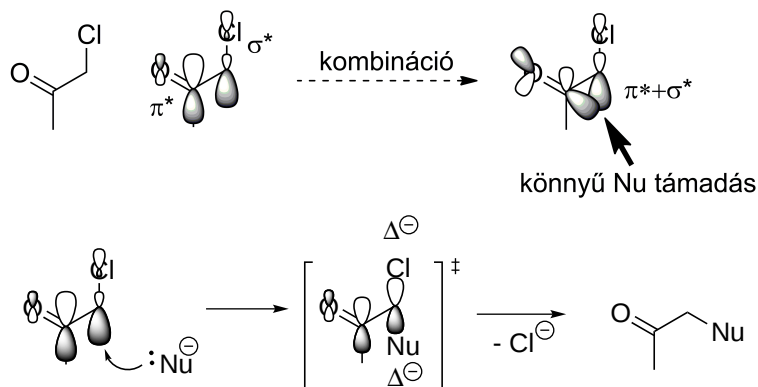
Az első reakció az elvárásoknak megfelelően gyors, nincs semmilyen szterikus gát a támadó nukleofil számára. A szekunder halogenid reaktivására már jelentősen rányomja bélyegét a szterikus zsúfoltság, ez okozza a négy nagyságrend eltérést. Az allil szerkezeti részlet segít stabilizálni a reakció átmeneti állapotát konjugációs hatással, ezzel magyarázható a gyorsabb reakció.



A benzilrészlet hasonlóan konjugációs hatással stabilizálja az átmeneti állapotot, mint az allil rendszer.



A metoxirészlet a reakció sebességére kettős hatást gyakorol. Egyrészt az elektron-szívó csoport hatására nő a szén elektrofil jellege ez elősegíti a reakciót, másrészt az oxigén nemkötő elektronjai konjugációval stabilizálják az átmeneti állapotot. Az α -halogén-oxovegyületek sokkal reaktívabbak nukleofil szubsztitúciókban, mint a korábban bemutatott vegyületcsaládok. Ennek oka, hogy a karbonilcsoport sokkal hatékonyabban tud konjugálódni, mint az alkénrészlet vagy a fenilgyűrű. Az α -halogén oxovegyületekben két elektrofil részlet található egymás mellett a karbonil csoport szene és a halogént hordozó szén. Mindkettő rendelkezik alacsony energiájú üres pályával (ez teszi őket elektrofillá): az egyik a π^* a C=O részletnél, a másik a σ^* a C-Cl kötésnél. Ezen kettő kombinációjával jön létre a molekula LUMO pályája, ami az előzőeknél alacsonyabb energiájú lesz és így gyorsan és könnyen reagál a támadó nukleofillel (elektront vesz át annak HOMO-járól).



Végezetül foglaljuk össze táblázatosan, hogy melyik szerkezeti egység melyik mechanizmusnak kedvez!

Az elektrofil típusa	S _N 1 reakció	S _N 2 reakció
metil (CH ₃ -X)	nincs	nagyon jó
primer alkil (RCH ₂ -X)	nincs	jó
szekunder alkil (R ₂ CH-X)	igen	igen
tercier alkil (R ₃ C-X)	nagyon jó	nincs
allil (CH ₂ =CH·CH ₂ -X)	igen	jó
benzil (ArCH ₂ -X)	igen	jó
α-karbonil (RCO·CH ₂ -X)	nincs	kiváló
α-alkoxi (RO·CH ₂ -X)	kiváló	jó
α-amino (R ₂ N·CH ₂ -X)	kiváló	jó

5.2.4. Az oldószer szerepe nukleofil szubsztitúciós reakciókban

Az oldószer fontos szerepet tölt be a nukleofil reakciókban. A reaktánsok, intermedierek és átmeneti állapotok solvatációja, illetve ezek különbsége döntő jelentőségű lehet. Általános szabály, hogy a polárisabb oldószerekben a koncentráltabb töltéssel vagy erős töltésztválással rendelkező részecskék sokkal jobban stabilizálhatók, mint a semlegesek; kevésbé poláris oldószerben ez a különbség lecsökken. Az oldószer megváltoztatásának a reakció sebességére gyakorolt hatását akkor érthetjük meg, ha megvizsgáljuk, hogyan változik az aktiválási energia, azaz a kiindulási anyagokra és az átmeneti állapotra gyakorolt hatások különbségét kell néznünk.

Az S_N1 reakciókban a képződő karbokation solvatálása és így módon történő stabilizálása az oldószer szerepe. Az S_N2 reakció átmeneti állapota bár rendelkezik töltéssel, de ez a töltés az egész átmeneti állapoton oszlik el így inkább egy erősen poláris molekulára emlékeztet. Tehát ebben az esetben nem az ionos kiindulási anyagok és termékek, hanem a poláris átmeneti állapot stabilizációja a cél. A következő táblázat azt foglalja össze, hogy az oldószer polaritásának növekedése, hogyan befolyásolja a reakciók sebességét.

Az oldószereket nemcsak polaritás szerint szokták csoportosítani, hanem aszerint is, hogy van-e bennük könnyen disszociáló proton (protikus) vagy nincsen (aprotikus). Azt, hogy van-e valamilyen különbség a protikus és aprotikus oldószerek között a következő adatokon keresztül vizsgálhatjuk meg. Az adatok metiljodid és kloridionok közötti reakcióra vonatkoznak.

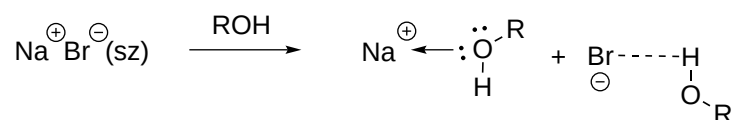
Ezen adatok tükrében azt mondhatjuk, hogy jelentős szerepe van az oldószer protikusságának. Ennek magyarázata a reaktánsok solvatációjában keresendő. Legyen a nukleofilünk bromidion, alkalmazzuk nátrium-bromid formájában. Ha protikus

¹relatív permittivitás

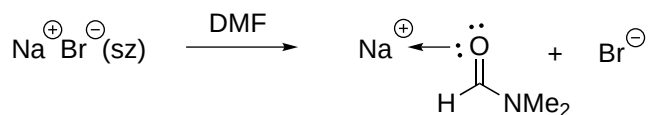
Reakció típusa	Átmeneti állapot szerkezet	Növekvő polaritás hatása a reakciósebességére
S_N2		
$Nu^- + R-X$	$(\delta^-)Nu \cdots R \cdots X(\delta^-)$	csökkenti
$Nu + R-X$	$(\delta^+)Nu \cdots R \cdots X(\delta^-)$	növeli
$Nu^- + R-X^+$	$(\delta^-)Nu \cdots R \cdots X(\delta^+)$	csökkenti
$Nu + R-X^+$	$(\delta^+)Nu \cdots R \cdots X(\delta^+)$	csökkenti
S_N1		
$R-X$	$(\delta^+)R \cdots X(\delta^-)$	növeli
$R-X^+$	$(\delta^+)R \cdots X(\delta^+)$	csökkenti

oldószer	MeOH	H ₂ O	HCONH ₂	MeNO ₂	CH ₃ CN	DMF	aceton
relatív sebesség	$9,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^0$	$1,4 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
ϵ_r^1	32,7	78,4	111	35,9	37,5	37	20,7
protikus/ aprotikus	p	p	határeset	a	a	a	a

oldószerben oldjuk, akkor szolvatálódik a kation és az anion is. Az anionnal, a nukleofillel az oldószer hidrogénkötést létesít ily módon csökkenti az elektrontöbbletet az ionon, így csökkenti a nukleofilítást is (az átmeneti állapotban ez a hatás kisebb).



Míg ha aprotikus, poláris oldószerben végezzük el ugyanezt a kísérletet, akkor a kation hasonló módon szolvatálódik, de az anion már nem tud hidrogénkötést kialakítani. Így hát „meztelenül” marad és sokkal nukleofilebb lesz, mintha protikus közegben szolvatálna.

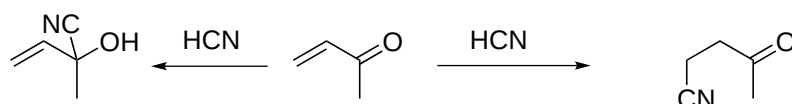


5.3. Nukleofil addíció

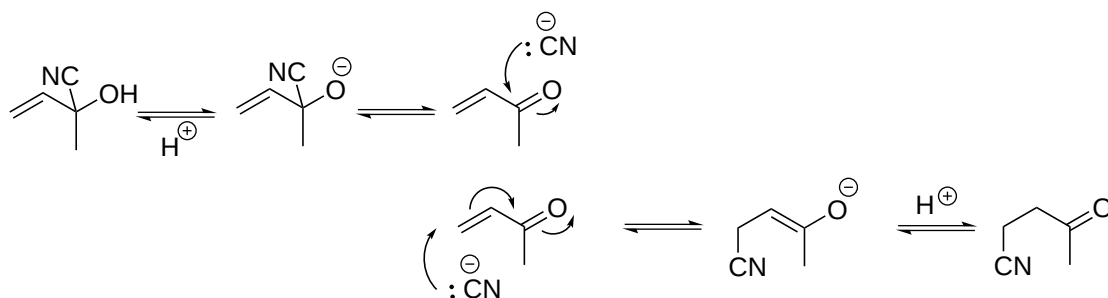
A nukleofil addíciós reakciókat sav-, illetve báziskatalízissel gyorsíthatjuk. A savkatalízis során megprotonáljuk az oxigént, ezzel növeljük a C=O elektrofilicitását. A báziskatalízissel elősegítjük a savas karakterű nukleofilek deprotonálását, ezzel növelhetjük nukleofilicitásukat.

5.3.1. α,β -telítetlen oxovegyületek reaktivitása

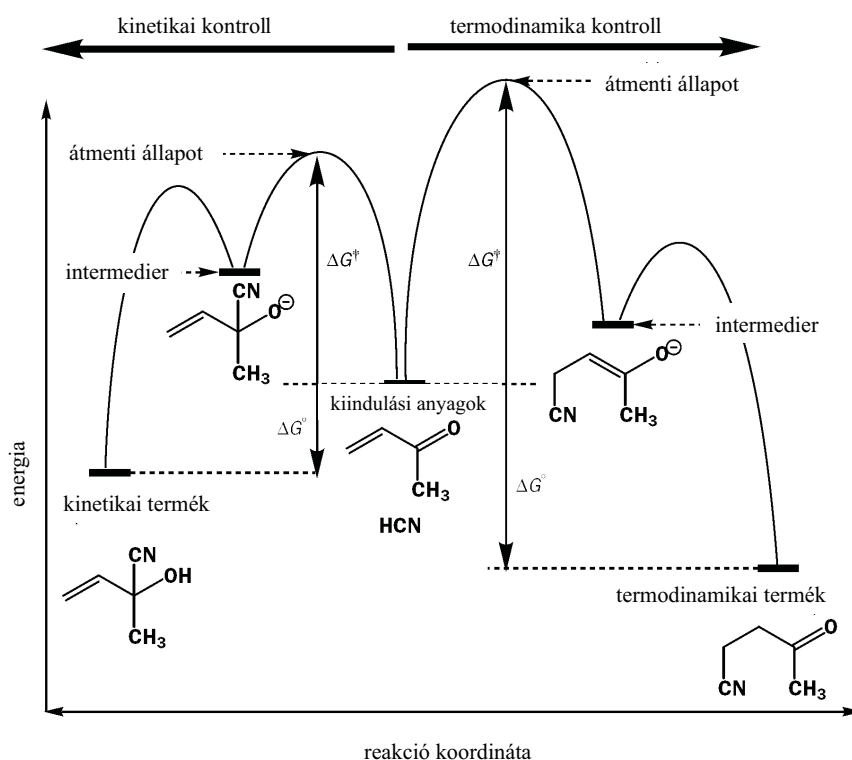
Vizsgáljuk meg a buténon és hidrogénianid reakcióját! Két terméket kaphatunk: a nukleofil vagy a karbonil szénen támad, vagy a konjugált olefinos szénen támad.



Ezen folyamatok a következő módon játszódhatnak le:



A következő ábra a fenti két reakció energia viszonyait szemlélteti. A kiindulási anyagok az ábra közepén, míg a termékek a két szélén találhatók.

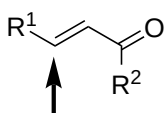
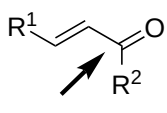


Az ábrát részletesen megvizsgálva a következő megállapításokat tehetjük:

- A termodinamikailag kontrollált termék (az ábrán termodinamikai termék) energiája alacsonyabb, mint a kinetikailag kontrollált terméké (az ábrán kinetikai termék).

- A jobb oldali reakcióhoz tartozó legnagyobb aktiválási energia nagyobb, mint bármelyik baloldali aktiválási energia.
- A reakció kezdetben „balra indul el”: gyorsabb keletkezik a kinetikailag kontrollált termék.
- Ha van elég energia ahhoz, hogy a kinetikai termék visszaalakuljon a kiindulási anyaggá, akkor van elég energia ahhoz, hogy a termodinamikai termék is képződjön. (Ez az példaként tárgyalt reakció esetében igaz, de nem más esetekben nem feltétlen helytálló.)
- A termodinamikai termék visszaalakulásához szükséges energia nagyobb, mint a kinetikai termék esetén.
- A kinetikai termék keletkezése reverzibilis; a termodinamikai terméké irreverzibilis. (Ez az példaként tárgyalt reakció esetében igaz, de nem más esetekben nem feltétlen helytálló.)
- Alacsony hőmérsékleten a karbonilra történő addíció a kedvezményezett (a rendszer a kisebb aktiválási energiájú utat választja, és nem várjuk meg, amíg beáll az egyensúly), míg magas hőmérsékleten a konjugált addíció (mindkét reakció uton lejátszódhat a folyamat, a rendszer megkeresi a termodinamikai egyensúlyi helyzetet).

Általánosságban egy α,β -telítetlen oxovegyületnél a következő megállapításokat tehetjük a szelektivitásra.

	 1,4-addíció	 1,2-addíció
Kedvezményezett reakció		
reakciókörülmények (reverzibilis addíciónál)	termodinamikai kontroll: magas hőmérséklet, hosszú reakcióidő	kinetikai kontroll: alacsony hőmérséklet, rövid reakcióidő
az α,β -telítetlen vegyület szerkezete	nem reaktív C=O csoport (amid, észter) nem zsúfolt β szénatom	reaktív C=O csoport (aldehid, acil-klorid) zsúfolt β szénatom
a nukleofil típusa	soft	hard
alkalmazható fémorganikus reagens	rézorganikus vagy Cu(I) katalízis	lítiumorganikus, Grignard-reagens

5.4. Eliminációs reakciók

5.4.1. Vegyületek, amelyek E1 mechanizmus szerinti eliminációt szenvedhetnek el

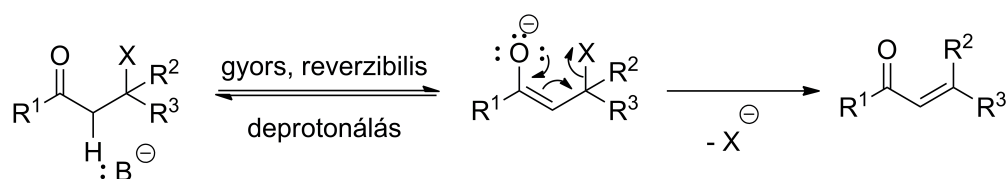
Azt, hogy egy eliminációs reakció E1 vagy E2 mechanizmus szerint játszódik le, számos paraméter befolyásolja. Ezek közül a bázis erőssége és a szénlánc szerkezete a legfontosabb. Az egyik legegyszerűbb példa a *terc*-butilbromid eliminációs reakciója, ami mehet E1 és E2 mechanizmus szerint is. Ha erős bázist adunk hozzá, könnyen deprotonálhatjuk, és így az E2 szerint játszódik le a folyamat. Ha gyenge bázist adunk hozzá, a bromid ledisszociálhat a molekuláról, így egy karbokationt kapunk, majd ezt könnyen deprotonálhatjuk egy gyenge bázissal is, tehát a mechanizmus E1 volt. A szénlánc szerkezeténél is fontos szempont az E2 reakciónál: a bázisnak oda kell férnie a megfelelő hidrogénhez, az nem lehet sztérikusan zsúfolt, illetve a bázis sem lehet túl nagy. Az E1 reakció szempontjából pedig a keletkező karbokation stabilitása miatt fontos a szerkezet (lásd S_N1 reakció). A következőkben összefoglaljuk, hogy milyen szerkezetek esetén mennyire valószínű az E1 mechanizmus.

Szubsztrátok, amelyekből az elimináció készségezen E1 szerint megy	
tercier	
allil	
benzil	
α -hetero szubsztituált	
Szubsztrátok, amelyekből az elimináció E1 szerint mehet	
szekunder	
Szubsztrátok, amelyekből az elimináció E1 szerint soha nem mehet	
primer	

E2 mechanizmus is mehet

5.4.2. E1cB reakciók, jellemző vegyületcsalád

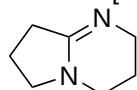
E1cB mechanizmus szerint játszódik le a β -halo-oxovegyületek eliminációs reakciói:



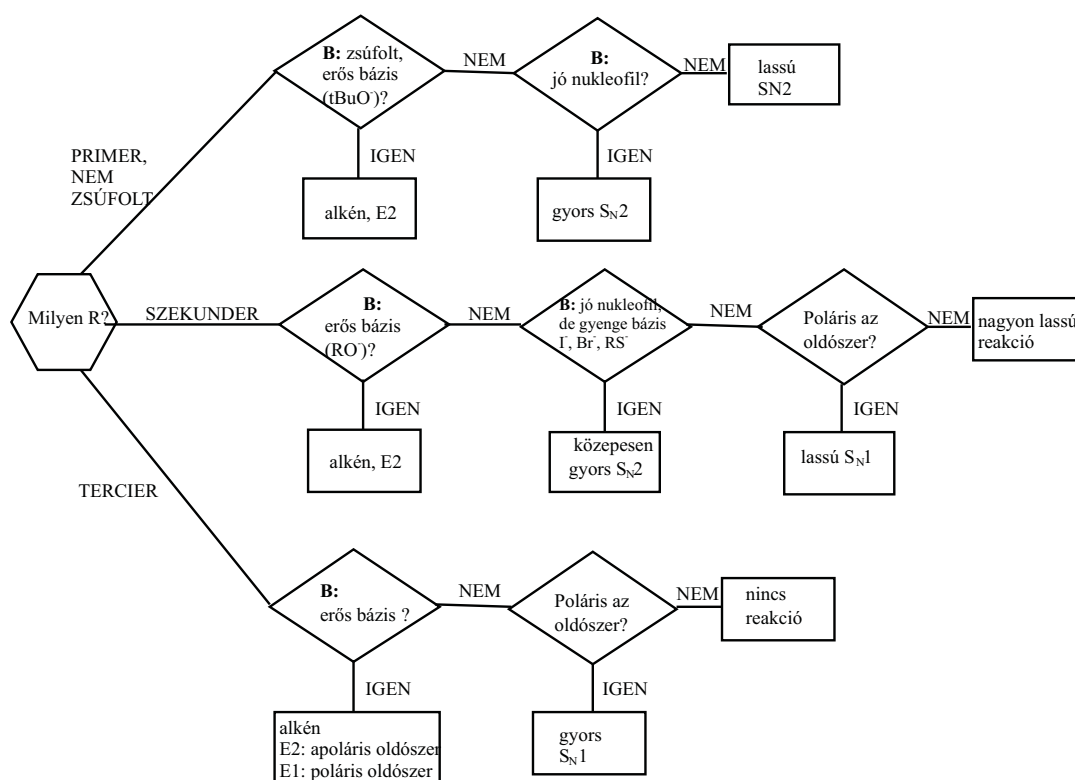
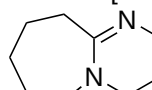
5.5. Az eliminációs és szubsztitúciós reakciók összehasonlítása

Nukleofilek (bázis) jelenlétében különböző szubsztitúciós és eliminációs reakciók játszódhatnak le. Az alábbi folyamat ábra és táblázat próbál segítséget nyújtani abban, hogy korábbi ismereteinket rendszerezve el tudjuk dönteni, melyik esetben milyen reakcióra számítsunk. A táblázatban szereplő két erős, de sztérikususan zsúfolt bázis:

DBN: 1,5-DiazaBiciklo[3.4.0]Non-5-én



DBU: 1,5-DiazaBiciklo[3.4.0]Undec-7-én

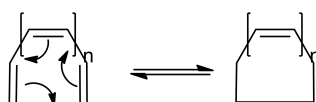


	Rossz Nu (pl. H ₂ O, ROH) ²	Gyenge bázis a Nu (pl. I ⁻ , RS ⁻)	Erős bázis, nem zsúfolt Nu (pl. RO ⁻)	Erős bázis, zsúfolt nukleofil (pl. DBU, DBN, tBuO ⁻)
metil	nincs reakció	S _N 2	S _N 2	S _N 2
primer (nem zsúfolt)	nincs reakció	S _N 2	S _N 2	E2
primer (zsúfolt)	nincs reakció	S _N 2	E2	E2
szekunder	S _N 1, E1 (lassú)	S _N 2	E2	E2
tercier	E1 vagy S _N 1	S _N 1, E1	E2	E2
β aniont stabilizáló csoport	E1cB	E1cB	E1cB	E1cB

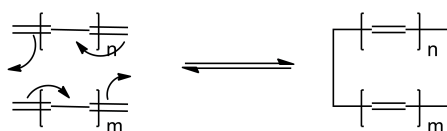
5.6. Periciklusos reakciók

1. *Periciklusos reakció*: gyűrűs átmeneti állapottal rendelkező koncertikus reakció.
2. *Koncertikus reakció*: közti termék képződése nélkül, egyetlen elemi folyamatban lejátszódó reakció.

- (a) *Elektrociklizációs reakció*: Konjugált poliének záródása gyűrűs olefinekké (poliolefinekké), illetve gyűrűs olefinek (poliolefinek) átalakulása nyílt lánxú konjugált poliénekké hő vagy ultraibolya fény hatására.

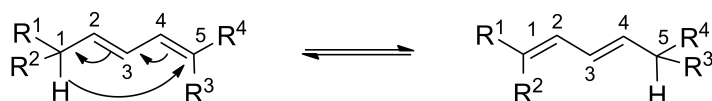


- (b) *Cikloaddíciós és cikloreverziós reakciók*: Két olefin vagy konjugált polién addíciója ciklusos szénhidrogénné, illetve a fordított irányú átalakulás. (pl. Diels–Alder-reakció)

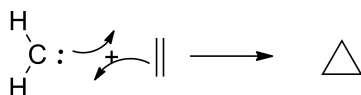


- (c) *Sigmatróp átrendeződések*: Ezek a reakciók egy telített szénatomhoz σ -kötéssel kapcsolódó atom vagy csoport vándorlását jelentik a szomszédos konjugált π -rendszer mentán.

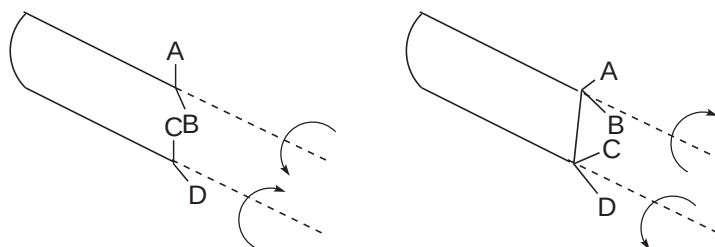
²semleges, vagy akár savas körülmények



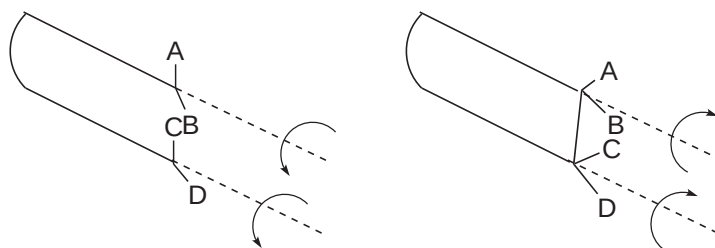
- (d) *Keletróp reakció*: A periciklusos reakciók közé soroljuk az olyan átalakulásokat is, amelyek során az egyik molekula egyetlen atomján két σ -kötést létesít egy olefin vagy egy poliénlánc két szélső atomjával.



3. Diszrotáció



4. Konrotáció



5. Az electrociklizációs reakciókra vonatkozó Woodward–Hoffmann-szabály:

π -elektronok száma	Termikus	Fény hatására
$4n + 2$	Diszrotáció	Konrotáció
$4n$	Konrotáció	Diszrotáció

6. fejezet

Kötések és atomcsoportok.

A szerkezet és a reakcióképesség összefüggése

A szénvegyületek reakciókészségének általánosan elfogadott értelmezése szerint a szerves kémiai reakciók nagyobb része elektromos kölcsönhatásokra vezethető vissza. Ezen reakciók akkor mennek végbe, ha elektronleadásra hajlamos komponensek ütköznek elektronfelvételre hajlamos komponensekkel, s ennek következtében az utóbbiak elektront vagy elektronokat vesznek fel. Az elektroneltolódás elmélete alapján indokolható, hogy elektromosan semleges molekulákban az egyes csoportok különböző elektronvonzó képessége folytán elektronfelvételre, ill. leadásra hajlamos reakciócentrumok alakulnak ki. A kísérleti tapasztalat azt mutatja, hogy ezen centrumok reakcióképessége számottevő különbséget mutat, vagyis a nagyobb elektronsűrűségű centrum elektronleadó képessége nagyobb, mint a kisebb elektronsűrűségű centrumé, ill. a kisebb elektronsűrűségű centrum elektronfelvő képessége nagyobb, mint a nagyobb sűrűségűé. Ezek alapján a reagáló molekulák két típusát különböztetjük meg: a, elsődlegesen elektronfelvételre hajlamos, ún. elektrofil reagensek, b, elsődlegesen elektronleadásra hajlamos, ún. nukleofil partnerek. A szerves reakciók nagy részéről megállapítható, hogy a reagáló komponensek reakciókészsége elektrofil, ill. nukleofil sajátosságuk következménye. A következőkben a szerves vegyületekben előforduló legfontosabb atomcsoportokat vizsgáljuk meg a fenti szempontok szerint.

6.1. Szén–hidrogén kötés

A C-H kötés az alkotó atomok elektronegativitásában mutatkozó csekély különbség miatt kevésbé polározott, így elektrofil és nukleofil reagensekkel szemben igen stabilis. Kötési energiája nagy, ami közönséges körülmények között viszonylag kis reakciókészséget kölcsönöz a molekulának. Magasabb hőmérsékleten megnő a C-H kötés homolitikus hasadásának a lehetősége, ezért ezen vegyületek elsősorban gyö-

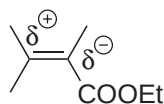
kös mechanizmusú reakciókban vesznek részt (pl. metán halogénezése). Ugyanezen jelenség figyelhető meg megfelelő hullámhosszú fénnyel történő besugárzás hatására, ill. gyökeltő reagensek jelenlétében is. Összességében azonban megállapítható, hogy a C-H kötések általában a molekulák legkisebb reakciókészségű részeit alkotják.

Más a helyzet, ha a szénatomhoz erős elektronszívó csoport(ok) kapcsolódik(nak). Az ilyen szénatomhoz fűződő hidrogén már hajlamos arra, hogy proton alakjában ledisszociáljon, ezért ezen vegyületek elektrofil szubsztitúciós reakciókba vihetők.

6.2. Szén–szén kettős kötés

Az olefinekben a σ -kötéssel összekapcsolt két sp^2 hibridállapotú szénatomnak még 1-1 p-pálya áll rendelkezésére, ezek kombinációjával hozza létre a π -kötést. Ez a második kötés a σ -tengelyre merőleges orientáltaságú pályák kölcsönhatásából származik. A π -kötés nem hengersizmetrikus a kötéstengelyre vonatkozóan, hanem az összekapcsolt atomok síkja felett és alatt létrejött elektroneloszlást képvisel. Bár ez a kettős kötés erősebb, mint az egyes kötés, a külső helyzetű π -elektronokra kisebb magvonzás hat, ezért azok könnyebben támadhatók és vihetők kémiai reakcióba, mint az egyes kötésben szereplők. A π -kötést elektrofil reagensek támadhatják meg könnyen, míg nukleofil támadásokkal szemben kevésbé érzékeny, mert a két szénatomot az elektronfelhő leárnyékolja. Ennek megfelelően a C=C kötésű rendszerek elektrofil addíciós reakciókra hajlamosak, melyeket az addicionálódó vegyület elektrofil része iniciál. Emellett gyökös mechanizmusú átalakulásaik is ismertek, ezekben a szabad gyök típusú reakciótárs az olefinkötés könnyen hozzáférhető elektronfelhőjéből vonja el a stabilizálódáshoz szükséges elektront.

Kivételt képeznek azon telítetlen rendszerek, melyekben az olefinkötésű szénatomhoz közvetlenül erősen elektronszívó csoport kapcsolódik. Ezekben az elektronszívó hatás folytán a π -elektronfelhő eltolódik, így az elektronszívó csoporttól távolabbi szénatom árnyékoltsága csökken, ami által nukleofil reagensekkel támadhatóvá válik, például:



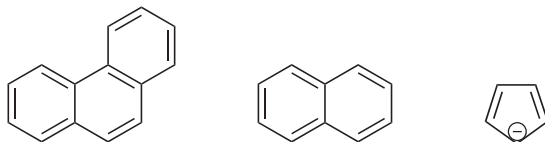
6.3. Szén–szén hármas kötés

A szén–szén hármas kötésben szereplő kettős π -kapcsolata kötéstengely felett és alatt, ill. e tengely előtt és mögött létrejött elektroneloszlást képvisel. A π -elektronfelhő a hármaskötéssel összekapcsolt atomokat hengerszerű héjként veszi körül. A fokozott reakciókészségért éppen e külső helyzetű elektronok felelősek. A hár-

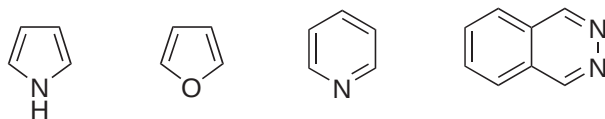
maskötés ugyanakkor az atomok igen intenzív kapcsolódását jelenti. Az olefinekhez hasonlóan az acetilének elektronfelhőjük folytán elektrofil, ill. gyökös típusú reakciókra hajlamosak (hidrogénezés, halogénezés stb.). Nukleofil reakciókba is vihetők (pl. víz, alkoholok addíciója), ezek egy része azonban csak elektrofil katalizátorok (fém sók) jelenlétében játszódik le. Az acetilénkötésű szénatomhoz kapcsolt hidrogén lényegesen mozgékonyabb, mint a paraffinok és az olefinek hidrogénjei. Ennek köszönhetően megfelelő bázisokkal ez leszakítható, és az acetilének nukleofil reagensként viselkedhetnek.

6.4. A benzol és az aromás vegyületek

A benzolmolekula a szabályos hatszög szimmetriájával rendelkezik. A szénatomok ezen hatszög csúcspontjain helyezkednek el, a szén–szén kötéstávolságok egyenlők, hosszuk az egyes és kettőskötés között található. Az atommagokat összekötő egyenesek 120° -os szöget zárnak be. A hidrogénatomok a hatszög köré írható kör sugarainak irányában, a szénatomoktól azonos távolságban helyezkednek el. Minden szénatom 3 σ -kötést létesít szomszédaival, a fennmaradó 6 elektron pedig 3 delokalizált π -pályán található. Ez a szerkezet különleges stabilitást ad a molekulának: a benzol jóval stabilabb, mint az a ciklohexatrién szerkezet alapján várható lenne. Ezt az energiakülönbséget nevezzük a benzol stabilizációs energiájának. Kémiai tulajdonságait vizsgálva megállapíthatjuk, hogy olyan reakciókra hajlamos, melyek során a gyűrű alapvető kötésrendszere változatlan marad, vagy legalábbis a reakció végtermékében újra kialakul. A telítetlen vegyületekkel ellentétben addíciós reakciókra csak nehezen készíthető, oxidációra kevésbé érzékeny, nem polimerizálódik. Ezzel szemben viszonylag könnyen vihető szubsztitúciós reakciókba, melyek eredményeképpen egy vagy több hidrogénatomja más atomra vagy atomcsoportra cserélődik. A benzol tehát távolról sem gyenge reakciókészségű (mint pl. a paraffinok), de reakcióiban a stabilis, hattagú gyűrűs rendszer megőrzésére törekszik. Általánosságban megállapíthatjuk, hogy az aromás vegyületekre elsősorban a fent említett három alapvető sajátság, a szimmetria, a termodinamikai stabilitás és a szerkezeti típus megőrzésével járó reakciókészség jellemző. Ezen tulajdonságok nemcsak a benzol sajátságai, hanem valamennyi, $(4n+2)$ π -elektronnal rendelkező gyűrűs vegyületre jellemzők (ahol $n=1, 2, \dots$), például:



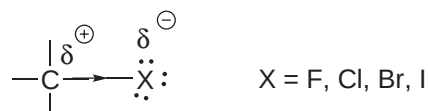
Az aromás vegyületek speciális csoportját alkotják azok a heteroaromás rendszerek, melyekben az alap szénhidrogén egy vagy több szénatomját heteroatom(ok) (N, O, S, P stb.) helyettesítik:



Ezekben a vegyületekben a benzol tökéletes szimmetriája többé kevésbé torzul, a termodinamikai stabilitás is csökkenhet, ill. reakciókészségükben is eltérhetnek izociklusos analógjaiktól: némelyikük valódi aromás jelleget mutat, míg mások átmenetet képeznek az aromás és a telítetlen, polién típusú vegyületek között.

6.5. Szén–halogén kötés

A halogénatom nagyobb elektronegativitása folytán a szén–halogén kötést létesítő elektronpár a halogénatom felé tolódik el. Ennek következtében a szénatomnak részleges pozitív, míg a halogénnek részleges negatív töltése van:



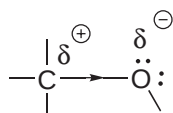
A részleges pozitív töltéssel rendelkező szénatom készségesen reagál nukleofil partnerekkel. A C-X kötés polározottsága a reakciótárs, valamint poláros oldószermolekulák elektromos erőterének hatására reakció közben még tovább fokozódhat. E két hatásnak köszönhetően a C-X kötést tartalmazó vegyületek reakciókészsége a $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ sorrendben nő. A halogénatomok elektronegativitása a rendszám növekedésével csökken ugyan, míg polarizálhatóságuk, mely a reakció folyamán döntő szerepet játszik, a rendszámmal párhuzamosan nő (a halogének vegyértékelektronja annál könnyebben deformálható, minél nagyobb a belső elektronhéjak száma, így a mag árnyékoltsága nagyobb). E két hatás eredője okozza a fenti kísérleti tapasztalatot.

A halogénatomot hordozó szénatomhoz kapcsolódó alkilcsoportok elektronküldő sajátságuk révén csökkentik a szénatom pozitív polározottságát, ill. elektrofil jellegét, egyúttal nagy térigényük folytán megnehezítik a nukleofil partner támadását is. Ezzel szemben megnő a szén–halogén kötés heterolitikus hasadásának lehetősége ($\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmus).

6.6. Szén–oxigén és szén–nitrogén egyes kötés

A szén és az oxigén igen erős σ -kötés kialakítására képes. Bár a kötés az alkotó atomok elektronegativitásbeli különbsége miatt polározott, a hidroxidion (ill. alkoxidion) rossz távozócsoport jellege miatt igen stabilis.

A szénatom pozitív polározottsága ellenére nukleofilekkel nehezen támadható, az oxigén viszont magános elektronpárjainak köszönhetően nukleofilként viselkedik.

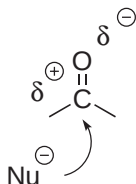


Ez a jelleg az alkoholoknál tovább erősödik ha a hidroxilcsoport hidrogénatomját proton formájában lehasítjuk. Az ily módon létrejövő alkoxid ion igen erős nukleofil. Másrészt, az oxigént protonálva annak elektronsűrűsége csökken, ami a C-O kötés polarizáltságának növekedését vonja maga után, így a szénatom nukleofilekkel szembeni érzékenysége fokozódik (S_N). Az ily módon protonált oxigénatom azonban nemcsak szubsztitúciós, hanem eliminációs reakciókat is elősegít (víz eliminációja alkoholokból). Ugyancsak a kötés polaritásának növekedését okozza, ha az oxigénhez további elektronszívó csoport (acetil, trifluoracetil, toluolszulfonil) kapcsolódik. Az oxigénatom így jó távozó csoporttá alakul, ami nukleofil szubsztitúciós átalakításokat tesz lehetővé.

Az előzőekhez hasonlóan a szén–nitrogén kötés is polározott, de az ammónia gyenge távozócsoport jellege miatt csak nehezen hasítható. A nitrogén nemkötő elektronpárja révén viszont erős nukleofil sajátosságú, protonfelvételre, ill. pozitív polározottságú centrumok elleni támadásra alkalmas. A kvaterner ammóniumsókban a pozitív töltésű nitrogénatom elektronszívó hatása a szomszédos szénatom polározottságának fokozódását okozza, így az nukleofil támadásra érzékenyebbé válik (S_N), ill. protonleadásra képes lesz (elimináció).

6.7. Szén–oxigén és szén–nitrogén kettős kötés

Az aldehidek és ketonok nagy reakcióképességű vegyületek. Reakcióik számottevő része a telítetlen jellegű karbonilcsoport addíciós készségére vezethető vissza. Nukleofilekkel különösen könnyen lépnek reakcióba. Ez azzal magyarázható, hogy a karbonilcsoport az oxigénnek a szénhez viszonyított nagyobb elektronegativitása miatt már alapállapotban is erősen polározott. A π -elektronok ugyanis sokkal érzékenyebbek az elektroneltolódásra, mint a σ -elektronok. Ez a polározottság a nukleofil reagenssel történő ütközéskor az ikerion szerkezetig fokozódik.



Az olefinek reakciókészségére jellemző, hogy a nagy elektronsűrűségű π -kötés elektrofil reagensekkel lép kapcsolatba. A karbonilcsoport π -felhője viszont már az alapállapotban az oxigénatom felé húzódik el, s így nem árnyékolja annyira a szénatomot, melyet ezért a nukleofil reagens könnyen megközelíthet. Míg tehát az olefi-

nek elektrofil partnereket addíciónálnak, addig az oxovegyületek nukleofil támadásra lesznek érzékenyek (pl. gyenge savak, mint HCN, ahol az anion a támadó ágens, ill. ammónia, hidrazin, hidroxilamin).

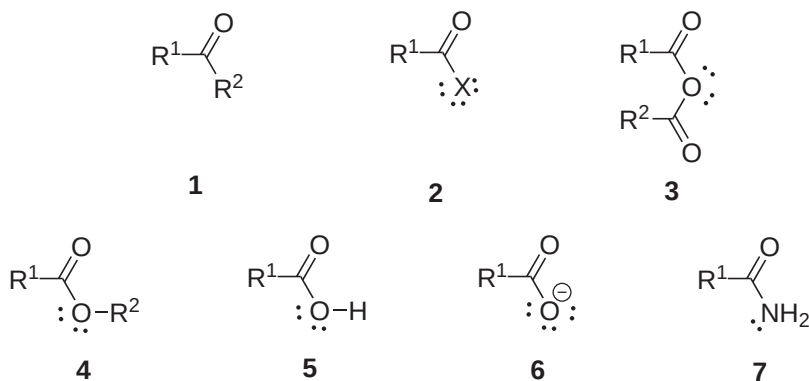
A karbonilcsoport polározottsága csökken, ha szénatomja közvetlenül telítetlen kötésű szénatomhoz kapcsolódik. Ez a két kettős kötés között létrejövő konjugációs kölcsönhatással hozható összefüggésbe.

Az oxovegyületek reakciókészségének másik meghatározó tényezője, hogy a karbonilcsoport elektronszívó hatása folytán a szomszédos szénatomhoz fűződő hidrogén kötése lazított, s így az hajlamos a proton formájában történő disszociációra. Ezt a lehasadást a lúgos közeg segíti elő. A létrejövő anion erős nukleofil, ami az oxovegyületek számos reakciójában észlelhető.

A C=O kötéshez hasonlóan a szén nitrogén kettős és hármas kötések is erősen polarizáltak, a szénatom részleges pozitív, a nitrogén részleges negatív töltéssel rendelkezik. Nukleofil reagensek ezért mindig a szénen, míg elektrofilek a nitrogénatomon támadnak.

6.8. Karbonsavak és származékaik

Ha a karboxilcsoportot, ill. szubsztituált karboxilcsoportot tartalmazó vegyületek szerkezeti képletét a ketonokéval összevetjük, akkor azt az általános megállapítást tehetjük, hogy a karbonilcsoporthoz a ketonok esetében két alkilcsoport fűződik, míg a savszármazékoknál az egyik alkilcsoportot olyan atom vagy atomcsoport helyettesíti, mely magános elektronpárt is tartalmaz. Ennek alapján várható, hogy a karbonilcsoport π -elektronjai kölcsönhatásba lépnek ezen nemkötő elektronpárokkal.



Ez a konjugáció a savhaloidoknál (2) a legkisebb, mivel a halogénnek viszonylag nagy az elektronegativitása, s ezért magános elektronpárjainak részvétele a konjugációban kis mértékű. Ennek ellére ezzel a hatással a savhaloidoknál is számolnunk kell. Ez a vegyületcsoport az oxovegyületekhez hasonlóan igen reakcióképes, de azokkal ellentétben nem a nukleofil addíció, hanem a nukleofil szubsztitúció a jellemző átalakulásuk, vagyis a reagens nukleofil támadását a halogén anionos lehasadása követi.

A savhaloidok reaktivitása a halogén elektronvonzó képességével párhuzamosan a $F > Cl > Br > I$ sorrendben csökken.

Bár az oxigén magános elektronpárja lényegesen könnyebben konjugálódhat a $C=O$ csoport π -elektronpárjával, mint a savhaloidok halogénjéé, a karbonsavanhidridek (**3**) mégis igen reakcióképes vegyületek és hasonló reakciókra képesek, mint a savhaloidok. Ez azzal áll összefüggésben, hogy az anhidridekben az oxigénatom két karbonilcsoporttal áll kapcsolatban, így magános elektronpárjának konjugációja kétfelé oszlik meg, s ezért ez a kölcsönhatás nem csökkenti lényegesen a karbonilcsoportok szénatomjának pozitív polározottságát.

A karbonsavésztereknél (**4**) és karbonsavaknál (**5**) a karbonilcsoport és a hozzákapcsolódó oxigénatom magános elektronpárjának kölcsönhatása már jelentős mértékű. A karboxilcsoportot tartalmazó vegyületek legjellemzőbb sajátása, hogy a hidroxilcsoportban kötött hidrogén hajlamos arra, hogy proton alakjában ledisszociáljon, vagyis ezek viszonylag erős savak. Ez a protonlehasadási készség nem magyarázható kizárólag a karbonilcsoport elektronszívó hatásával. Az $O-H$ kötés erős meglazulása elsősorban arra vezethető vissza, hogy az oxigénatom elektronpárjának a karbonilcsoporttal való kölcsönhatása révén az oxigén bizonyos pozitív polározottságot nyer és ezzel fokozódik elektronvonzó képessége, továbbá, hogy a proton disszociációja után visszamaradt karboxilát anionban (**6**) a π -elektronok még intenzívebb kölcsönhatására nyílik lehetőség, így a két oxigénatom között nem lesz strukturális különbség. A sík trigonális hibridállapotú szénatom három σ -kötést létesít, a karbonilcsoport π -kötéséből és a proton lehasadásából visszamaradt elektronpár megszlik a szénatom és a két oxigén között.

A karbonsavak és karbonsavészterek reakciókészsége jóval kisebb, mint a savhaloidoké vagy anhidrideké. Ez arra utal, hogy a karbonsavakban és észterekben a $C=O$ kötés polározottsága (a szénatom elektronhiánya) már kisebb mértékű. Ennek ellenére a karbonsavak és észterek nukleofil szubsztitúcióra még hajlamosak, s megfelelő nukleofil hatására hidroxil, ill. alkoxicsoportjuk kicserélhető (pl. karbonsavak közvetlen észteresítése és hidrolízise). A karbonsavak és savszármazékok reakciókészsége abban is megnyilvánul, hogy ezen vegyületekben a karboxilcsoport-hoz kapcsolt szénatom elektrofil támadással szemben érzékeny. A karboxilcsoport ugyanis elektronvonzó sajátása révén az oxovegyületekhez hasonlóan lazítja az α -helyzetű szénhez fűződő hidrogén kötését, így az elektrofil támadás esetén proton formájában lehasadhat.

A karbonsavamidok (**7**) szerkezetére az jellemző, hogy a nitrogénatom magános elektronpárja szoros konjugációs kölcsönhatásban van a karbonilcsoport elektronpárjával. Ez abban nyilvánul meg, hogy a $C=O$ kötés meghosszabbodik, ugyanakkor a $C-N$ kötés jelentősen megrövidül. Az amidokban a szén és nitrogénatom a hozzájuk kapcsolódó 2-2 atommal együtt egy síkban helyezkedik el (ez a kötési rendszer az N szubsztituált amidokra is érvényes). A karbonsavamidok reakciókészsége összhangban van a fentiekkel. Mivel a nitrogén konjugációs kölcsönhatásban van a karbo-

nilcsoporttal, az aminokra jellemző protonmegkötési készség itt már nem figyelhető meg. Ezen vegyületek nem bázisos sajátosságúak, sőt gyengén savas tulajdonságot mutatnak. Az amidokban a π -elektronok kölcsönhatása ellenére a karbonilcsoport még elegendően polározott ahhoz, hogy nukleofil reagensekkel reakcióba lépjen, bár ez a többi savszármazékhoz képest csak jóval erélyesebb körülmények között valósítható meg.

7. fejezet

Védőcsoportok

Számos esetben az alkalmazott reagensek a molekula több részletével is képesek lennének reagálni. Ezért a nem ívánt folyamatok elkerülése végett, a funkciós-csoportok egy részét ún. védőcsoportokkal inaktiváljuk. Majd a szintézis további részében eltávolítjuk. A leggyakoribb védőcsoportokat a következő táblázat foglalja össze:

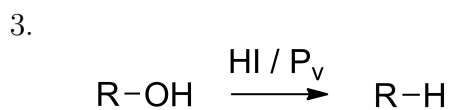
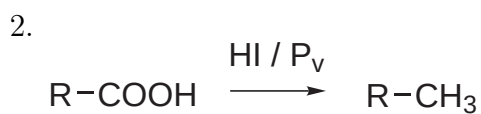
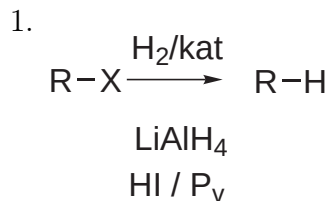
Protecting group	Structure	Protects	From	Protection	Deprotection
acetal (dioxolane)		ketones, aldehydes	nucleophiles, bases		water, H ⁺ cat.
trialkylsilyl (R ₃ Si-, e.g. TBDMS)		alcohols (OH in general)	nucleophiles, C or N bases	R ₃ SiCl, base	H ⁺ , H ₂ O, or F ⁻
tetrahydropyranyl (THP)		alcohols (OH in general)	strong bases		H ⁺ , H ₂ O
benzyl ether (OBn)		alcohols (OH in general)	almost everything	NaH, BnBr	H ₂ , Pd/C, or HBr
methyl ether (ArOMe)		phenols (ArOH)	bases	NaH, MeI, or (MeO) ₂ SO ₂	BBr ₃ , HBr, HI, Me ₃ SiI
benzyl amine (NBn)		amines	strong bases	BnBr, K ₂ CO ₃	H ₂ , Pd
Cbz (Z) (OCOBn)		amines	electrophiles	BnOCOCI, base	HBr, AcOH, or H ₂ , Pd
t-Boc (OCOBu-t)		amines	electrophiles	(t-BuOCO) ₂ O, base	H ⁺ , H ₂ O
Fmoc fluorenyloxycarbonyl	see text	amines	electrophiles,	Fmoc-Cl	base, e.g. amine
t-butyl ester (CO ₂ Bu-t)		carboxylic acid (RCO ₂ H)	bases, nucleophiles	isobutene, H ⁺	H ₃ O ⁺

II. rész

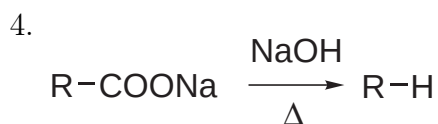
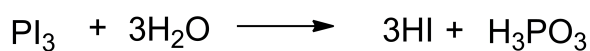
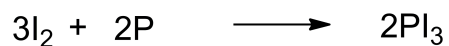
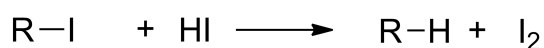
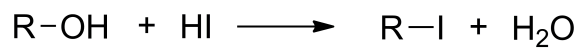
Szerves kémiai ábragyűjtemény

8.1. Alkánok

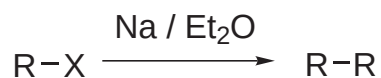
8.1.1. Előállítás



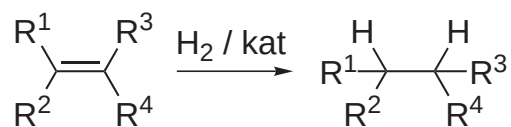
mechanizmus:



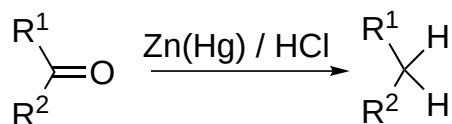
5. Wurtz-reakció: gyökös mechanizmussal játszódik le.



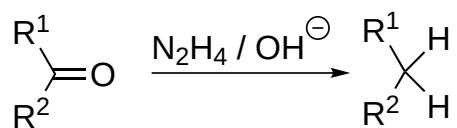
6. A katalitikus reakció során cisz addíció játszódik le.



7. Clemmensen-redukció

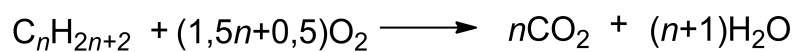


8. Kizsnyer–Wolff-reakció: mechanizmusát lásd az oxo-vegyületek reakcióinál.

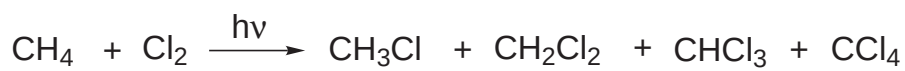


8.1.2. Reakciók

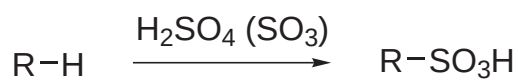
1.



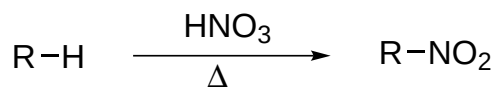
2.



3.



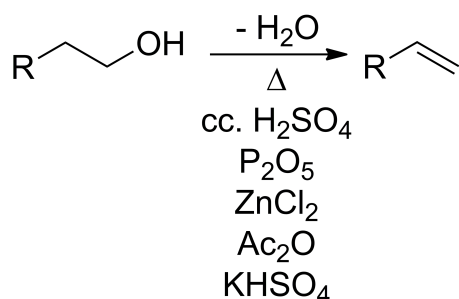
4. A nitrálás gázfázisban játszódik le a termékek analíziséből következtethetünk a gyökös mechanizmusra.



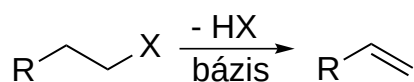
8.2. Alkének

8.2.1. Előállítás

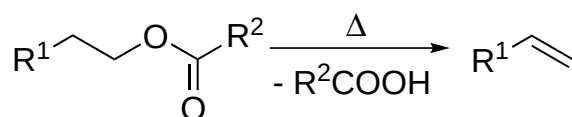
1.



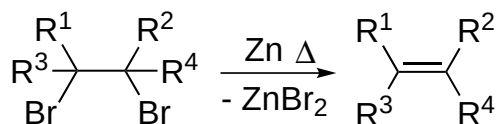
2.



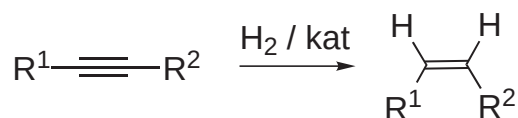
3.



4. Szintézisek során a C-C kettőskötés "védésére" alkalmazható reakció.

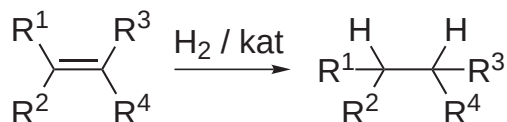


5. Az alkénig történő reakcióhoz mérgezett katalizátort kell használni. (pl. Lindlar-katalizátor: kalcium-karbonátra leválasztott ólommal mérgezett palládium) Heterogén, fém katalizálta hidrogénezés során *Z* olefinek keletkeznek, míg oldódó fémes redukcióval *E* térállásuak.

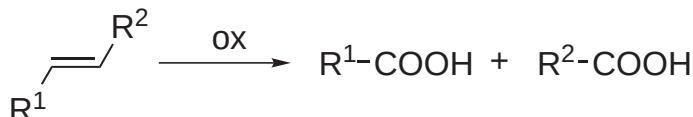


8.2.2. Reakciók

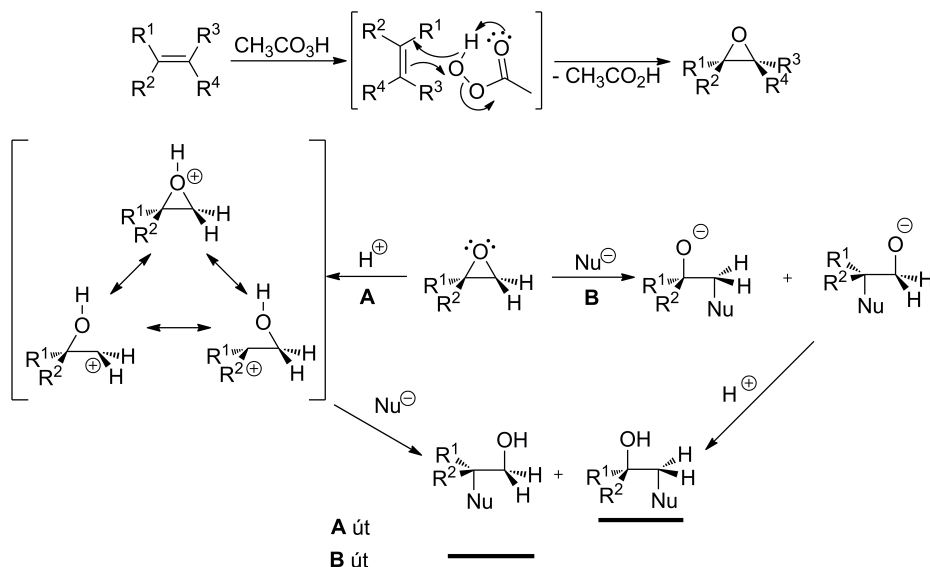
1.



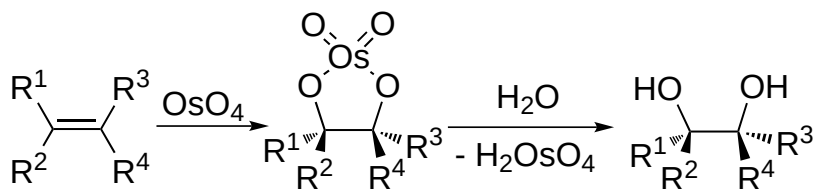
2.



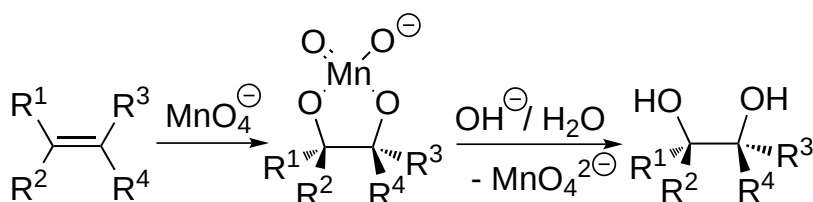
3. A szintetikeus szempontból fontos epoxidokat persavakkal állíthatjuk elő. Továbbalakításuk történhet az **A** úton, amely S_N1 mechanizmus szerint játszódik le és a belépő nukleofil helyét a képződő karbokation stabilitása határozza meg, míg a **B** út S_N2 utat követ és így a szterikus faktorok gyakorolnak jelentős hatást a reakció szelektivitására.



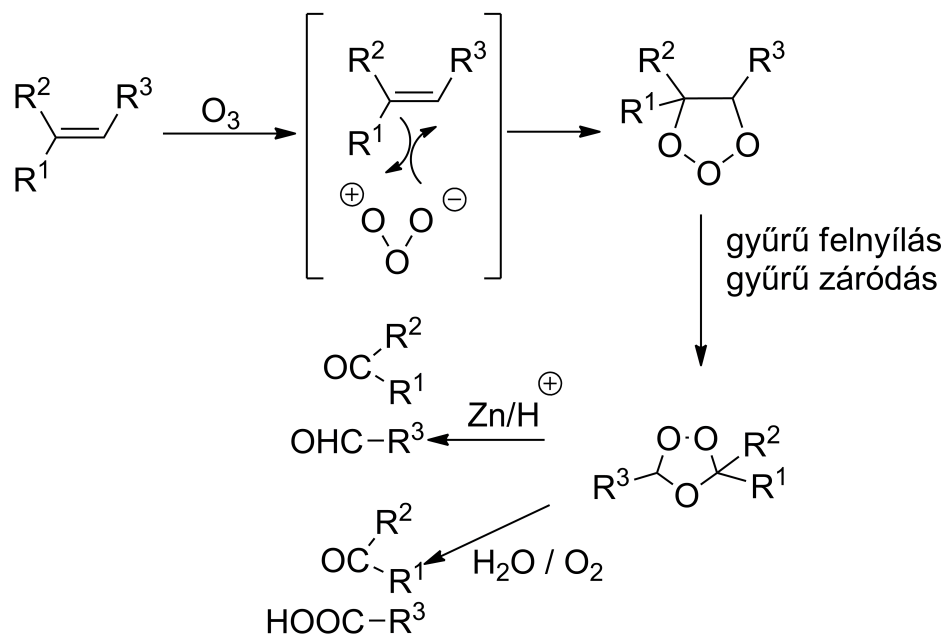
4.



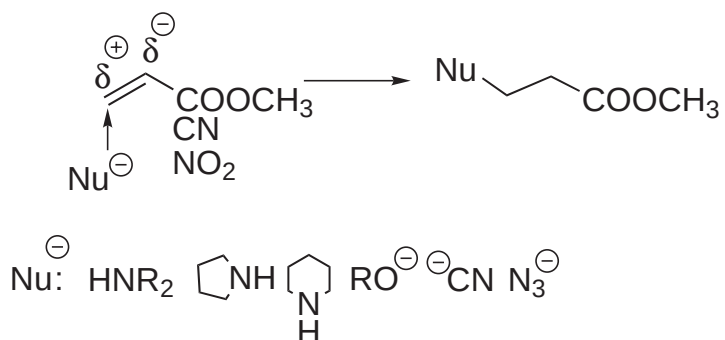
5. Baeyer-próba: semleges közegben 1%-os $KMnO_4$ -oldat barna csapadék képződés mellett (vagy elszíntelenedés) közben oxidálhat szerves vegyületeket. A próba csak akkor pozitív, ha több, mint 2-3 csepp reagens hozzáadása után, pillanatszerűen kapunk eredményt. A reakcióval alapvetően telítetlen szerves vegyületeket, illetve könnyen oxidálható anyagokat mutathatunk ki.



6.

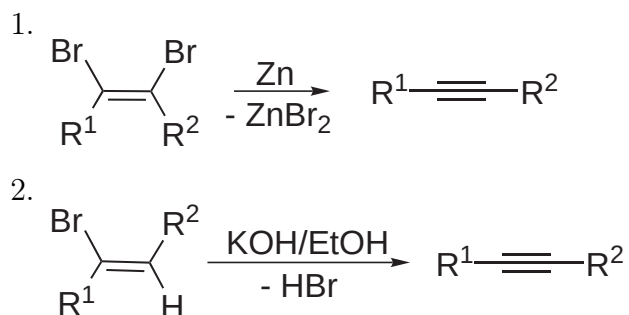


7. 1,4 nukleofil addíció, szokás vinilóg vagy konjugált addíciónak is nevezni. Szén nukleofilek esetében Michael-addíciónak hívják.

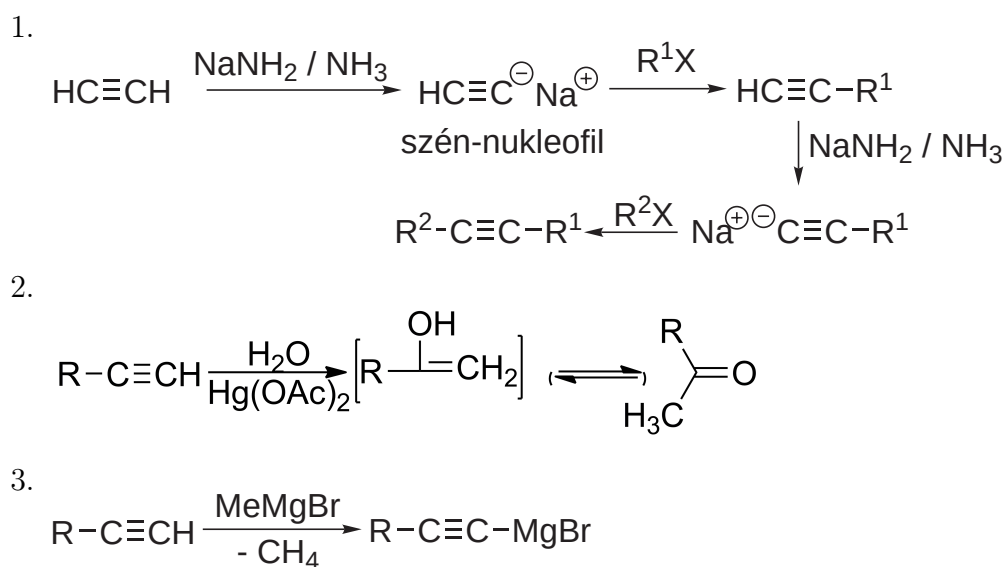


8.3. Alkinek

8.3.1. Előállítás



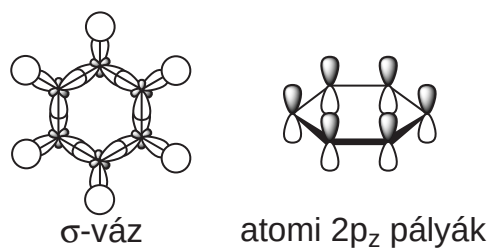
8.3.2. Reakciók



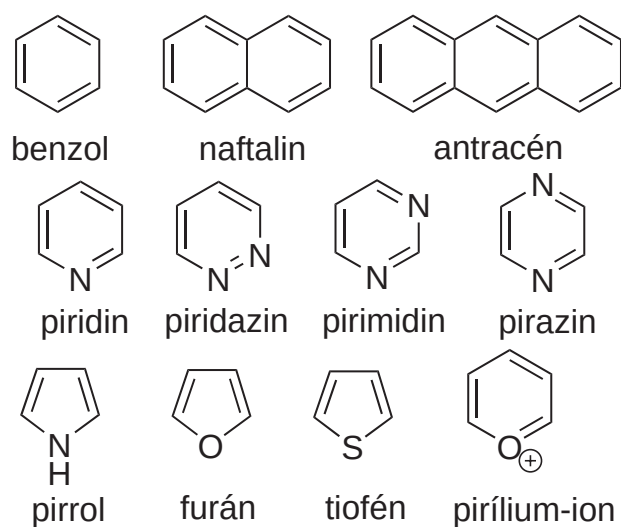
8.4. Aromás rendszerek

8.4.1. Bevezetés

Szerkezet:



Hückel-szabály: azok a gyűrűs konjugált rendszerek aromásak, amelyeknél egy gyűrűben $(4n+2)$ π -elektron vesz részt a delokalizációban és a molekula sík alkatú. Példák:



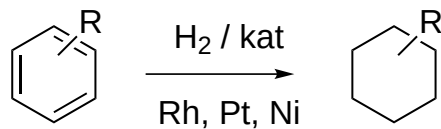
Az ötagú heterociklusos vegyületek reaktívabbak a benzolnál elektrofil reagensekkel szemben, míg a hattagúak kevésbé reaktívabbak. A pirílium-ion pedig már nukleofilokkal reagál inkább.

8.4.2. Előállítás

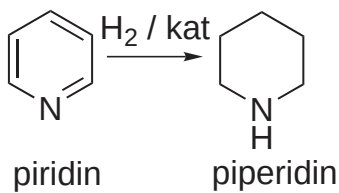
Az aromás szénhidrogének, kőszénből, kőolajból, kátrányból izolálhatók. A heteroatomot tartalmazó aromás vegyületeknek speciális előállításuk van.

8.4.3. Reakciók

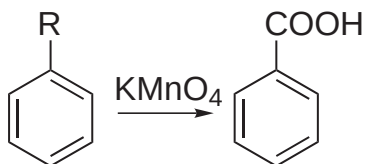
1.



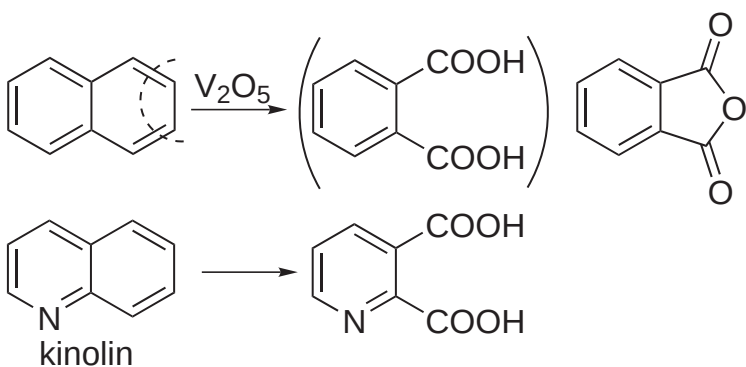
például:



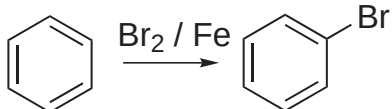
2.



például:



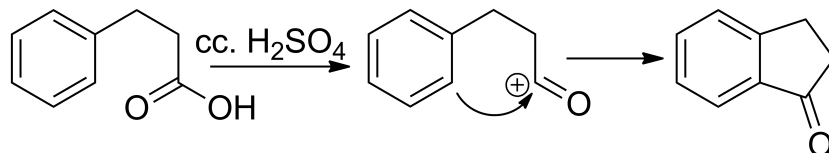
3.



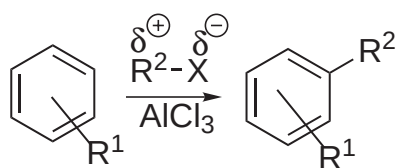
Lewis-sav katalízis szükséges.

Lewis-savak: AlBr_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , ZrCl_4 , SnCl_4 , BCl_3 , BF_3 , SbCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , POCl_3 , cc. H_2SO_4 (óleum)

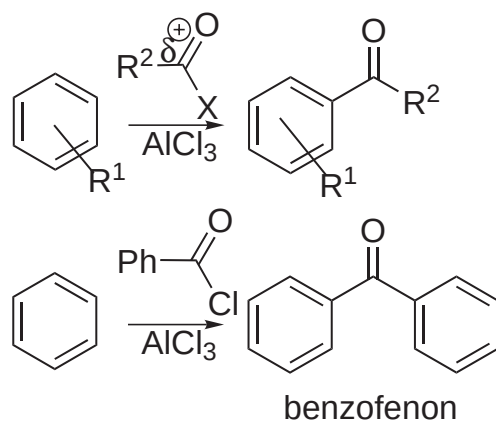
4.



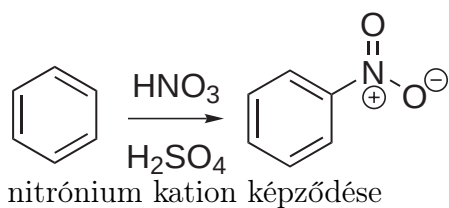
5. Friedel-Crafts alkilezés



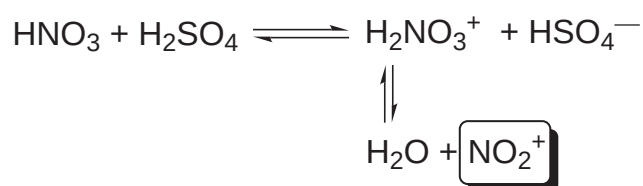
6. Friedel-Crafts acilezés



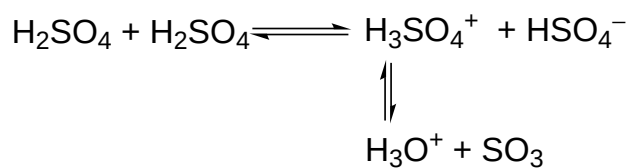
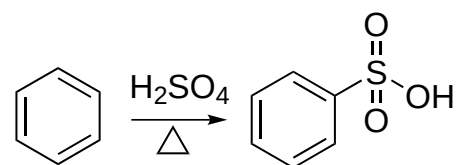
7. Nitrálás



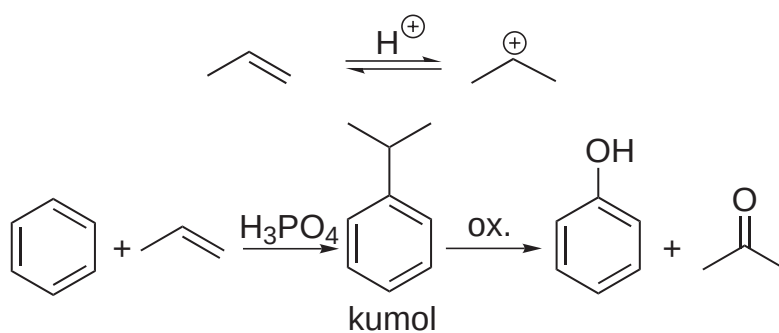
nitronium kation képződése



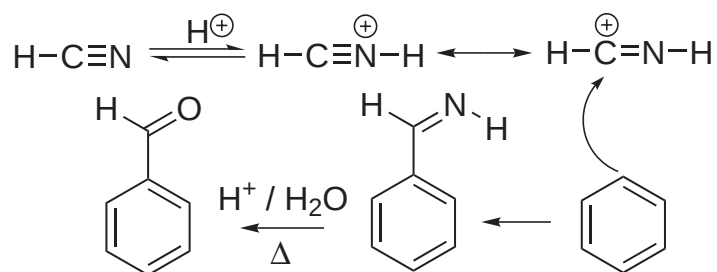
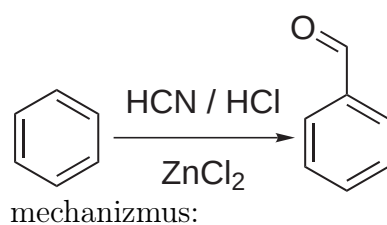
8. Szulfonálás



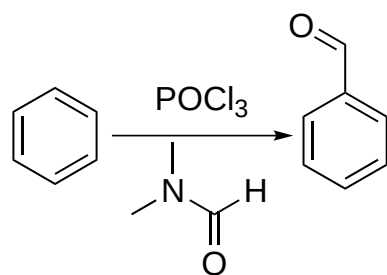
9. fenol előállítása



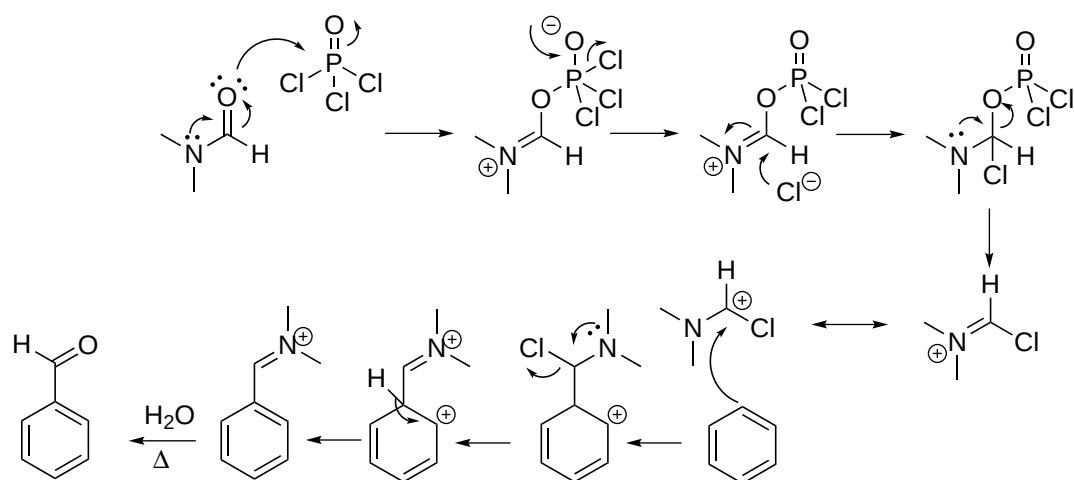
10. Gattermann-szintézis



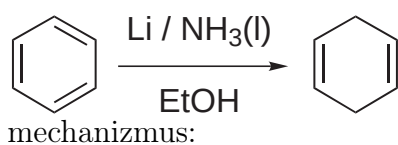
11. Vilsmeier-Haack-formilezés



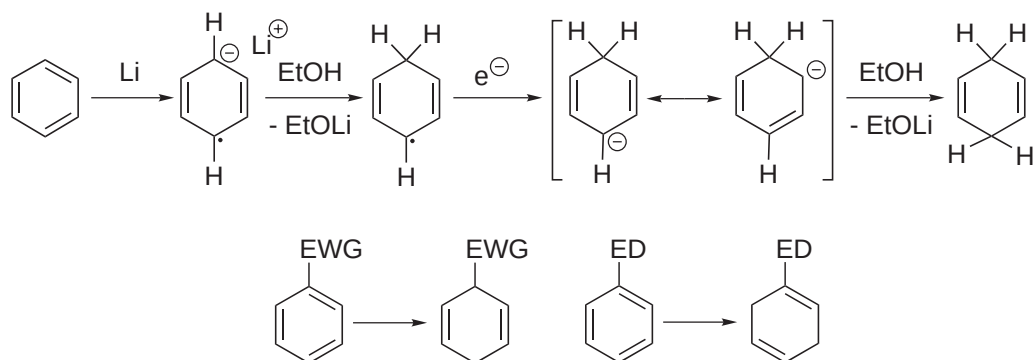
mechanizmus:



12. Birch-redukció



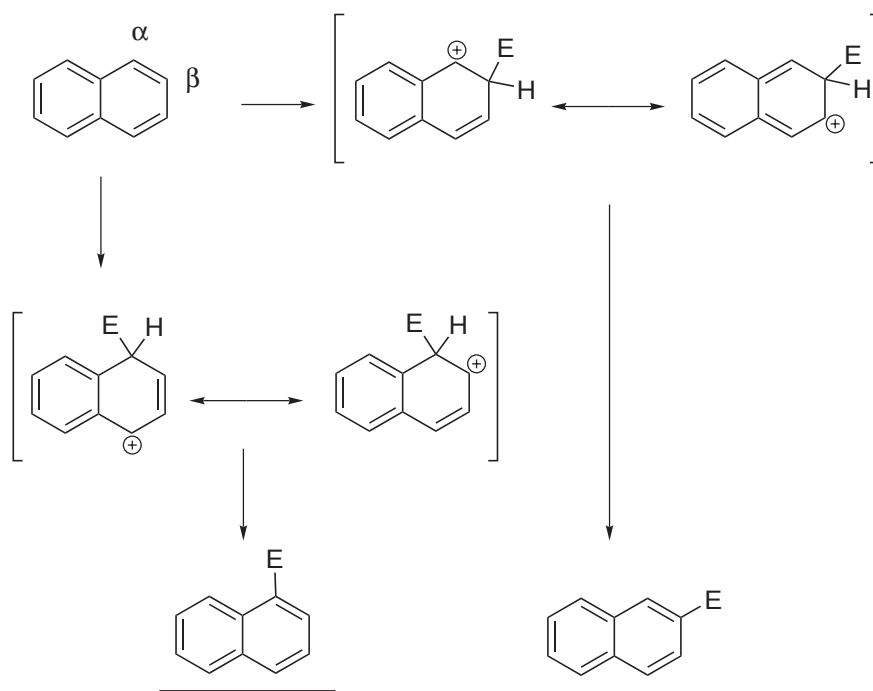
mechanizmus:



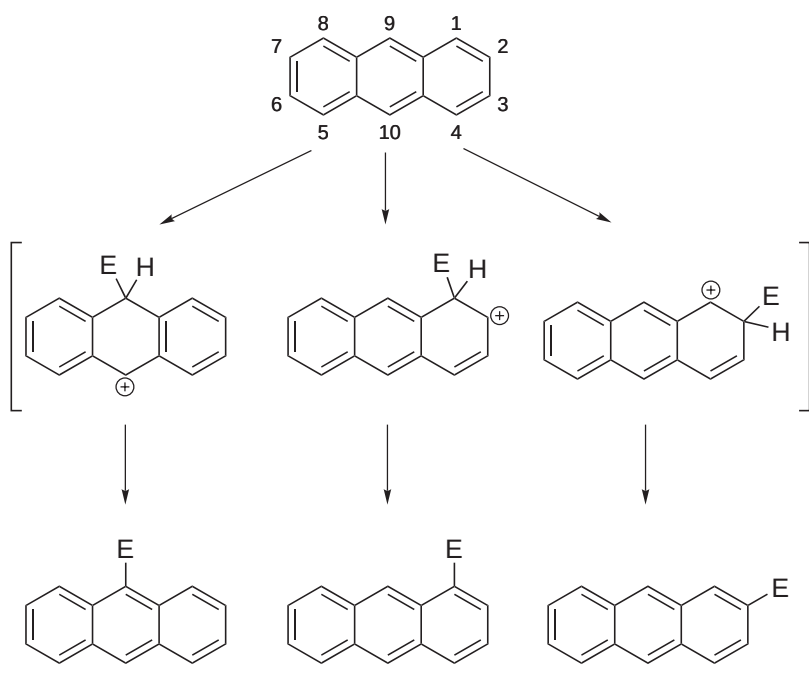
8.5. Kiegészítés: irányítási szabályok aromás rendszereknél

8.5.1. Irányítás kondenzált aromás vegyületeknél

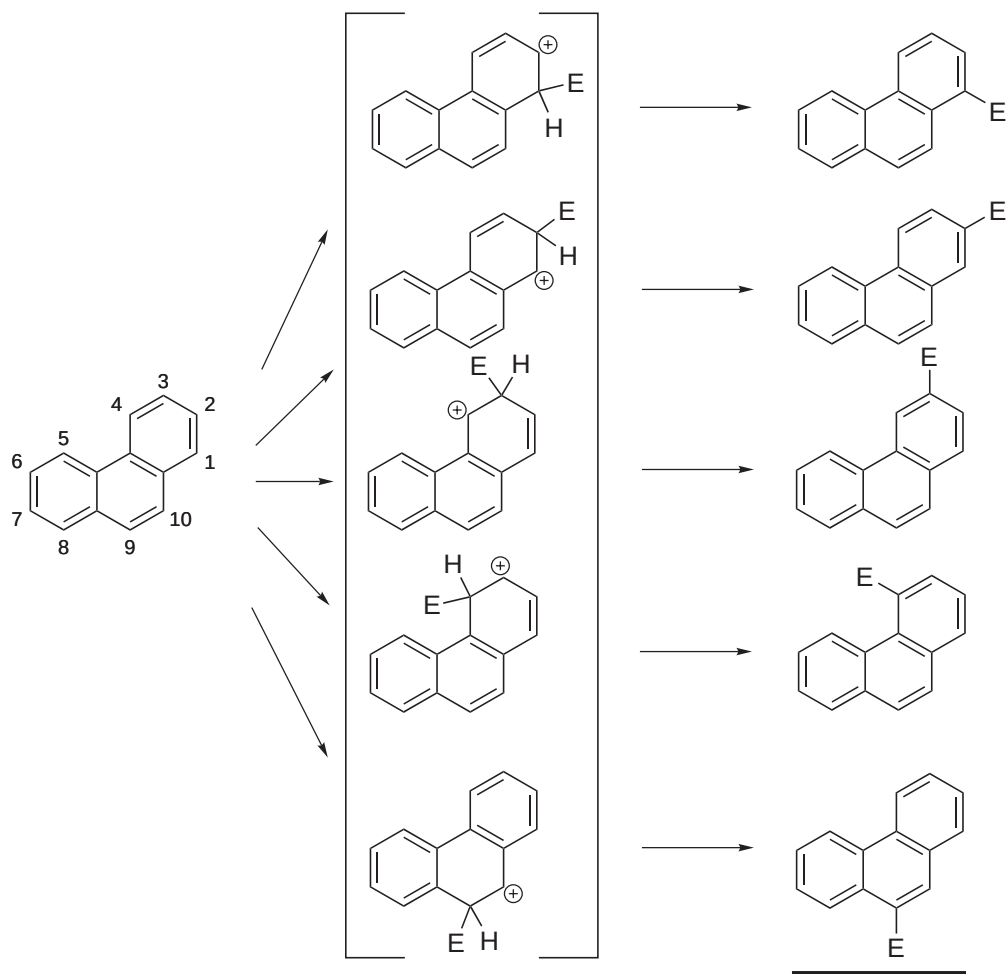
1. Naftalin. A β -helyzetbe történő szubsztitúció termodinamikailag kontrollált folyamat, míg az α -pozícióba lejátszódó kinetikailag.



2. Antracén

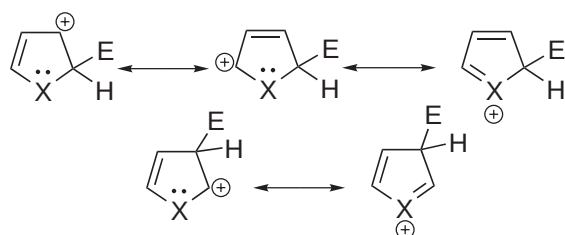


3. Fenantrén

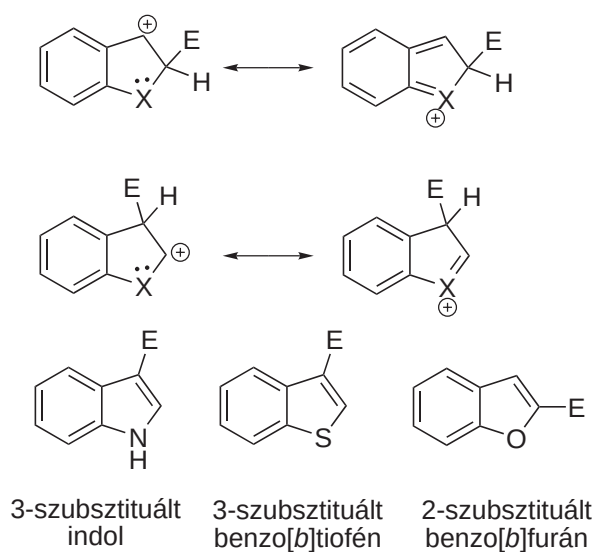


8.5.2. Irányítás heteroaromás vegyületeknél

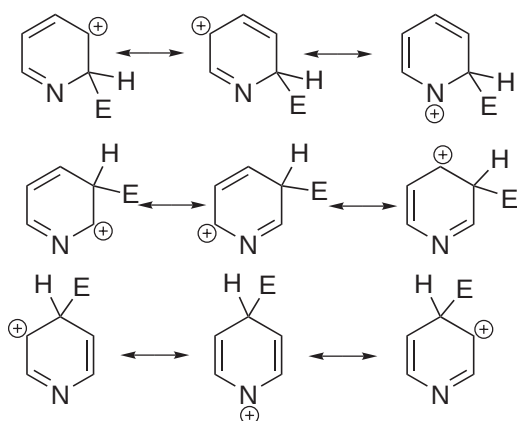
1. Öttagú, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek (2-es pozíció a kedvező)



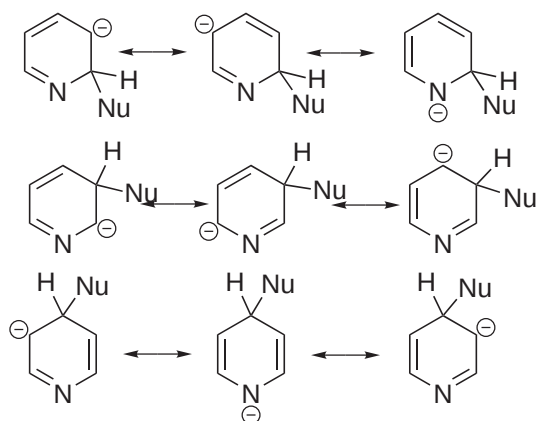
2. Benzollal kondenzált öttagú, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek



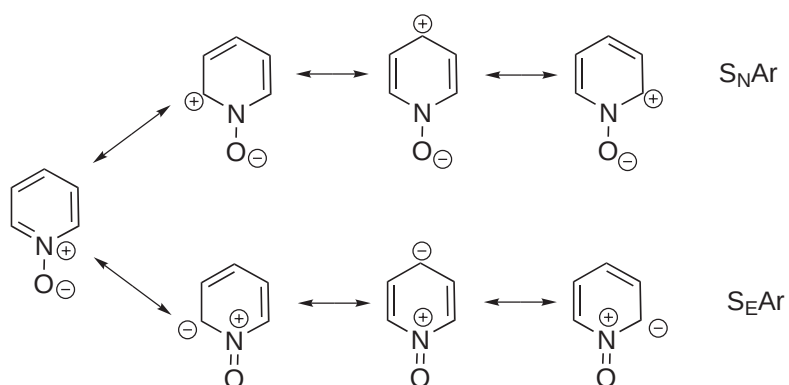
3. Piridin irányítás elektrofil szubsztitúciónál (3-as pozíció a kedvező)



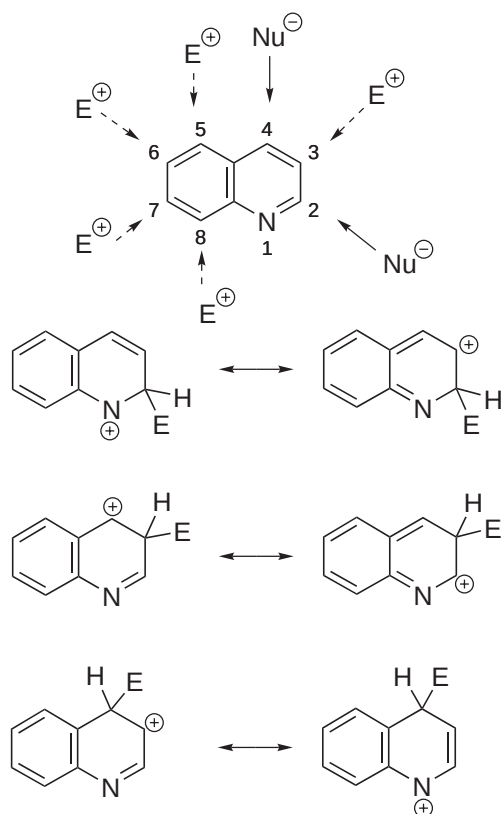
4. Piridin irányítás nukleofil szubsztitúciónál (2-es, 4-es pozíció a kedvező)

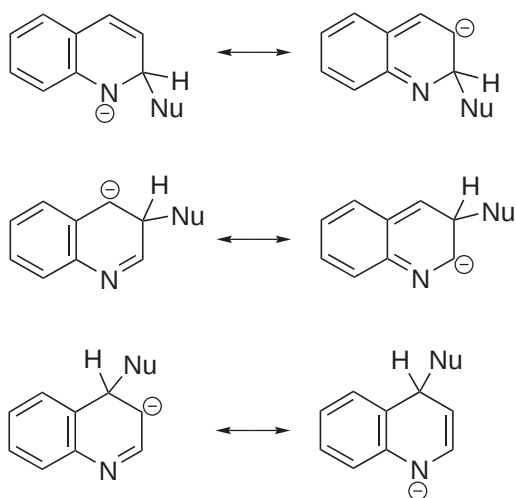


5. Piridin N-oxid irányítás szubsztitúciónál

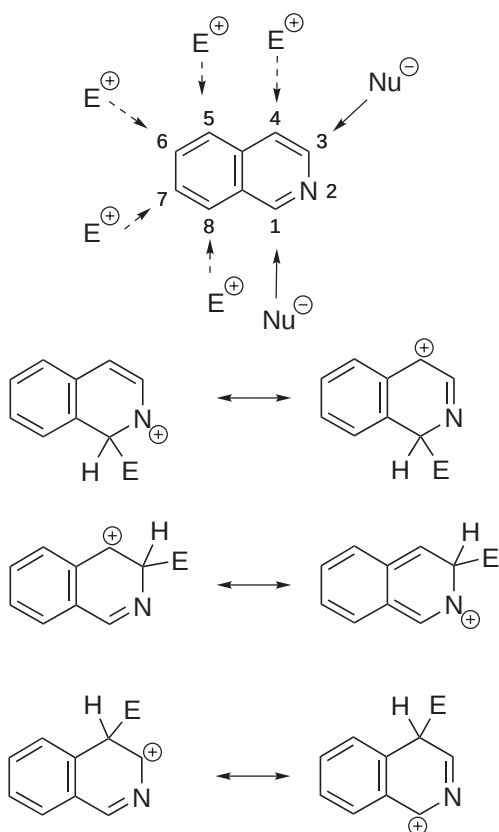


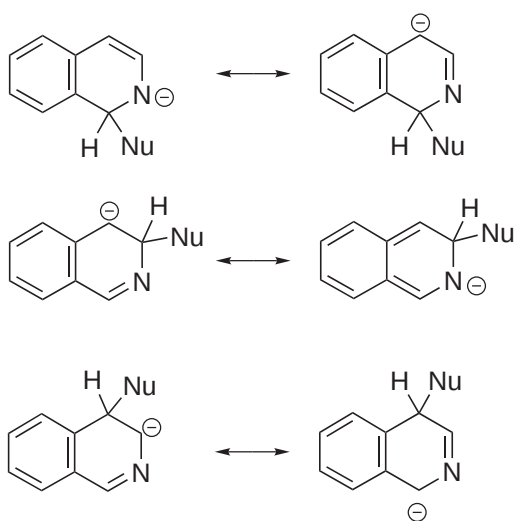
6. Kinolin irányítás szubsztitúciónál





7. Izokinolin irányítás szubsztitúciónál

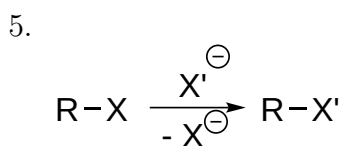
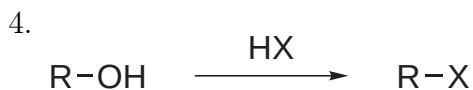
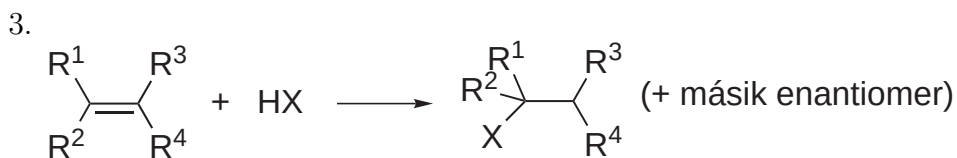
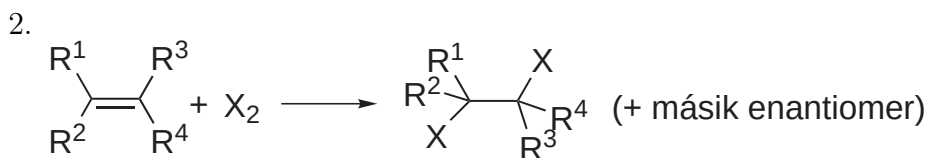
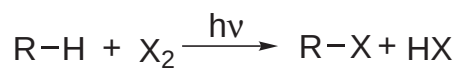




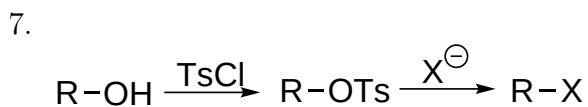
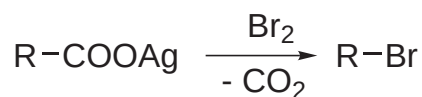
8.6. Szénhidrogének halogénszármazékai

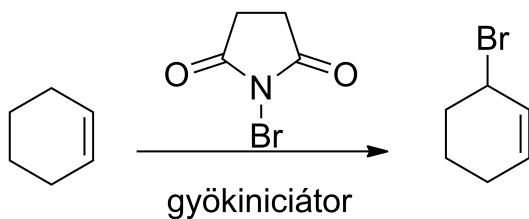
8.6.1. Előállítás

1. Fotohalogénezés (S_R): fluor: robbanásszerűen; klór, bróm: jól megoldható; jód: egyensúlyra vezető reakció.

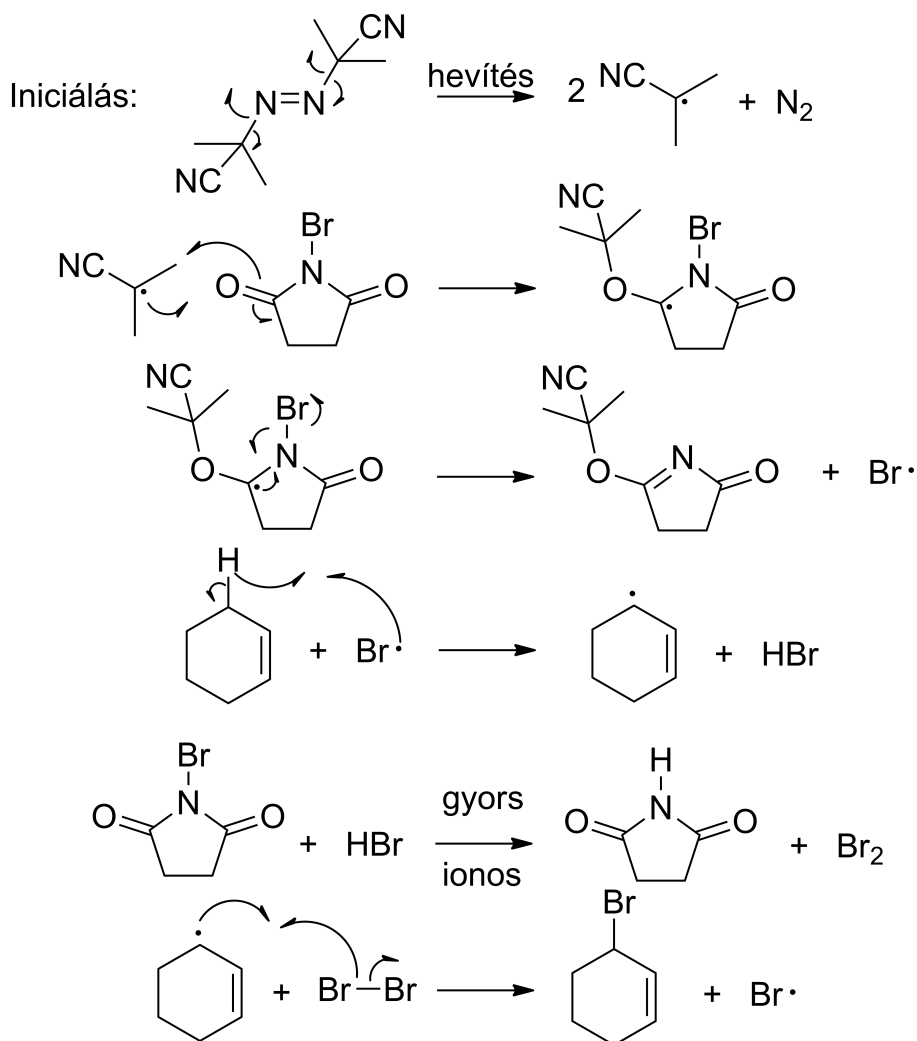


6. Hunsdicker-reakció

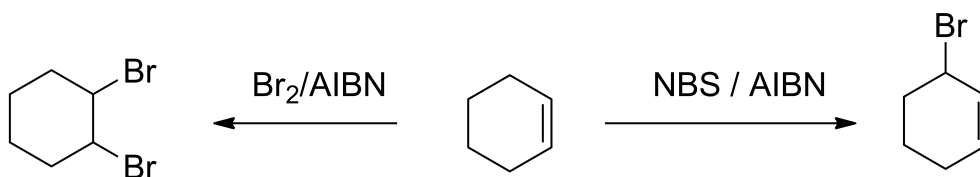


8. Brómozás allil-pozícióban *N*-bróm-szukcinimiddel

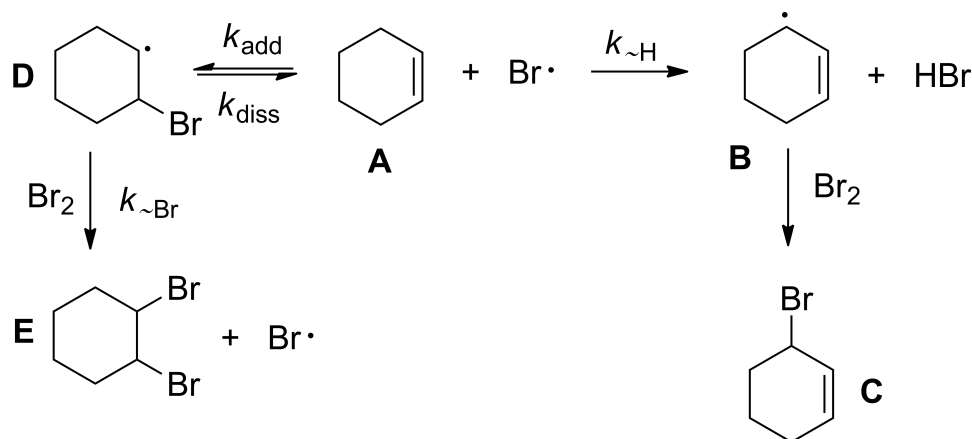
A folyamat mechanizmusa (gyökinitciátorként AIBN = azo-bisz-izobutil-nitril szerepel):



Az allil-helyzetben történő brómozás esetén, mindig felelő a kérdés, hogy szubsztitúciós vagy addíciós termék képződésére kell-e számítani.



Ezen kérdés vizsgálatához az alábbi kinetikai modellt használjuk:



A szubsztitúció sebességét a szubsztituált termék keletkezésének sebességével definiáljuk:

$$v_S = \frac{d[\mathbf{C}]}{dt} \quad (8.1)$$

A szubsztitúciós folyamatban a sebesség meghatározó lépés a hidrogén homolitikus leszakítása, ezért ezen lépés sebessége megegyezik a szubsztitúciós folyamat sebességével:

$$v_S = k_{\sim H}[\mathbf{A}][\text{Br}\cdot] \quad (8.2)$$

Az addíciós folyamat sebességét a dibróm származék keletkezésének sebességével definiáljuk:

$$v_A = \frac{d[\mathbf{E}]}{dt} \quad (8.3)$$

Az addíciós úton a dibróm-ciklohexánhoz vezető lépés a sebesség meghatározó:

$$v_A = k_{\sim Br}[\mathbf{D}][\text{Br}_2] \quad (8.4)$$

A bróm-ciklohexán gyök koncentrációja következőképpen számolható:

$$[\mathbf{D}] = \frac{k_{add}}{k_{diss}}[\mathbf{A}][\text{Br}\cdot] \quad (8.5)$$

Az addíciós út sebességét kifejezhetjük a (8.4) és az (8.5) egyenletek segítségével:

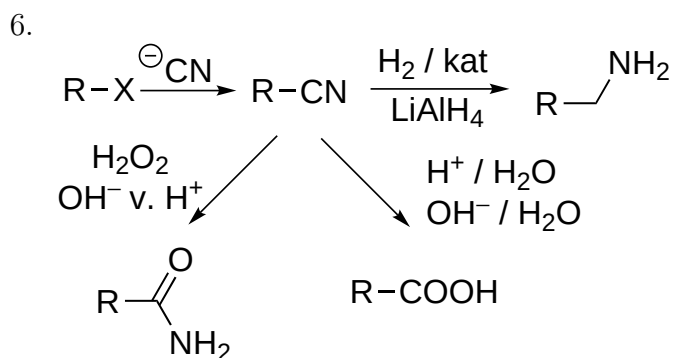
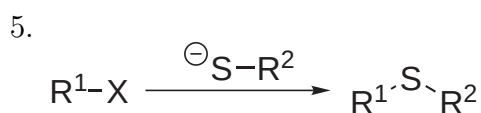
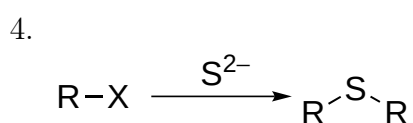
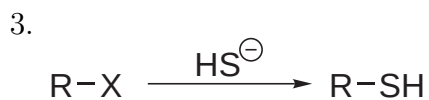
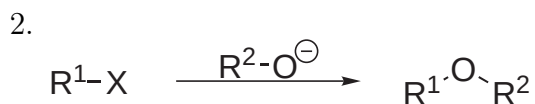
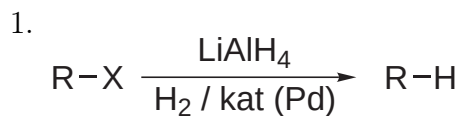
$$v_A = \frac{k_{add}k_{\sim Br}}{k_{diss}}[\mathbf{A}][\text{Br}\cdot][\text{Br}_2] \quad (8.6)$$

A két reakció út összehasonlításához képezzük a két reakciósebesség hányadosát ((8.2) és (8.6) egyenletek):

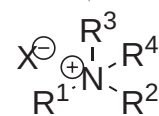
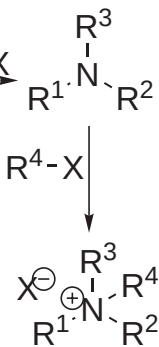
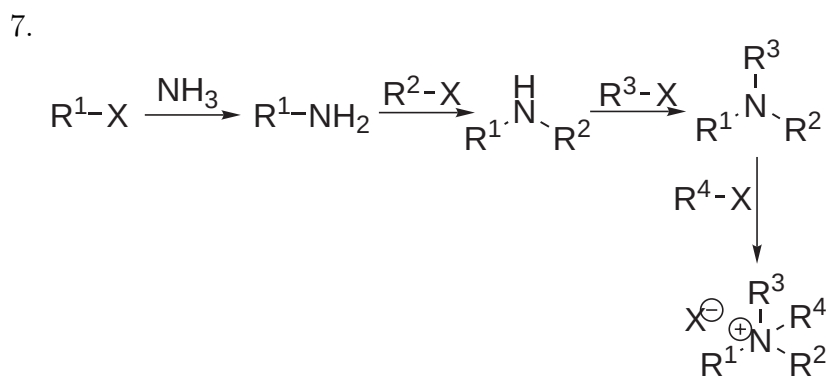
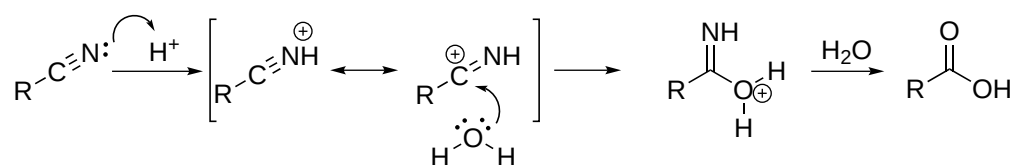
$$\frac{v_S}{v_A} = \frac{k_{diss}k_{\sim H}}{k_{add}k_{\sim Br}} \frac{1}{[\text{Br}_2]} \quad (8.7)$$

Ezen kifejezésből látható, hogy amíg a dibróm koncentrációja alacsony, addig a szubsztitúciós reakció a kedvezményezett.

8.6.2. Reakciók



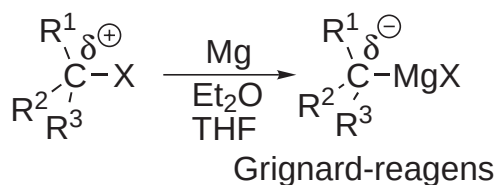
A savas hidrolízis mechanizmusa:



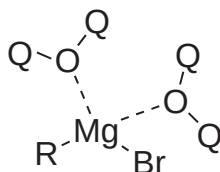
8.7. Fémorganikus vegyületek

8.7.1. Előállítás

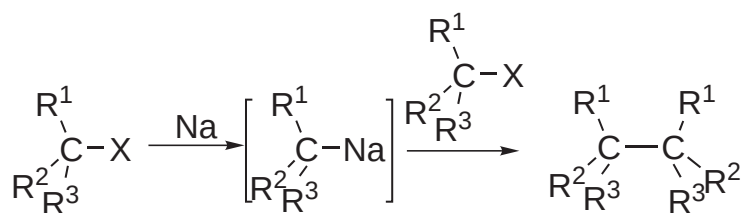
1.



A Grignard-reagens szerkezete:



2. Wurtz-reakció

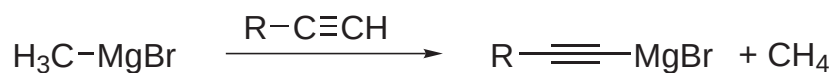


8.7.2. Reakciók

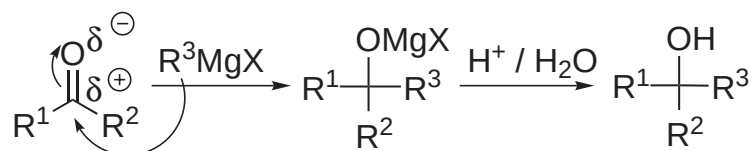
1.



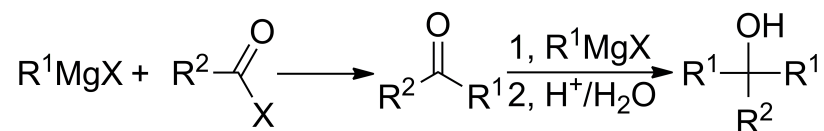
2.



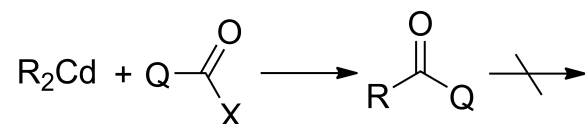
3.



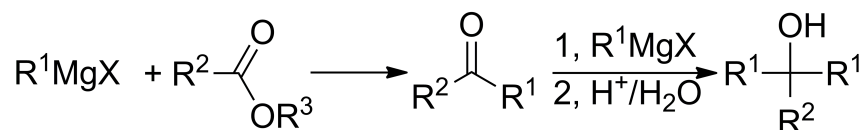
4.



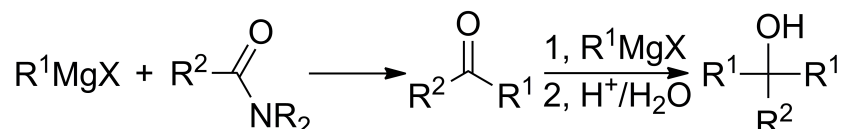
5.



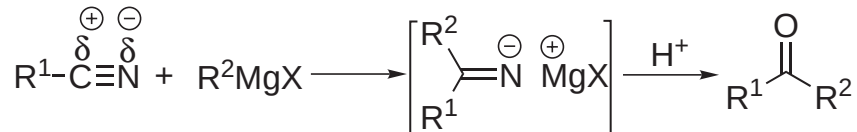
6.



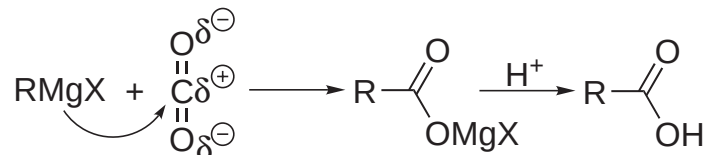
7.



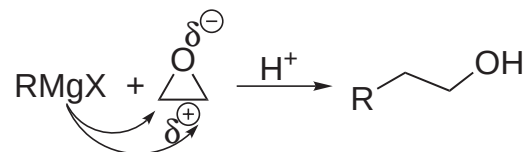
8.



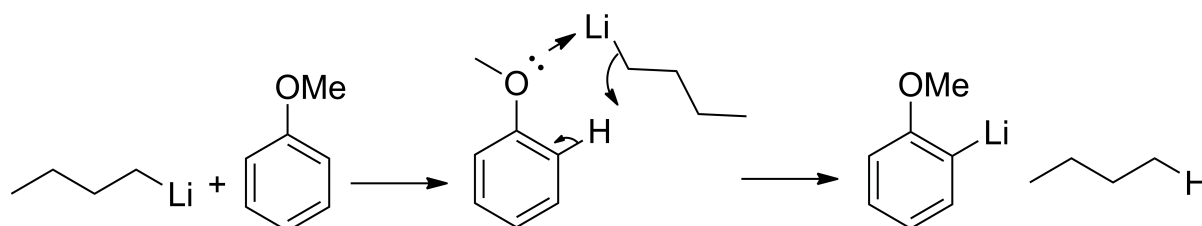
9.



10.

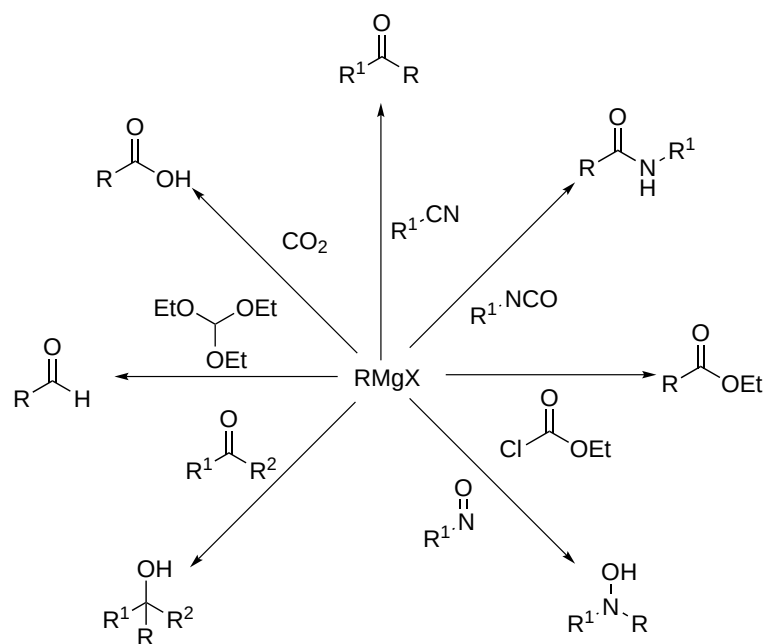


11. A lítium organikus vegyületek erős bázisként deprotonálhatják az aromás szerkezeteket és így aromás lítium vegyületek képződnek. Bizonyos funkciós csoportok a lítium koordinálásával elősegítik az orto-helyzetbe történő cserét. Ezen folyamatokat összefoglaló néven orto-lítiálásnak nevezzük.



Gyakrabban alkalmazott irányító csoportok:

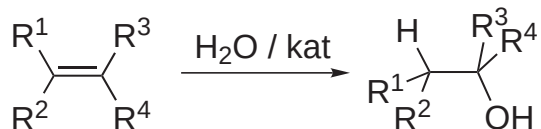
	Szénatomhoz kapcsolódó	Heteroatomhoz kapcsolódó
Erős irányítók	CONR ₂ , CH=NR, CN	NCO ₂ R, OCH ₂ OMe
Közepes irányítók	CF ₃	NR ₂ , OMe
Gyenge irányítók	CH ₂ O ⁻	O ⁻



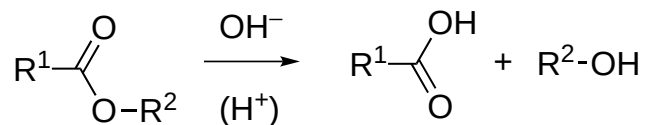
8.8. Alkoholok

8.8.1. Előállítás

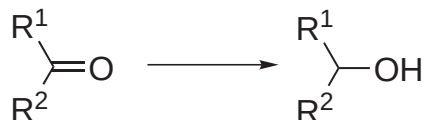
1.



2.



3.



$\text{H}_2 / \text{kat (Pd, Pt)}$

NaBH_4

LiAlH_4

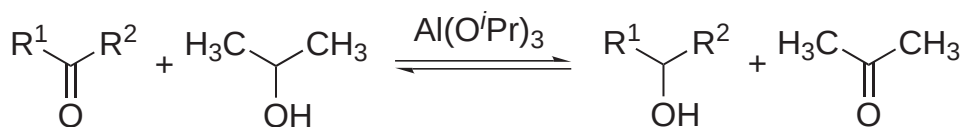
Na / EtOH

Zn / HCl

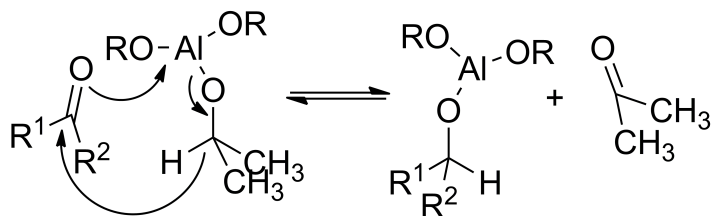
$\text{Zn} / \text{CH}_3\text{COOH}$

Zn / NaOH

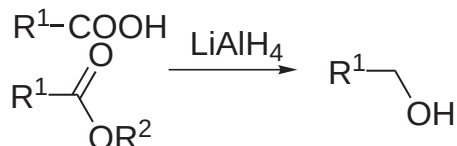
4. Meerwein–Ponndorf–Verley-redukció: az egyensúlyt az acetont kidesztillálásával tolhatjuk el.



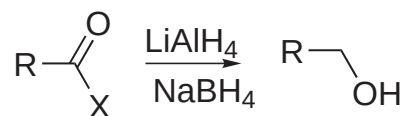
mechanizmus:



5.



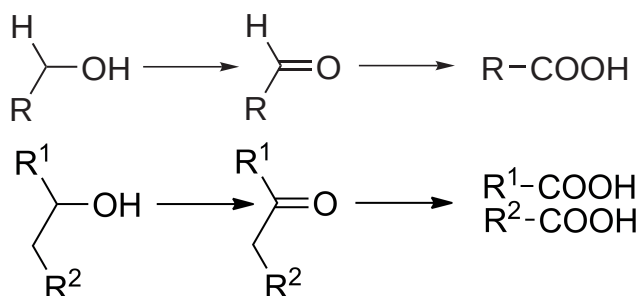
6.



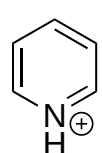
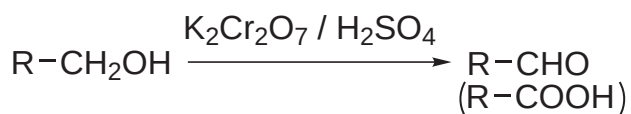
7. Grignard-reakció

8.8.2. Reakciók

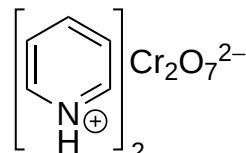
1.



Jones-oxidáció:



PCC

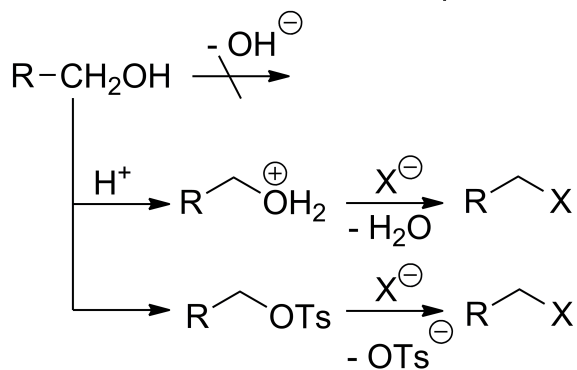


PDC

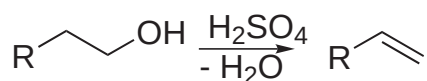
vízmentes diklórmétánban

2.

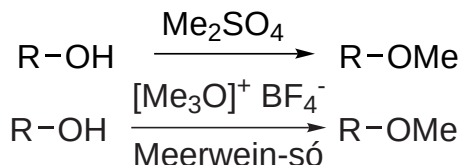
erős nukleofil, rossz távozócsoport



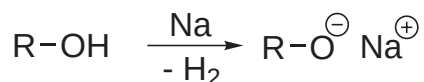
3.



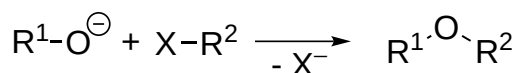
4.



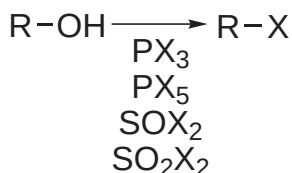
5.



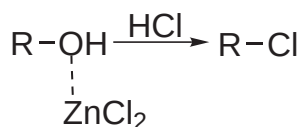
6. Williamson-féle éter szintézis



7.

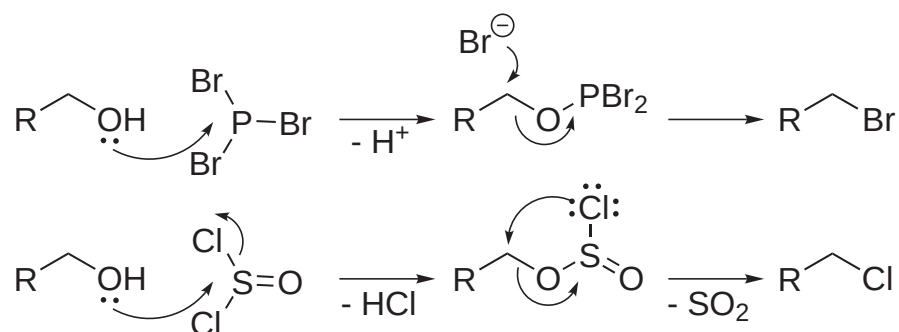


Lucas-próba: Kevés vizsgálandó anyagot oldjunk egy kémcsőben lévő 2 cm³ tömény sósavas cink(II)-klorid oldatban. Várjunk 5 percet. Ha nincs változás, tegyük néhány percre 50 °C-os vízfürdőbe. Két fázis kialakulása (vagy zavarosodás) a pozitív reakció. A vízőldékony alkoholok szubsztitúciós reakcióban klórozott szénhidrogénné alakulnak és ezért külön fázisként elkülönülnek (vagy zavaros rendszert képeznek a vizes oldattal):

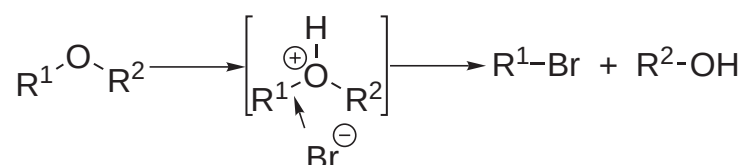


A reakció sebességét az alkohol rendősége és a szénhidrogéncsoport mérete is befolyásolja. A terciér alkoholok azonnal zavaros anyag képződése közben reagálnak, amely később két fázisra különül el. A szekunder alkoholok (valamint az allil-alkohol és a benzil-alkohol) kb. 5 perc alatt lépnek reakcióba. A primer alkoholok csak 50 °C-os vízfürdőben mutatnak változást. Ha ZnCl₂ nélkül végezzük el a próbát (kb. a mintához képest hatszoros térfogatú cc. sósavval), akkor csak a terciér alkoholok (és az allil-alkohol) adja a reakciót.

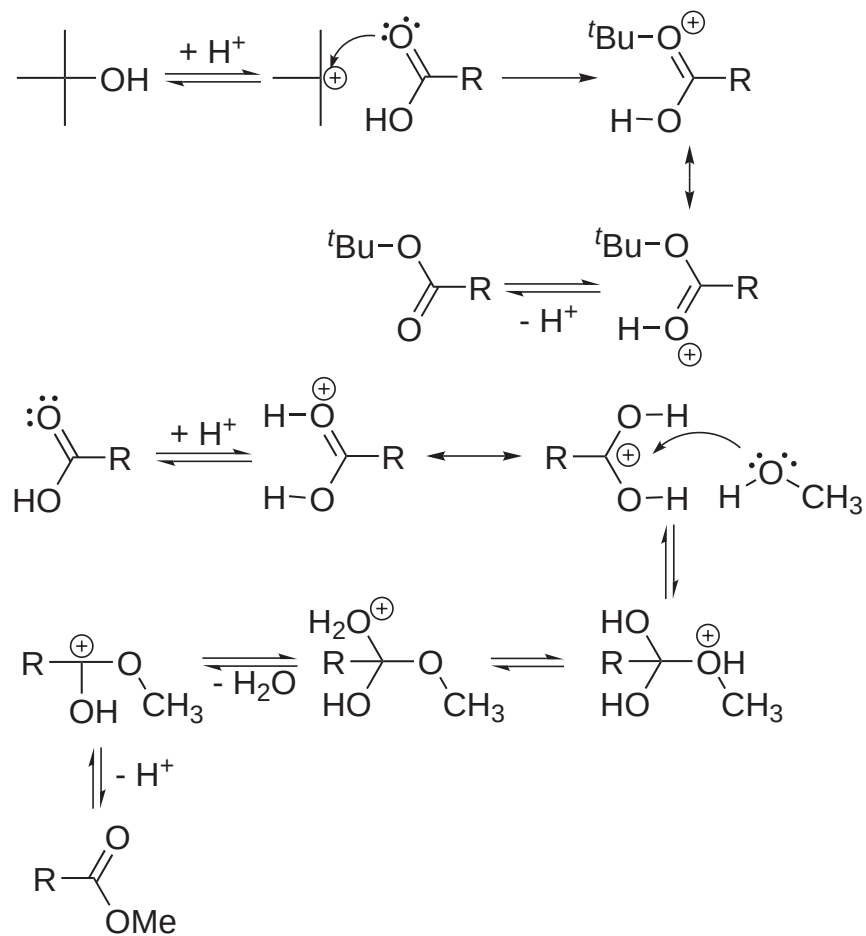
A PBr₃-dal (S_N2) és a SOCl₂-dal (S_Ni) lejátszódó reakciók mechanizmusa:



8.8.3. Éterek hasítása

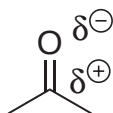


8.8.4. Észterképződés mechanizmusa

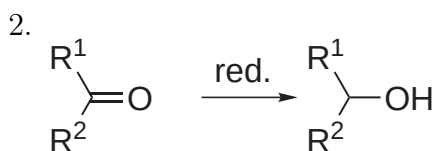
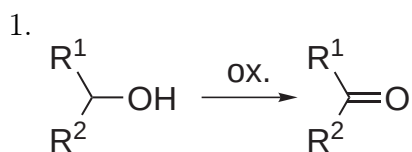


8.9. Oxovegyületek

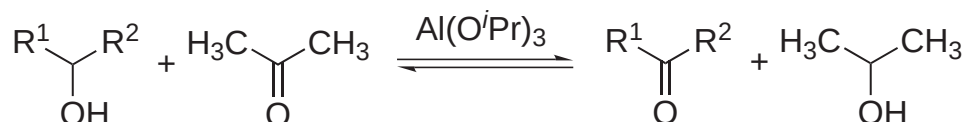
8.9.1. Szerkezet



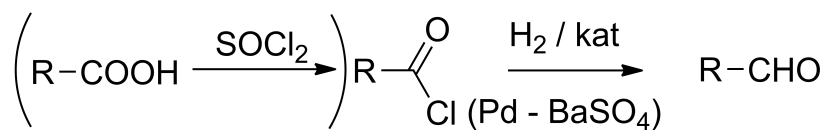
8.9.2. Előállítás



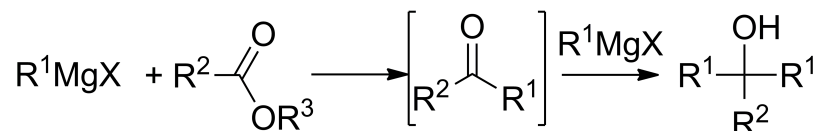
3. Oppenauer-oxidáció (mechanizmusát lásd Merrwein–Verley–Ponndorf-redukciónál), az egyensúlyt nagy mennyiségű aceton alkalmazásával rohatjuk el.



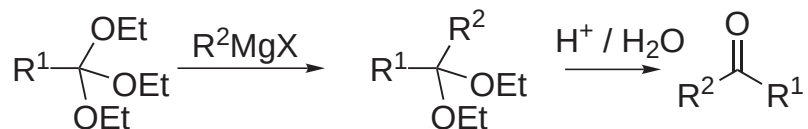
4. Rosenmund-redukció



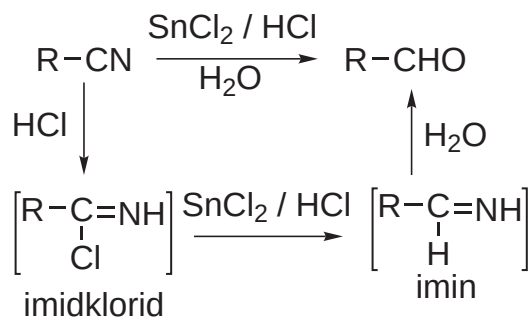
- 5.



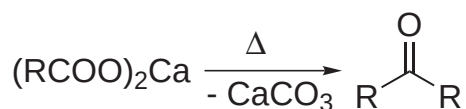
- 6.



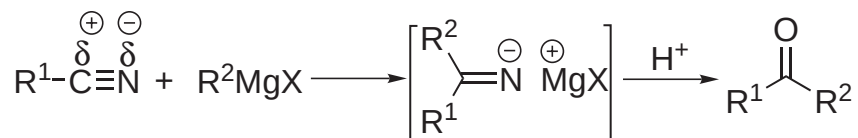
7. Stephen-redukció



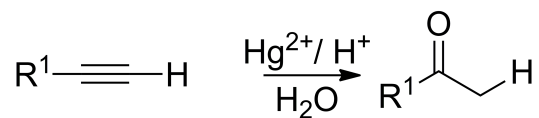
8.



9.

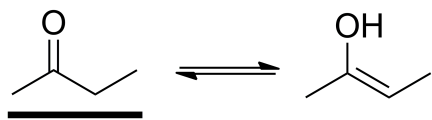


10.

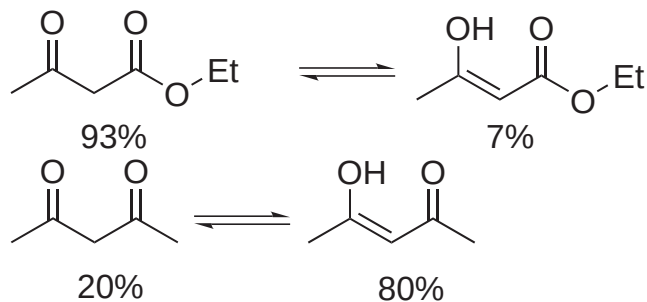


11. Ozonidos lebontás redukzív feldolgozással.

8.9.3. Keto-enol tautomeria

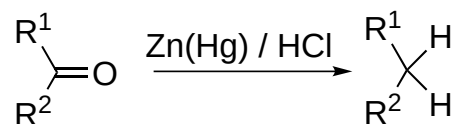


A konjugáció növeli az enol-forma stabilitását (az acetonnál az enol-forma mennyisége 0,00025%), amely természetesen oldószer függő is:

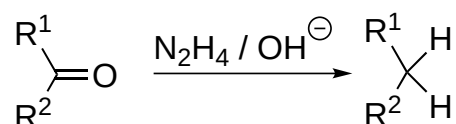


8.9.4. Reakciók

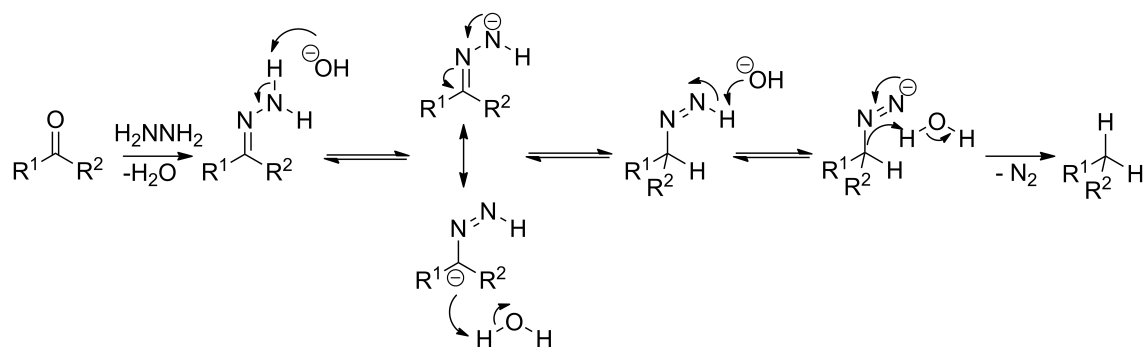
1. A karbonil-csoport redukciós képességén alapuló kvalitatív reakciók, melyek mechanizmusukból adódóan soha nem sztöchiometrikusak: Fehling- (réz(II)tartarát), Benedict- (réz(II)citrát), Tollens-reakció (ezüst(I)diamin).
2. Clemmensen-redukció



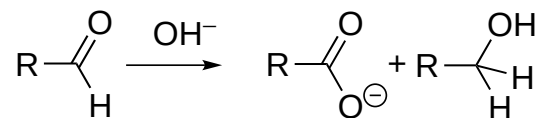
Kizsnyer-Wolff-redukció



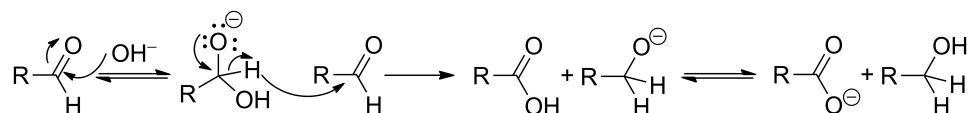
mechanizmus:



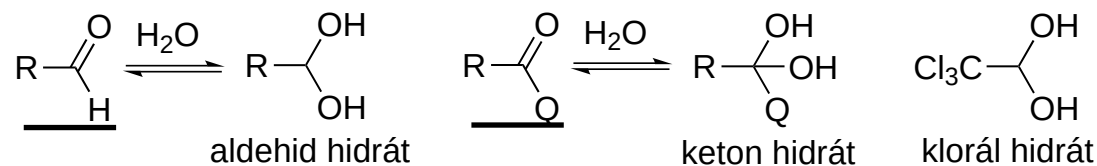
3. Cannizzaro-reakció (nem lehet az α -C-atomon hidrogén)



mechanizmus:

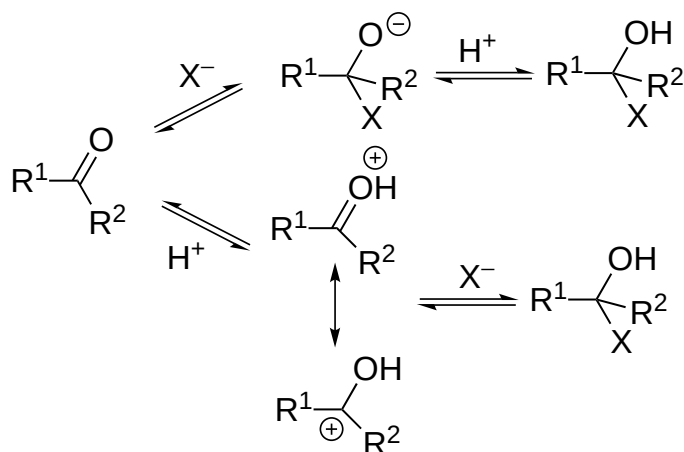


- 4.

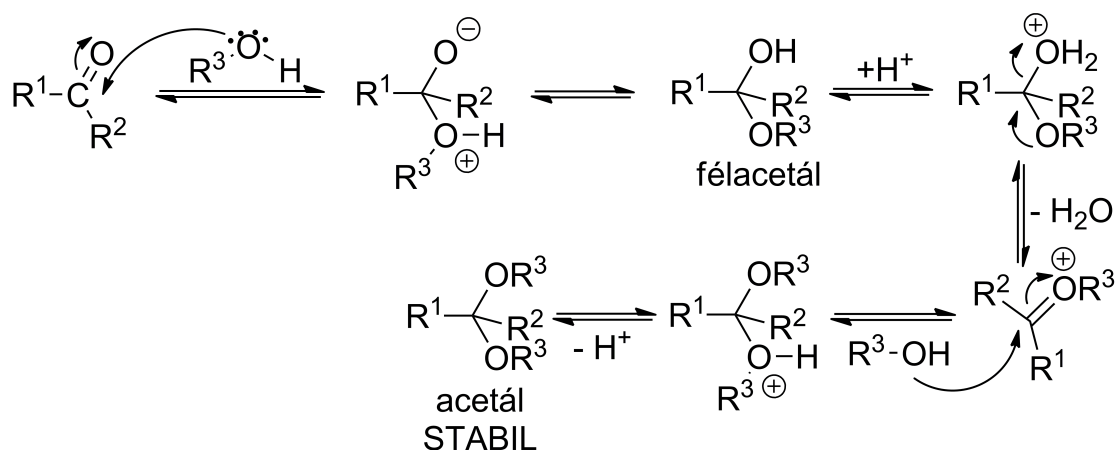


Triklór-acetaldehyd hidrátja (klorál) már stabil.

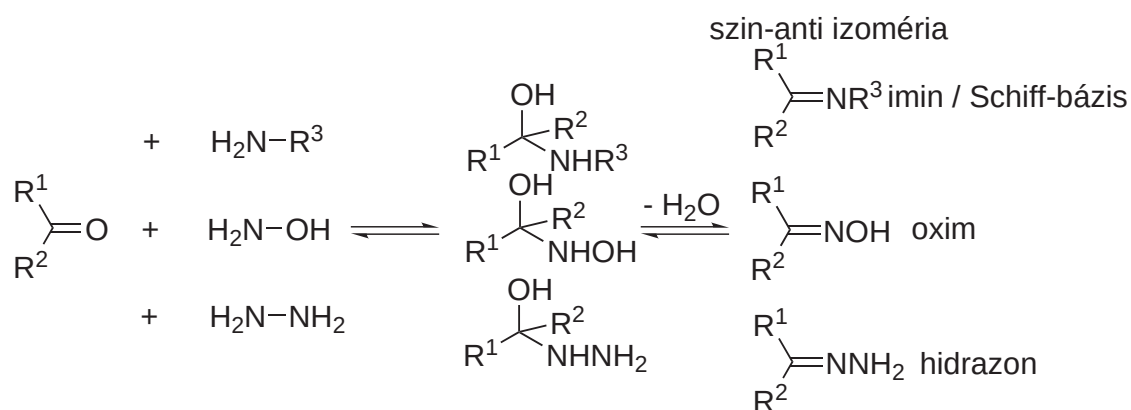
5.



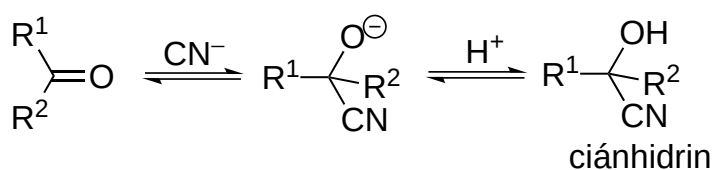
6. Acetál képződés mechanizmusa (az acetálokat védőcsoportnak is alkalmazzuk)



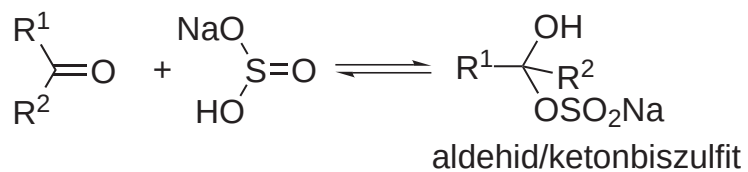
7.



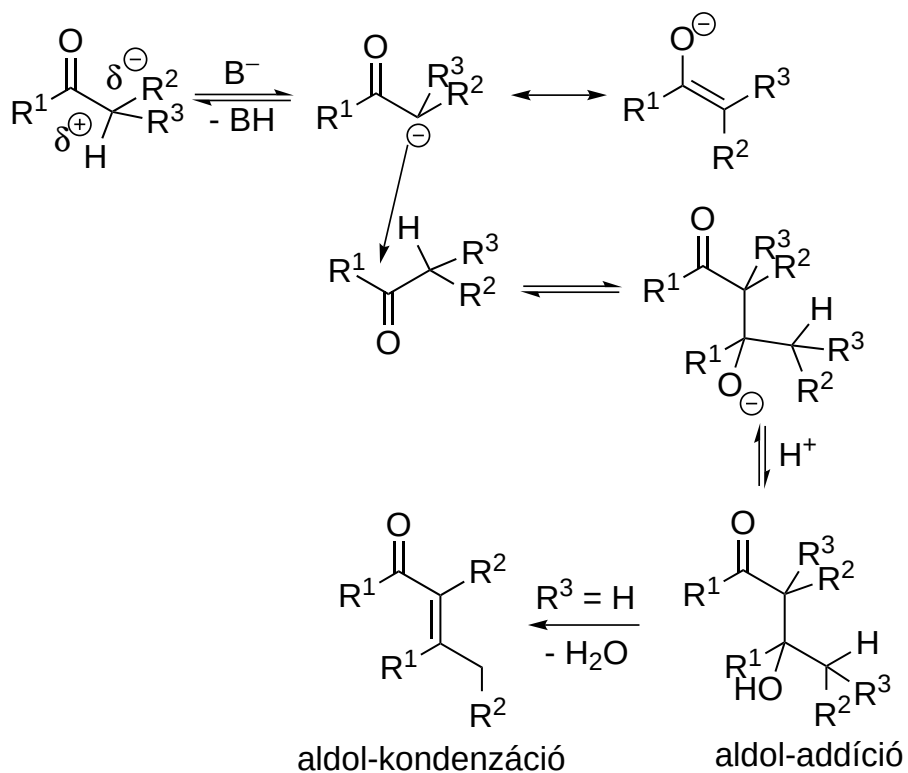
8.



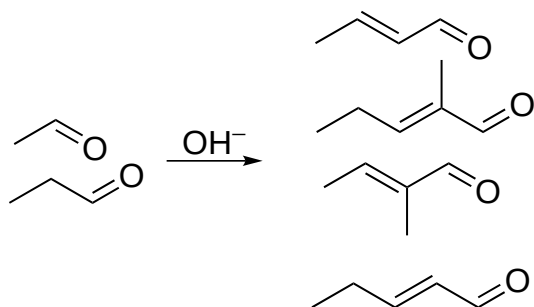
9.



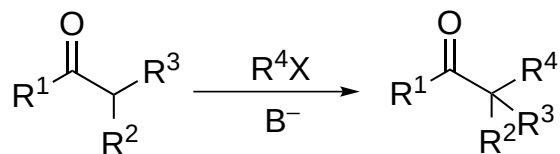
10. Aldol-kondenzáció



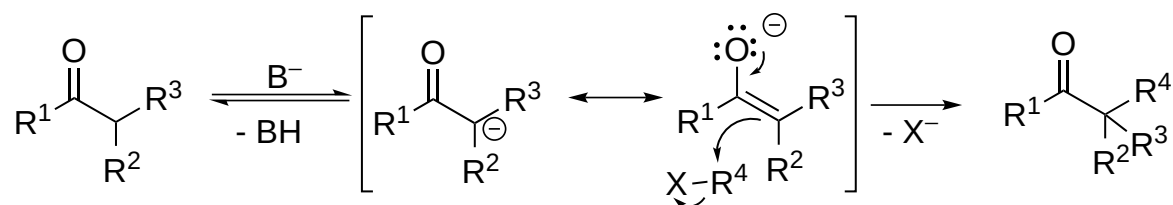
például:



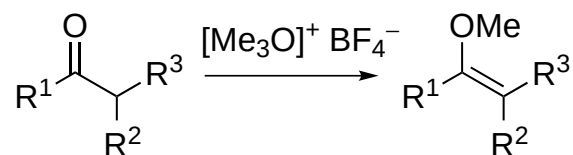
11.



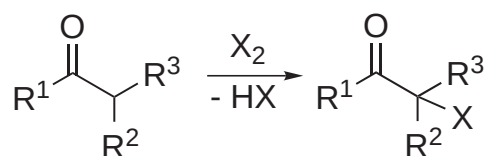
mechanizmus:



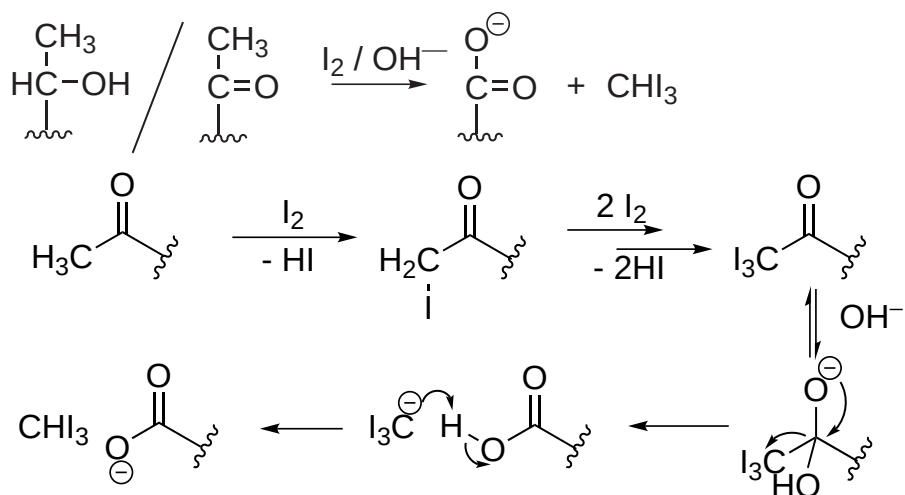
12.



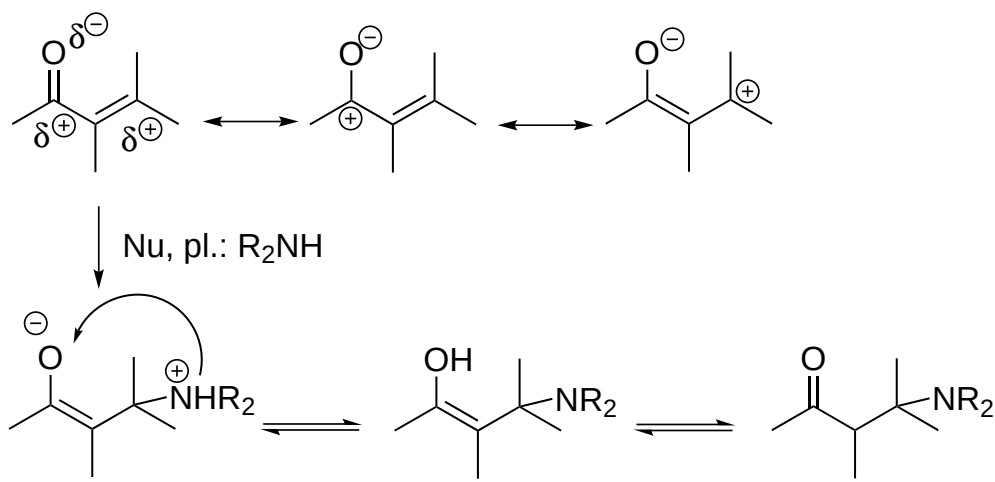
13.



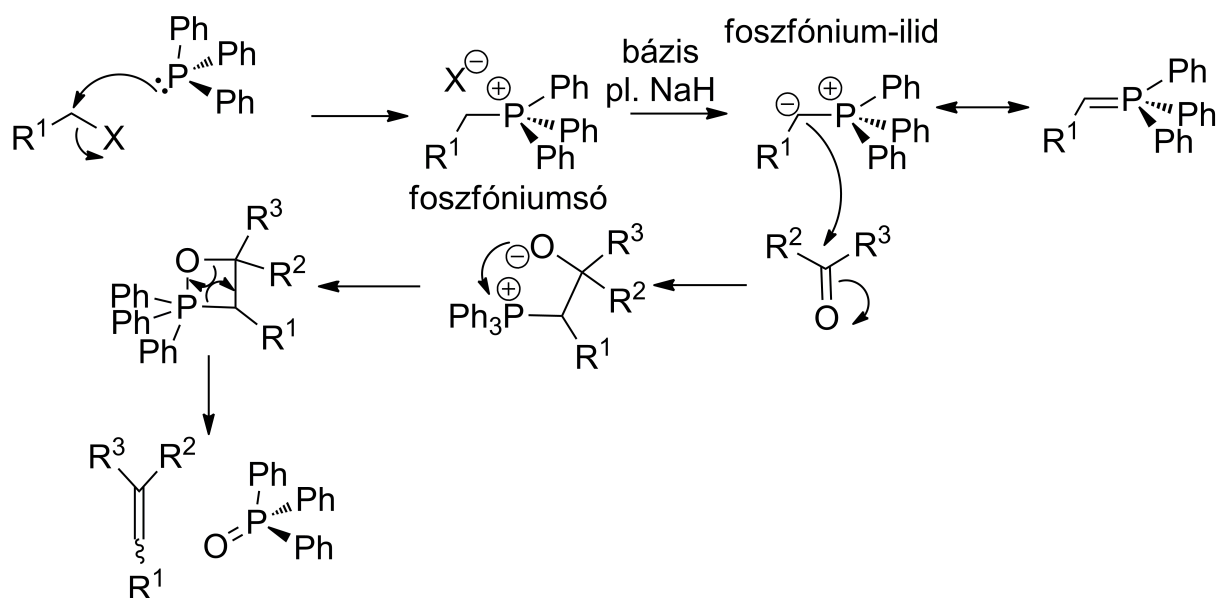
14. Jodoform-reakció



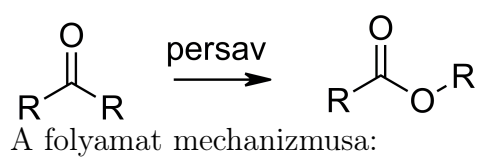
15. 1,4-addíció

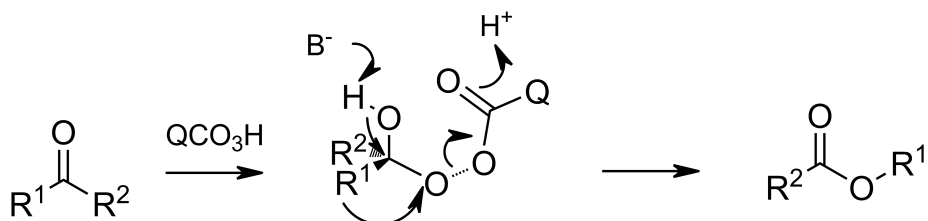


16. Wittig-reakció



17. Baeyer-Villiger-oxidáció

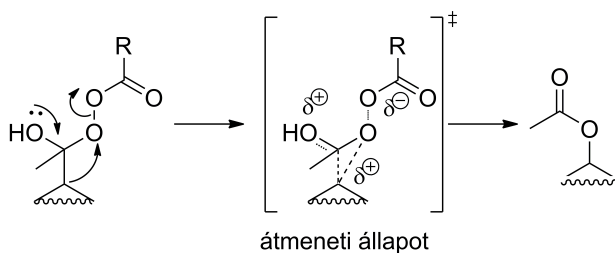




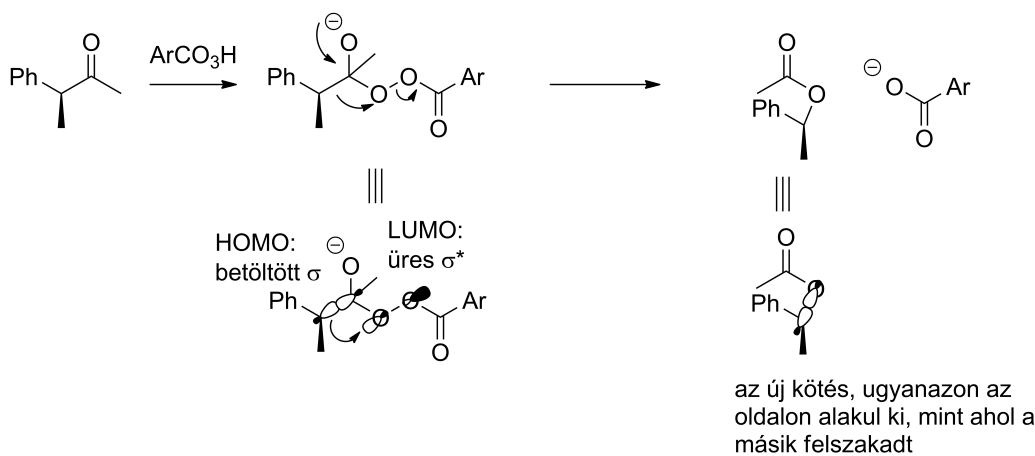
Criegee-intermedier

A Baeyer-Villiger-oxidáció a következő okok miatt alkalmazzák előszeretettel:

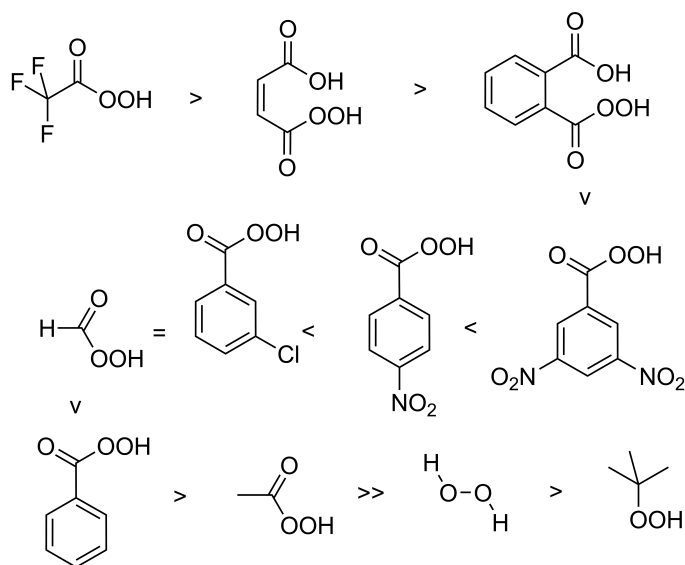
- Nagyfokú funkciós csoport tolerancia. Bizonyos körülmények között, az α, β -telítetlen oxo-vegyületeknél sem a kettős kötés epoxidálódik.
- Ha R^1 és R^2 különbözik az elektronszállóbb fog mindig vándorolni. Egy hozzávetőleges vándorlási sorrend:
tercier alkil > szekunder alkil > aril > primer alkil > metil.



- Aszimmetrikus részlet vándorlása esetén retenciót tapasztalunk.

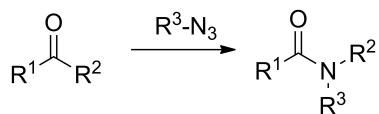


- Peroxidok és persavak széles köre alkalmazható. Hozzávetőlegesen a következő reaktivitási sorban:



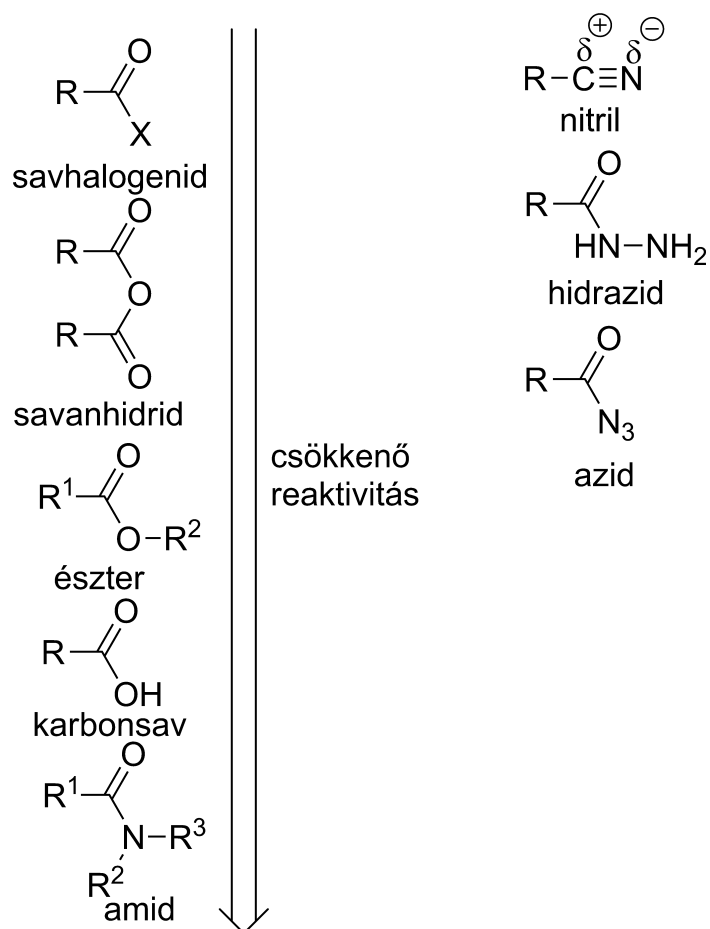
- A reakciók végrehajthatók aszimmetrikus változatban enzimatis, királis ligandumot hordozó átmenetifém, illetve kis szerves molekulás katalízissel.

18. Schmidt-reakció (a Baeyer-Villiger-oxidációval hasonló tulajdonságok)

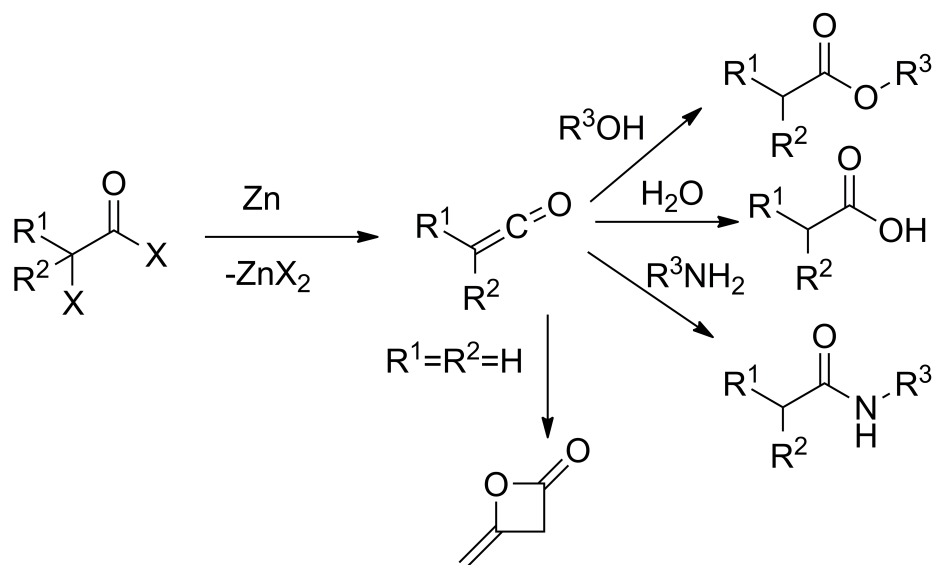


8.10. Karbonsavak és származékaik

Bevezetés



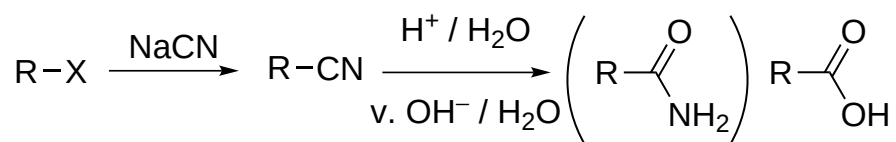
8.10.1. Ketének



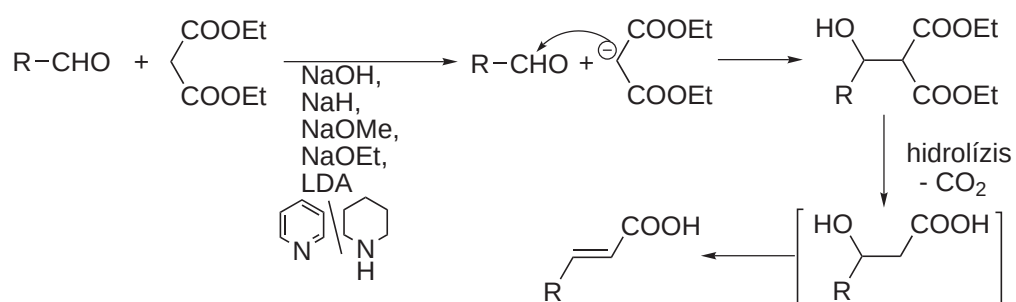
8.10.2. Karbonsavak

Előállítás

1. Oxidációval alkoholból, aldehidből
2. Cannizzaro-reakcióval
- 3.

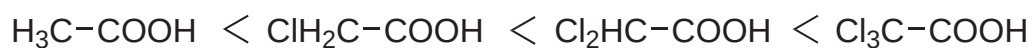


8. Knoevenagel-kondenzáció



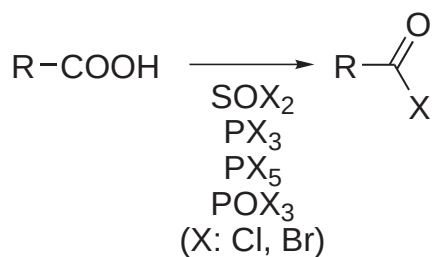
Reakciók

1. sáverősség ($-I$ hatás)

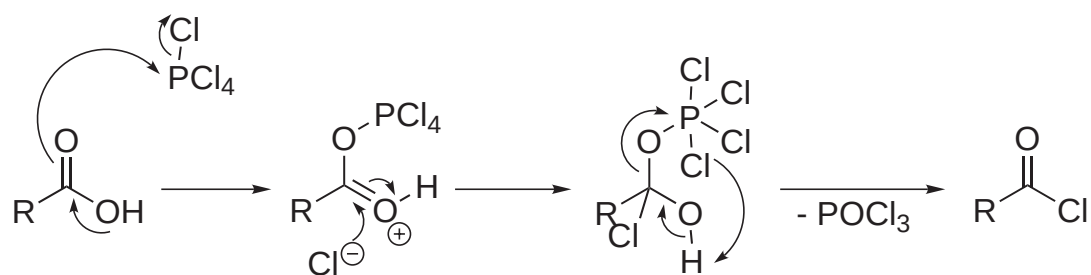


- ## 2. Észterképzés

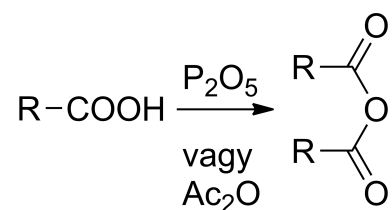
- 3.



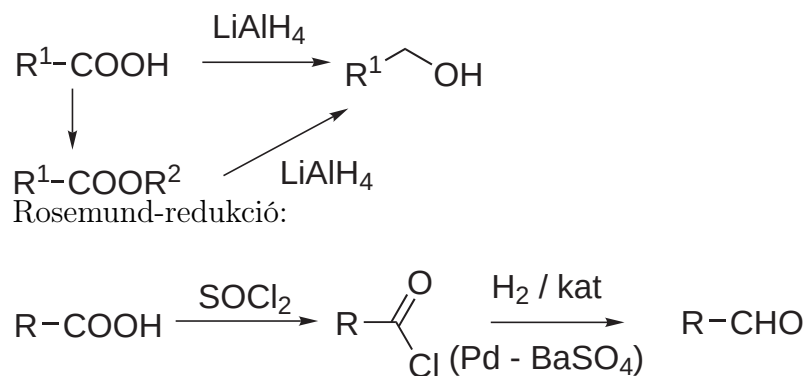
Mechanismus:



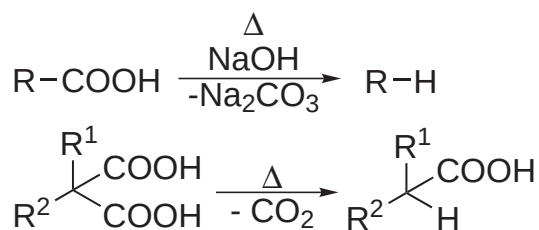
- 4.



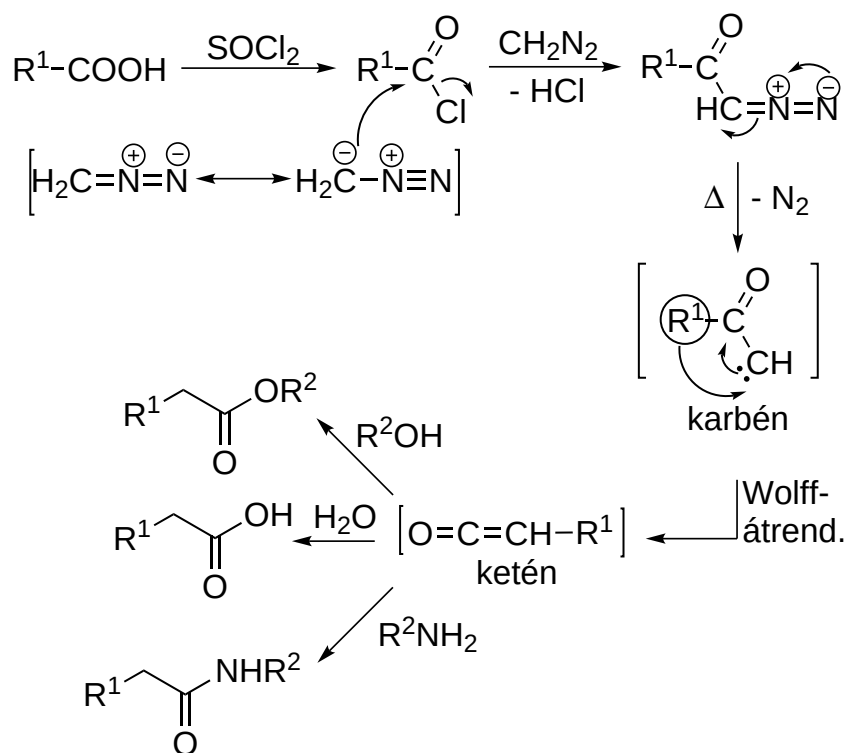
5.



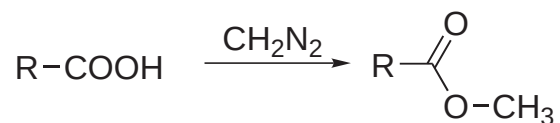
6.



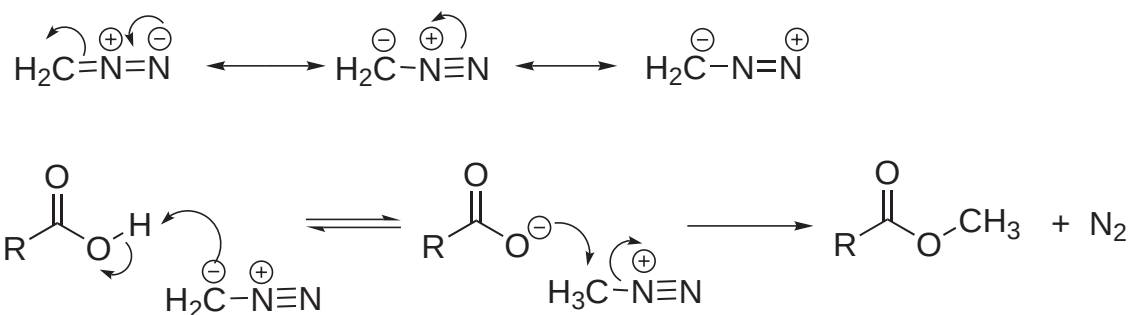
7. Arndt-Eistert-szintézis



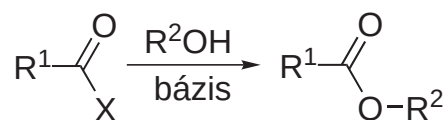
3.



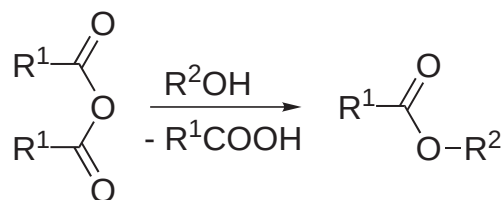
Mechanizmus:



4.

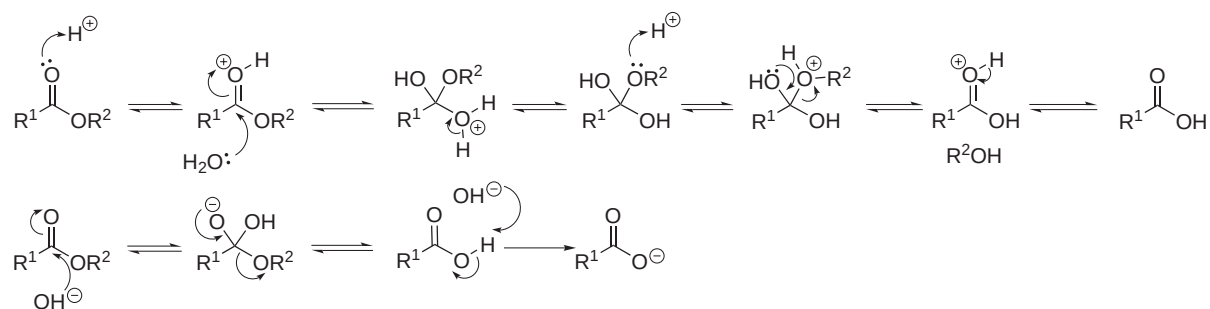


5.

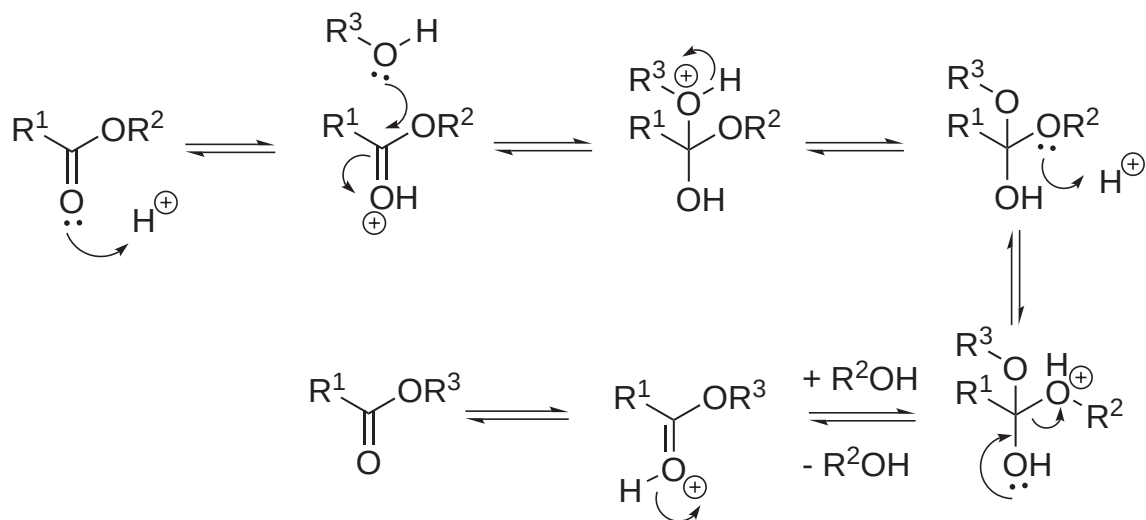


Reakciók

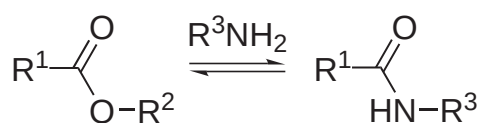
1. Észter hidrolízis mechanizmusa



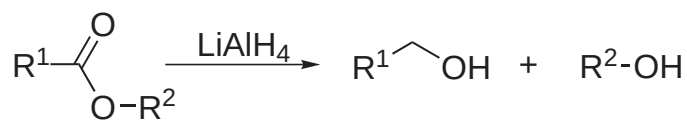
2. Átészterezés



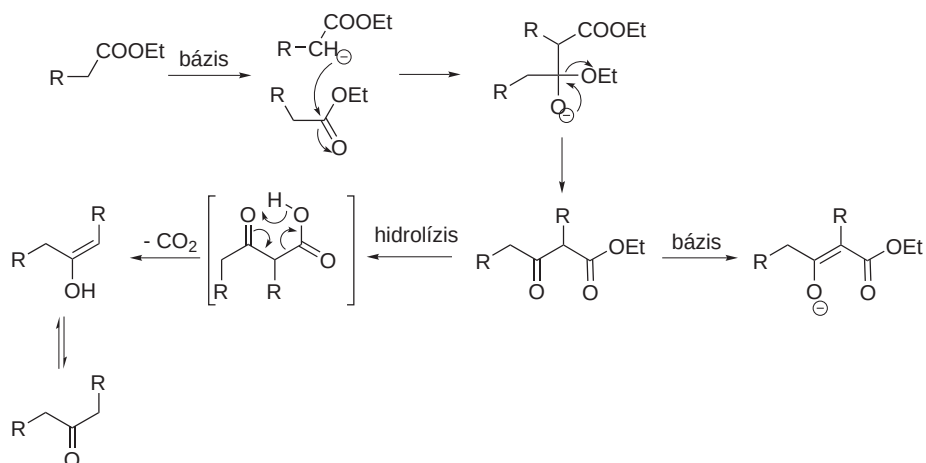
3. Transzamidálás



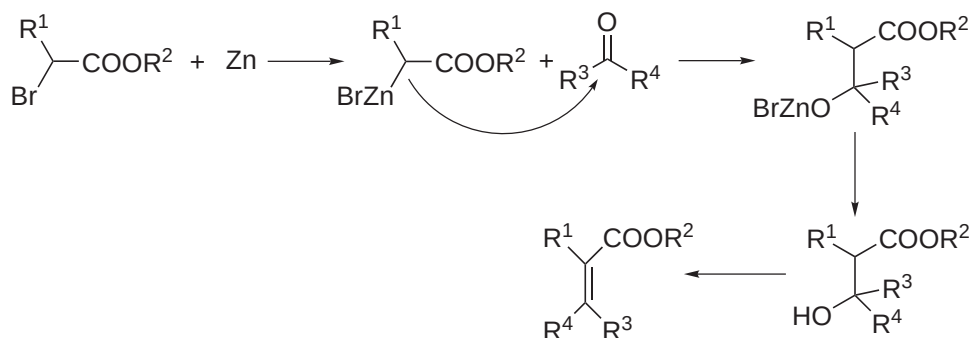
4.



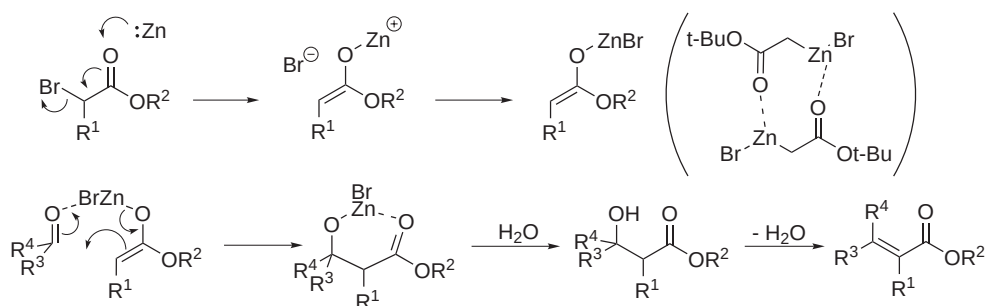
5. Claisen-kondenzáció



6. Reformatszkij-reakció



mechanizmusa:

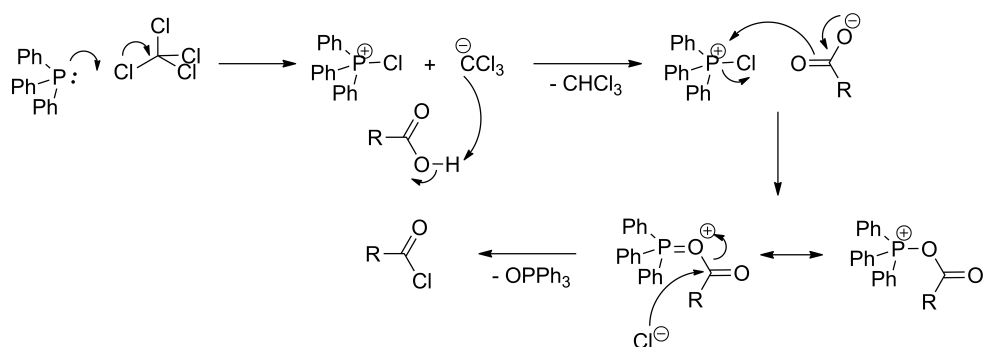


8.10.4. Karbonsavhalogenidek

Előállítás

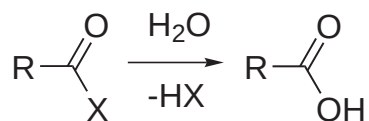
1. lásd karbonsavak reakciói 3.

2. Appel-reakció



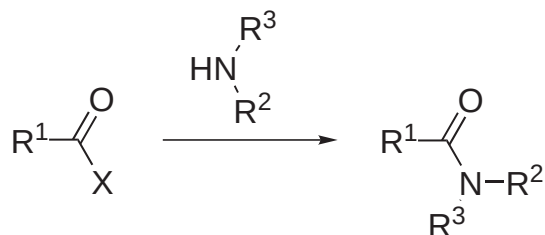
Reakció

1.



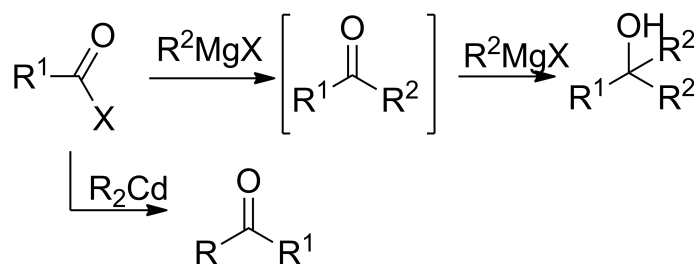
2. lásd észterek előállítása 4.

3.



4. Rosenmund-redukció (lásd karbonsavak reakciója 5.)

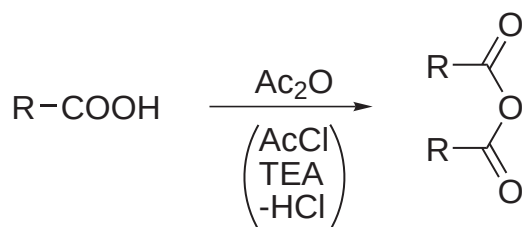
5.



8.10.5. Karbonsavanhidridek

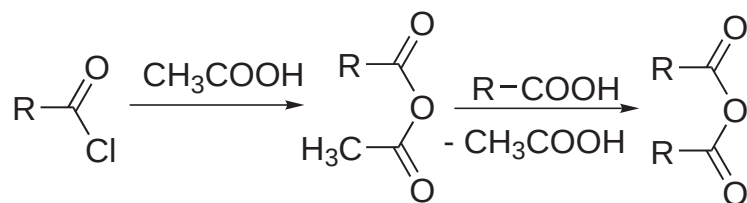
Előállítás

1.

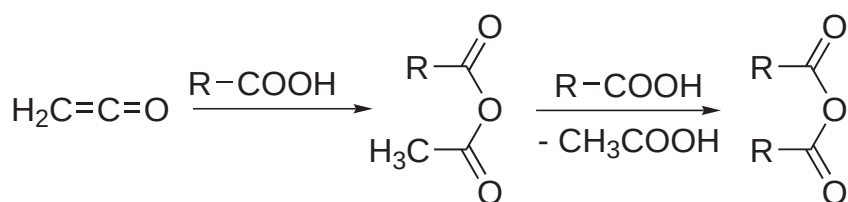


TEA = trietil-amin

2.

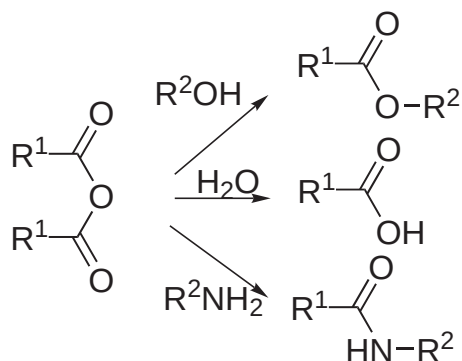


3. Savanhidridek előállítás keténből:



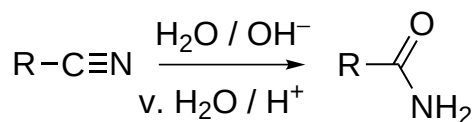
Reakciók

Az alábbi folyamatokat általában katalizátor jelenlétében játszatják le
(pl. N,N-dimetil-4-aminopiridin DMAP)

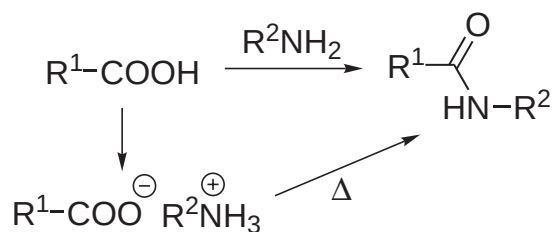
**8.10.6. Karbonsavamidok****Előállítás**

1. lásd karbonsavhalogenidek reakciói 3.
2. lásd Észeterek reakciói 3.

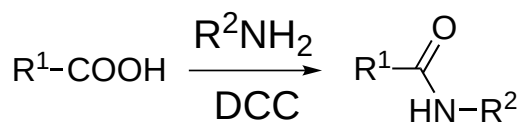
3.



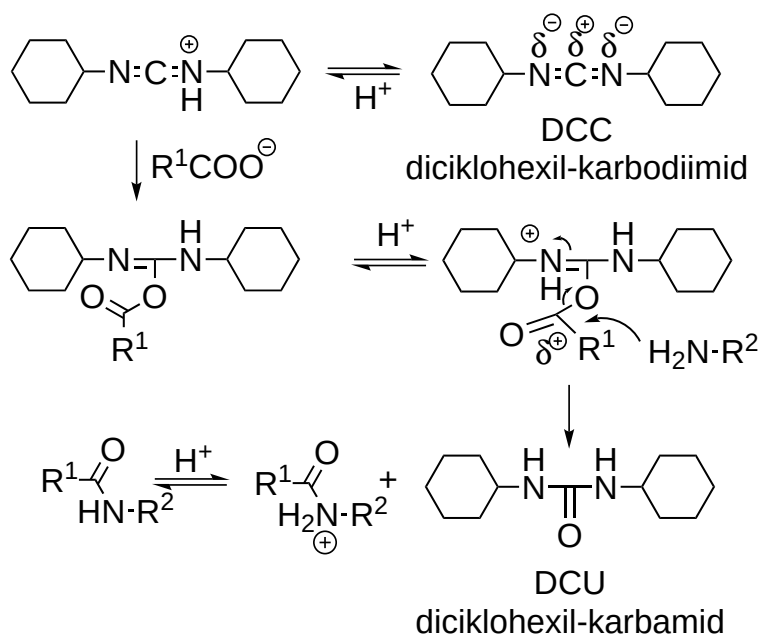
4.



5.

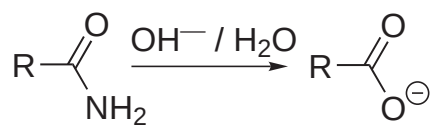


Mechanizmus:

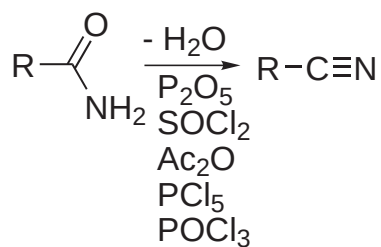


Reakciók

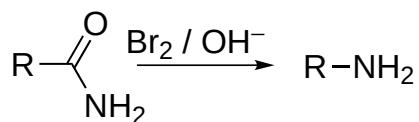
1.



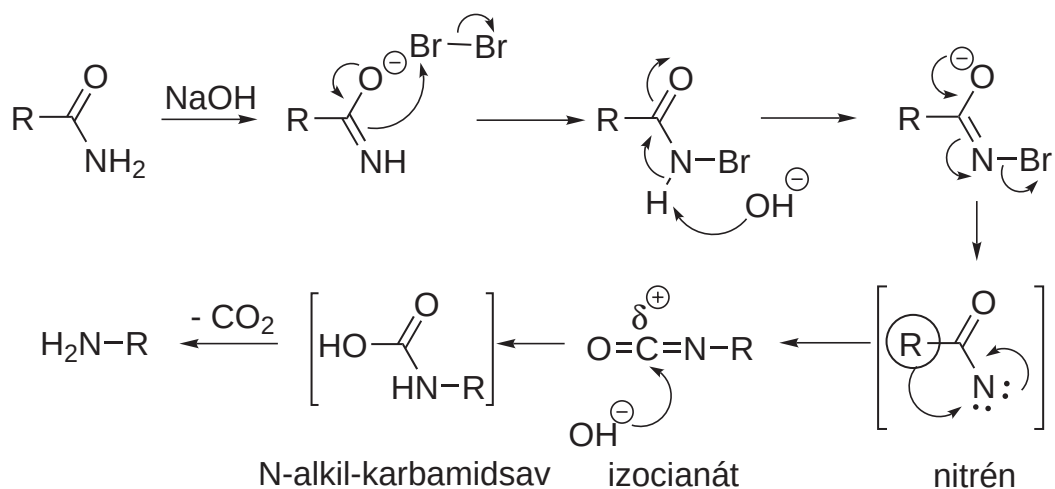
2.



3. Hofmann-lebontás

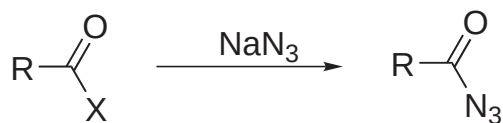


Mechanizmus:



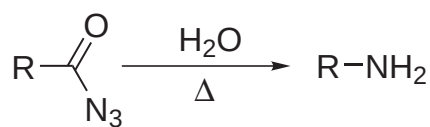
8.10.7. Karbonsavazidok

Előállítás

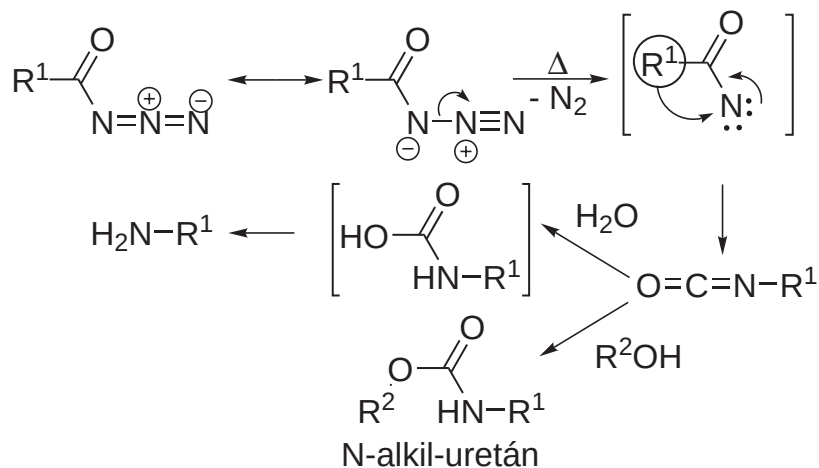


Reakciók

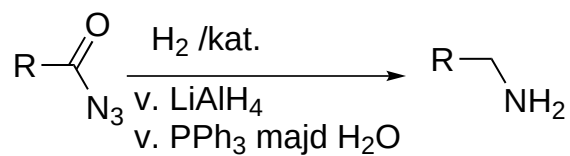
1. Curtius-lebontás



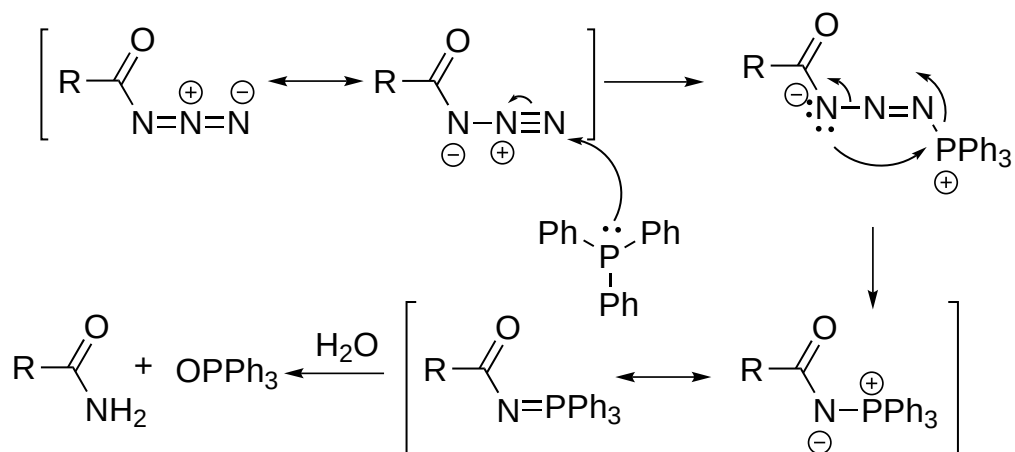
Mechanizmus:



2. Redukció aminná:

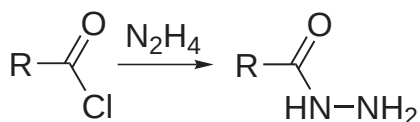


A Staudinger-reakció mechanizmusa:



8.10.8. Karbonsavhidrazidok

Előállítás



8.10.9. Karbonsavnitrilek

Előállítás

1. Nem aromás (illetve erősen elektron hiányos aromás rendszereken) nukleofil szubsztitúcióval képezhetünk nitrileket:

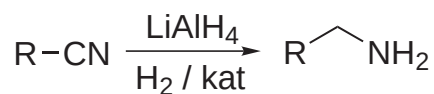


2. amidokból (ld. Karbonsavamidok reakciói 2.)

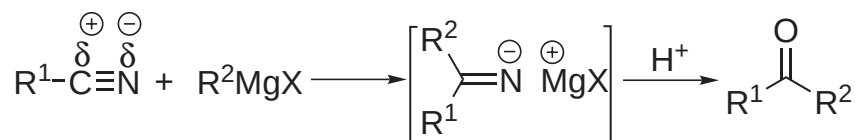
Reakciók

1. hidrolízis karbonsavvá (ld. Karbonsavak előállítása 3.)
2. hidrolízis amiddá (ld. Karbonsavamidok előállítása 3.)

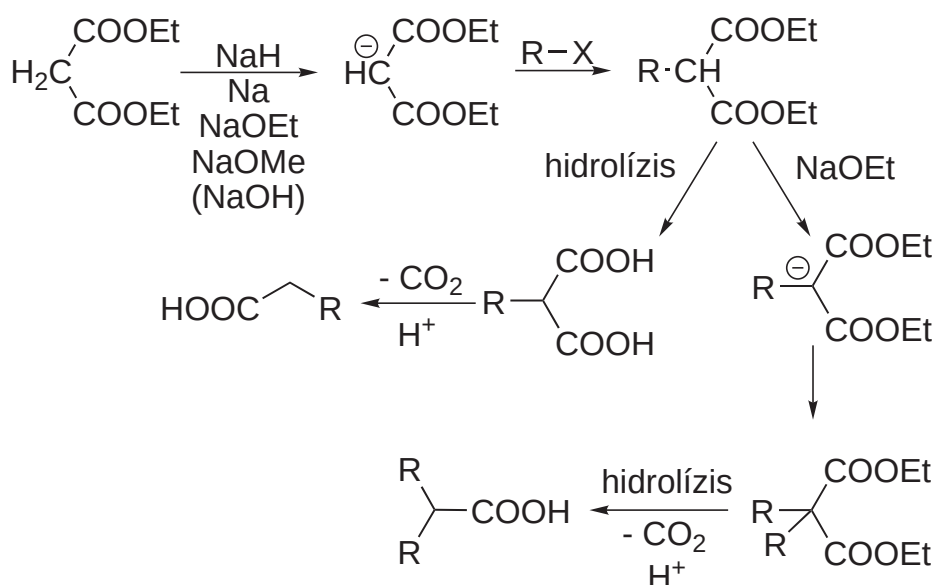
3.



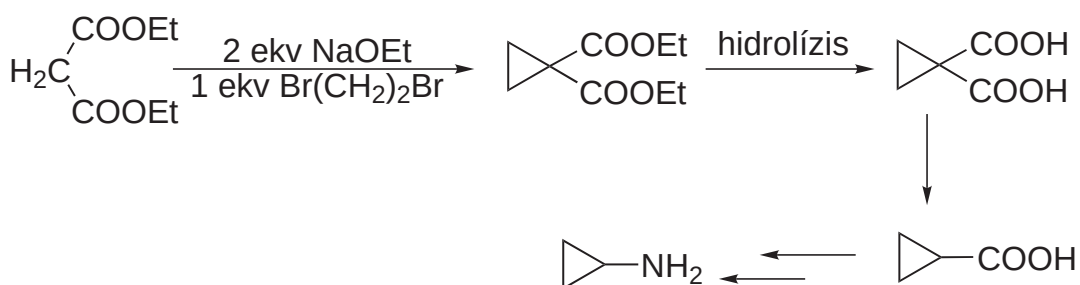
4.



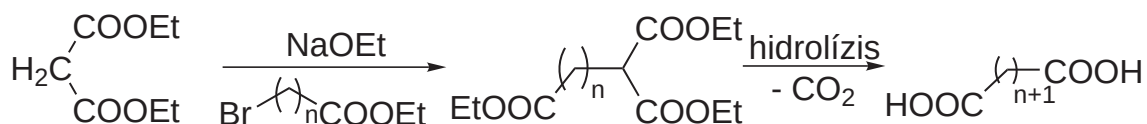
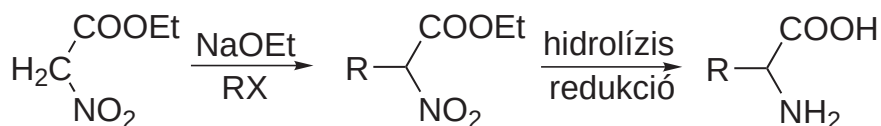
8.10.10. Malonészter-szintézisek



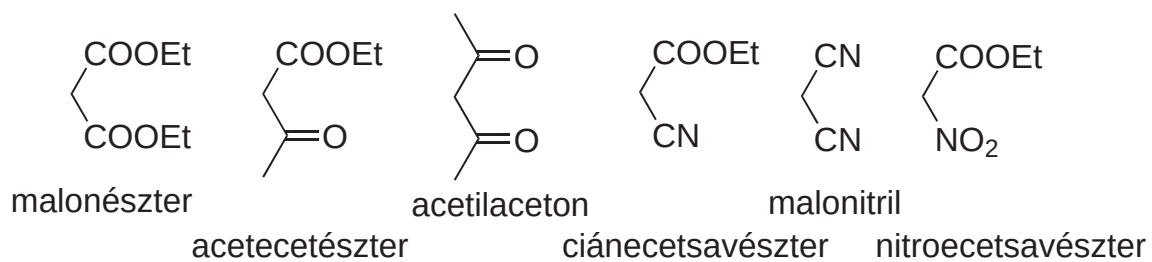
Gyűrűs vegyületek előállítása:



Dikarbonsavak előállítása:

 α -aminosavak előállítása:

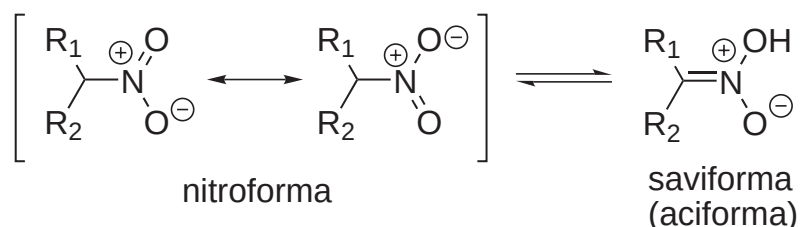
Néhány a malonészter-szintézisekre hasonlító reakciókban használt savas C-H kötést tartalmazó vegyület:



8.11. Nitrogéntartalmú vegyületek

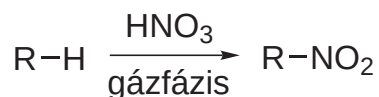
8.11.1. Nitrovegyületek

Nitrovegyületek tautomériája

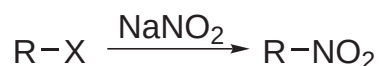


Előállítás

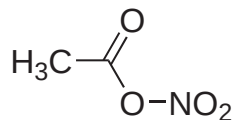
1. Gyökös mechanizmussal játszódik le:



2. A nitrition reagálhat O-, és N-nukleofilként is ezért számolni kell salétromossav-észter termékkel is:

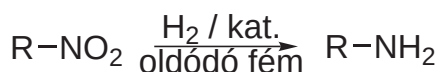


3. $\text{Ar-H} \longrightarrow \text{Ar-NO}_2$
 cc. HNO_3 elektrondús aromáknál (furán, pirrol)
 cc. HNO_3 / cc. H_2SO_4 normál aktivitás
 cc. HNO_3 / óleum
 100 % HNO_3 / cc. H_2SO_4 (v. óleum)
 KNO_3 / cc. H_2SO_4 erélyes (piridin)
 Ac_2O / cc. HNO_3 nem savas
 $[\text{NO}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ nem savas, igen aktív



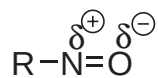
4. $\text{Ar-NH}_2 \xrightarrow{\text{oxidáció}} \text{Ar-NO} \xrightarrow{\text{oxidáció}} \text{Ar-NO}_2$

Reakciók



8.11.2. Nitrozovegyületek

Szerkezet



Előállítás

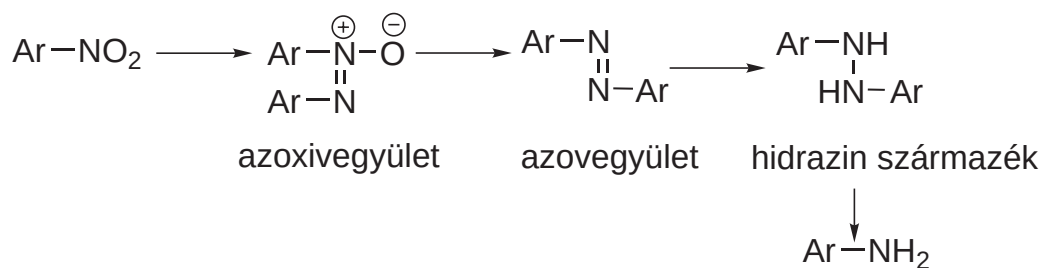
- $$\text{R}-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{ox.}} \text{R}-\text{NO}$$
- $$\text{R}-\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{red.}} \text{R}-\text{NO}$$

Reakciók

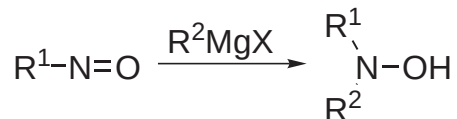
- Redukció savas közegben



- Redukció bázikus közegben



-

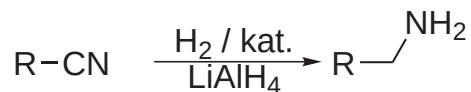


8.11.3. Aminok

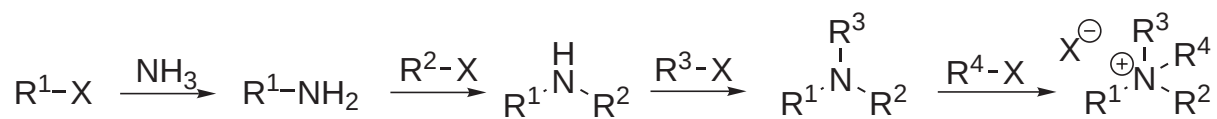
Előállítás

- nitrovegyületek redukciójával (lásd nitrovegyületek reakciói)

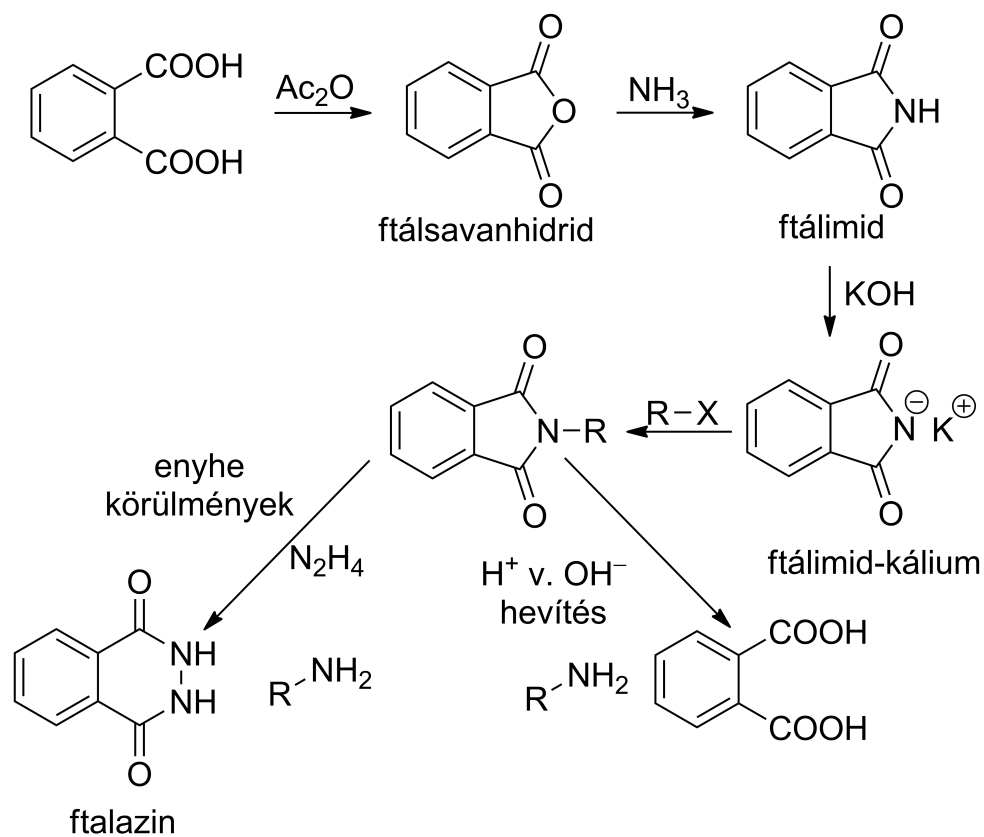
-



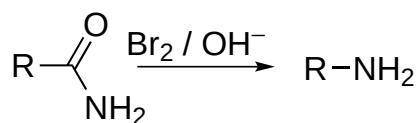
3.



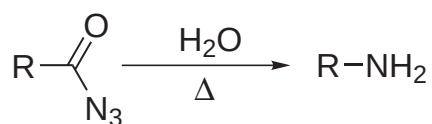
4. Gabriel-szintézis



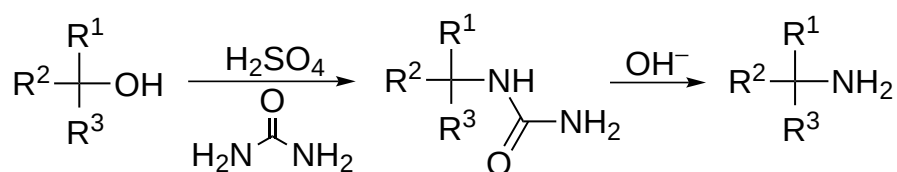
5. Hofmann-lebontás



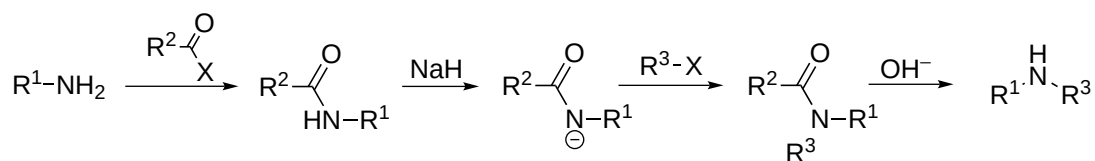
6. Curtius-lebontás



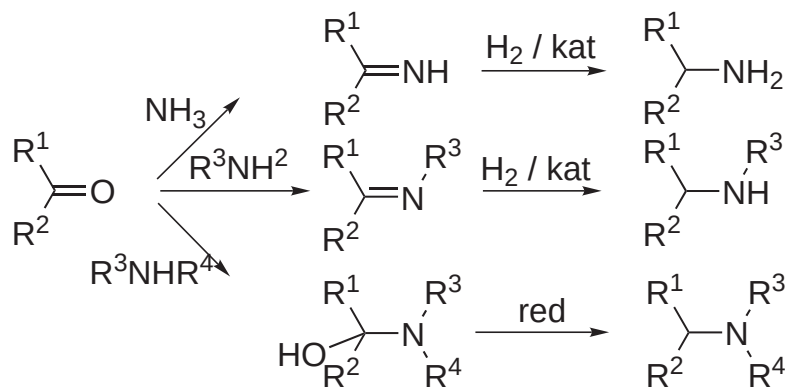
7.



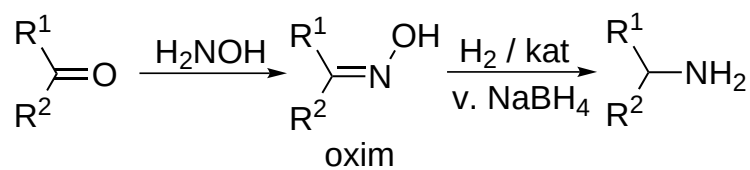
8.



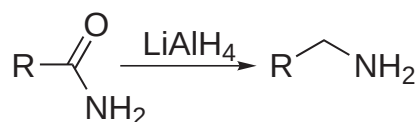
9.



10.

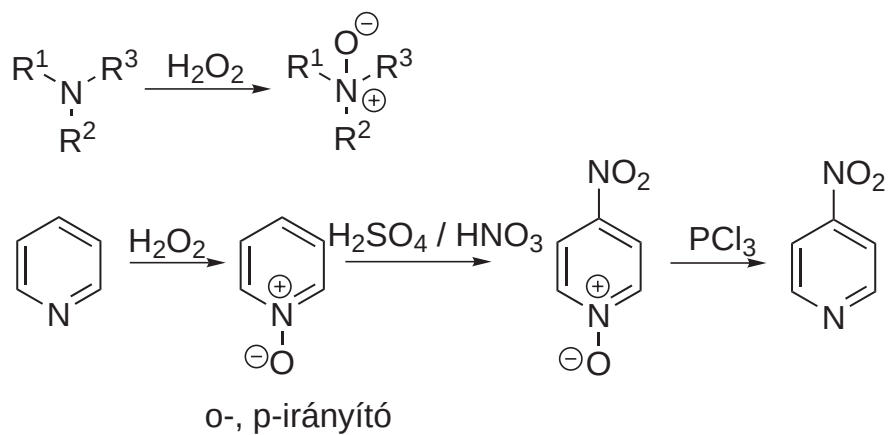


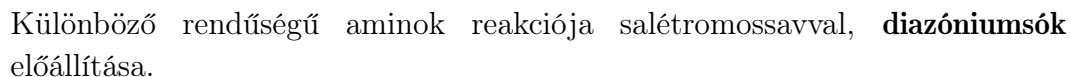
11.



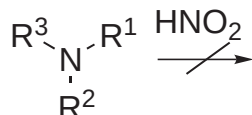
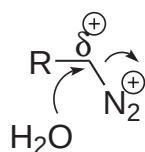
Reakciók

1.



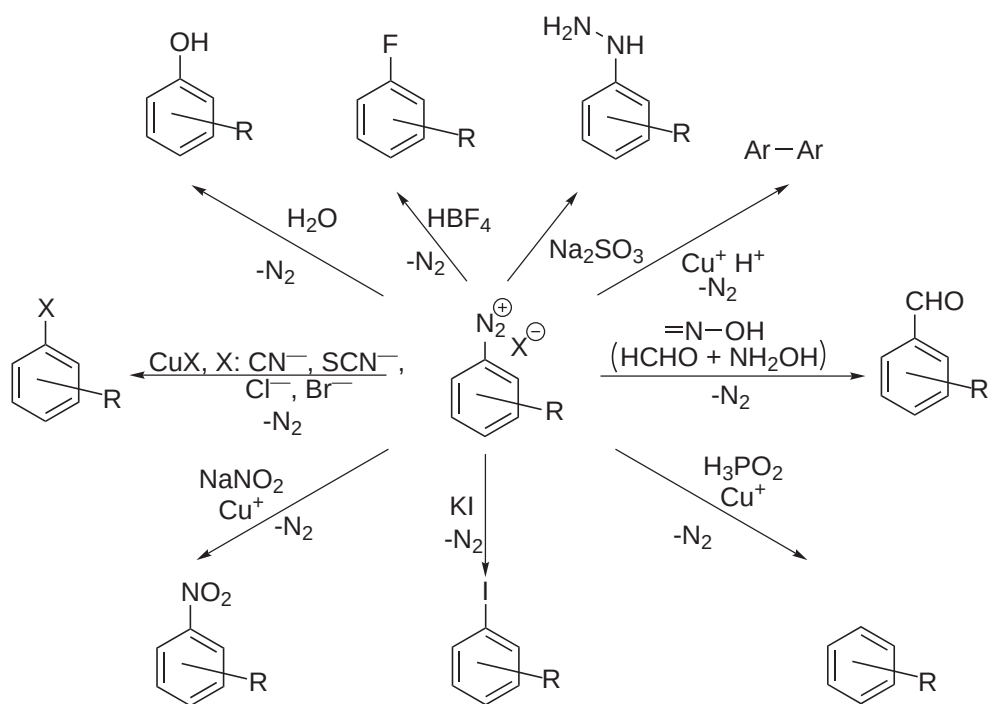


Csak az aromásak stabilak.



Mechanism:





Diazovegyületek előállítása:

