

Alifás halogénvegyületek

Szerkezet

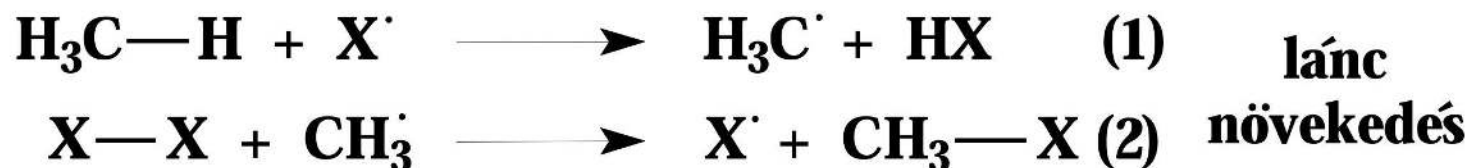
	Kötéstávolság (Å)	Homolitikus disszociációs energia (kcal/mol)
Alkil-F	1,38	116
Alkil-Cl	1,77	81
Alkil-Br	1,91	66
Alkil-I	2,21	51
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$	1,69	104
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$		60
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Br}$	1,86	

Gyökös reakciók

Termokémia I.

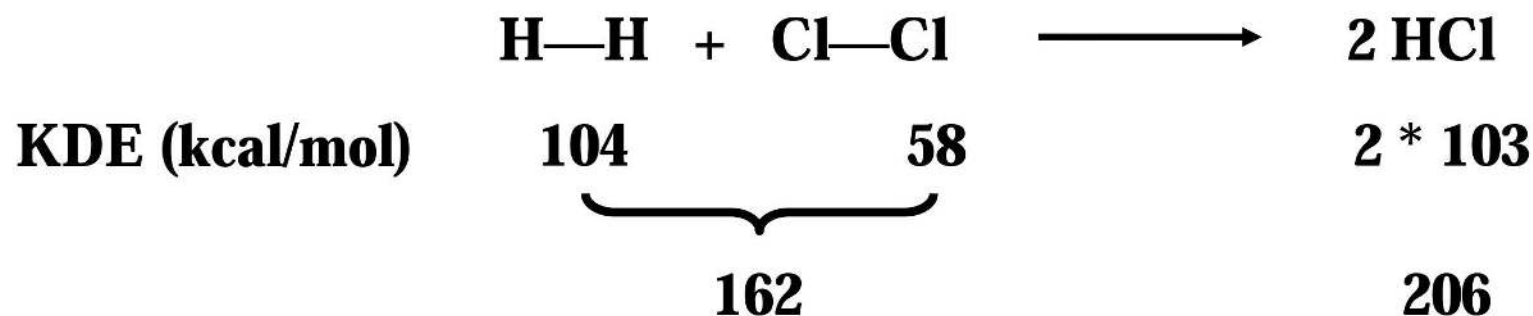
$$\Delta H_{\text{reakció}} = -\text{KDE (termékek)} - [-\text{KDE (reaktánsok)}]$$

Metán halogénezése



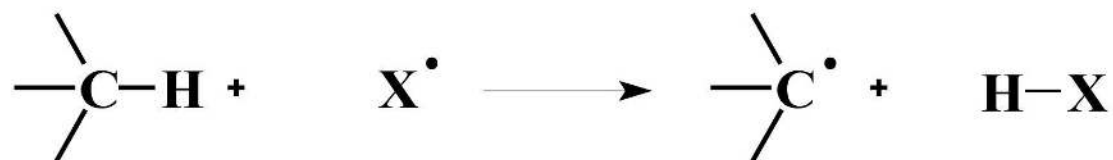
			KDE (kcal/mol)
F—F	→	2 F [·]	38
Cl—Cl	→	2 Cl [·]	58
Br—Br	→	2 Br [·]	46
I—I	→	2 I [·]	36
H—F	→	H [·] + F [·]	136
H—Cl	→	H [·] + Cl [·]	103
H—Br	→	H [·] + Br [·]	87
H—I	→	H [·] + I [·]	71

Gyökös reakciók Termokémia III.



$$\Delta H_r = -206 - (-162) = -44 \text{ kcal/mol}$$

A halogénezési láncnövekedés (1) lépése:



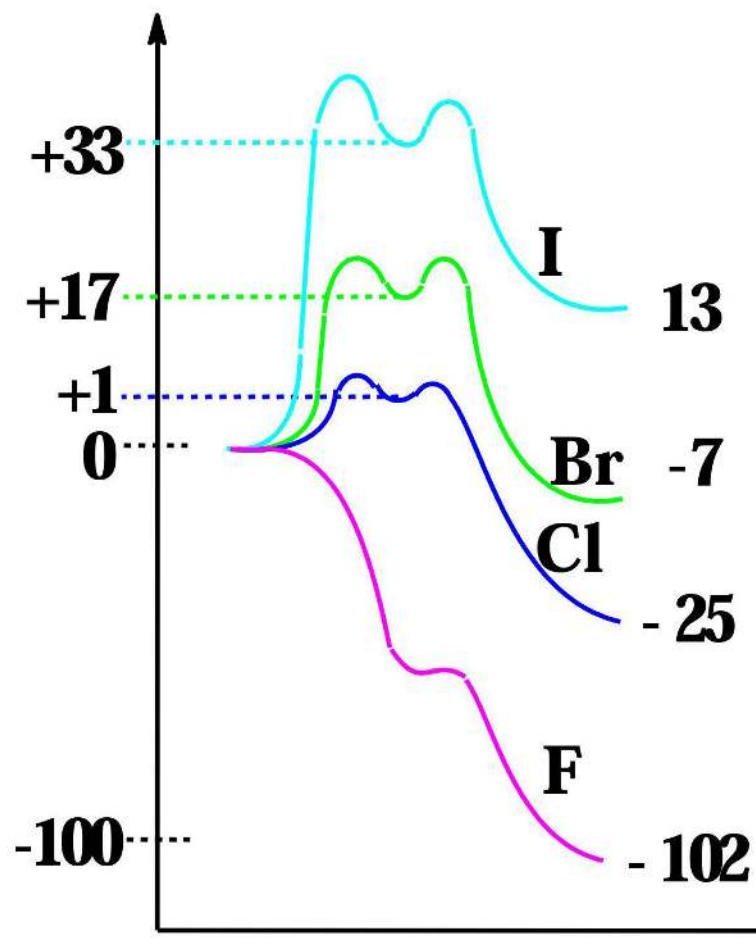
kötés	$X = \text{Cl}$	ΔH_r	$X = \text{Br}$
$\text{H}_3\text{C—H}$	$-103 - (-104) = +1$		$-87 - (-104) = +17$
3°C—H	$-103 - (-91) = -12$		$-87 - (-91) = +4$

Vagyis: a lánc növekedés első lépése endoterm, (de a teljes, (1) és (2) exoterm)
Br sokkal jobban válogat 1° szénatommal nem reagál

Gyökös reakciók Termokémia IV.



A halogénezés láncnövekedési lépéseinek energiaprofilja:



$\text{F}_2 \rightarrow$ extrém reaktív \rightarrow robbanás

$\text{I}_2 \rightarrow$ endoterm \rightarrow nem megy

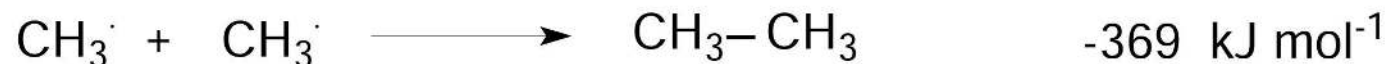
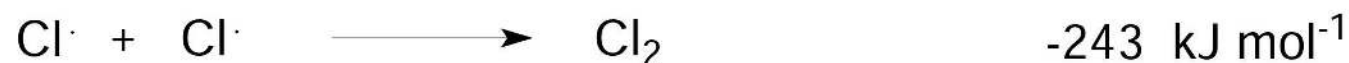
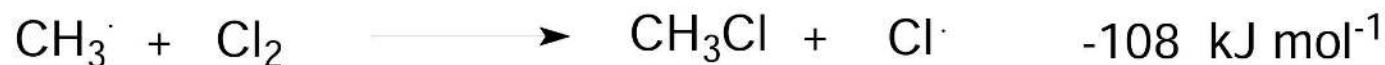
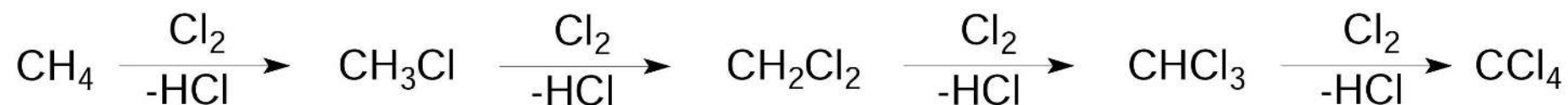
$\text{Cl}_2 \rightarrow$ reaktivitása nagy

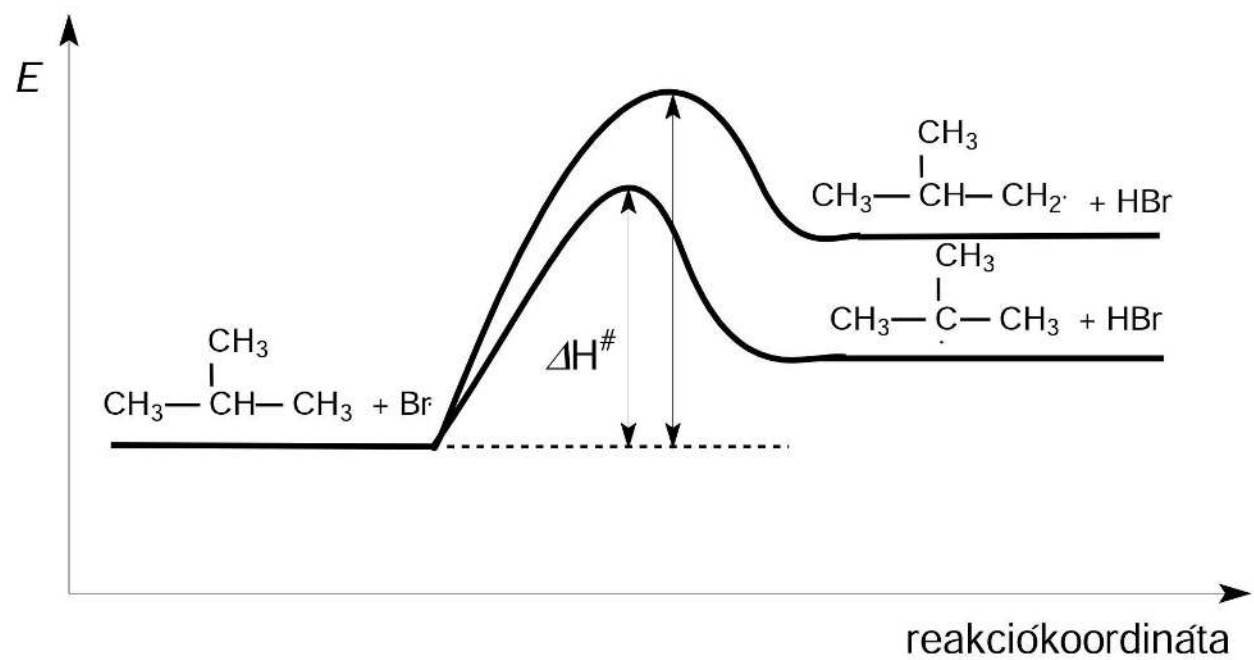
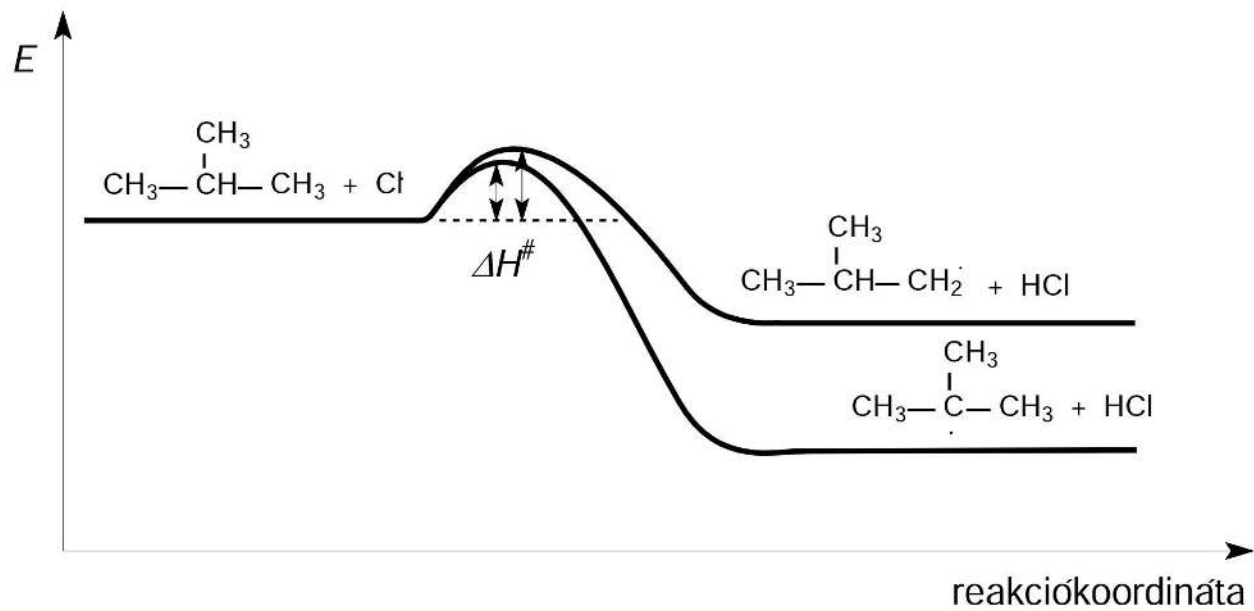
\rightarrow nem szelektív

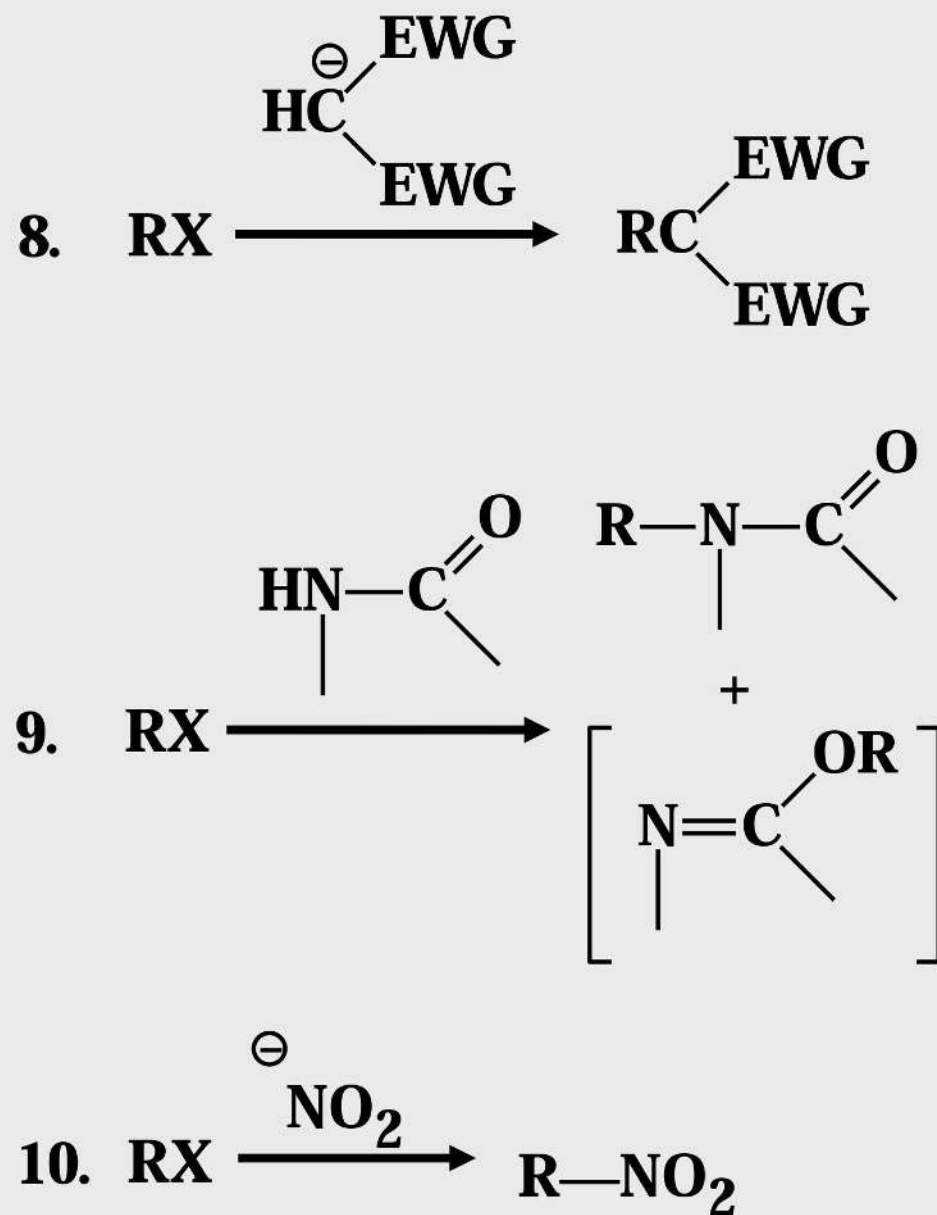
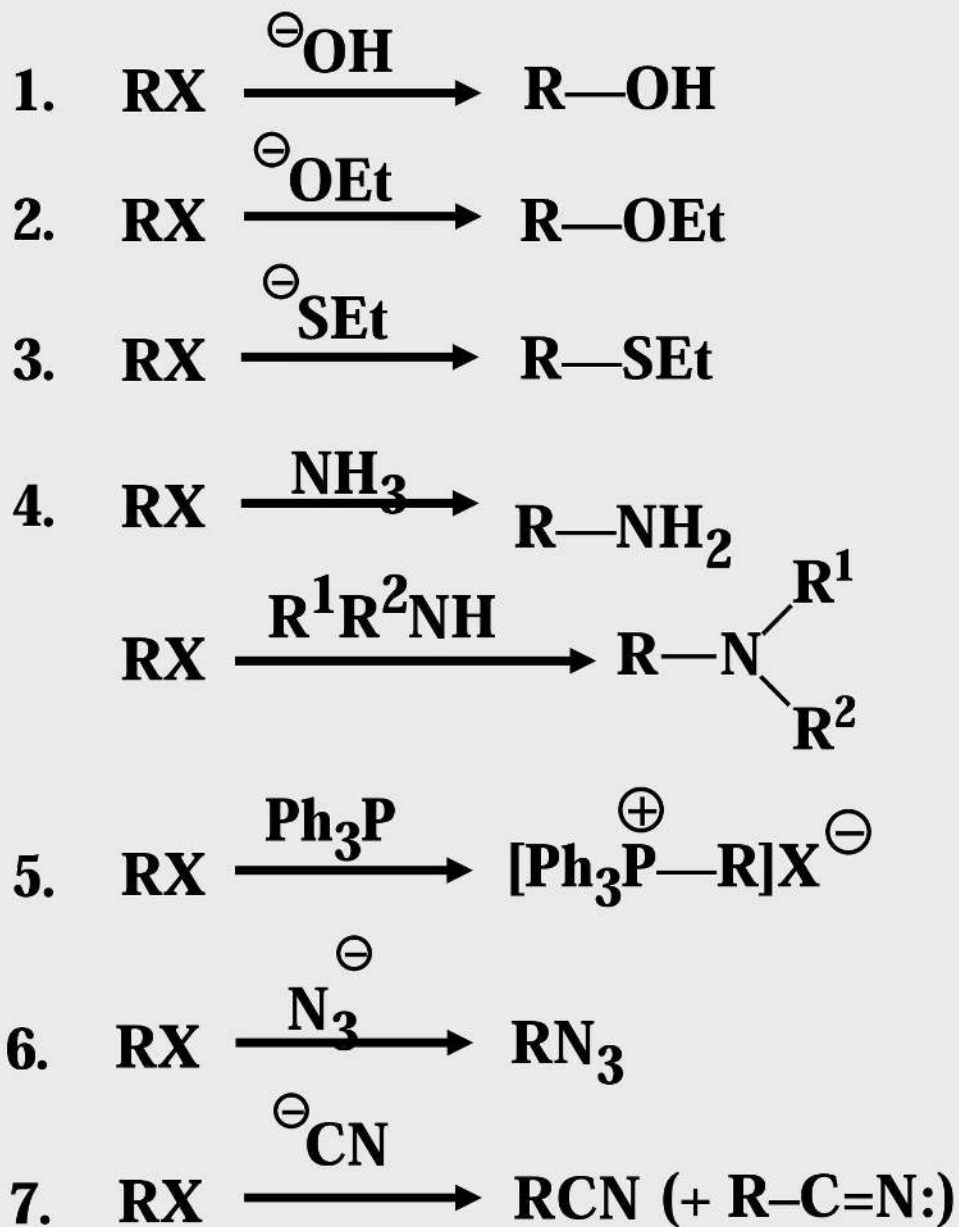
$\text{Br}_2 \rightarrow$ lomha \rightarrow szelektív

(csak a reaktívat)

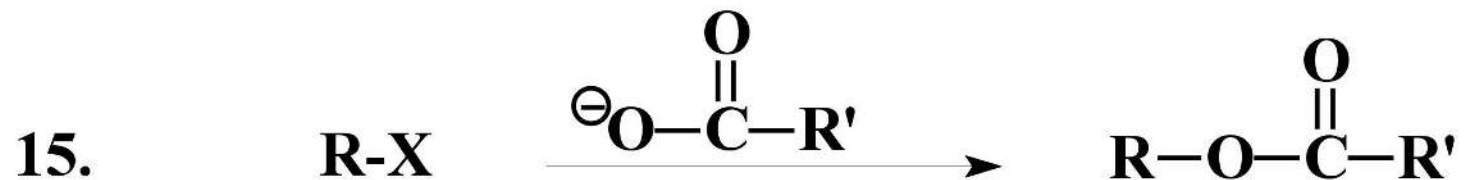
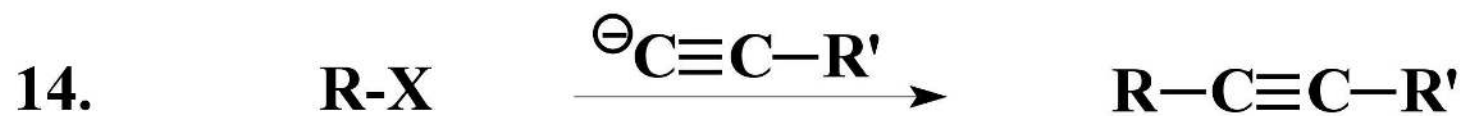
Gyökös halogénezés lépései



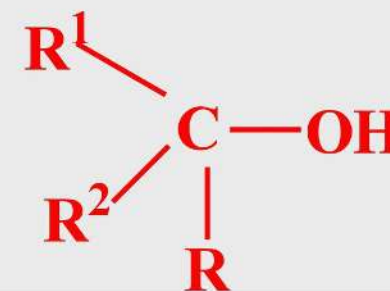
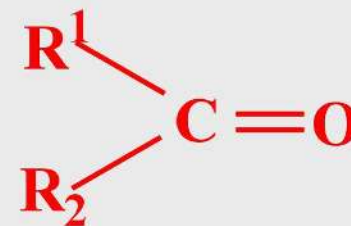
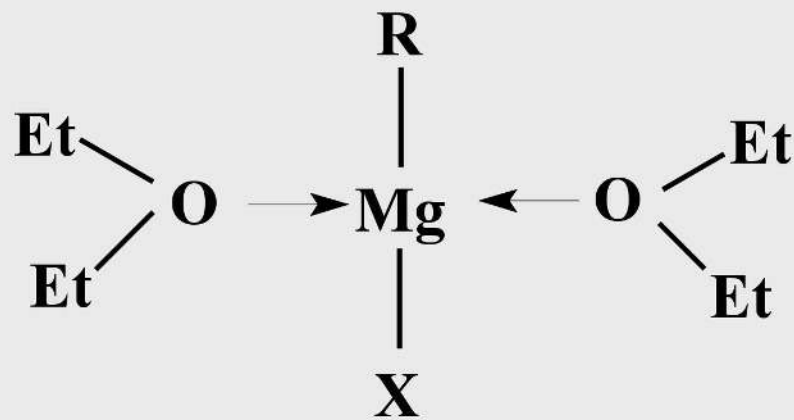




További alkilezési reakciók



Grignard-reakció



Alifás nukleofil szubsztitúció

S_N1 és S_N2

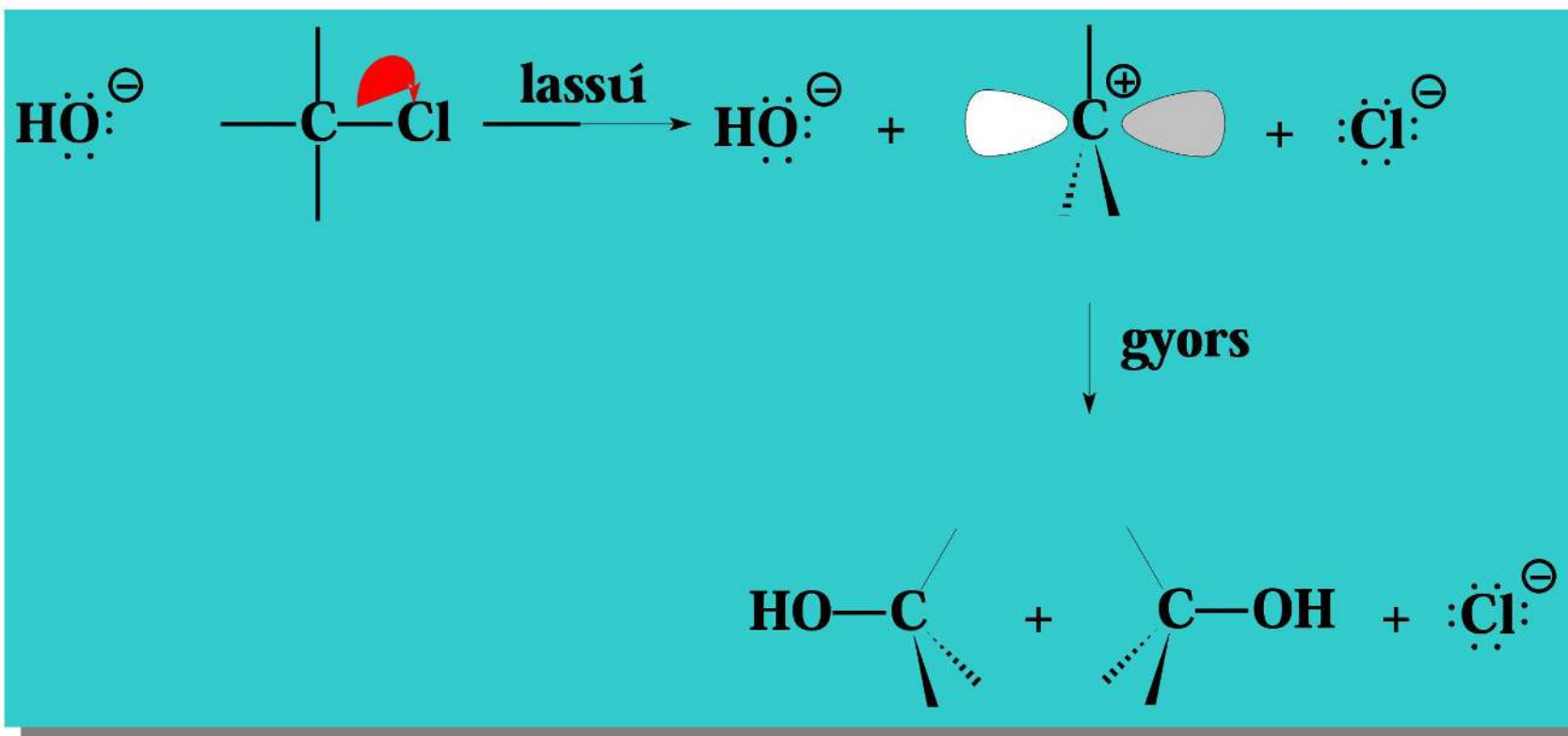
Alkilezés



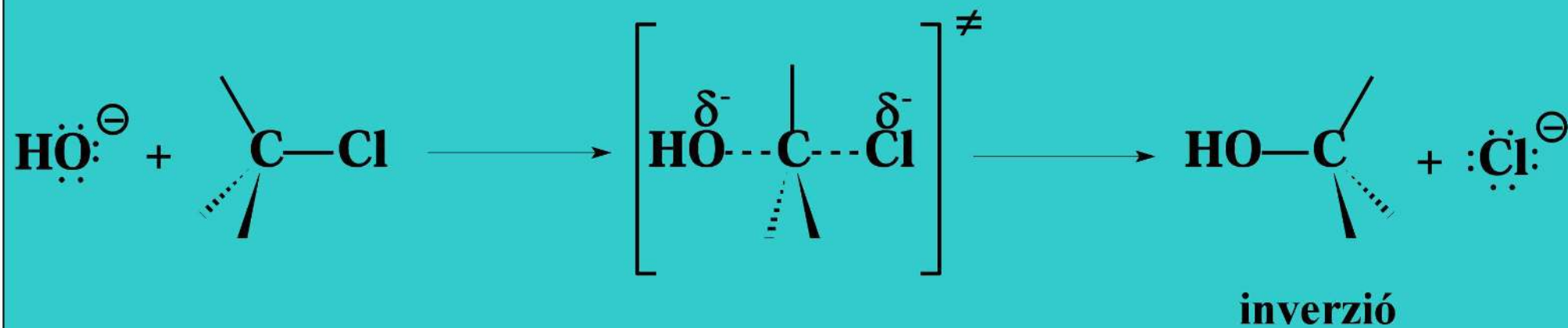
nukleofil

nukleofug

S_N1



S_N2

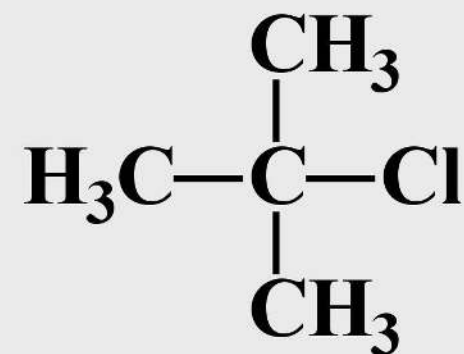
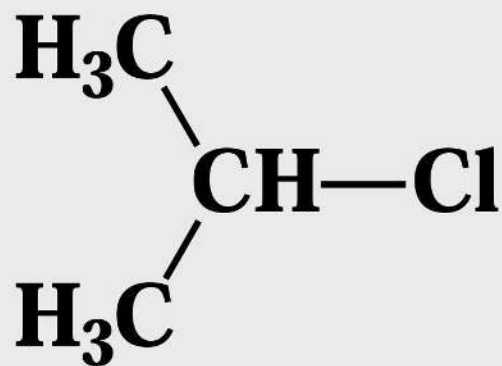


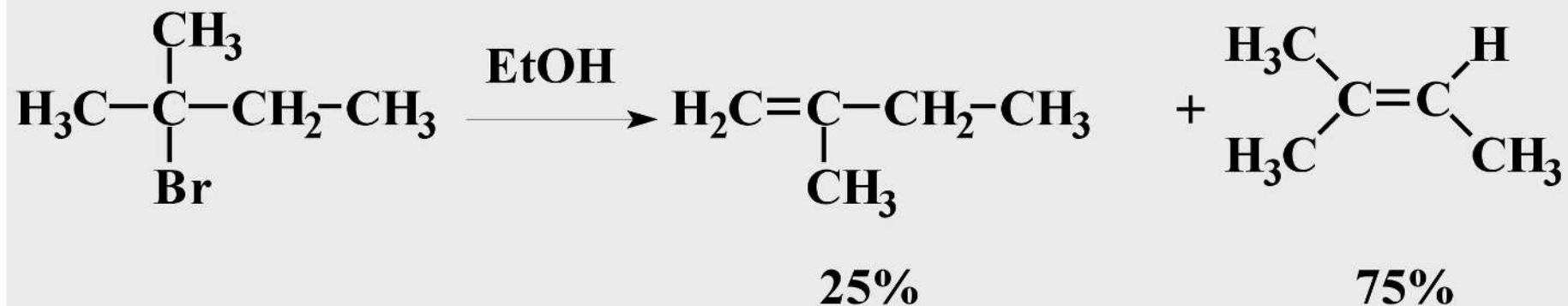


1°

2°

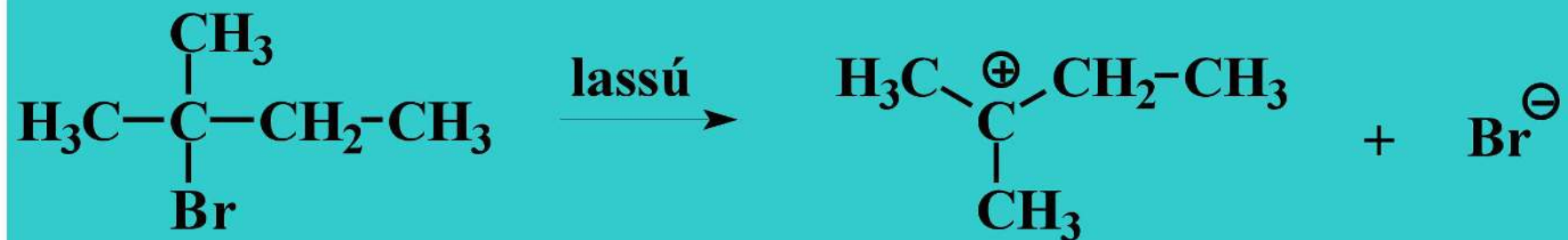
3°



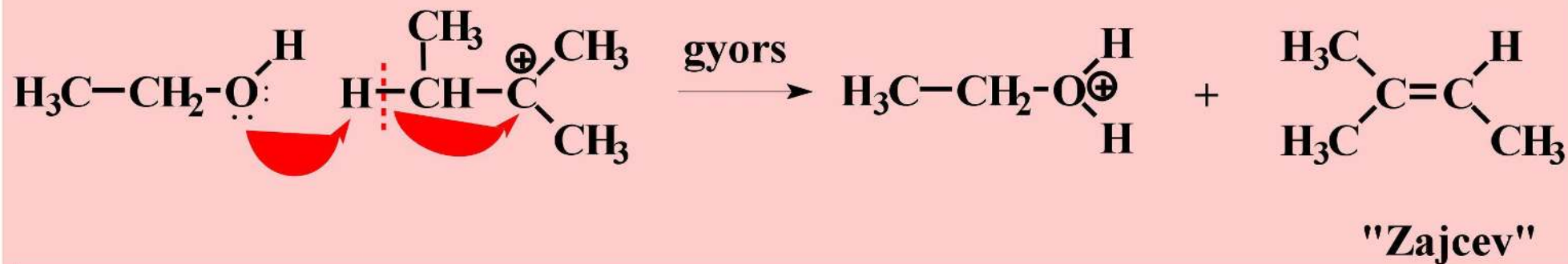
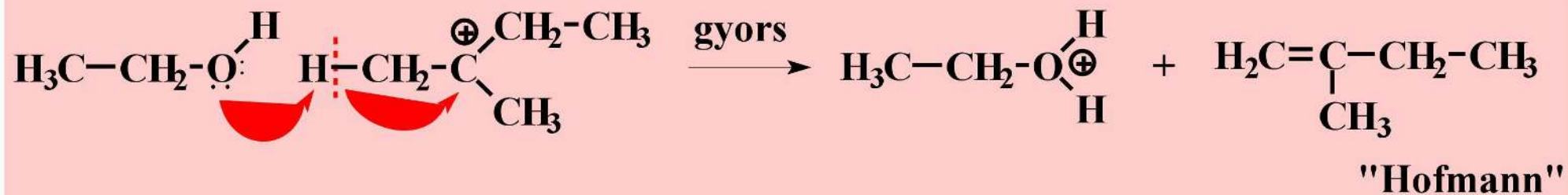
E₁

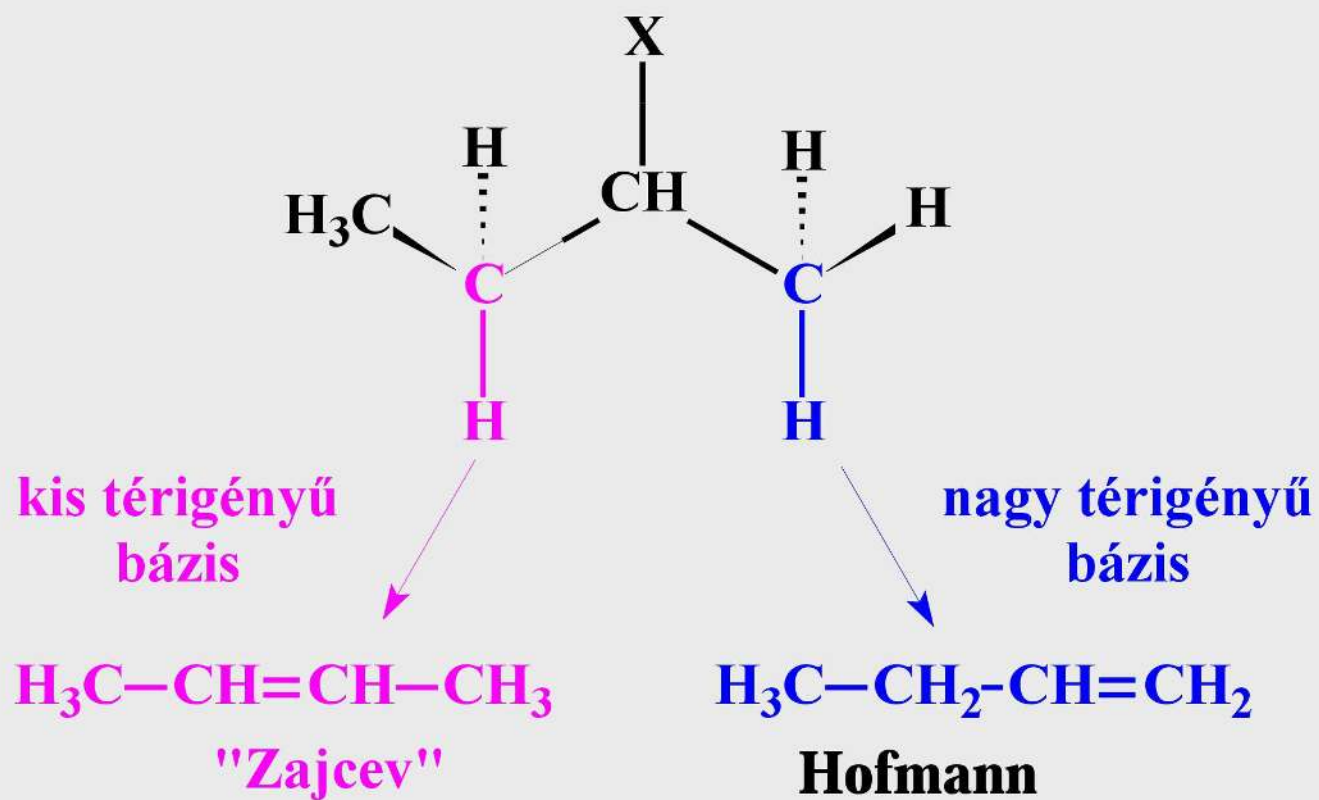
Mechanizmus

1. lépés:



2. lépés:



E₂

Szubsztitúció vs. elimináció

S_N1

S_N2

E₁

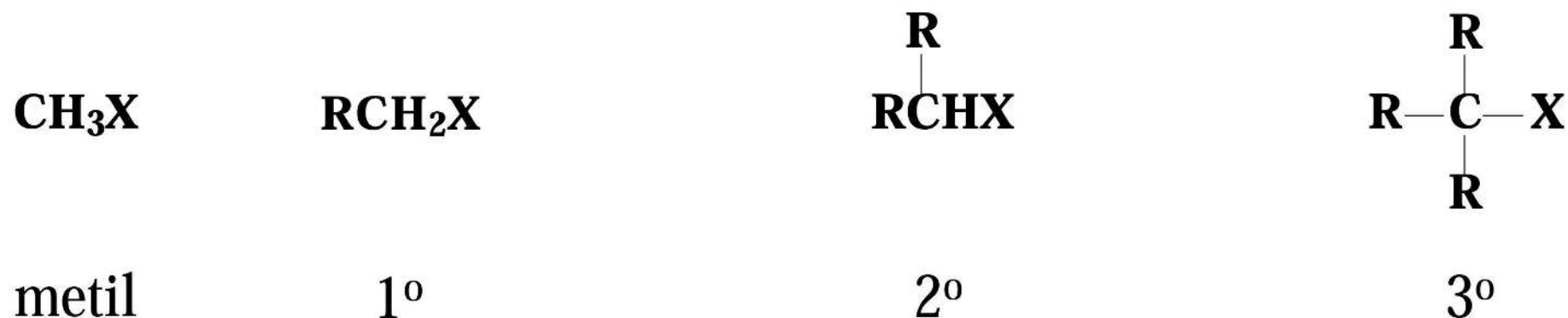
E₂

Mind a 4 mechanizmus konkurrens lehet egymásnak

Függ:

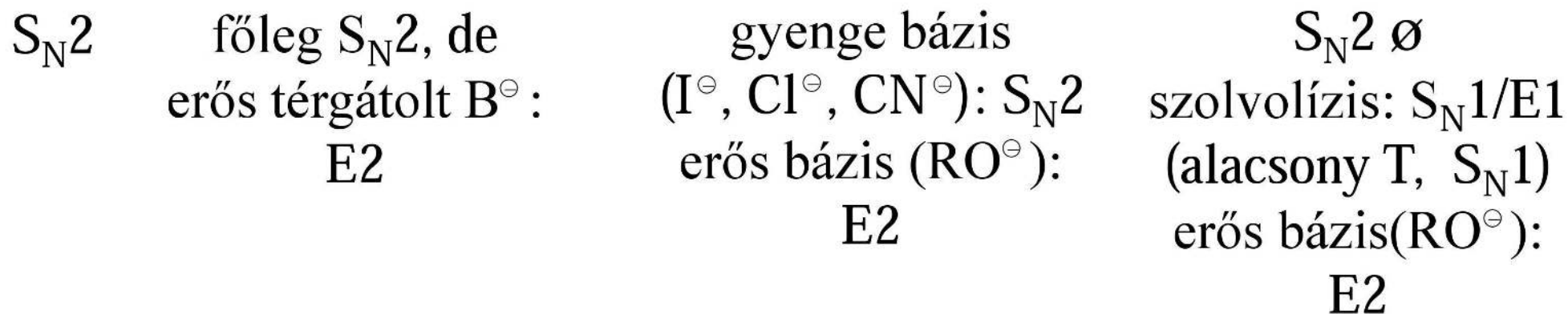
- 1. Szubsztráttól**
- 2. Oldószertől**
- 3. Kilépő (távozó) csoporttól**
- 4. Belépő csoporttól (reagens)**

S_N1 , S_N2 , E1, E2 reakciók

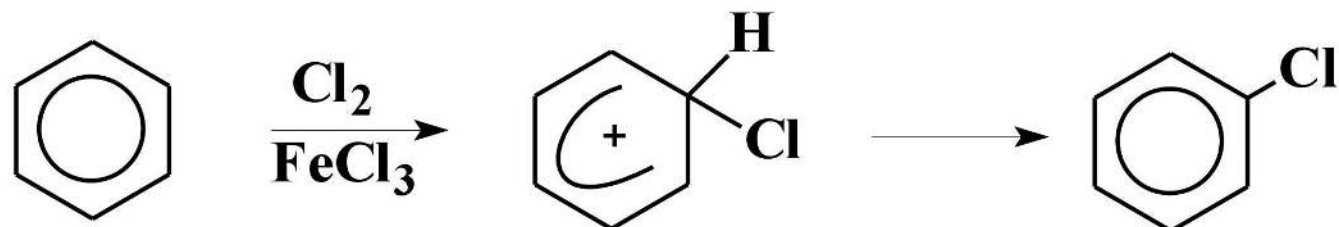


bimolekuláris mechanizmus (S_N2 v. E2)

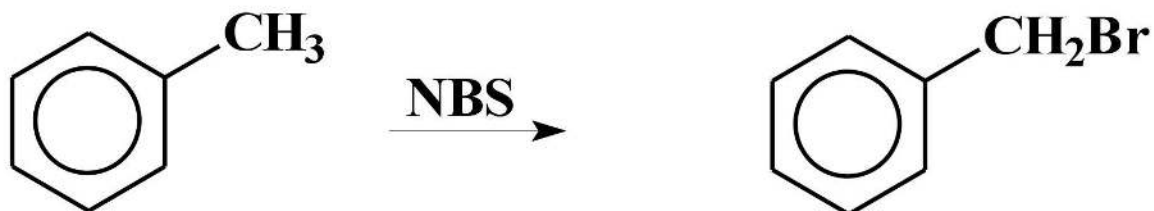
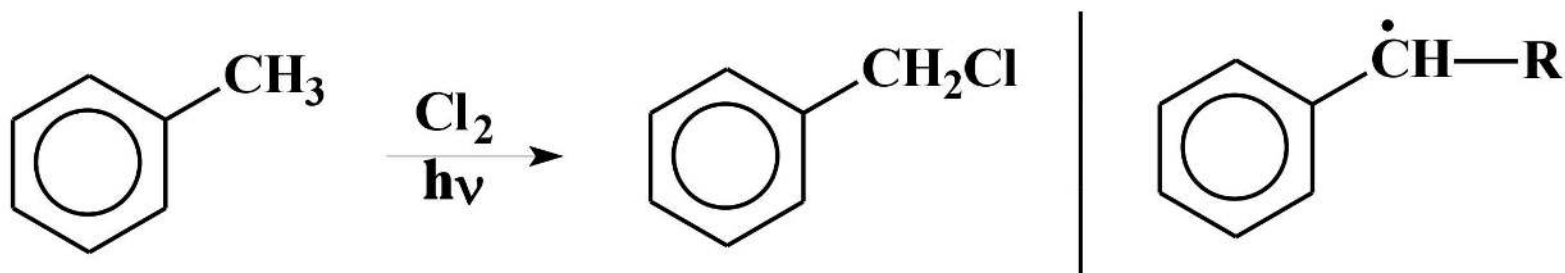
$S_N1/E1$ v. E2



1. S_EAr magszubsztituált származék

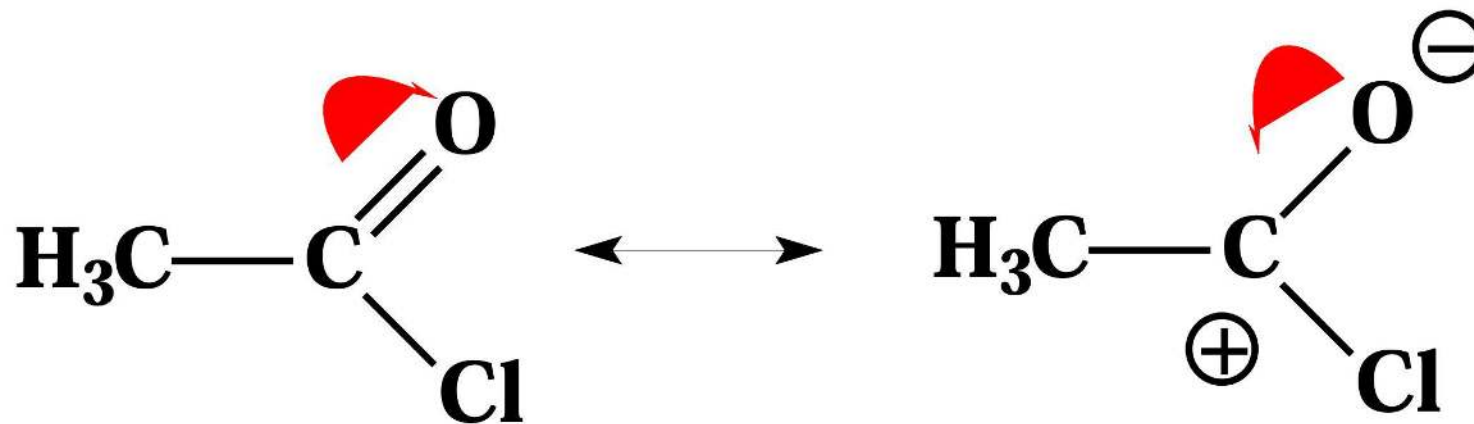


2. S_R oldalláncban halogénezett származék



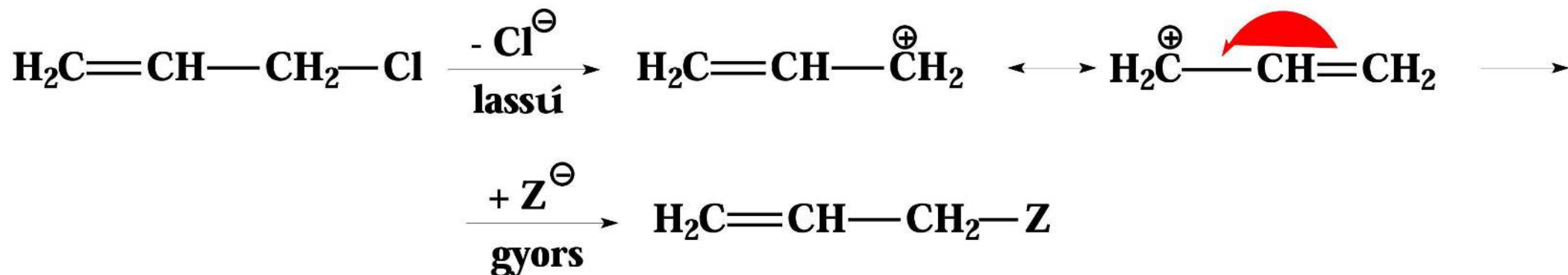
1 > 2 > 3 > 4

1) Acetil-klorid (savhalogenid)



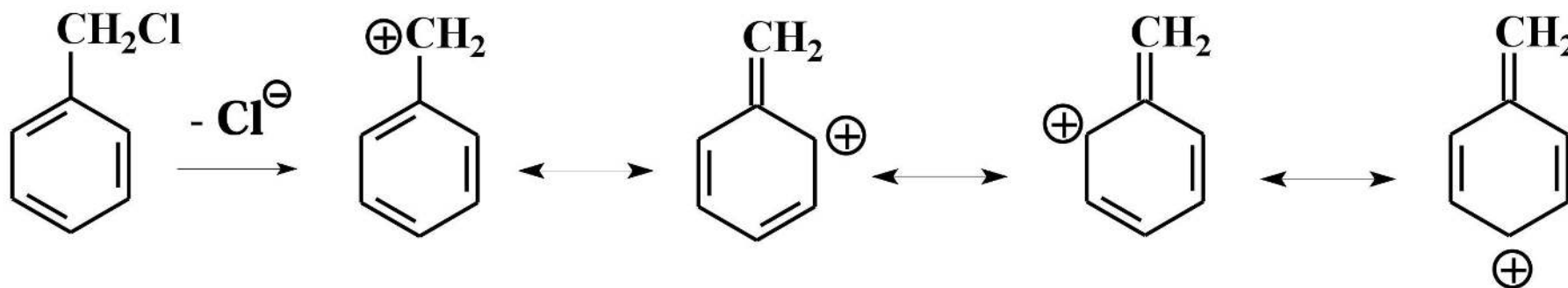
2) Allil-klorid (allil-halogenid)

Allil-kation



Benzil-klorid (benzil-halogenid)

Benzil-kation



benzilkation

allikation

benzilgyök

allilgyök

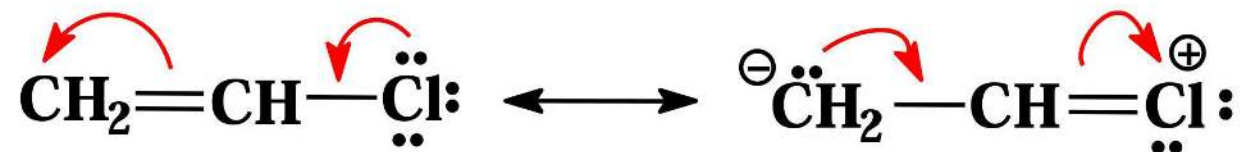
benzilanion

allilanion

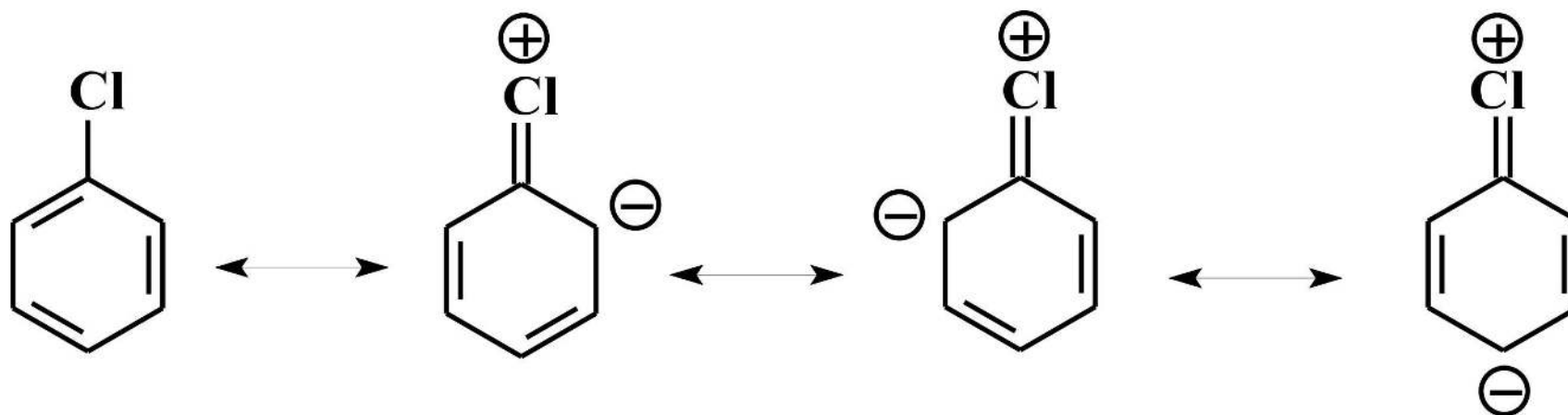
3) Propil-klorid (alkil-/cikloalkil-halogenid)



4) Vinilklorid (halogén-etén)



Klórbenzol (arilhalogenid)



Alifás hidroxivegyületek (alkoholok)
Aromás hidroxivegyületek (fenolok)

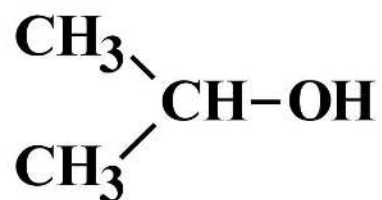
Alkoholok

Csoportosítás a hidroxilcsoportot viselő szénatom rendűsége szerint
(vö. alkil-halogenidek)

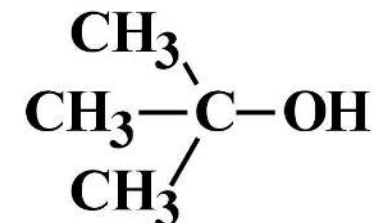


Nevezéktan

n-butanol
primer



propán-2-ol
szekunder



terc-butanol
tercier

Csoportfunkciós nómenklatúra

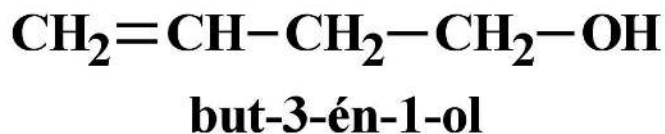
I r.-butil-alkohol
(*prim*-)

II r.-propil-alkohol
(*szek*-)

III r.-butil-alkohol
(*terc*-)

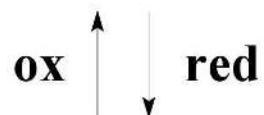
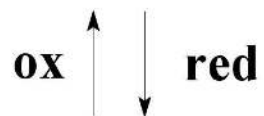
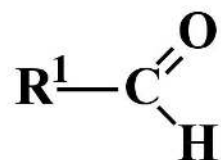
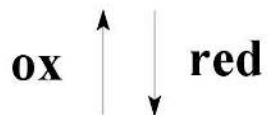
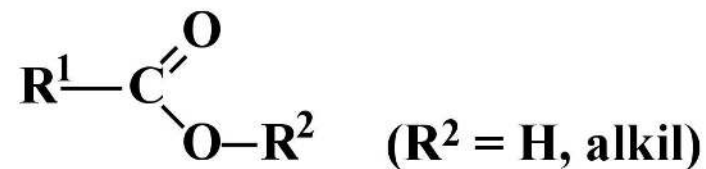
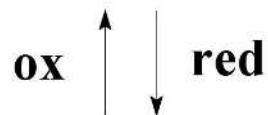
Szubsztitúciós nómenklatúra

Az OH főcsoport, utótagként: **-ol**
előtagként: **hidroxi-**





legmagasabb oxidációs állapot



legalacsonyabb oxidációs állapot

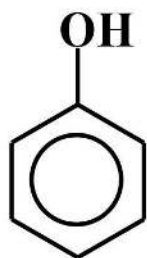
($\text{R}^1 = \text{H, alkil}$)

Fenolok

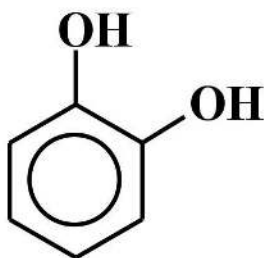
Aromás gyűrűhöz hidroxilcsoport kapcsolódik

Nevezéktan

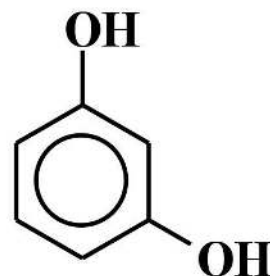
1. Triviális nevek



fenol



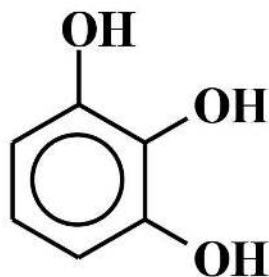
pirokatechin



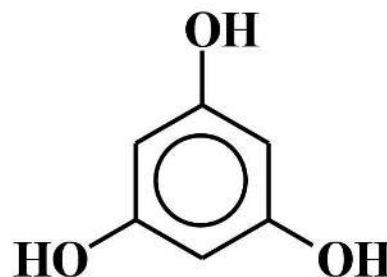
rezorcín



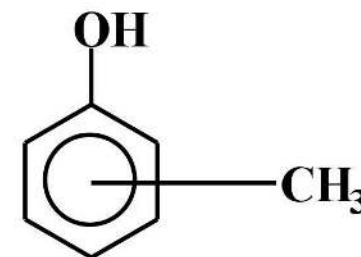
hidrokinon



pirogallol



floroglucin



**krezolok
(3 izomer)**

Saverősség

ásványi savak > karbonsavak > szénsav > fenolok > alkoholok

	pK _a
H ₃ C—COOH	4,76
H ₂ CO ₃	6,3
Fenol	9,9
Metanol	15,2

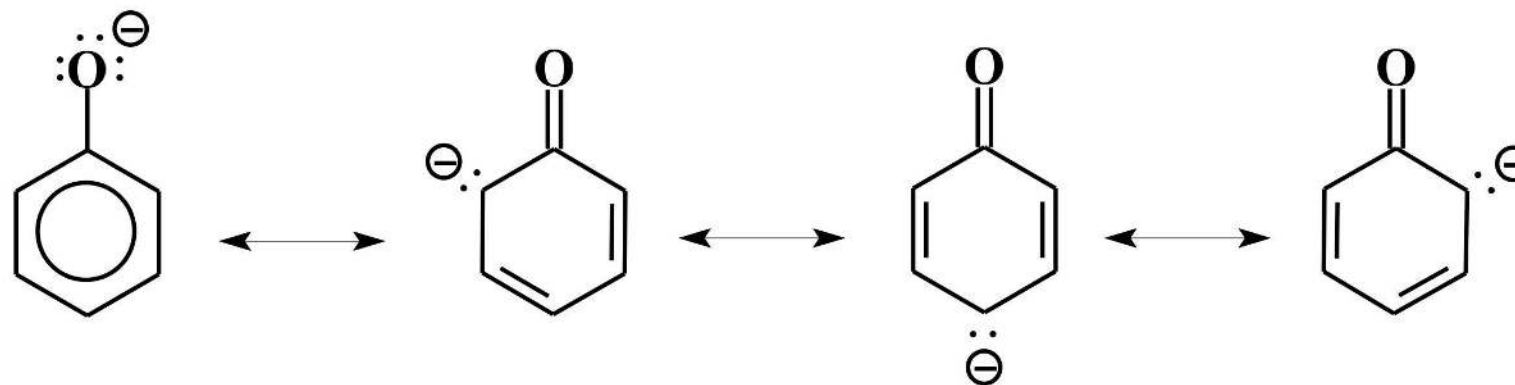
- **I effektus növeli az aciditást** (kisebb pK_a) pl. halogén szubsztitúció

- **M effektus növeli az aciditást** pl. NO₂ csoport

Rezonancia növeli az aciditást pl. RCOOH vs. RCH₂OH

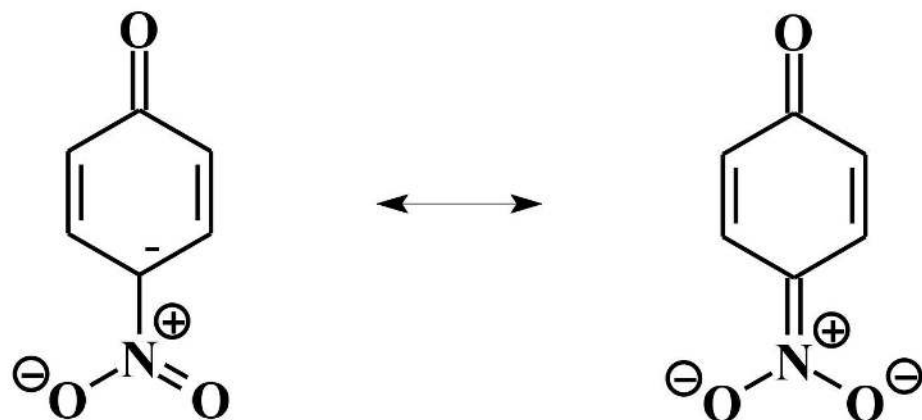
Fenol vs. alkohol

A fenolátanion nagyobb stabilitású, mint az alkoxidanion

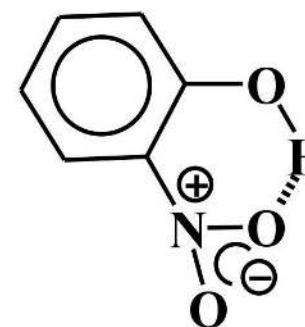


itt a negatív töltés diszpergálódik

Fenolok aciditása jelentősen nő -M szubsztituens hatására

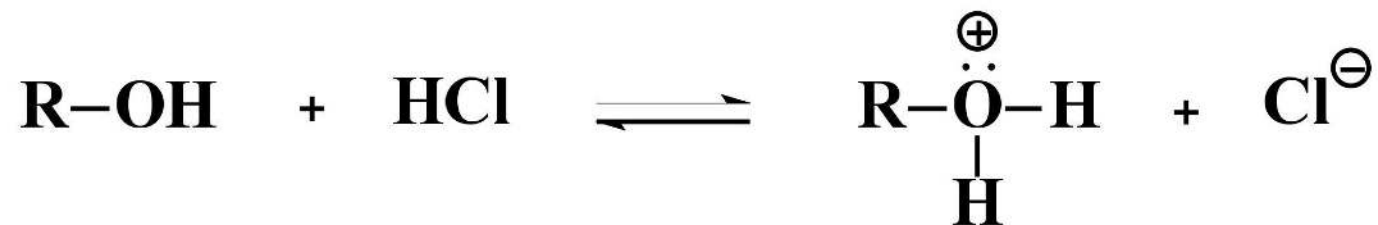


$\text{pK}_a = 7,1$



$\text{pK}_a = 7,2$

Alkoholok amfoterek



oxónium ion
konjugált sav
 $\text{pK}_a = -2$

Mivel az alkohol pK_a értéke \approx a víz pK_a értéke,
vizes közegben nem állítható elő alkoholát ($\text{pK}_a \approx 16$, illetve 15,7)

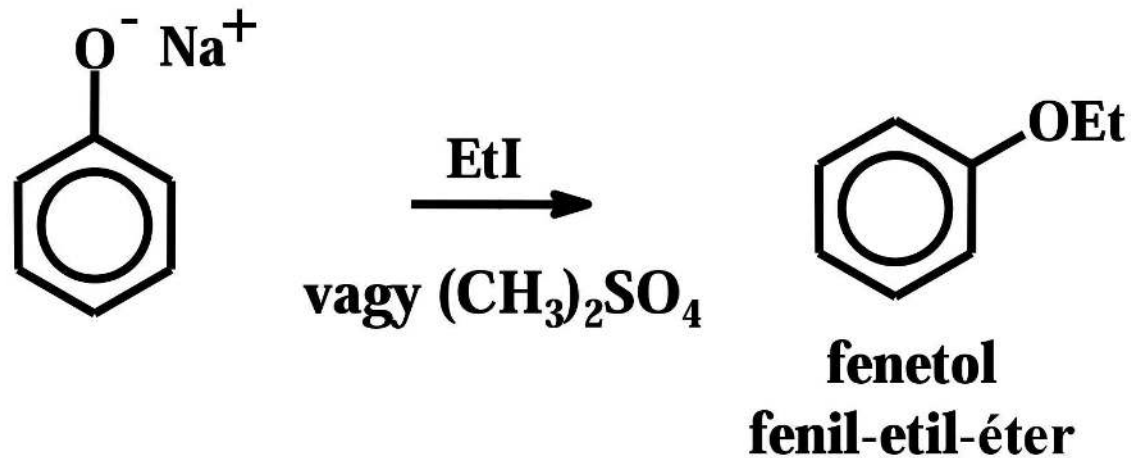


Alkohol fémnátriummal nem abszolútízálható.

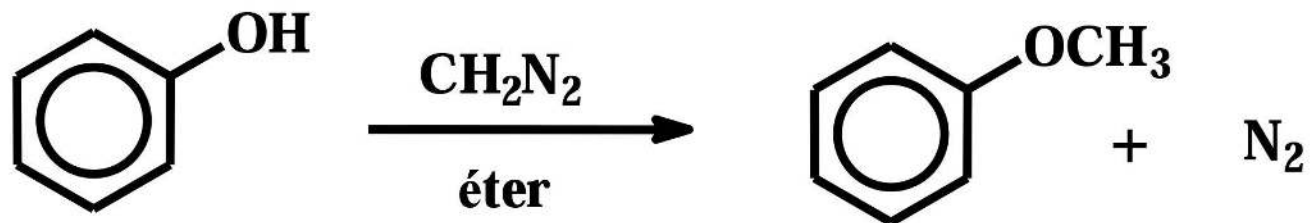
Kémiai tulajdonságok

1. Alkilezés (éterképzés)

Williamson szintézis



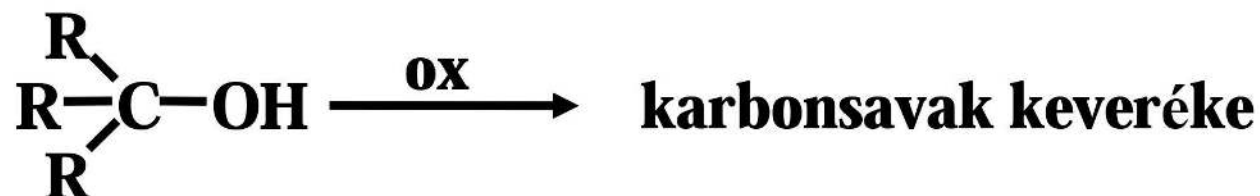
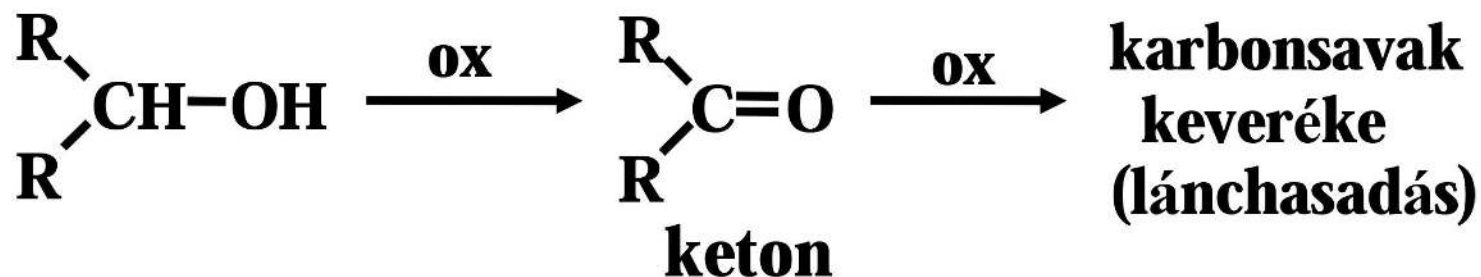
De



(alkoholok nem reagálnak)

2. Oxidáció

a) alkoholok

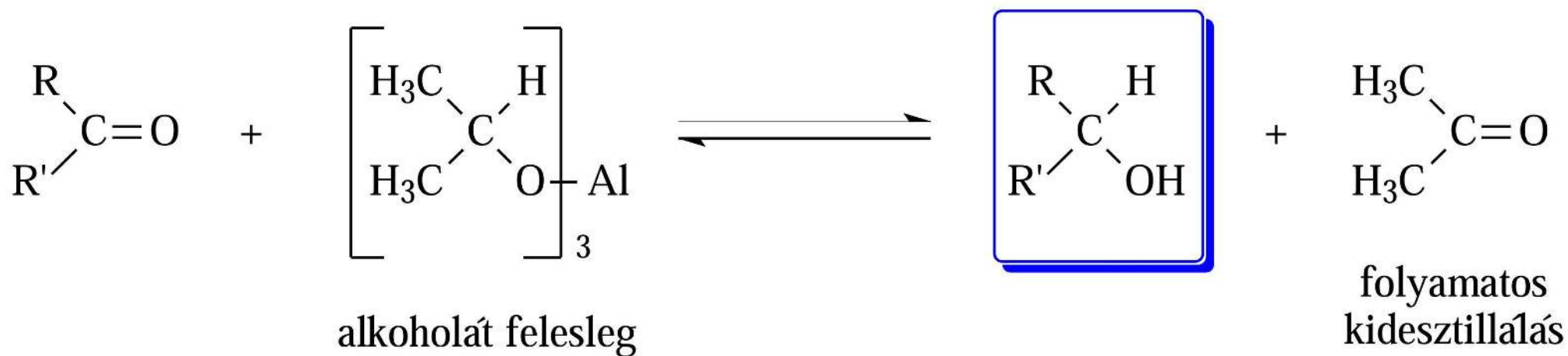


$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CHOH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ is oxidálható

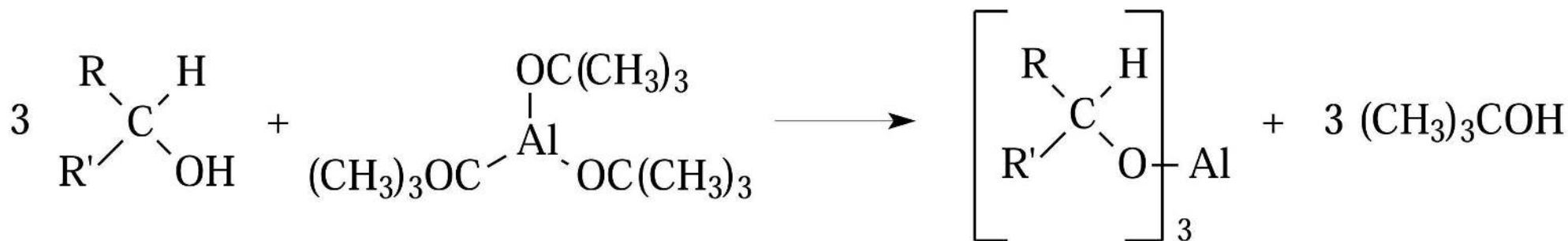
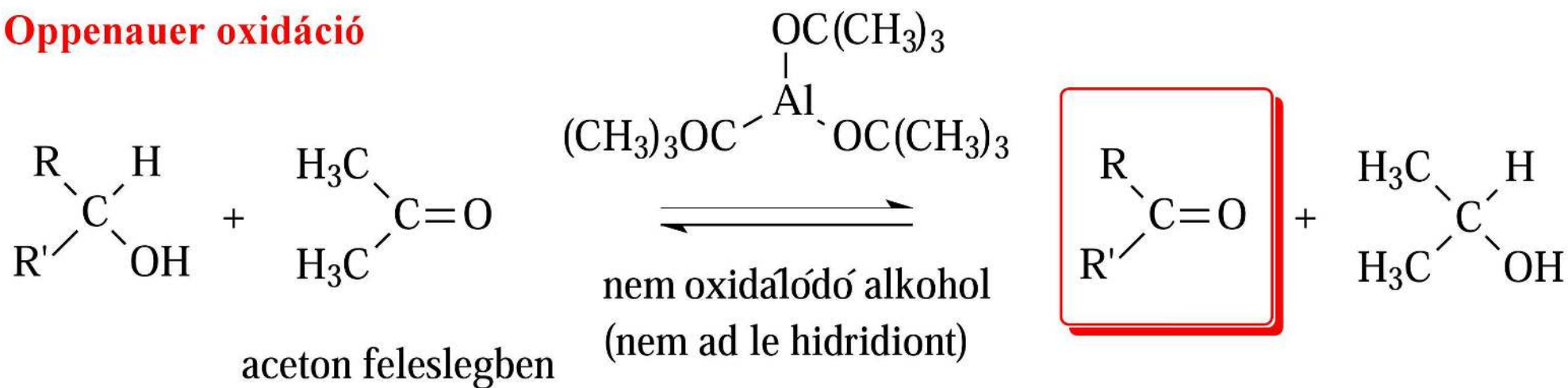
{ Jones r. : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{víz} / 15\text{-}20^\circ\text{C}$
Collins r. : dipiridin - $\text{CrO}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C}$

Swern ox. : $(\text{CH}_3)_2\text{SO} / \text{oxalil-klorid}$

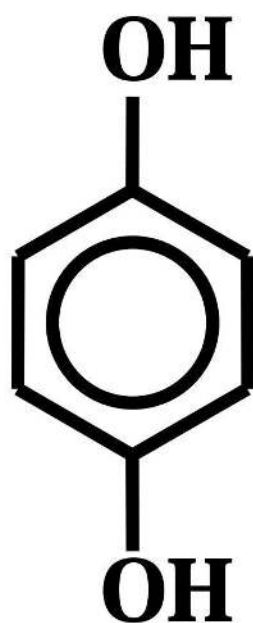
Meerwein-Ponndorf-Verley redukció



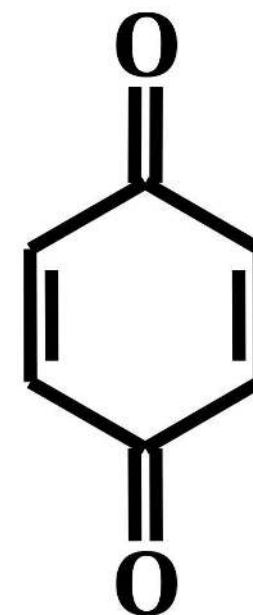
Oppenauer oxidáció



b) fenolok



OX



***p*-benzokinon**

oxidálószer:



Éterek

Két egyértékű szénhidrogéncsoportot egy oxigénatom kapcsol össze



víz/alkoholok/fenolok származékai

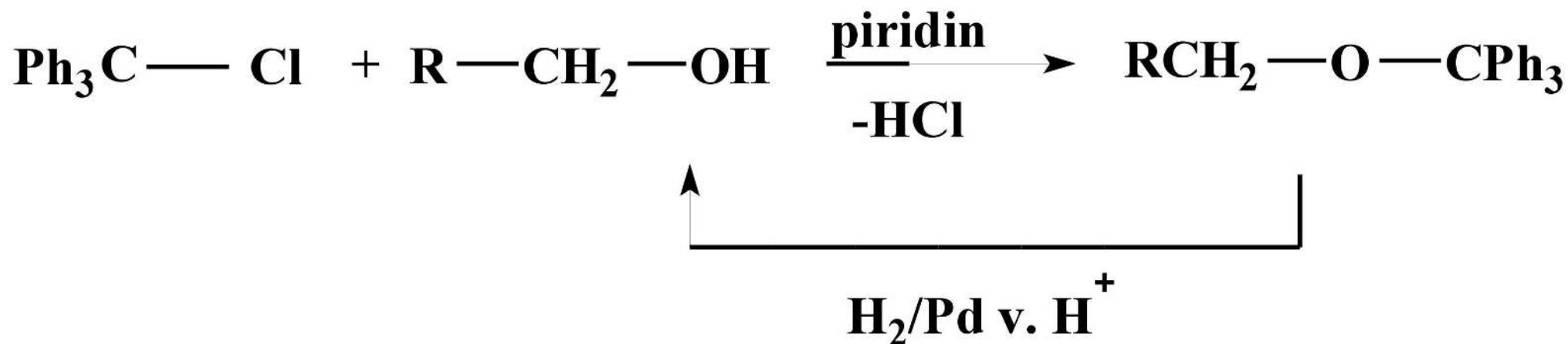
1. a. $\text{R} = \text{R}'$ egyszerű éterek v.
 b. $\text{R} \neq \text{R}'$ vegyes éterek

2. a. Nyítláncú v.
 b. Gyűrűs

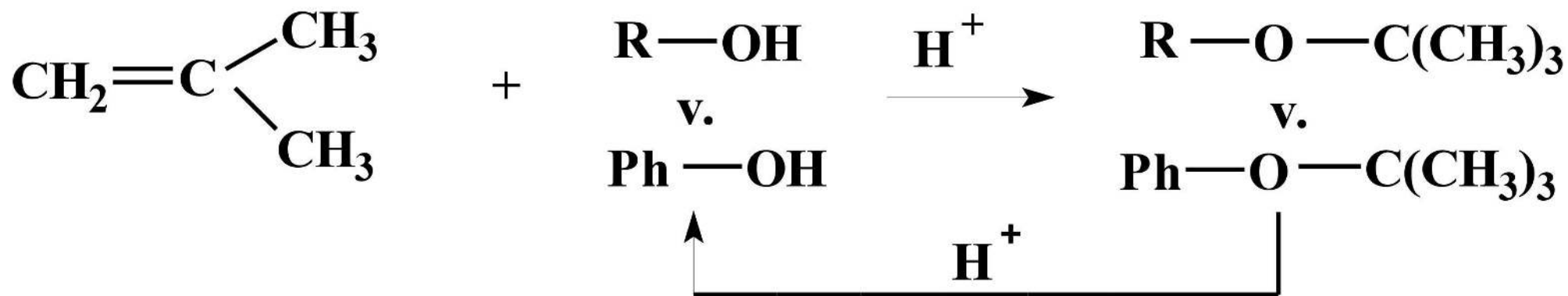
3. a. Telített v.
 b. Telítetlen

Éterek, mint alkoholok védett származékai

1. Tritil-éterek (csak I. r. alkoholok)



2. Terc-butil-éterek



Kémiai tulajdonságok

1. Bázicitás

2. Epoxidokat, vinil-étereket kivéve az éterek **híg savban stabilisak**

Éterhasítás

