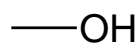


Szerves kémiai alapreakciók

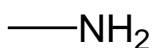
I. Bevezető gondolatok

1. Funkciós csoportok

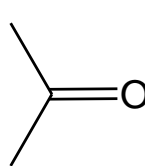
Azonos funkciós csoportot tartalmazó molekulák rendelkeznek hasonló kémiai tulajdonságokkal.



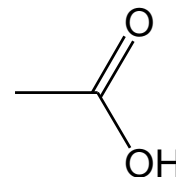
hidroxil



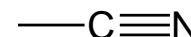
amino



karbonil



karboxil

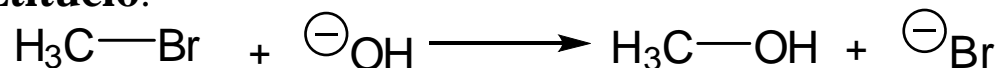


ciano

2. Reakciótípusok

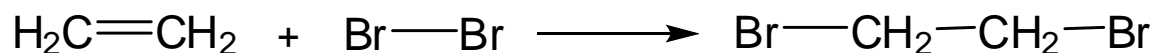
Az elemi reakciók típusa kevés:

- Szubsztitúció:



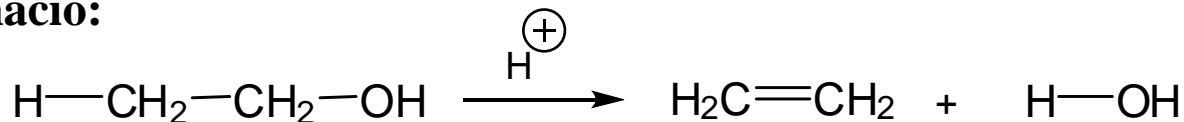
a brómatomot helyettesítjük a hidroxilcsoporttal.

- Addíció:



brómatomokat adunk telítetlen kötésű szénatompárra.

- Elimináció:



egy hidrogénatomot és egy hidroxilcsoportot elvonunk a molekulából.

6. Reagens típusok

A) Nukleofil

(lat, *nucleus* `mag`)

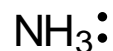
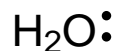
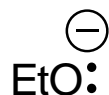
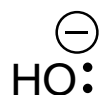
(gör, *filosz* `valamit kedvelő`)

„esettanulmány”

1. Vegyünk egy viszonylagos elektronhiányos szénatomot pl.: $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{Br}}$

2. Ezt az atomot egy elektronban gazdag reagens fogja leginkább

megtámadni pl.:



Ezek a csoportok jellegzetesen bázisok és esetenként redukáló hatásukat egy elektronpár

„közösbeadásán” keresztül fejtik ki:

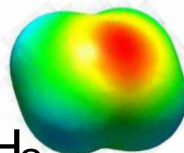


B) Elektrofil

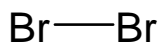
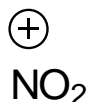
„esettanulmány”

1. Vegyünk egy elektronban viszonylag

gazdag szénatomot pl.: $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

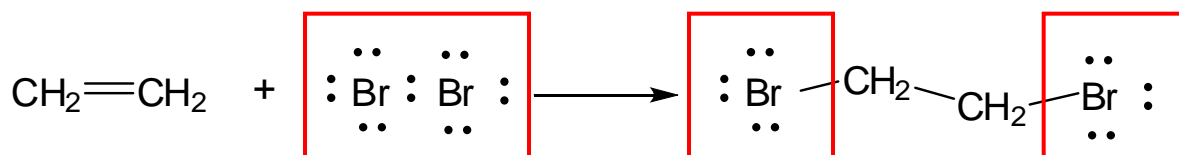


2. továbbá egy elektronban szegény reagenst pl.:



Az utóbbi csoportok, jellegzetesen Lewis-savak és oxidáló hatásúak,

tevékenységüket egy **elektronpár „elszívásán”** keresztül fejtik ki.



Megjegyzés :

míg a Br_2 molekula

külső héján összesen

14 közös elektron

van, addig az 1,2-

dibrometánban ($2 \cdot 8 =$)

16 elektron van a 2 Br

körül.

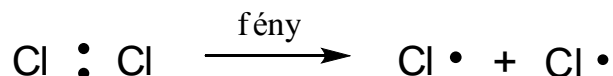
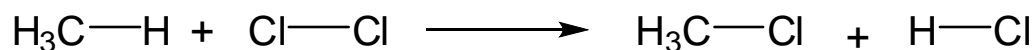
C) Gyök

„esettanulmány”

1. vegyünk egy elektronszerkezetében kiegyensúlyozott molekulát (pl.: CH₄), amellyel se egy nukleofil se egy elektrofil nem tud eredményesen reagálni,

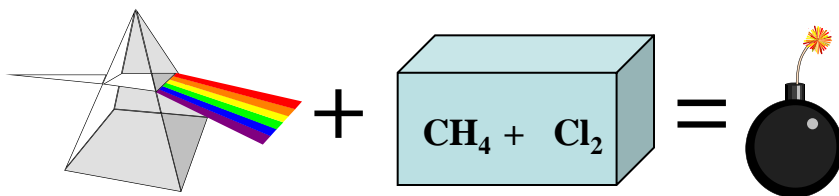
2. továbbá egy gyököt (pl.: Cl•)

a végbemenő reakció során a párosítatlan elektronnal rendelkező klóratom reagál:



Megjegyzés : ha nincs foton, akkor nincs gyökképződés és akkor nincs reakció

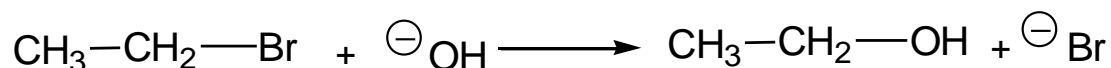
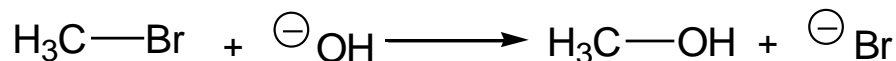
(avagy sötétben nincs semmi, **de** fény hatására robban a gázkeverék.)



7. A molekulaszervezet befolyásoló hatások: A) elektronos hatás

„esettanulmány”:

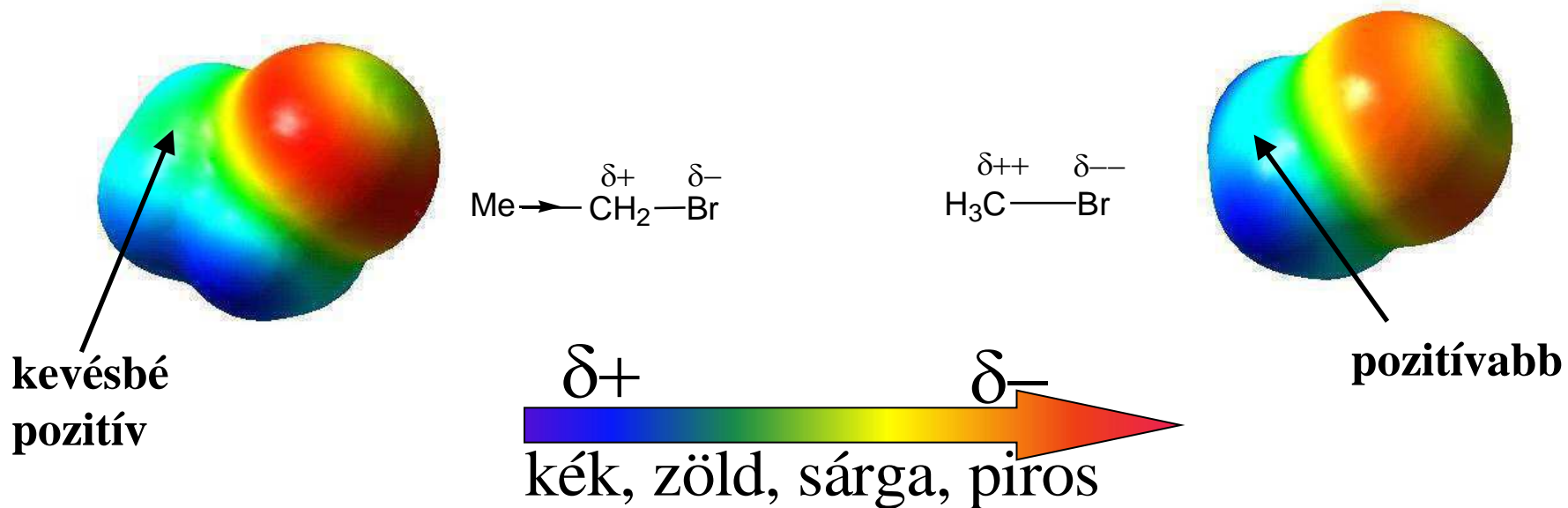
B) sztérikus hatás (térhatás)



Megfigyelés : a második reakció **12 szer** lassúbban megy végbe mint az első, de **miért?**

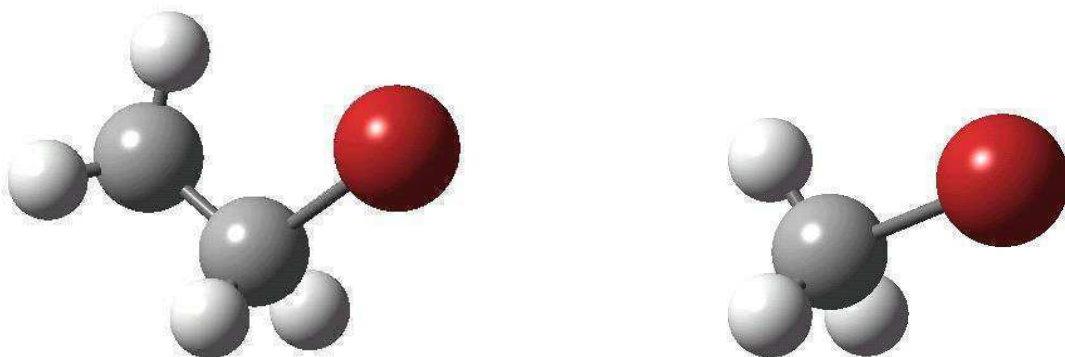
elektronos hatás:

az etilcsoportban a metilcsoport elektronküldő hatása miatt a metilénecsoport szénének pozitív polarizáltsága csökken:



sztérikus hatás:

az etilcsoport nagyobb térigényű mint a metilcsoport



II. Nukleofil szubsztitúció

Ruff-Csizmadia 323-380

II/A. Nukleofil szubsztitúció telített szénatomon

kérdés: egyformán befolyásolja-e a reagens és a szubsztrátum koncentrációja az eredményes reakciót?

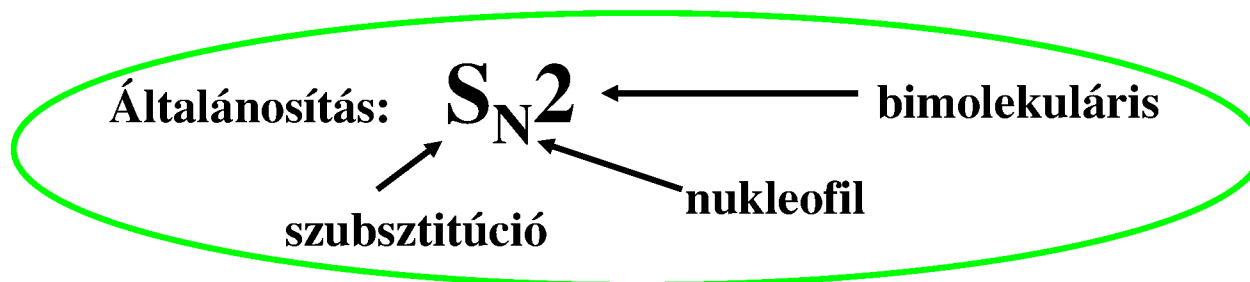


módszer: megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

tapasztalat: igen, mind a reagens (OH^-), mind a szubsztrátum (CH_3Br) moláris koncentrációja befolyásolja a **reakciósebességet**. Azaz :

$$d[\text{CH}_3\text{OH}]/dt = k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$$

másodrendű reakció sebességi egyenlete, ahol k a reakció sebességi együtthatója

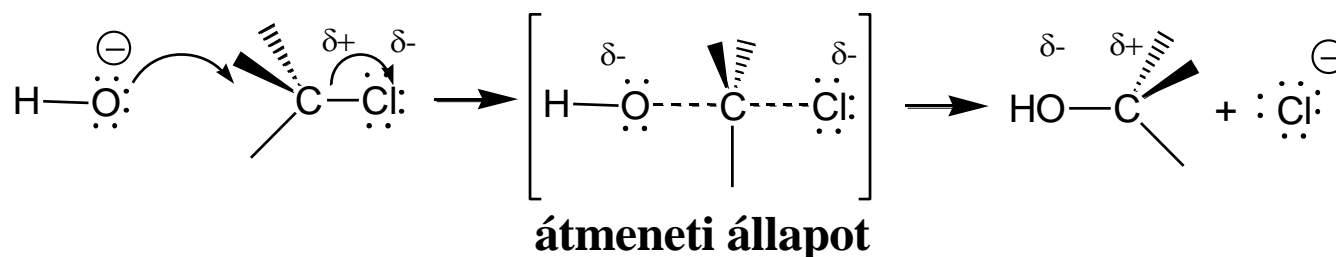


memo: a kémiai reakció előre haladását annak sebességével (v) mérjük, ahol a jelen esetben $v = -d[\text{A}]/dt = -d[\text{B}]/dt = +d[\text{X}]/dt$ azaz a koncentrációk időegység alatti megváltozása. (azért van a „-” előjel az A és a B esetében, mert azok koncentrációja csökken az időben (elfogynak), ám a sebesség definíciószerűen pozitív szám kell hogy legyen.)

Ruff-Csizmadia 75-

memo: kinematikában a haladás ds/dt , reakciókinetikában ugyanez $d[\text{konc.}]/dt$. A sebesség dimenziója $[\text{konc.}] \times \text{idő}^{-1}$ azaz, $[\text{mol}/\text{dm}^3] \times \text{s}^{-1}$. (a k dimenziója a sebességi egyenlettől függ!)

Az S_N2 reakciómechanizmus részleteinek leírása



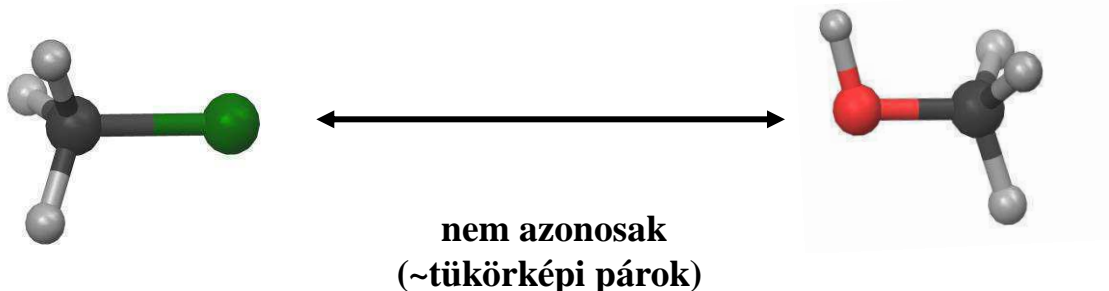
A hidroxidion egy elektrópárt „küld” a pozitívan polározott szénatom felé, amit az elektorsztatikának megfelelő orientáció kísér

Az átmeneti állapotban az O-C kötés részlegesen kialakult, míg a C-Cl kötés részlegesen elhasadt. (A C konfigurációja az inverzió felé tart.)

Az O-C kötés kialakult, a C-Cl kötés megszűnt. (A C invertálódott.)

Solomons 237

memo: ha a kiindulási anyag királis és optikailag tiszta, akkor az S_N2 reakció során inverzió történik.



kérdés: hogyan csökken a kiindulási anyagok koncentrációja az időben?

válasz: $1/[A]=kt + 1/[A]_0$ illetve $1/[B]=kt + 1/[B]_0$ szerint! **De miért is?**

levezetés: legyen mindkét molekula kiindulási koncentrációja azonos: $[CH_3Br]_0=[OH^-]_0$

$d[X]/dt = k[A]^2$ mivel $A + B \Rightarrow X$ ezért $d[X]/dt = -d[A]/dt$

$-d[A]/dt = k[A]^2$ (ekkor ez a *másodrendű reakció sebesség egyenlete*)

$-d[A]/[A]^2 = kdt$ amelynek integrálalakja

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A]/[A]^2 = k \int_{[0]}^{[t]} dt$$

$$1/[A]_{[A]_0} = k [t]_{[0]}$$

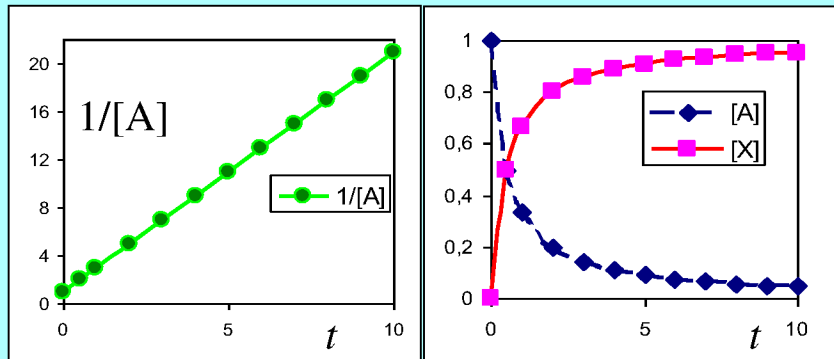
amely azonos az

$$1/[A] - 1/[A]_0 = kt \text{ egyenlettel}$$

Tehát: $1/[A] = kt + 1/[A]_0$

$f(t) = mt + b$ egyenes egyenlete

azaz az ha $[A]_0 = 1$ (tehát egységnyi volt a kiind. MeOH konc.) akkor a $0 \leq t \leq 10$ idő intervallumra a fenti ábrát kapjuk: meredekség = sebességi együttható.



kérdés: hogyan nő a keletkezett anyag (pl. metanol) koncentrációja az időben?

levezetés: mivel a Me-Br [B] és a MeOH [X] koncentrációjának összege a reakció minden pillanatában a Me-Br kiindulási koncentrációjával azonos, azaz a $[B]_0$ -al, ezért $[B] + [X] = [B]_0$ ahonnan kifejezve

$$[B] = [B]_0 - [X].$$

Mivel a korábbiak értelmében $[B] = [A]$, ezért

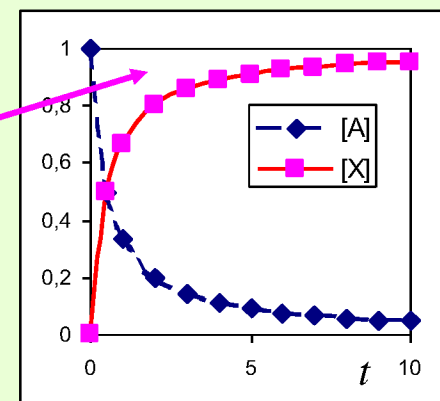
az $1/[B] = kt + 1/[B]_0$ egyenletet kapjuk

ahová behelyettesítve a $[B] = [B]_0 - [X]$

az alábbi kifejezéshez jutunk:

$1/([B]_0 - [X]) = kt + 1/[B]_0 \rightarrow$ ahonnan [X]-et kifejezve kapjuk:

$$[X] = [B]_0 - 1/(kt + 1/[B]_0), \text{ ha } [B]_0 = 1 \text{ akkor}$$



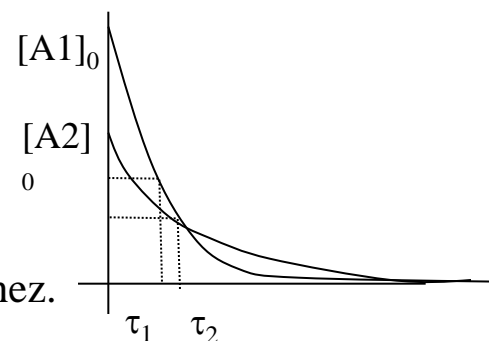
A **felezési időben** (τ) az az idő amely alatt a kiindulási anyag koncentrációja a kezdeti érték felére csökken, tehát $[A] = [A]_0/2$ azaz $2/[A]_0 = kt + 1/[A]_0$

Az alapegyenletünk: $\tau = 1/k[A]_0$

tehát a felezési idő mind a sebességi együttható mind a kezdeti koncentráció reciprokával arányos.

Azaz

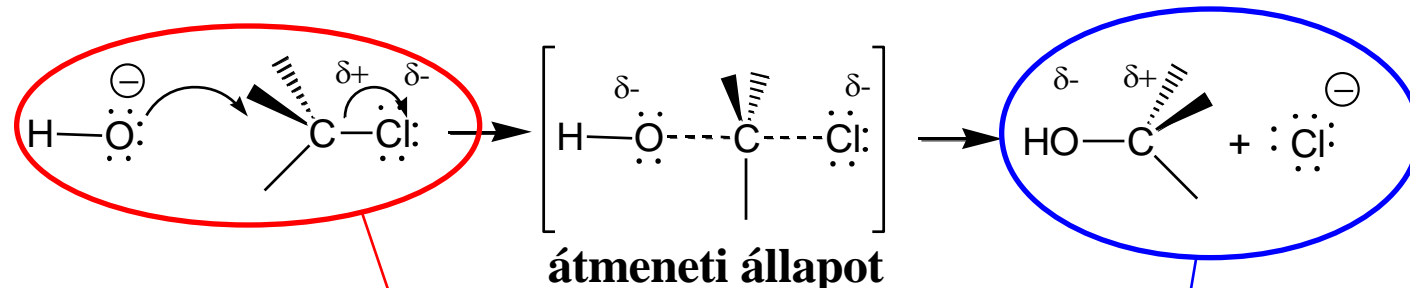
1) Minél nagyobb a koncentráció,
annál gyorsabb a reakció ($v = -d[A]/dt$),
s ezért annál hamarabb érünk a reakció félidejéhez.



2) Ugyanolyan kezdeti koncentráció $[A]_0$ esetén ha k értéke nagyobb, akkor τ kisebb. (Mondjuk ugyanaz a reakciót két eltérő oldószerben valósítjuk meg.)

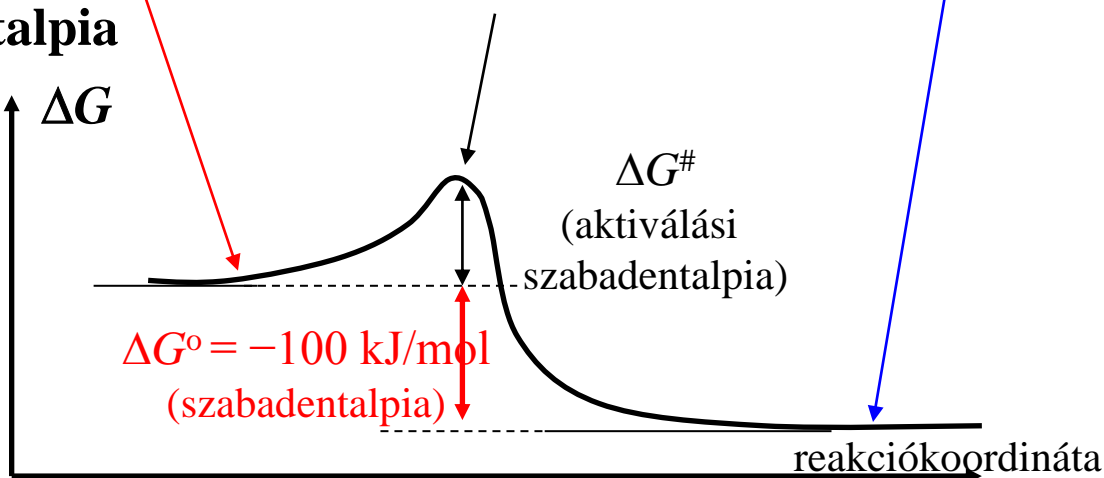
memo:

a S_N2 reakciómechanizmus részleteinek leírása:

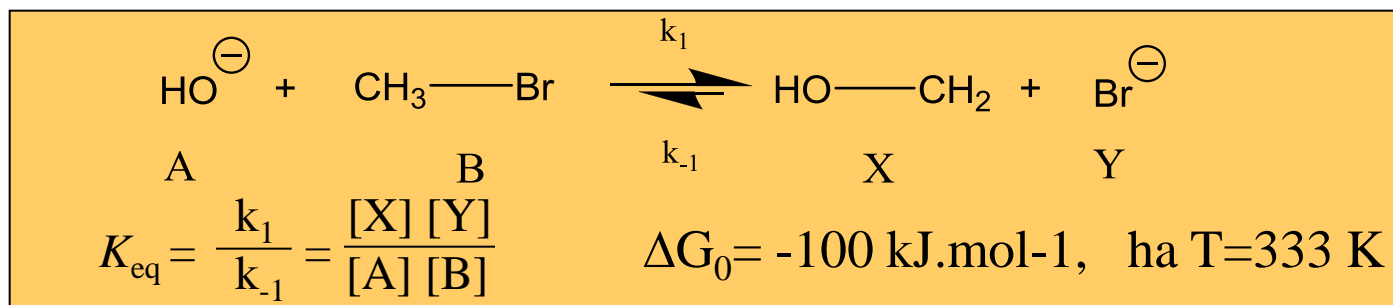


A szabadentalpia diagram:

Solomons 237



kérdés: végbe megy-e a reakció, avagy mekkora a K_{eq} értéke az Arrhenius egyenlet alapján?



$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_{eq} \Rightarrow \log K_{eq} = -\Delta G^\circ / 2.303 RT = \frac{-(-100 \text{ kJ/mol})}{2.303 \times 0.00831 \text{ kJ/molK} \times 333\text{K}} = 15.7$$

konklúzió: mivel ΔG kellően **nagy negatív** szám és ezért az egyensúlyi állandó **nagy pozitív** szám, a reakció teljesen **végbemelegy**.

kérdés: ugyanaz marad-e a mechanizmus, ha a metilcsoport egyik hidrogénjét egy metilcsoportra cseréljük?



módszer: megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

tapasztalat: bár lassul a reakció, de mind a reagens (OH^-) mind a szubsztrát ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) moláris koncentrációja befolyásolja a **reakciósebességet**. Azaz továbbra is $d[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]/dt = k[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}][\text{OH}^-]$

(másodrendű reakció sebességi egyenlete **egy másik k** sebességi együtthatóval)

válasz: igen, ez is $\text{S}_\text{N}2$ reakció.

további megfigyelés:

$k_{\text{relatív}}$	1	0.079	0.014
	$\text{H}_3\text{C—Br}$	$\text{MeCH}_2\text{—Br}$	$\text{Me}_2\text{CH—Br}$

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

$\Delta H \rightarrow$ ha a reakció során stabilabb kötések jönnek létre, akkor ΔH negatív és a folyamat exoterm.

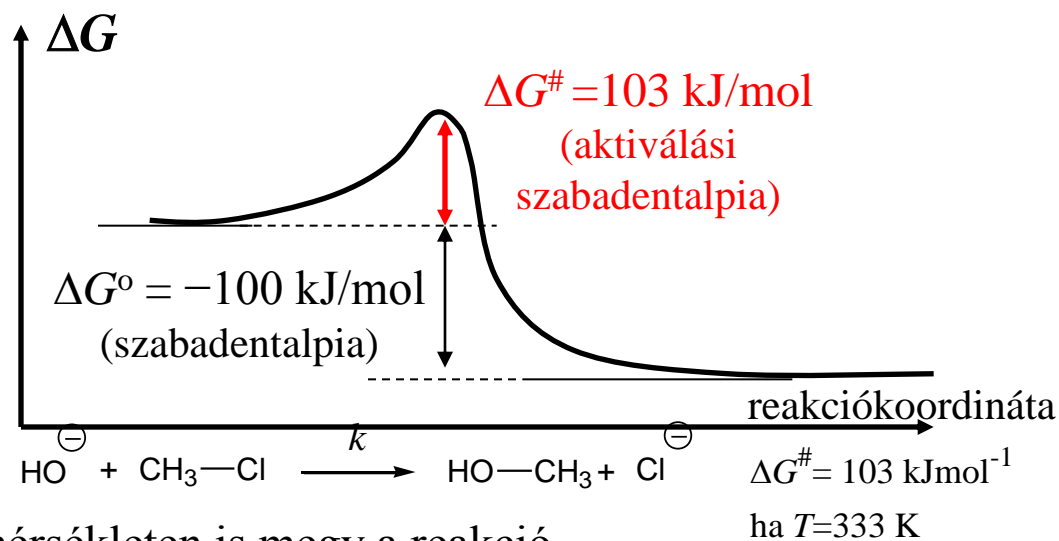
$\Delta S \rightarrow$ ha a molekuláris rendszer rendezettsége nő, akkor a rendszer entrópiája csökken.

memo: ΔG az entalpia (azaz ΔH) szabadon felhasználható része.

kérdés:

milyen hőmérsékleten megy végbe eredményesen a reakció?

Ruff-Csiz. 59



memo:

ha $\Delta G^\# < 84$ kJ/mol akkor már szobahőmérsékleten is megy a reakció

A metilklorid + hidroxidion reakció ($\Delta G^\# = 103$ kJ/mol) szobahőmérsékleten nem megy végbe, mert kevés az eredményes ütközések száma, de 60°C-on (333 K) már kellően magas az eredményes ütközések száma és a reakció végbemegy: $k = k_0 \exp(-\Delta G^\#/RT)$

memo: Vegyük észre, hogy a **reakció sebességi együtthatója** az aktiválási szabentalpiától exponenciálisan függvénye (k_0 az abszolút reakció sebességi együttható = $6.2 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ [25°C-on]). Tehát egy elsőrendű reakcióra (lásd később pl. S_N1 reakció)

a $k = 6.2 \cdot 10^{12} \exp(-37.22) \text{s}^{-1}$ azaz $k = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. A reakció felezési ideje: $\tau = \ln 2/k \rightarrow \tau = 1603 \text{s} \sim 27 \text{perc}$ Tehát a reakció 27 perc alatt már félig végbement.

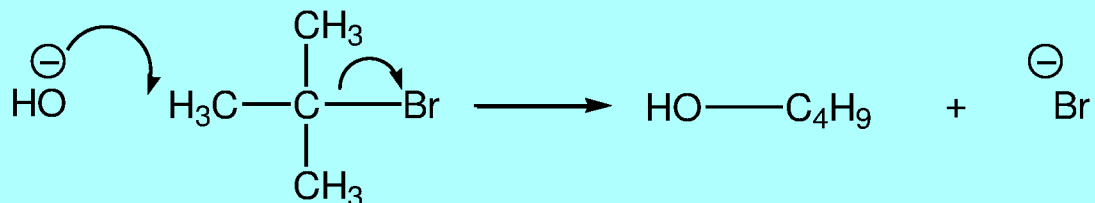
kérdés: ugyanez marad-e a mechanizmus, ha akár az összes hidrogént lecseréljük metilcsoportokra?

megfigyelés:

$k_{relatív}$	1	0.079	0.014	47.2 !
	H_3C-Br	$MeCH_2-Br$	Me_2CH-Br	Me_3C-Br

válasz: **nem** lehet ugyanaz a mechanizmus a ^tBu-Br esetében mint a korábban leírt S_N2 , noha marad a szubsztitúció és a nukleofil támadás.

kérdés: egyformán befolyásolja-e mind a reagens mind a szubsztrát koncentrációja az eredményes reakciót?

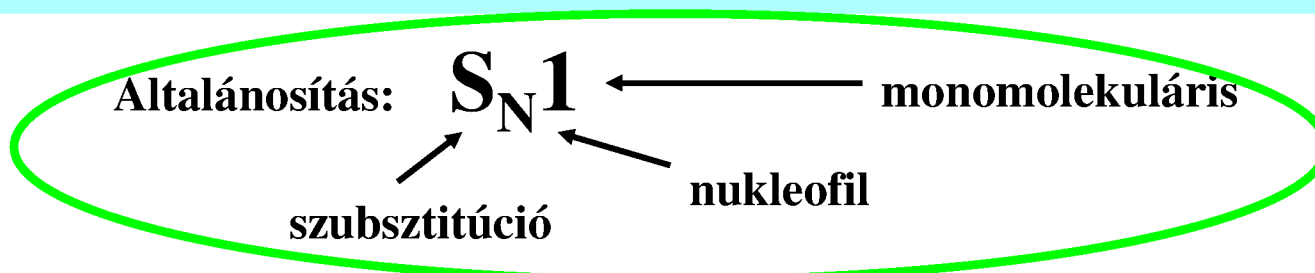


tapasztalat: míg a reaktáns (C_4H_9Br) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, az nem függ a reagens (OH^-) moláris koncentrációjától. Azaz :

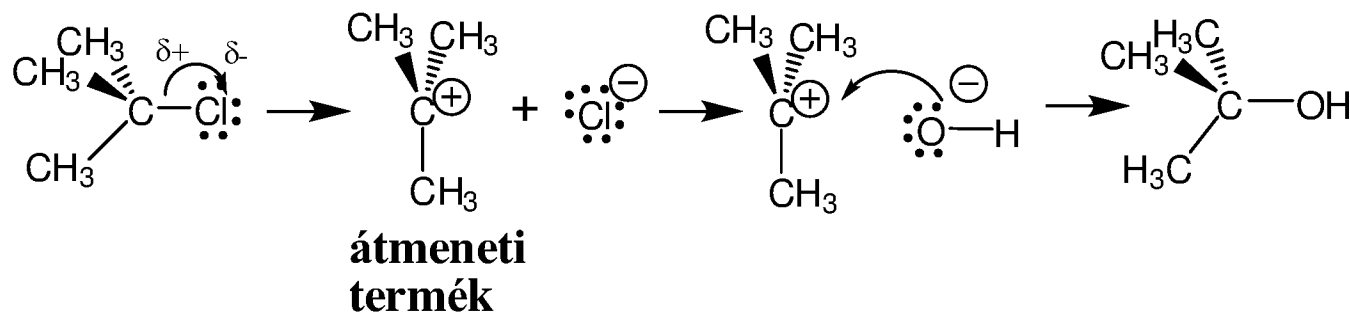
$$d[C_4H_9OH]/dt = k[C_4H_9Br]$$

elsőrendű reakció sebességi egyenlete, ahol k a sebességi együttható

válasz: **nem** a reakciósebesség csak a reaktáns (C_4H_9Br) koncentrációjától függ.



S_N1 reakció mechanizmusa:



A poláris oldószer által segített klóratom eltávolodik a központi szénatomtól, a kovalens kötést heterolitikusan elhasítva.

Az átmeneti termék létrejötte, mely során a karbokation kialakul (sp²-es C-atom), ez a reakció lassú lépése.

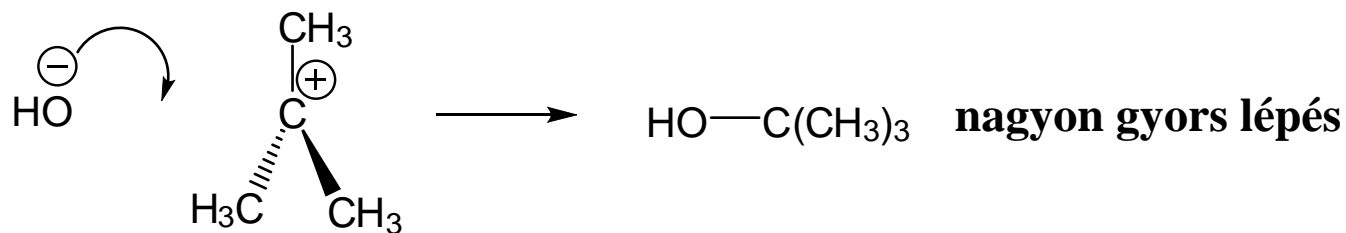
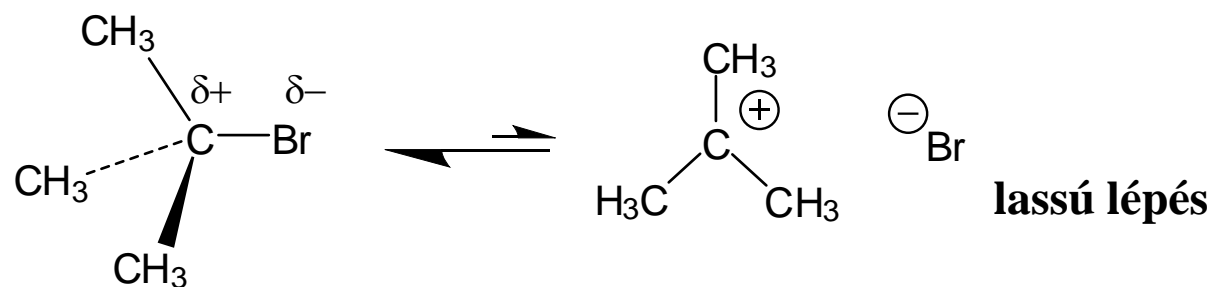
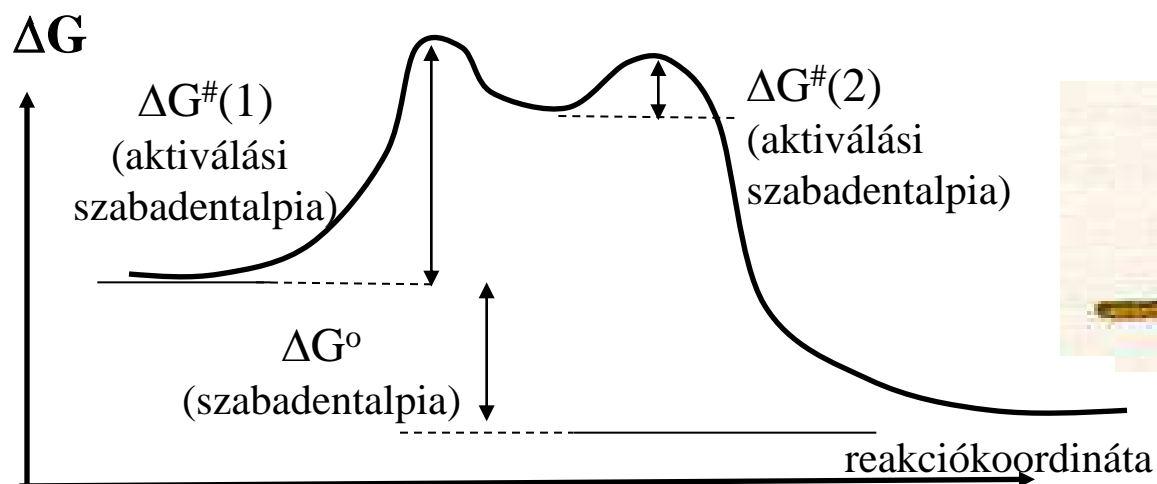
A hidroxidion egy elektronpárt „küld” a karbokation felé.

Az O-C kötés kialakult. (Ha a C-atom királis volt, akkor a termék racemát.)

Solomons 245

memo: ➔ a tisztán S_N2 mechanizmusú reakció ha királis szénen történik, akkor az **inverzióhoz** vezet.
➔ a tisztán S_N1 mechanizmusú reakció ha királis szénen történik, akkor az **racemátot** eredményez.

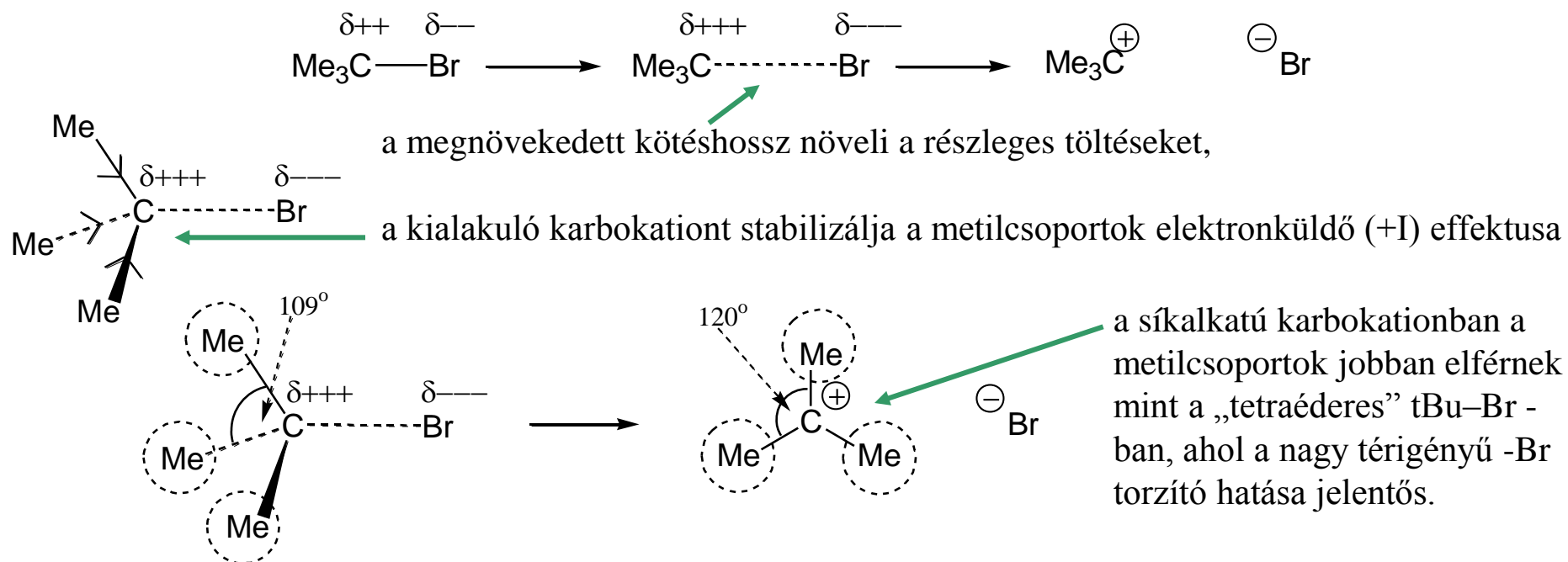
S_N1 reakció mechanizmusa:



megjegyzés: a nukleofil szubsztitúcióra bemutatott két mechanizmus (**S_N1** és **S_N2**) a két szélsőség. Tipikusan S_N1 a tBu – Br és S_N2 a Me–Br hidrolízise, ám számos (pl. szekunder) alkil-halogenid esetében „vegyes” mechanizmust észlelhetünk.

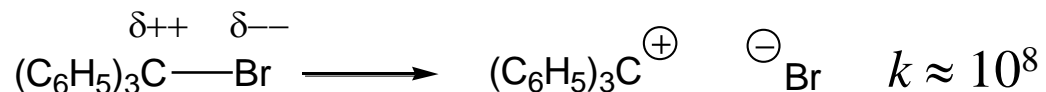
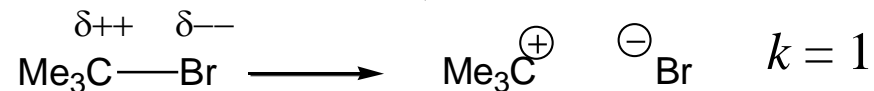
S_N1 beceneve: reakció a „csináld magad” mozgalom keretében

kérdés: hogyan képes a $t\text{Bu}-\text{Br}$ heterolitikusan bomlani és hogyan stabilizálódnak a visszamaradó ionok?



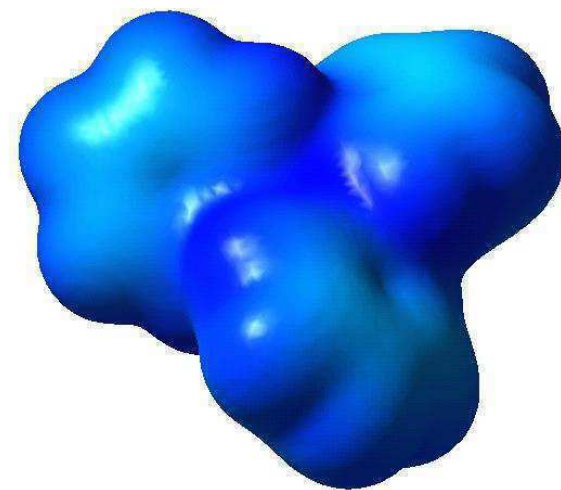
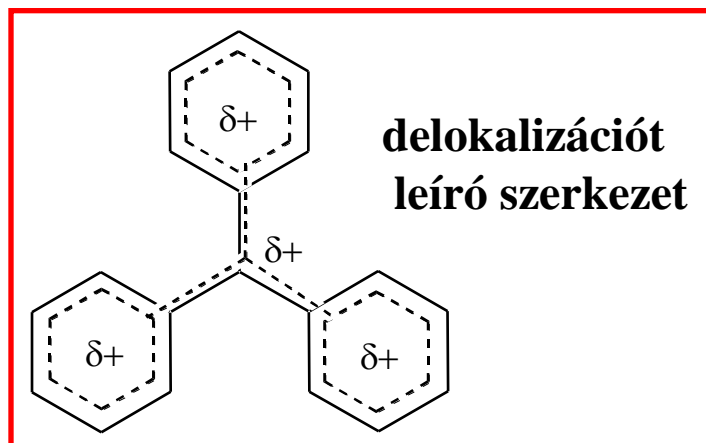
kérdés: hogyan hat az alkilhalogenid szerkezete az S_N1 reakció mechanizmusára?

tapasztalat: bonyolultabb (esetleg elágazó) alkilcsoport esetén az S_N1 valószínűbb, különösen ha a karbokationt valamilyen hatás stabilizálja:

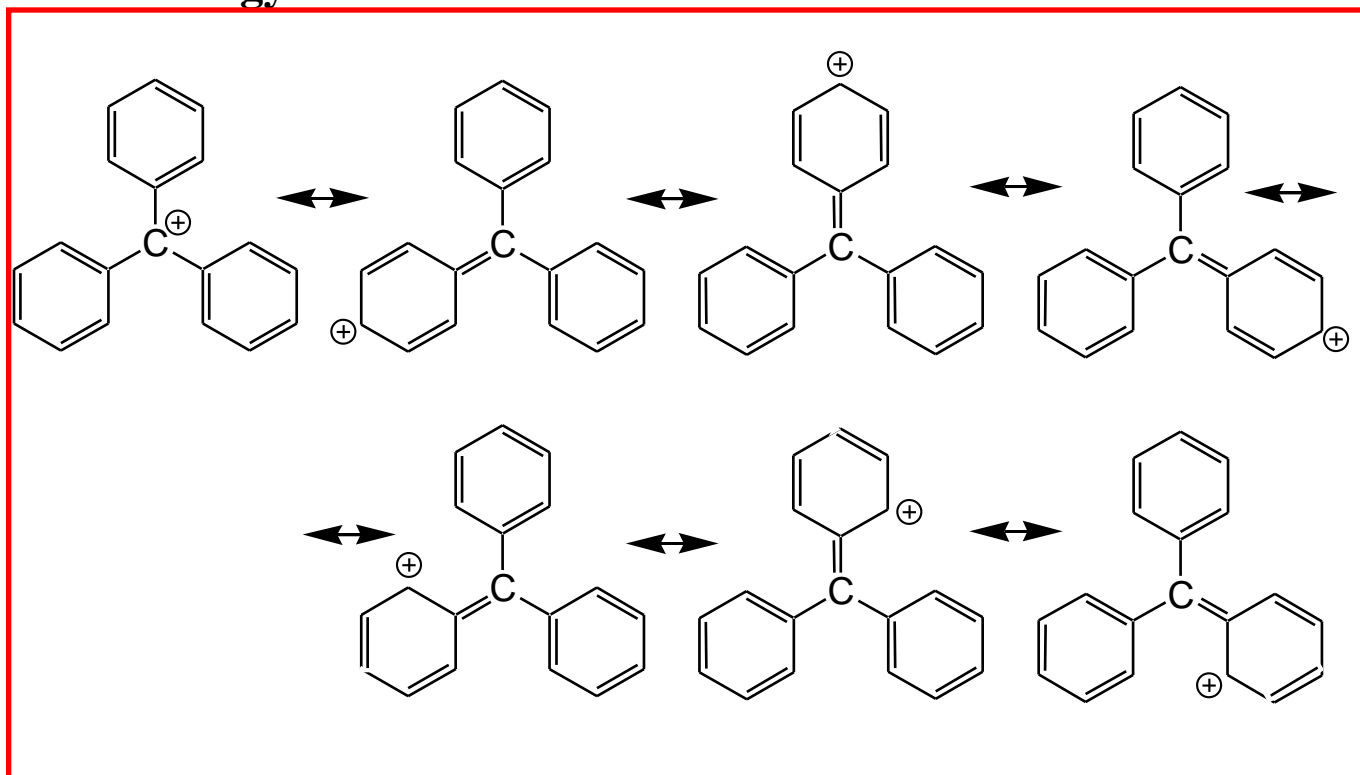


kérdés: miért **gyorsabb** a trifenilmetil-bromid mint a terc.-butil-bromid S_N1 reakciója?

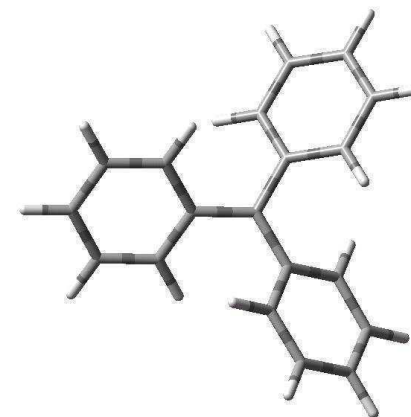
válasz: mert a 3 fenilcsoport eredményesebben stabilizálja a karbokatont:



Határ-vagy kanonikus-szerkezetek:



$-0.1340 < \text{EPS} < +0.1340$
vörös, sárga, zöld, kék, mélykék



memo.: legyen a molekula kiindulási koncentrációja: $[C_4H_9Br]_0$

$d[X]/dt = k[A]$ mivel $A \Rightarrow X$ ezért $d[X]/dt = -d[A]/dt$

$-d[A]/dt = k[A]$ (ez az *elsőrendű reakció sebesség egyenlete*)

$-d[A]/[A] = kdt$ amelynek integrálalakja

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -d[A]/[A] = k \int_{[0]}^{[t]} dt$$

$$\ln[A]_{[A]_0} = -k [t]_{[0]} \text{ amely azonos az}$$

$\ln[A] - \ln[A_0] = -kt$ avagy az

$\ln([A]/[A_0]) = -kt$ egyenlettel,

amely exponenciális alakja :

$$[A] = [A_0] \exp(-kt)$$

Azaz az ha $A_0=1$ és

$0 \leq t \leq 10$ akkor:

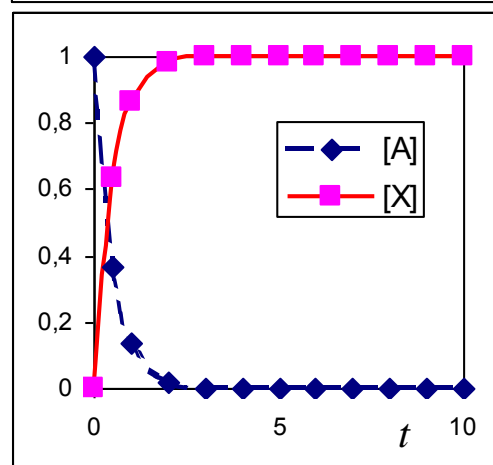
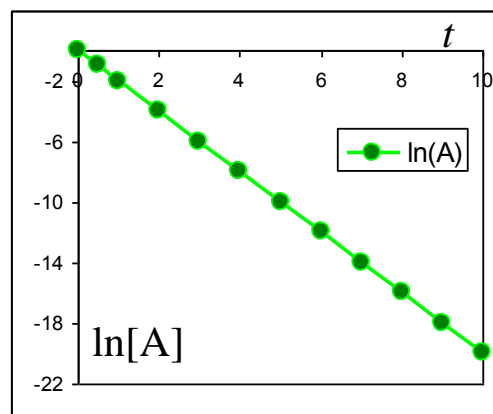
A **felezési időben** (τ) $[A] = [A]_0/2$ azaz

$$\ln\{([A_0]/2)/[A_0]\} = -kt$$

az alapegyenletünk: $t = \ln 2/k$.

memo: $\ln(1/2) = \ln(2^{-1}) = -\ln(2)$

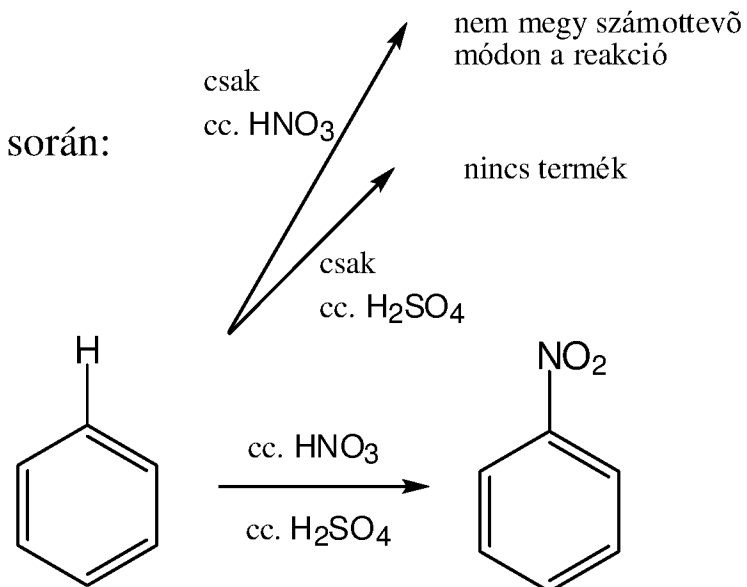
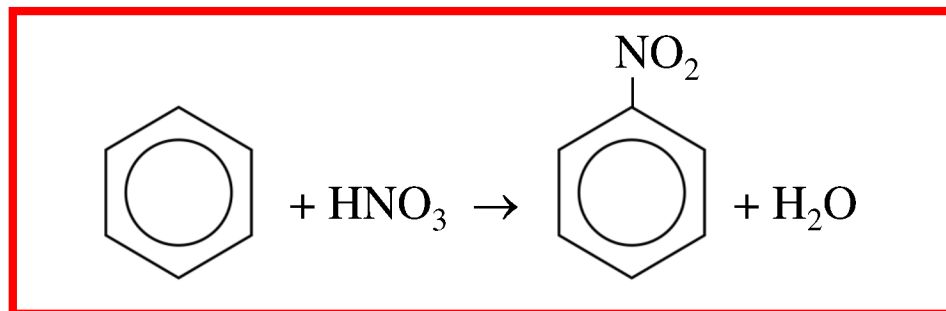
tehát a felezési idő csak a sebességi együttható reciprokával arányos.



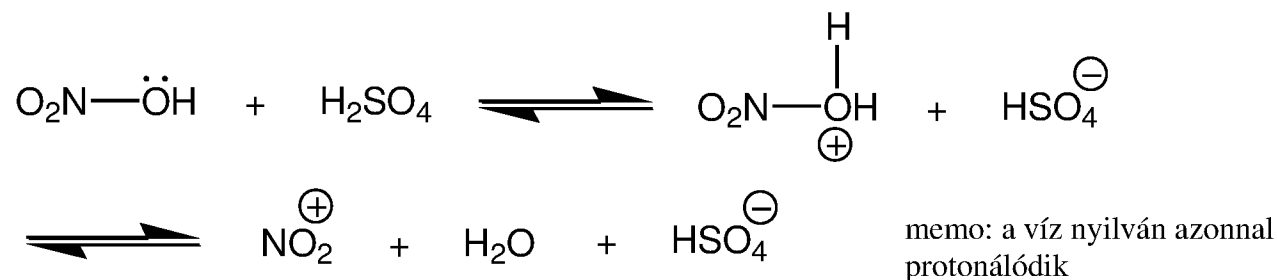
II/B Elektrophil subsztitúció telítetlen szénatomon

kérdés: megoldható-e egy S_E reakció telítetlen szénen?

tapasztalat: benzol nitrálása során:



magyarázat: a kénsav a salétromsav elektrofil jellegét fokozza:



bruttó reakcióegyenlet:



megjegyzés:

a nitrónium kation (NO_2^+) **kiváló elektrofil** amely pl. $\text{NO}_2^+ \cdot \text{BF}_4^-$ só formájában is felhasználható.

kérdés: mi lehet ennek az S_E reakciónak mechanizmusa ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ -et használva NO_2^+ forrásként)?

módszer: megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

tapasztalat: mind a reagens (NO_2^+), mind a szubsztrát (Ar-H) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz a reakciósebesség (a termék koncentrációjának időbeli változása):

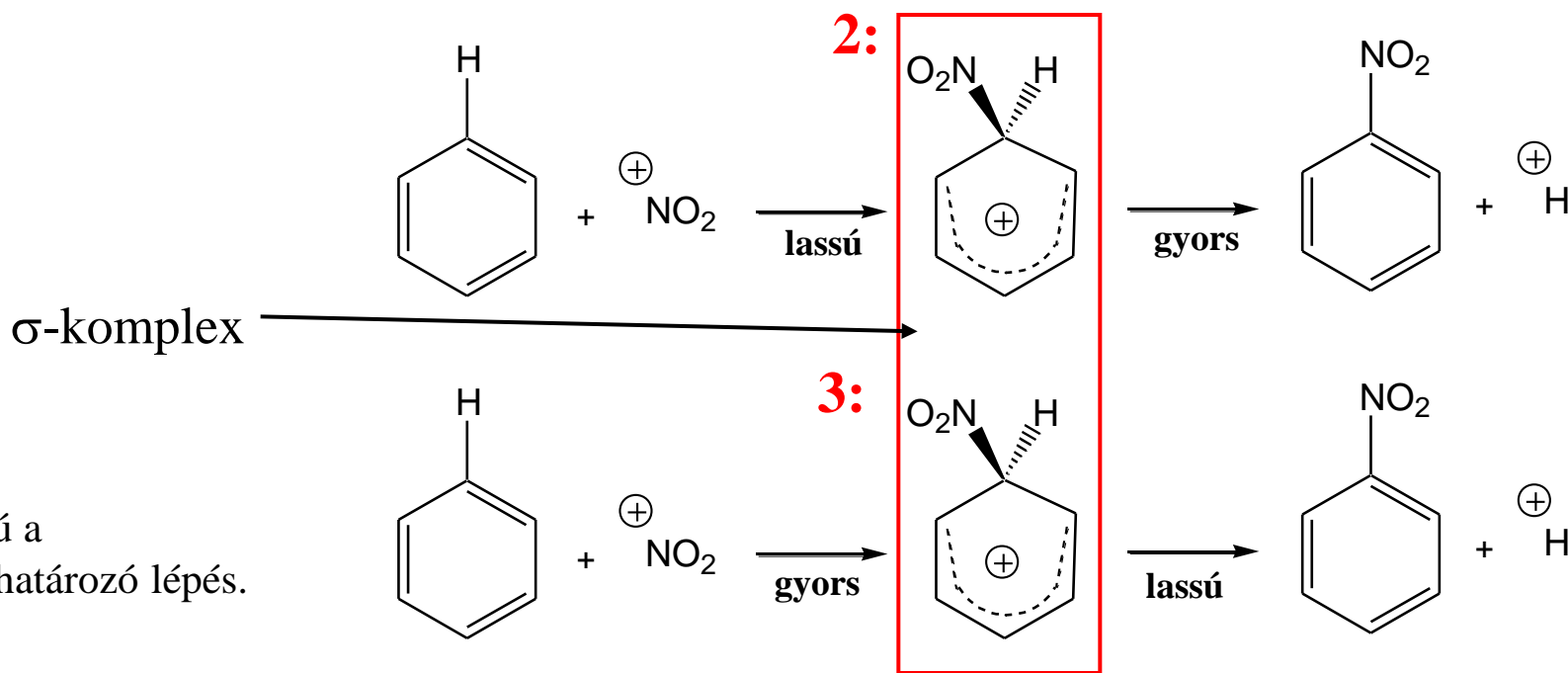
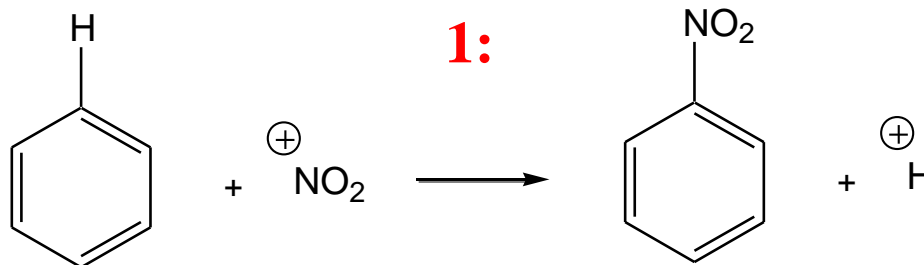
$$d[\text{Ar-NO}_2]/dt = k[\text{NO}_2^+][\text{Ar-H}].$$

másodrendű reakció sebességi egyenlet, ahol k a sebességi együttható

válasz: bimolekulás azaz S_E2 .

kérdés:

melyik az alábbi lehetőségek közül (1, 2 vagy 3) a legvalószínűbb?

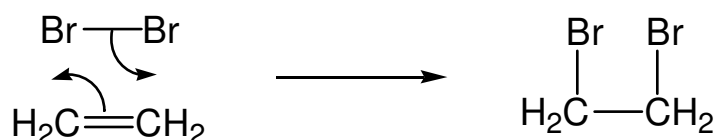


memo: a lassú a sebességmeghatározó lépés.

IV. Elektrofil addíció

memo: Szerves molekulákban a kettős kötés kimutatására ismert analitikai módszer a Br_2 -os vagy a KMnO_4 -os reakció.

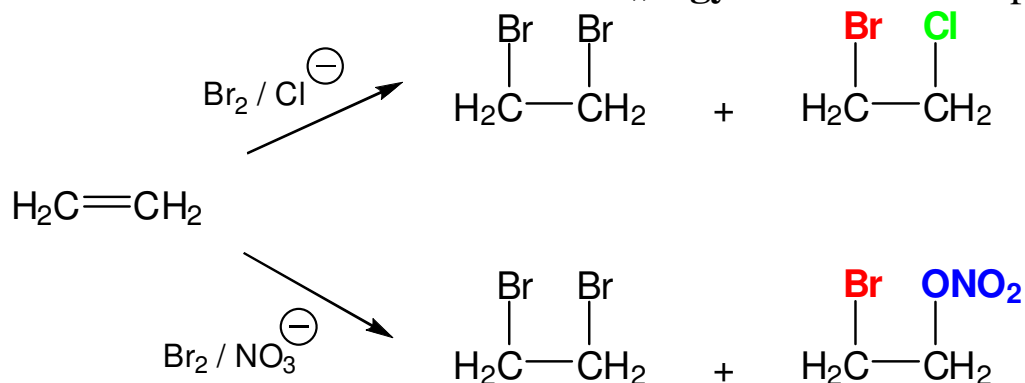
kérdés: Vajon a Br_2 addíciója az alábbi **egyszerű lépéssel** magyarázható-e?



válasz: nem!

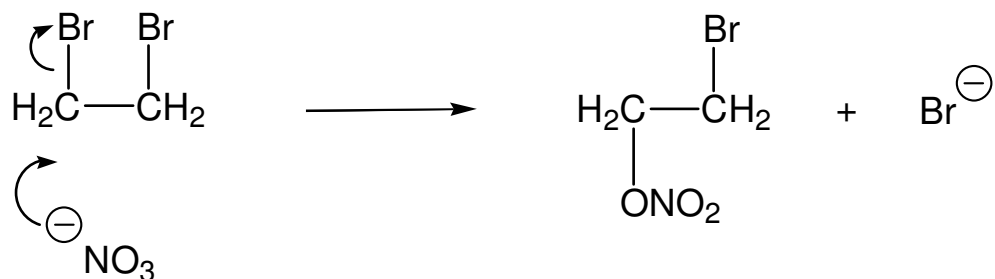
magyarázat:

nem ilyen egyszerű a mechanizmus, ha ugyanis a reakció-során a brómból lehasadó bromid anion mellett **további nukleofil** is tartalmaz a reakcióelegy (pl. Cl^- vagy NO_3^-), akkor az alábbi „**vegyes**” **terméket** kapjuk:



Tehát **nem egyetlen** lépés az addíció, s a Br_2 **heterolitikusan** bomlik.
két lépés

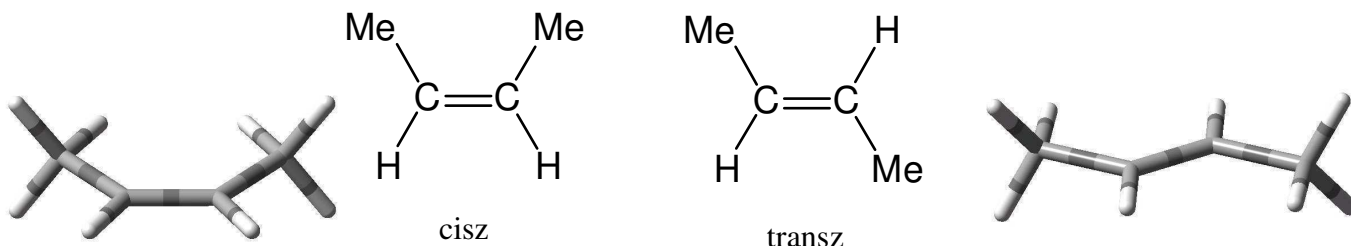
mechanizmus? Elvileg ugyan elképzelhető volna az alábbi kísérőlépés



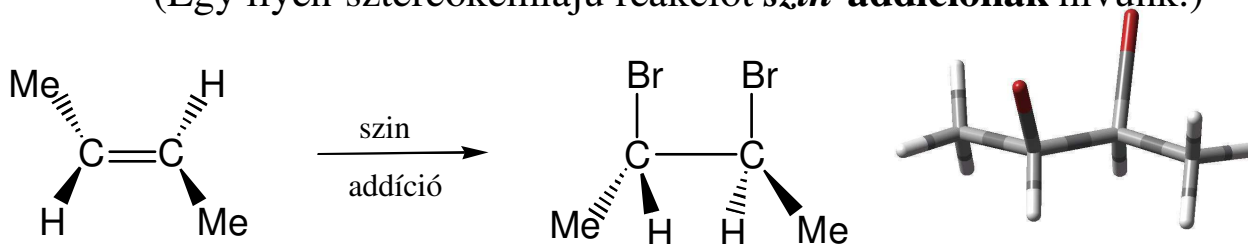
de nem ez az eset áll fenn, **nem** ez a magyarázat!

kérdés: Miért nem ez a helyzet, hogy **először** a dibromalkán keletkezik, **majd** kialakul a vegyes termék? (két lépéses mechanizmus)

memo: A but-2-én molekulának két izomerje lehetséges:
a *cisz* és a *transz* formák.



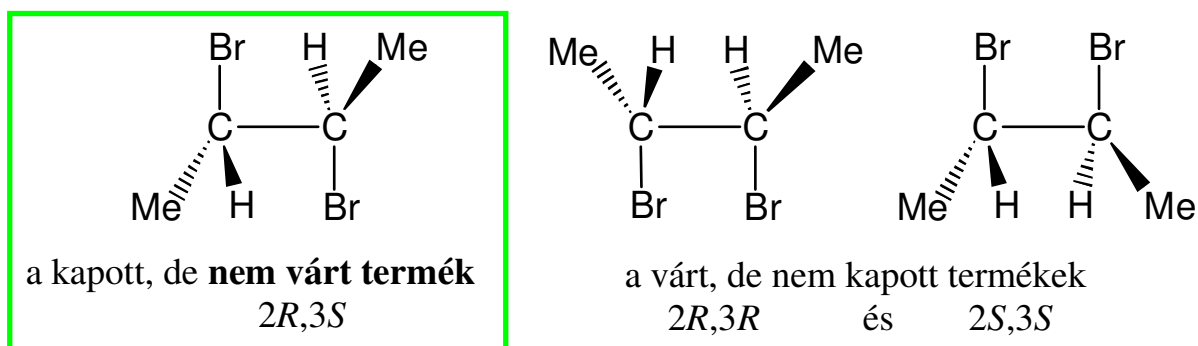
Tekintsük a ***transz-but-2-ént***. Tegyük fel hogy a Br₂ **egy lépésben** addíciónálódik. Ha ezt a mechanizmust feltételezzük, akkor mindkét brómatom a szénhidrogén **egyazon oldalára** kell kerüljön.
(Egy ilyen sztereokémiájú reakciót ***szin-addíció***nak hívunk.)



a várt termék konfigurációja: (2*S*,3*S*)-2,3-dibrombután (vagy (2*R*,3*R*)-2,3-dibrombután), ahol a két Me-csoport a molekula átellenes felén található.

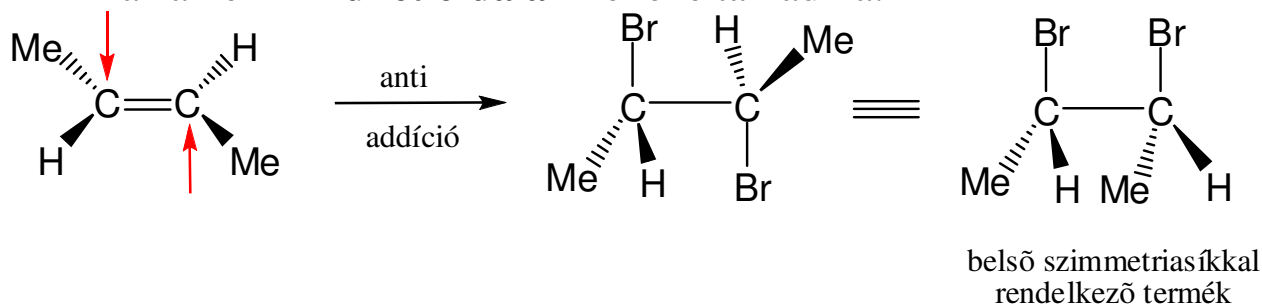
tapasztalat: Nem a várt (2*S*,3*S*) **hanem** a (2*R*,3*S*) terméket kapjuk!

A kapott termékben, ha a két brómatomot fedőállásba hozzuk, akkor a feltételezéstől eltérő a két Me-csoportot a molekula egyazon térfelén találjuk.



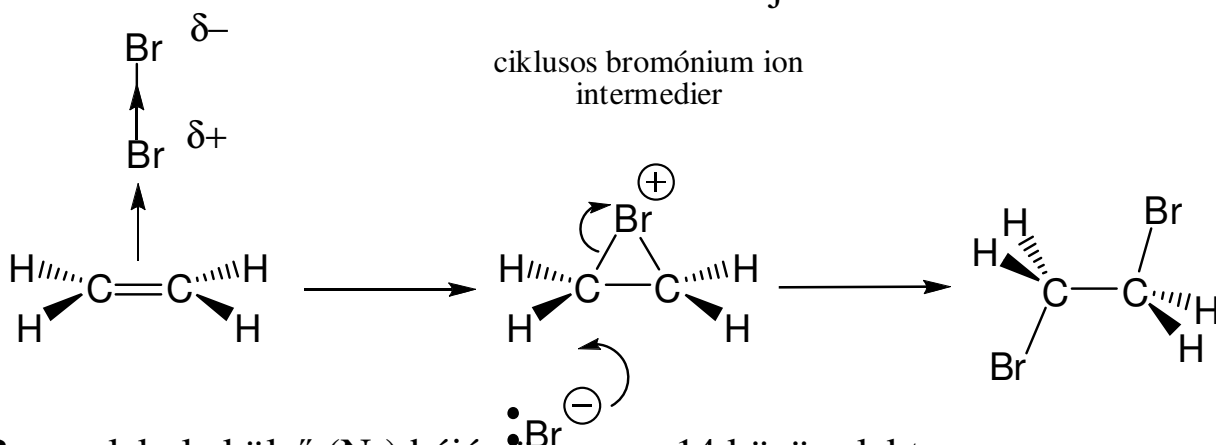
következtetés: Tehát **nem a** feltételezett **két lépéses *szin*-addíció** mechanizmus szerint megy a reakció!

memo: Létezik ugyan **anti-addíció** is, amely során kaphatnánk a (2S,3R)-konfigurációjú terméket. **De** ez a mechanizmus a jelen esetben nem lehetséges ugyanis ekkor egyazon brómmolekulának **egyszerre** az alkén **mindkét oldalán** kellene támadnia.

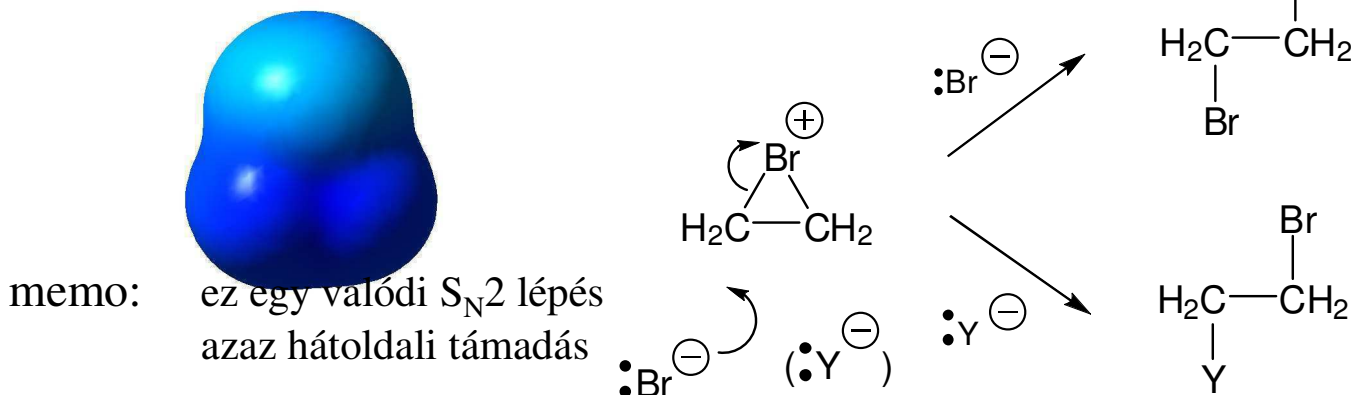


kérdés: Mi történik tehát a brómmolekula addíciója során?

válasz:



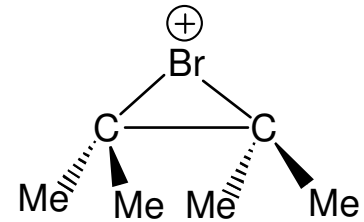
1. A **Br₂** molekula külső (N-) héján összesen 14 közös elektron van, ezért az **elektronhiányosnak** tekintendő.
2. Koordinálódik a π -elektronhoz, ami polarizálja a Br₂ molekulát.
3. A Br₂ **heterolitikusan hasad**, s így kialakul a bróm kation, amely mint elektrofil addíciónálódik a π -rendszerre, létrehozva a ciklusos bromónium köztterméket.
4. Erre támad a **bromid anion** (vagy más) nukleofil.
5. A hátoldali támadás oka a bromónium híd által lefedett térrész árnyékoló hatásában rejlik (sztérikus gátlás).



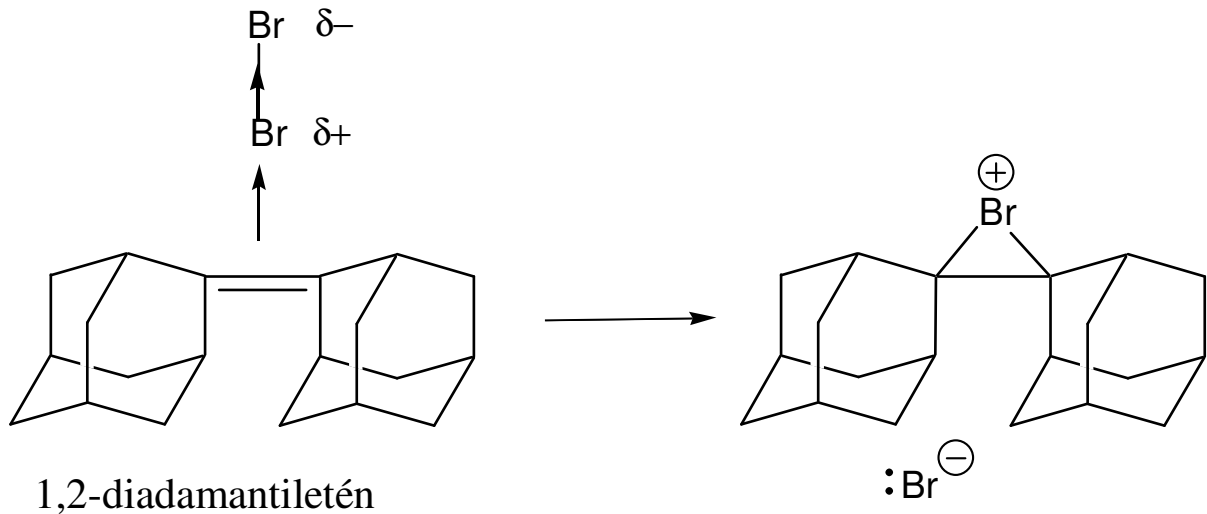
kérdés: Lehet-e bizonyítani a ciklusos bromónium kation (**köztitermék**) létét?

válasz: igen

1. spektroszkópai módszerrel bizonyítható a 2,3 dimetilbut-2-én kiindulási molekula esetében,



2. valamint izolálták az alábbi addíció köztitermékét:

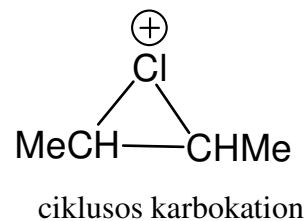
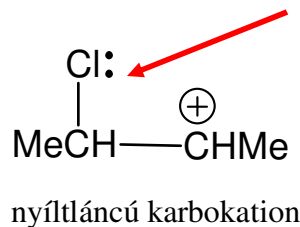


1,2-diadamantiletén

kérdés: Lehet-e **más halogéneket** is addícionálni?

válasz: igen, de

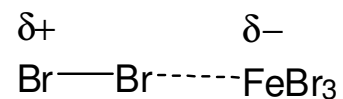
- F₂ esetén túl **heves** a reakció!
- Cl₂ esetén a ciklusos klorónium vegyület nem alakul ki, mert a klór elektronegativitása nagyobb mint a brómé és ezért nem „osztózik” az elektronpáron a szénnel:



ezért a klór addíció mind *szin*- mind *anti*- mechanizmussal megy.

- I₂ esetén olyan a mechanizmus mint a brómnál megfigyelt csak a reakció **lomhább**.

memo: **Lewis-savak segítik** az addíciót, mivel polarizálják a halogénmolekulát.

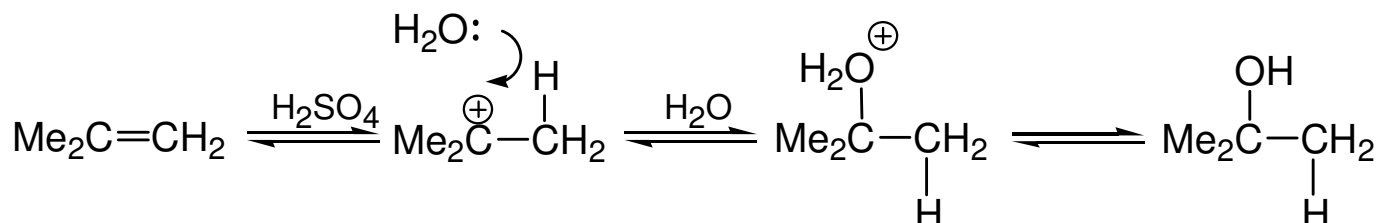


kérdés:

Lehet-e H₂O-t addíciónálni?

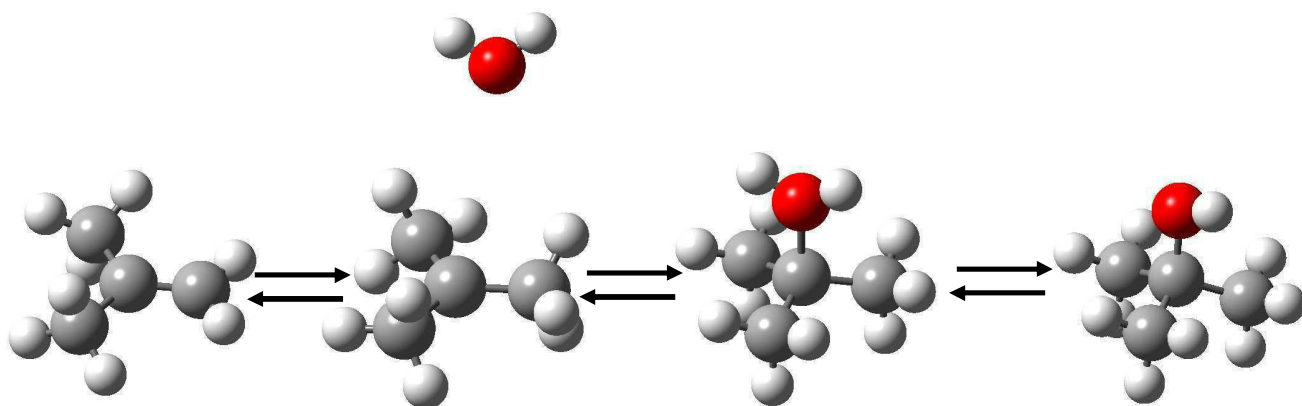
tapasztalat:

ha olyan sav van jelen, amelynek **anionja gyenge nukleofil** (pl. H₂SO₄ ⇒ HSO₄⁻) akkor a vízáddíció eredményes és a következő módon megy:



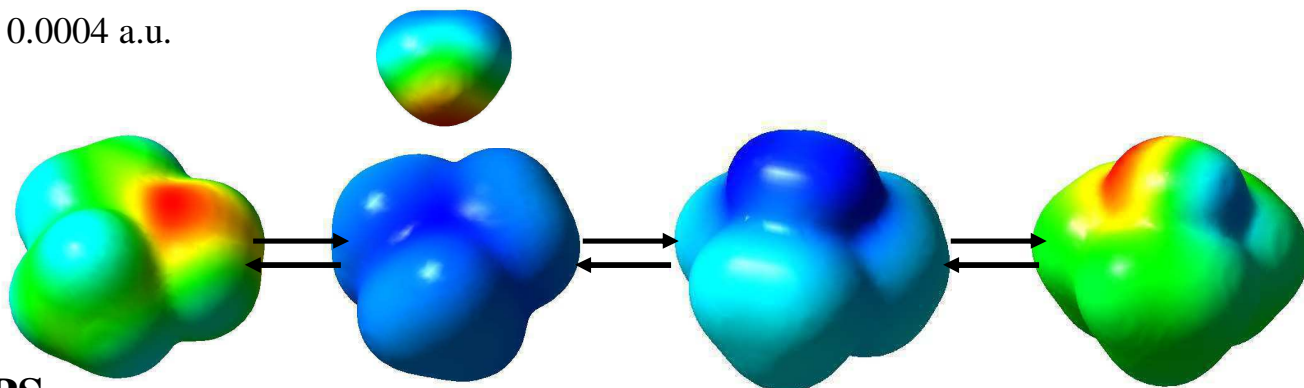
magyarázat:

a víz a sav anionjánál **erősebb**, de legalább is **eredményesebb** nukleofil. Ez egy savkatalizált addíció.



TD

$\rho = 0.0004$ a.u.



EPS

$-0.02 \leq \text{töltés.} \leq 0.02$

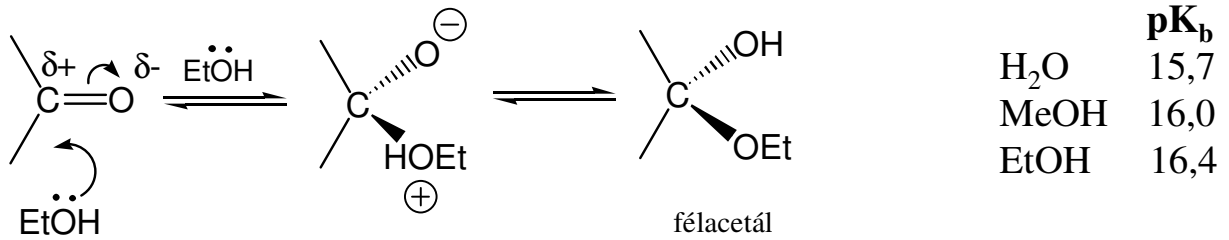
$-0.22 \leq \text{töltés.} \leq 0.22$

$-0.26 \leq \text{töltés.} \leq 0.26$

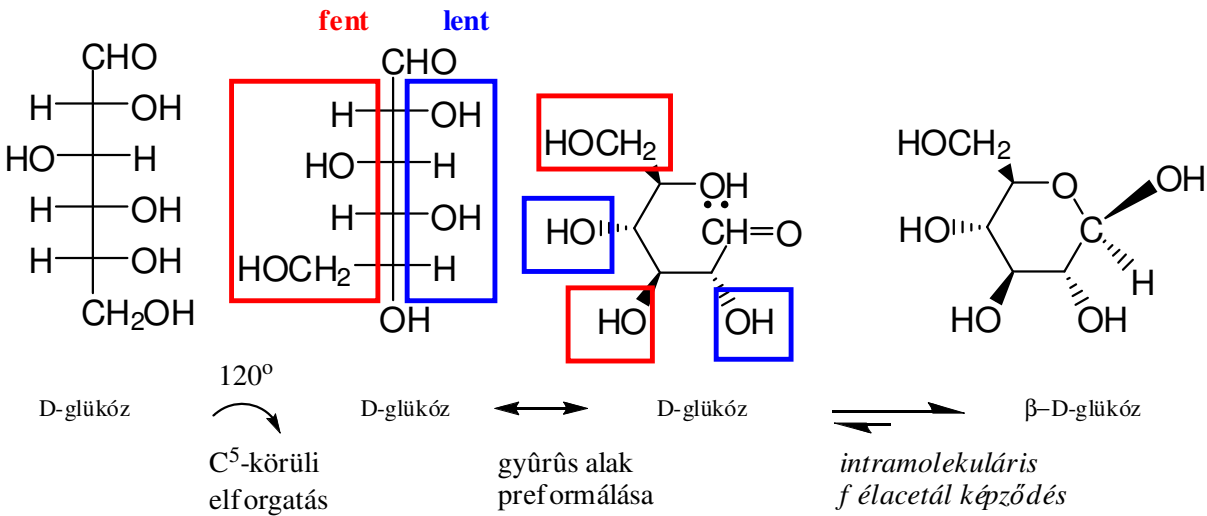
$-0.07 \leq \text{töltés.} \leq 0.07$

2. példa: alkoholok addíciója C=O karbonilra

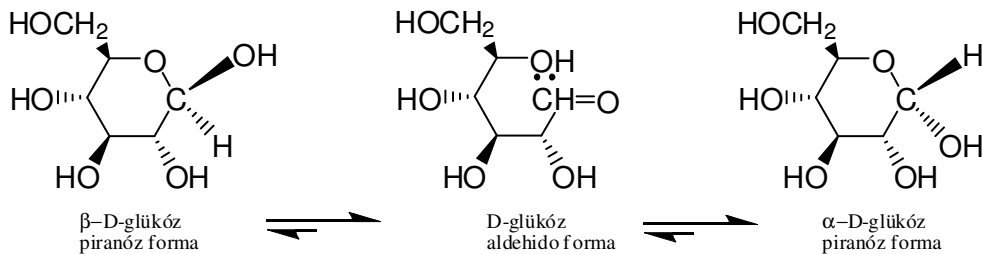
memo: mivel az alkoholok gyengébb nukleofilek (bázisok) mint a víz, ezért lomhább a reakció:



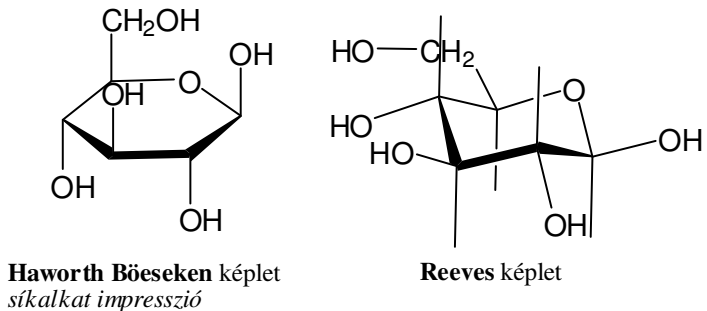
memo: gyűrűs félacetálok (aldózok és ketózok piranóz és furanóz gyűrűi)



memo: gyűrűs és a nyílt forma egyensúlyáról van szó: mutarotáció



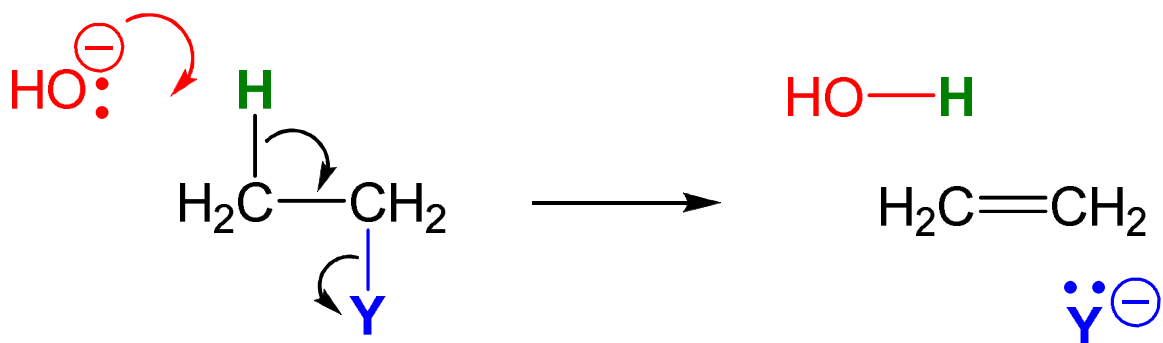
memo: a β -D-glükóz piranóz gyűrűs szerkezetének különböző ábrázolása



Szén-szén kettős kötés kialakulását eredményező elimináció

kérdés: Tudunk-e szelektíven **eltávolítani** a szénláncról egy **H** és egy **Y** szubsztituenst, ha azok **vicinális** helyzetűek?

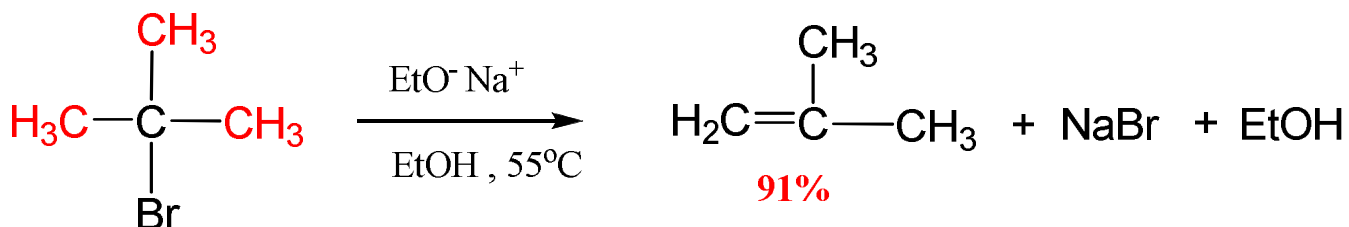
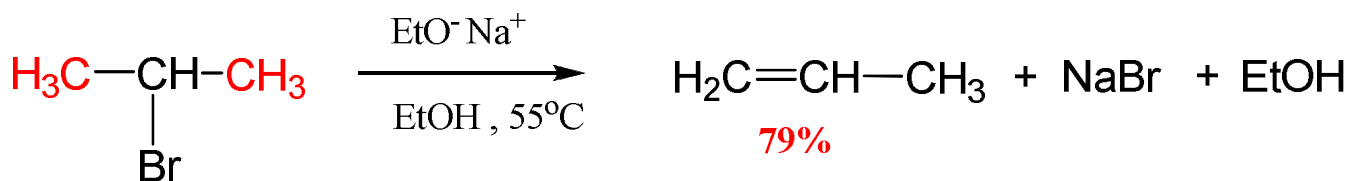
válasz: Igen, ha Y például halogén (mondjuk Br atom):



kísérlet: Tekintsük az etil-bromid (tehát $\text{Y} := \text{Br}$) viselkedését lúgban.

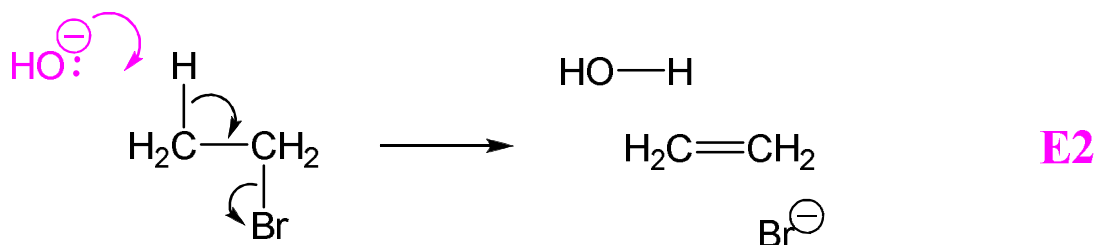
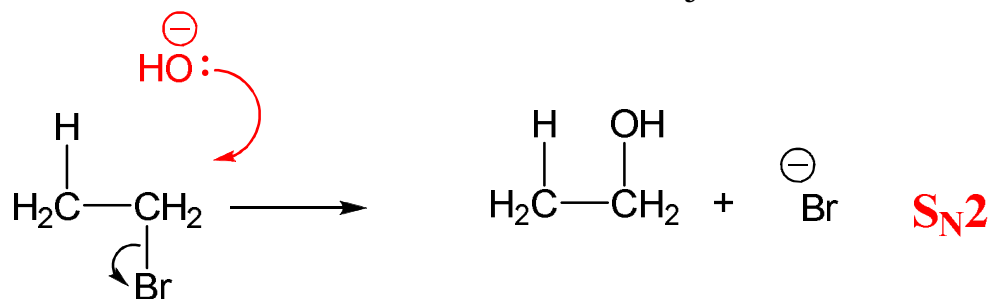
leírás: H és Y eltávolítása **vicinális** helyzetből történik.
Ezért 1,2- vagy α, β - (röviden β -) eliminációról beszélünk.

példa: A Na-etilát ($\text{EtO}^- \text{Na}^+$) mint **közepesen erős bázis** hatására könnyedén megy végbe az elimináció:



memo: Igen hasonló módon történik a megfelelő alkilklorid ($\text{R}-\text{Cl}$) vagy alkilfluorid ($\text{R}-\text{F}$) kiindulási anyagok esetében is az elimináció.

memo: Már láttuk olyan reakciót, amikor az OH^- kölcsönhatásba lépett egy alkil-halogeniddel (pl. EtBr-dal egy $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakció során). Ott az OH^- **mint nukleofil**, itt **mint bázis** fejt ki hatását:

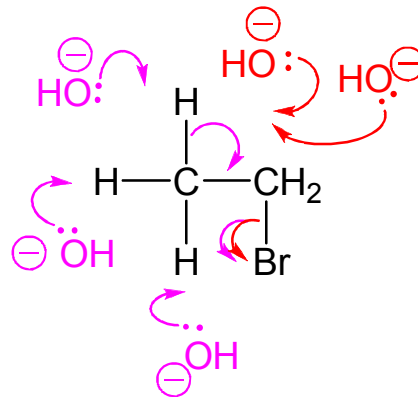


kérdés: Honnan tudja az OH^- hogy mikor **nukleofil** és mikor **bázis**?

válasz: **Nem tudja!** A különbségtétel a **szubsztrátum** (EtBr) oldalán, illetve a **reakciók** kinetikai **paramétereiben** keresendő.

Az OH^- az EtBr-ot

„kerülgeti mint macska a forró kását”



példa: $\text{EtCl} + \text{OH}^-$ főleg EtOH (99%) és csak kevés (1%) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ eredményez, a domináns reakció tehát az $\text{S}_{\text{N}}2$

$\text{iPrCl} + \text{OH}^-$ kevés iPr-OH-t (20%) és főleg (80%) $\text{CH}_3\text{-CH}_2=\text{CH}_2$ eredményez, így itt a jellemző reakció az **E2**

kérdés: Az eliminációs reakció egy vagy esetleg több lépésben zajlik?

válasz: Elvben lehet

- **egylépéses** (szimultán hasad H-C és Y-C) \Rightarrow **E2**

- **kétlépéses**

amelynek során először hasad Y-C és azután H-C \Rightarrow **E1**

amelynek során először hasad H-C és azután Y-C \Rightarrow **E1cB**

Az E2 erős bázissal kiváltott reakcióút

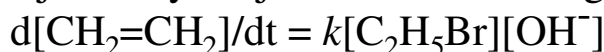
(bimolekuláris elimináció)

kérdés: egyformán **befolyásolja-e** mind a reagens mind a szubsztrátum koncentrációja az eredményes reakciót?

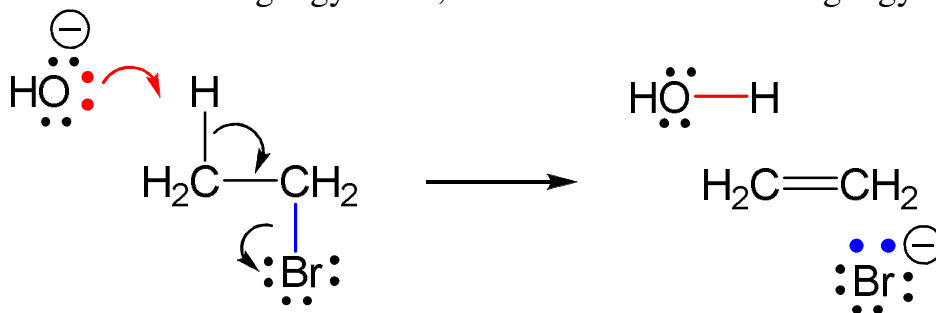
válasz: **igen**

módszer: mint az S_N reakció során, most is megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az **idő függvényében**.

tapasztalat: **mind a reagens** (OH^-) **mind a szubsztrátum** ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz

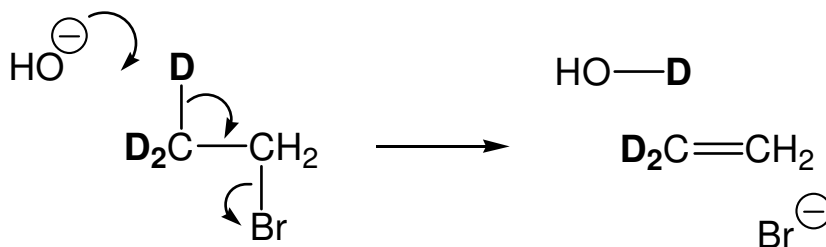


(másodrendű reakció sebességi egyenlete, ahol k a reakció sebességi együtthatója)



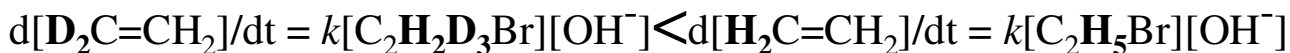
kérdés: hogyan lehet bizonyítani hogy a bázis hatására a reakció során **egyszerre hasad-e el** a H-C és az Y-C (pl. Br-C) kötés?

módszer: deutérium-helyettesítés okozta **kinetikus izotóp effektus**



háttér: azonos molekuláris környezetben a C–D erősebb mint a C–H kötés

1. tapasztalat: a nehezebb izotóp, a D jelenléte miatt a reakció lassabban megy:



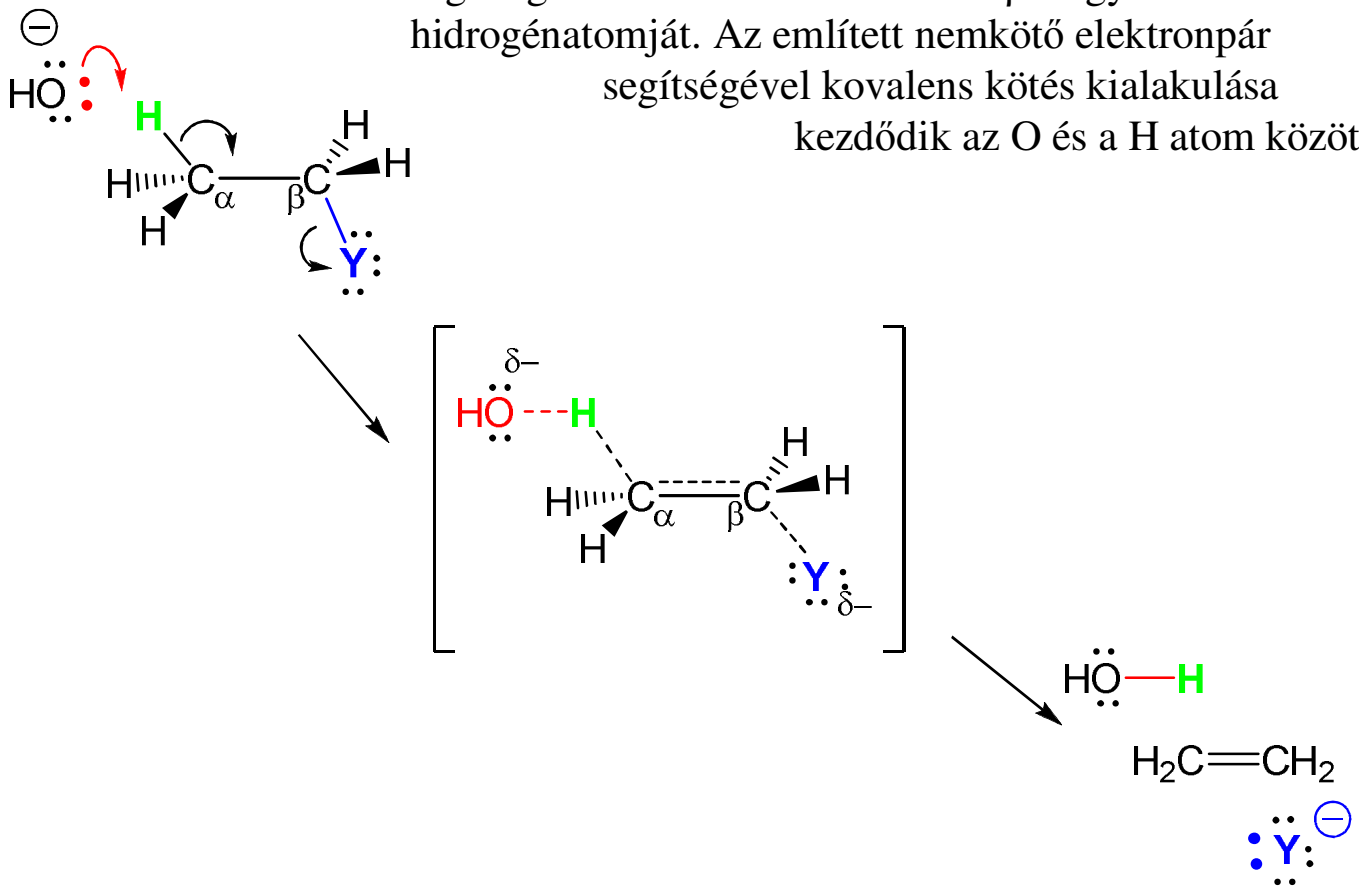
következtetés: a C–D kötéshasadás része a sebességmeghatározó lépésnek,

2. tapasztalat: ha a Br-ot más távozó csoportra cseréljük (pl. Cl) az **is** befolyásolja a reakciósebességet.

végkövetkeztetés: tehát a kinetikusan mérhető lépés során megy végbe, azaz **egyszerre zajlik** mindkét (H-C és Y-C) hasadás.

mechanizmus:

a folyamat bimolekuláris (**szinkronizált**)
a hidroxidion egyik nemkötő elektronpárjának segítségével **elkezd** leszakítani a β C egyik hidrogénatomját. Az említett nemkötő elektronpár segítségével kovalens kötés kialakulása kezdődik az O és a H atom között.



Közben a szakadó H-C kötés során **felszabaduló elektronpár** megkezd a π kötés **kialakítását**. Minek hatására a távozó csoport „távozni kezd”.

A köztitermékben az **elektronsűrűség** mintegy **áramlik** a bázis felől a távozó csoport felé, amely folyamat közben kialakul a π kötés és elhasad 2 szigmakötés.

Az E1 reakcióút (unimolekuláris elimináció amit nem bázis hanem a megfelelő oldószer vált ki)

kérdés: ugyanazzal a mechanizmussal megy erős bázis jelenlétében az **etil-bromid** mint a **terc-butil-bromid**?

válasz: Nem kell hozzá OH⁻, már a vízzel önmagában is megy a reakció.

magyarázat: elimináció kapcsán nincs sztérikus gátlás, hiszen nem a szénatomon megy a reakció, mert akkor szubsztitúció volna-, **hanem „külső” protonon.**

módszer: mint az E2 reakció során, most is megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

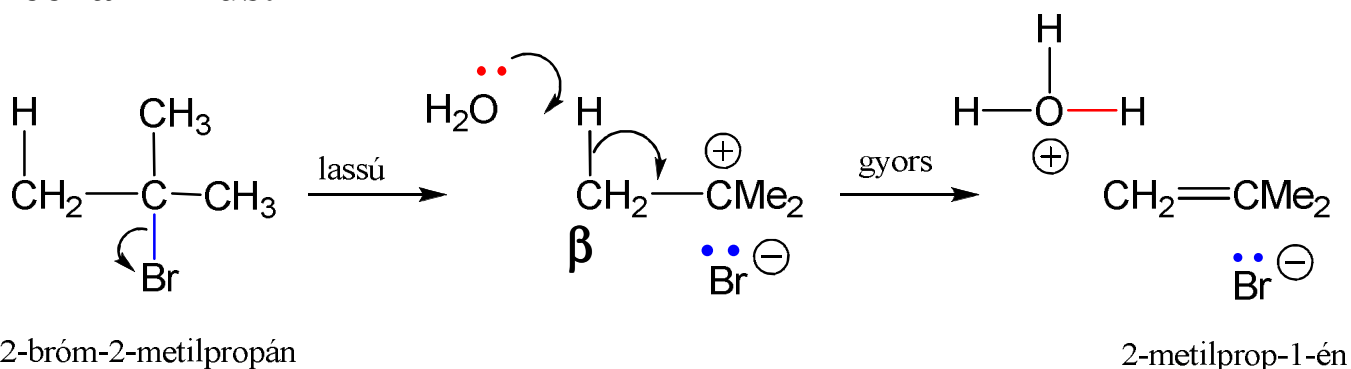
tapasztalat: csak a szubsztrátum (^tBuBr) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz
 $d[\text{CH}_2=\text{CMe}_2]/dt = k[\text{CH}_3-\text{CMe}_2\text{Br}]$

(elsőrendű reakció sebességi egyenlete, ahol k a reakció sebességi együtthatója)

(A sebességmeghatározó lépés az ionizáció (a karbokation képződése))

E1 „csináld magad” amit az oldószer (víz) vált ki. Miután lehasadt az anion, a karbokation úgy stabilizálódik hogy lead egy protont egy környezeti víznek.

mechanizmus:



következtetés: A víz koncentrációja irreleváns [H₂O] (mint az S_N1-nél)
A bróm lehasadása (1. lépés) és így a **karbokation képződése** a **sebességmeghatározó** lépés.

memo: Megint itt a talány, hogy honnan tudja az H₂O hogy mikor **nukleofil** és hogy mikor a szerepe **csupán szolvólízis, mint most?**

Nem tudja, ezért is kapunk gyakran „vegyes” terméket.

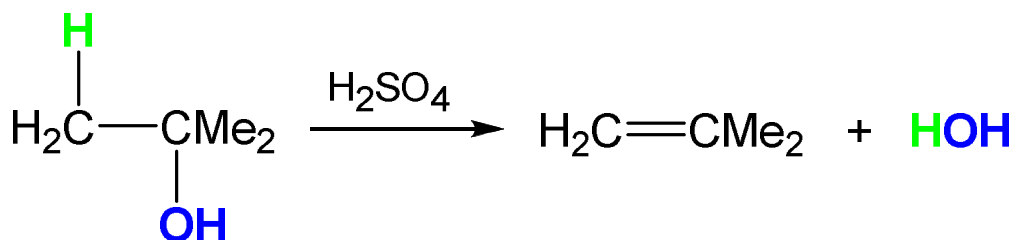
példa: ^tBuCl vizes alkoholban 17% izobutilén és 83% ^tBuOH eredményez.

A **2.** lépésben dől el hogy a víz a **karbokationra** vagy a **H β** -ra támad.

Szén-szén kettős kötés kialakulását eredményező elimináció

kérdés: El tudunk-e szelektíven távolítani a szénláncról egy **Y** és egy **H** szubsztituenst savkatalízissal, ha azok vicinális helyzetűek?

válasz: Igen, ha **Y** pl. **hidroxilcsoport**

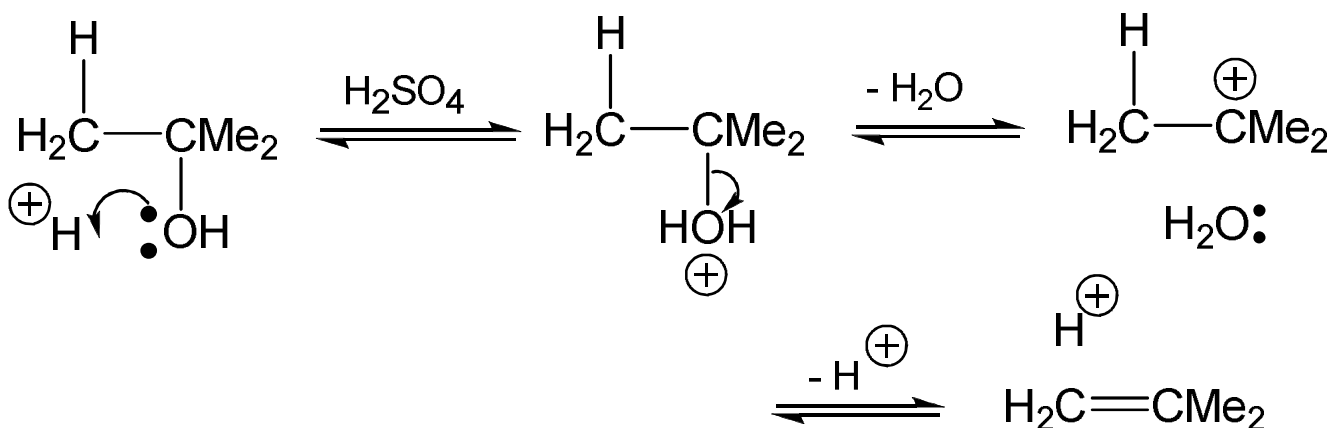


kísérlet: Tekintsük az etanol savas oldatát.

leírás: Y és H eltávolítása most is vicinális helyzetből történik. Ezért itt is **1,2-** vagy **α,β** (röviden csak **β**) eliminációról beszélünk.

mechanizmus:

a protonálódó hidroxilcsoport ($-\text{OH}_2^+$) víz formájában távozik, hátrahagyva egy karbokationt, amely protonleadással stabilizálódik:



memo: a sav **csak katalizátora** az eliminációnak, nem fogy el!

példa: Az alkohol rendűségével nő az elimináció sebessége éppen úgy mint azt a oldószerrel kiváltott **E1-mechanizmus** során láttuk:

