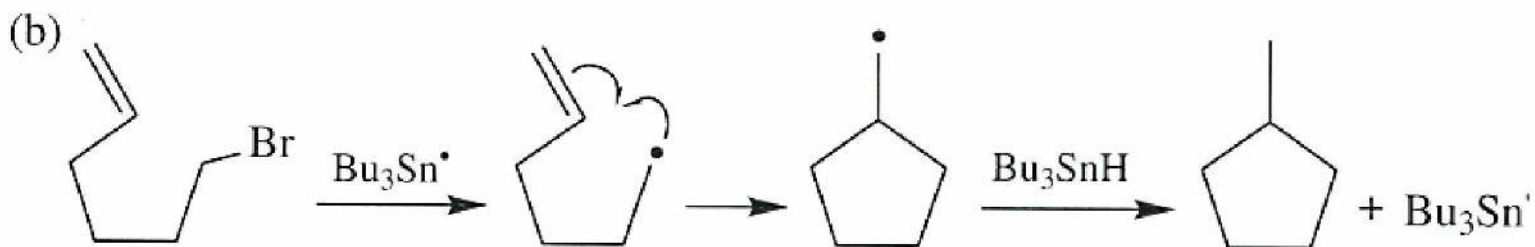
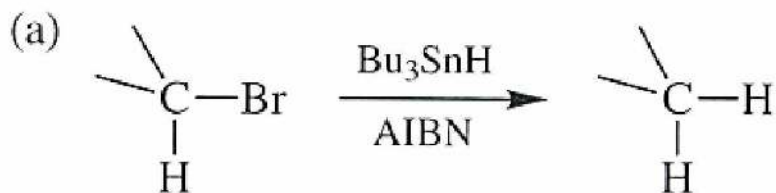


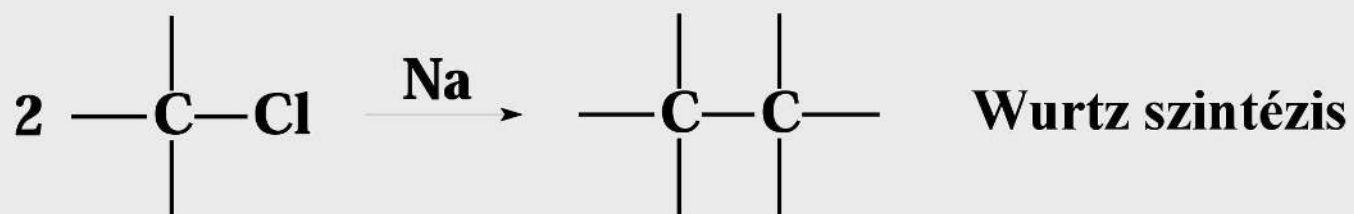
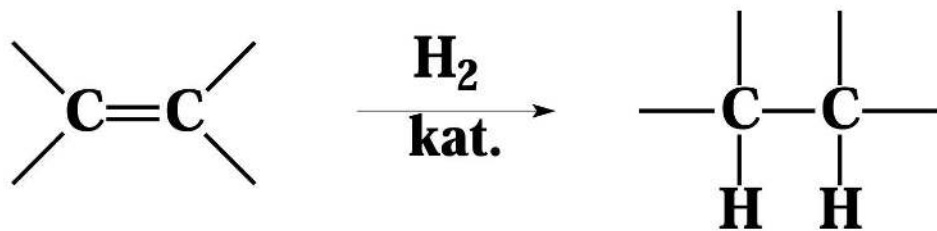
# Alkánok előállítása

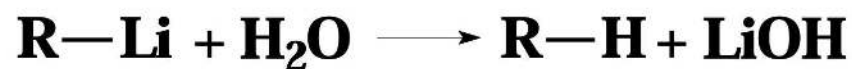
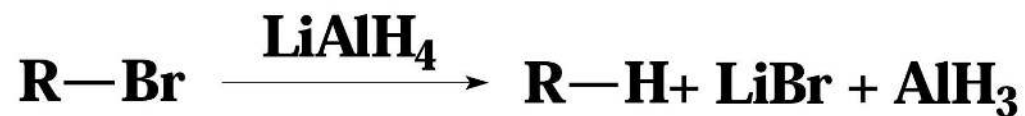
## 1. Fischer-Tropsch szintézis



## 2. Redukciós módszerek







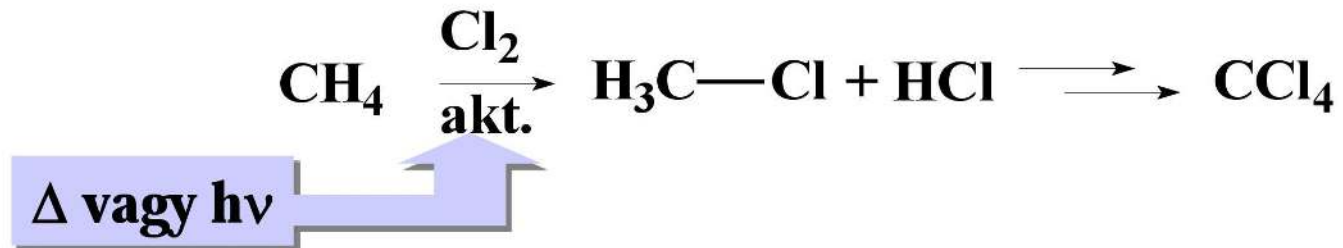
**Kizsnyer-Wolff- Huang-Minlon redukció**

# Alkánok kémiai reakciói

„Parum affinis” kevésbé poláris és polarizálható kötések

## 1. Szubsztitúciós reakciók

### Halogénezés (Cl<sub>2</sub> és Br<sub>2</sub>)



### Nitrálás



## 2. Oxidáció



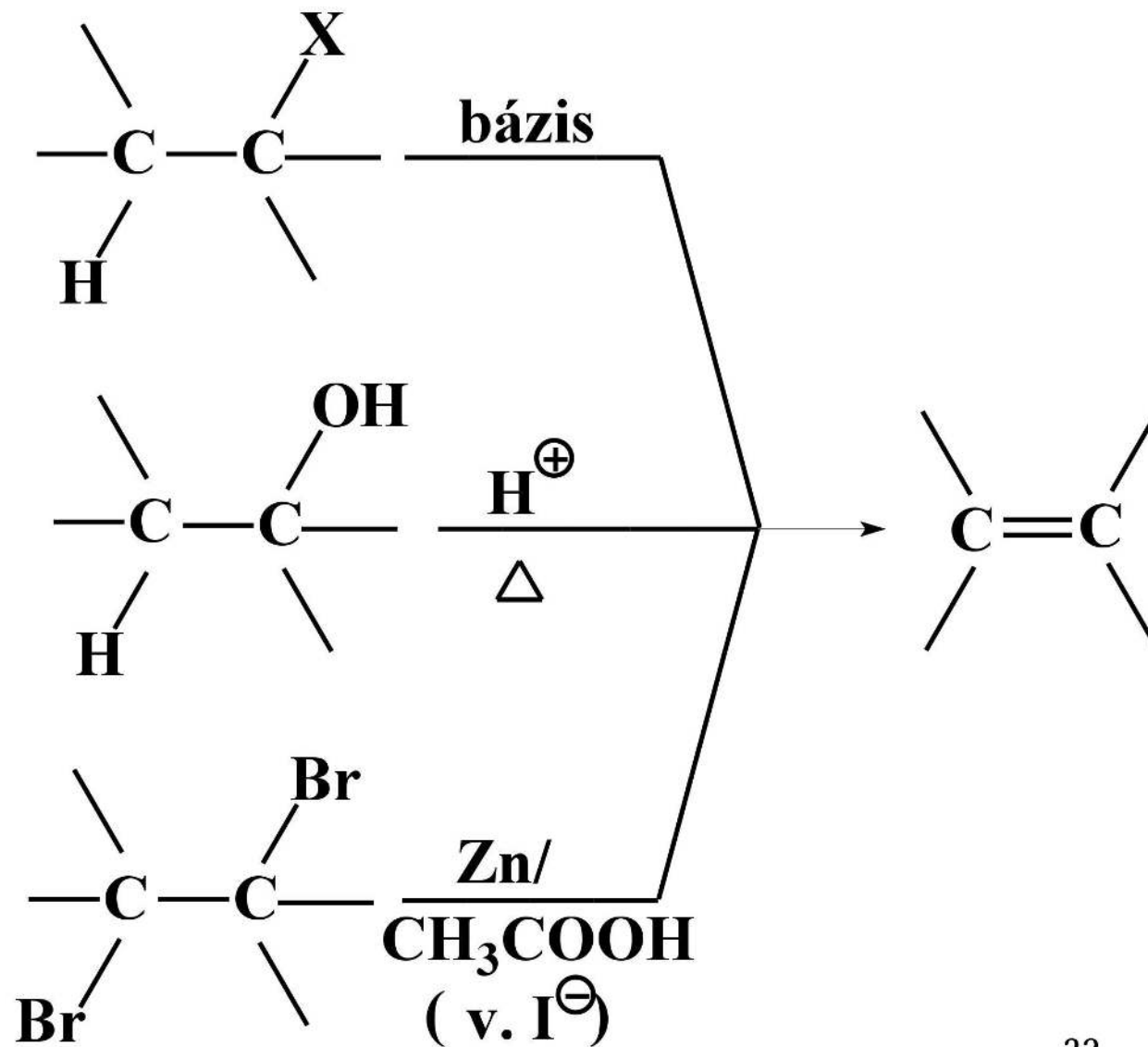
moláris égéshő: ~ 157 kcal (–CH<sub>2</sub>–)

**Égéshő:** standard állapotú kiindulási vegyület  $\xrightarrow{\text{st. O}_2}$  st. végtermék

# Alkének előállítása

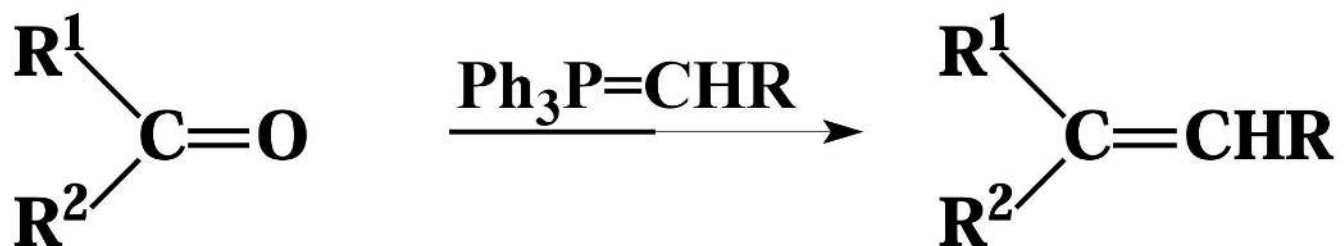
## 1. Elimináció

$E_2$  vagy  $E_1$   
 $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NMe}_3^{\oplus}$

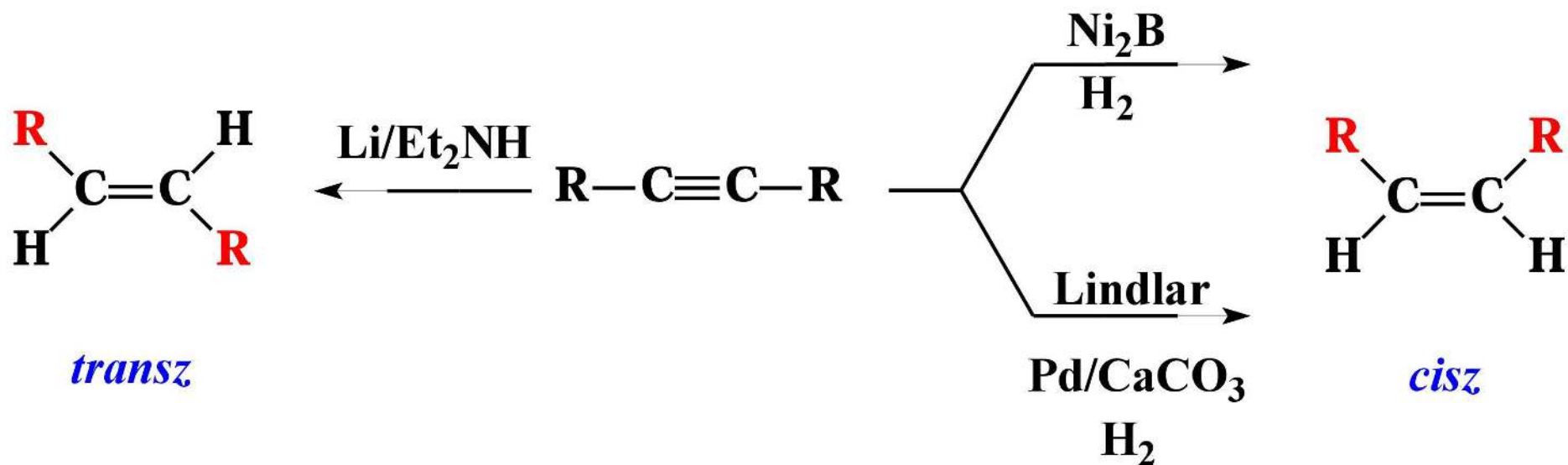


## 2. Szén-szén kötés kialakítása

### Wittig reakció



## 3. Redukció



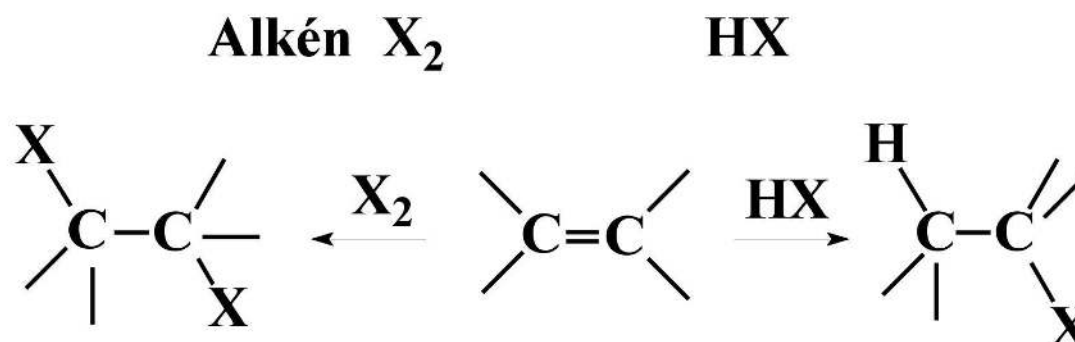
**Anti** addíció

**Szin** addíció

# Alkének kémiai reakciói

## 1. Addíciós reakciók

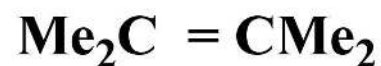
### Elektrofil addíció $Ad_E$



### Kétlépéses reakciók

$$v = k_2 [\text{alkén}][X_2]$$

alkén



$$v = k_2 [\text{alkén}][HX]$$

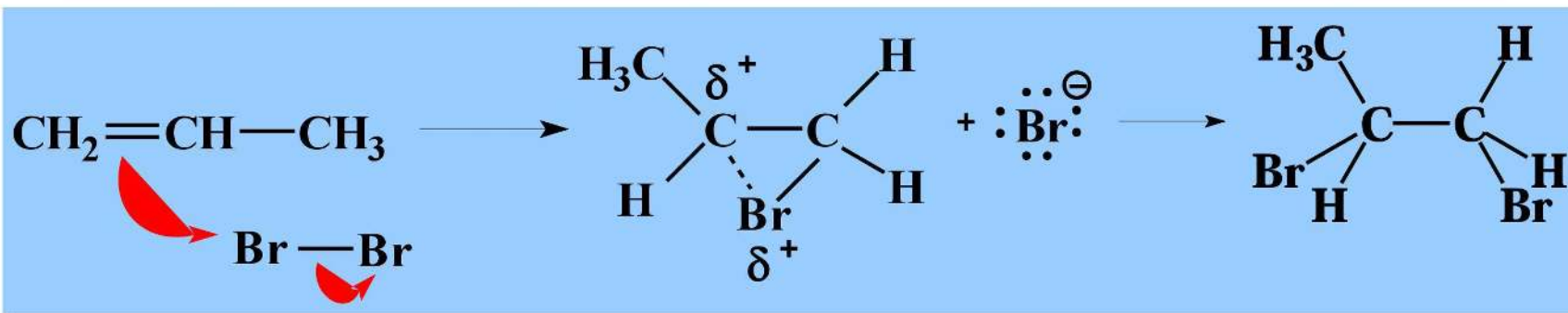
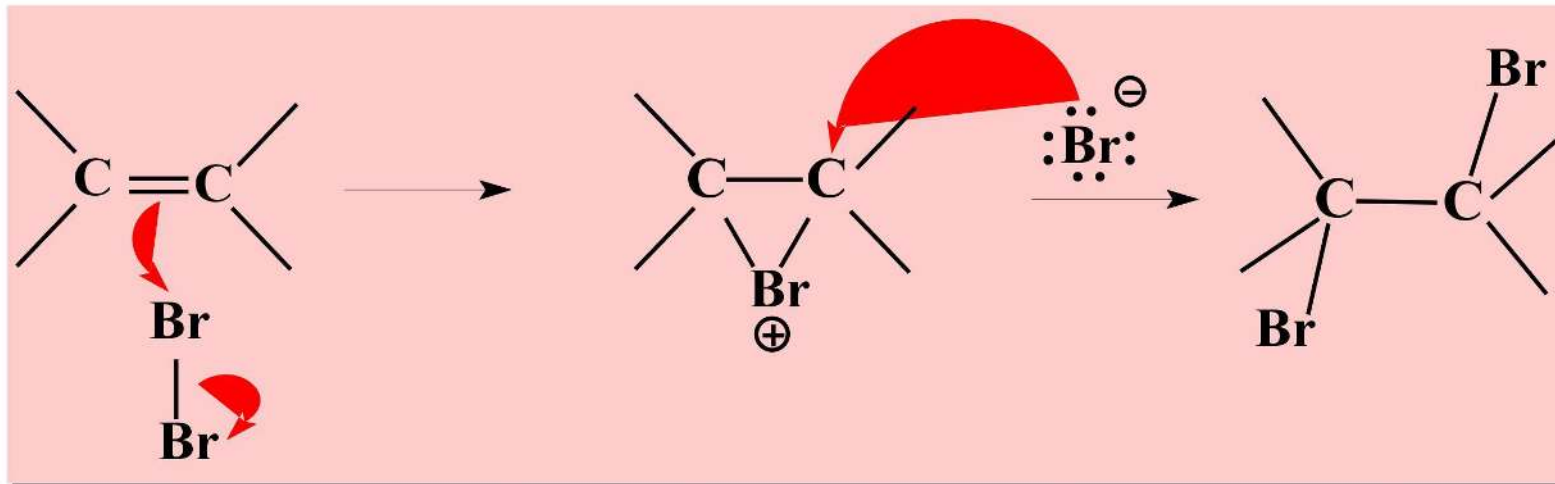
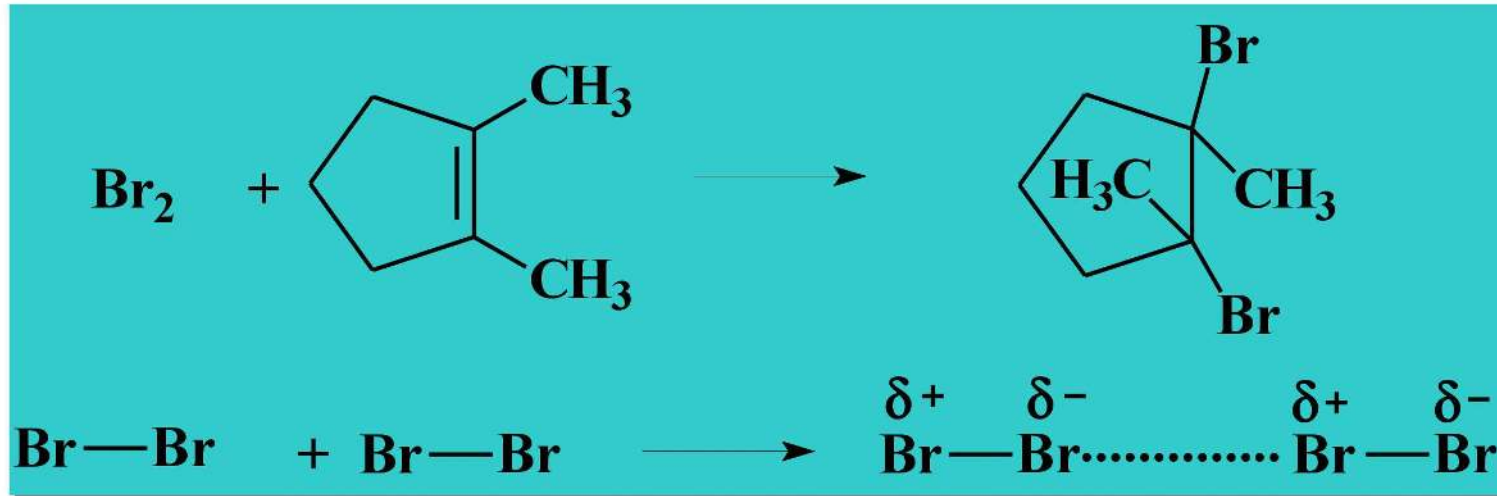
$k_2$  (relatív)

1

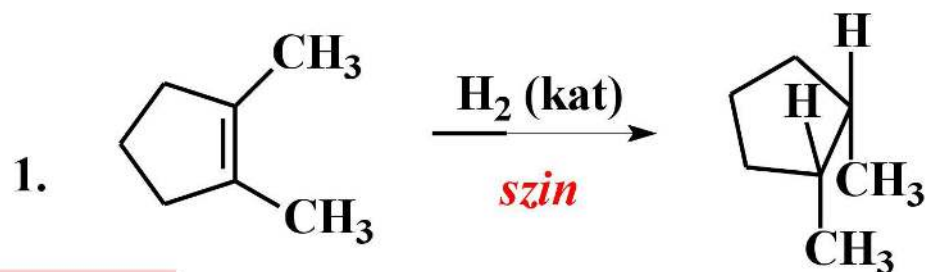
$10^2$

$10^6$

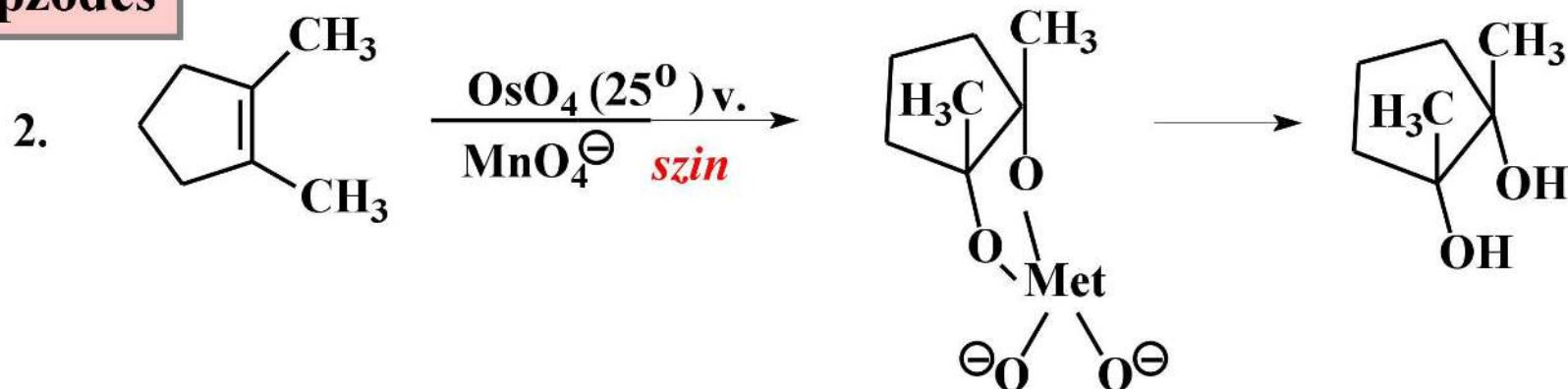
Sztereokémia: anti-addíció (X = Cl, Br)



## Hidrogénaddíció



## Diol képződés



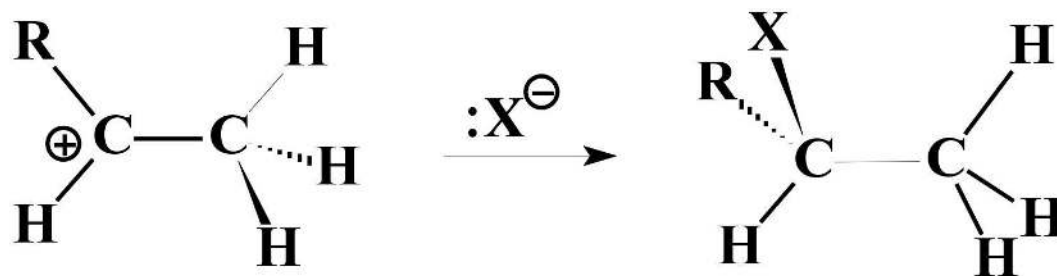
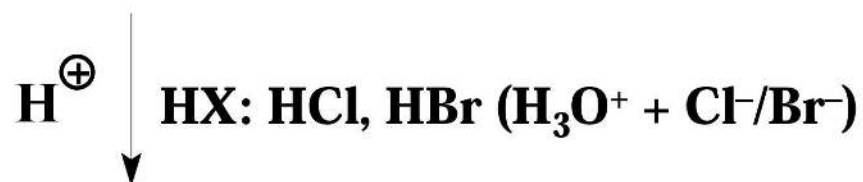
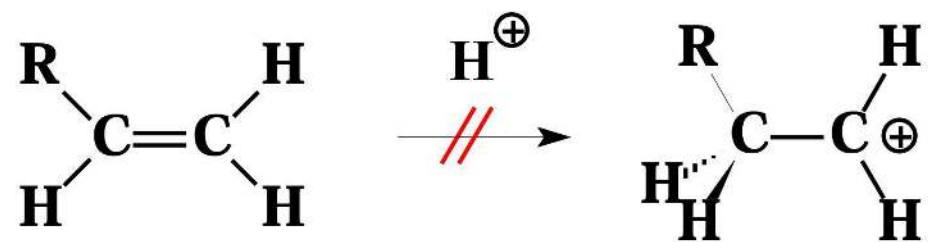
Met: Os,  
Mn  $\longrightarrow$  K-só

## Epoxidképződés



## Regiokémia: Markovnyikov szabály $\approx$ 1870

*Regioizomerek*  
keletkezhetnek

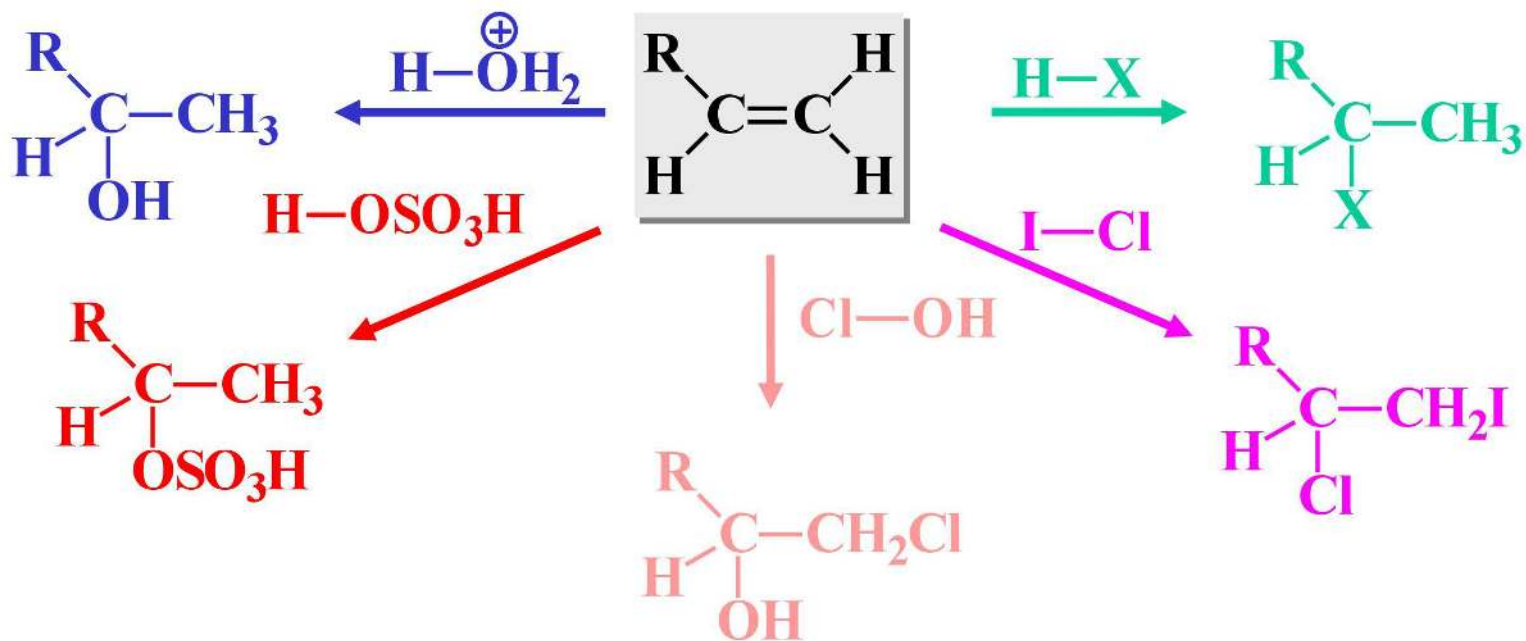


Markovnyikov adduktum

A H a legkevésbé, X a leginkább szubsztituált szénhez kapcsolódik.

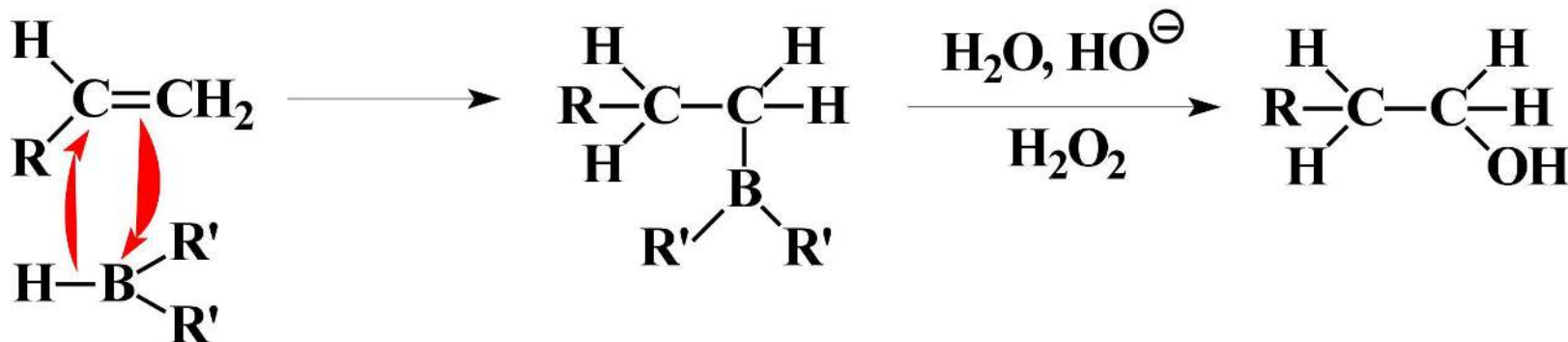
Karbénium-ion stabilitás:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

## Markovnyikov orientáció

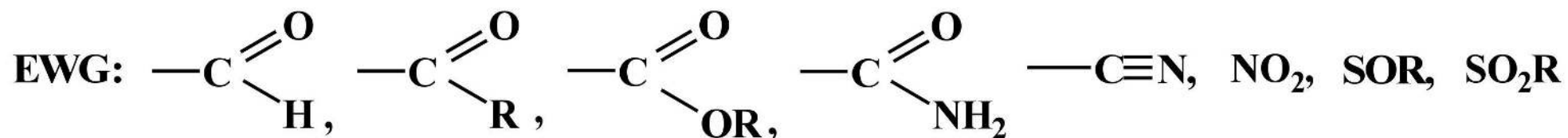
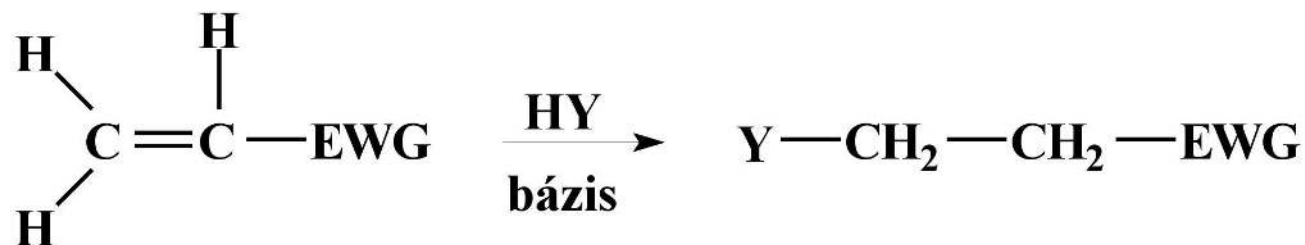


## Anti-Markovnyikov orientáció

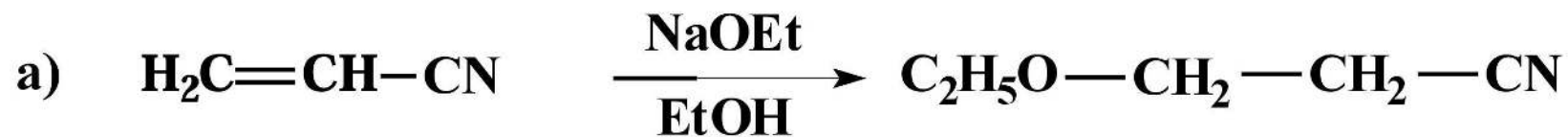
### a) Reakció dialkil-boránnal $\text{Ad}_\text{E}$



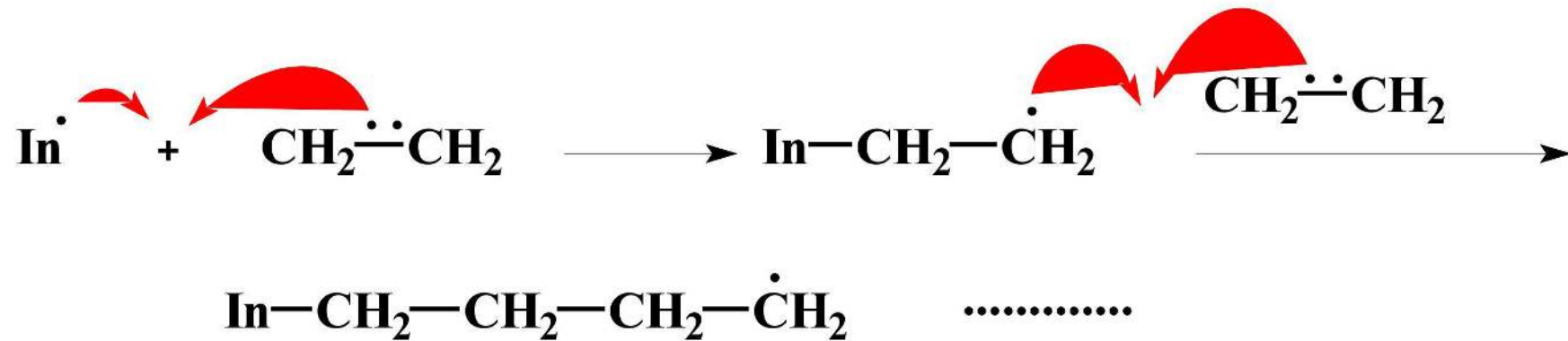
## Nukleofil addíció Ad<sub>N</sub> szén-szén többszörös kötésre



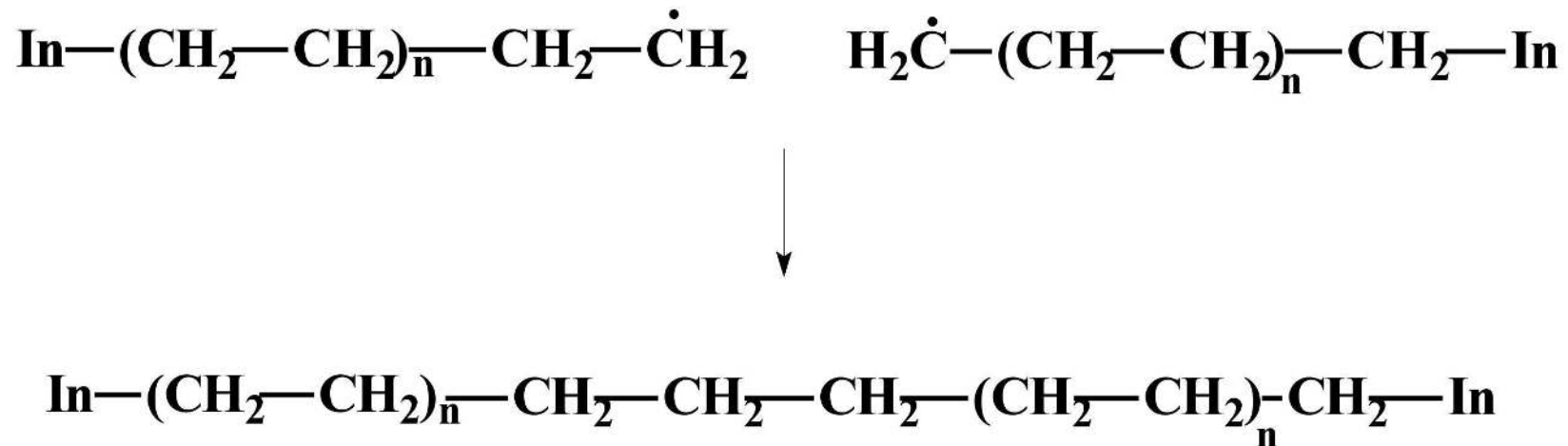
## Michael-addíció



## 2. Gyökös polimerizáció



### Stabilizálódás



**Polietilén, polipropilén**

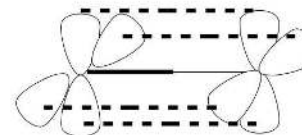
## Acetilének (Alkinek)



Kötési energia 200 kcal/mol



1,2 Å



sp

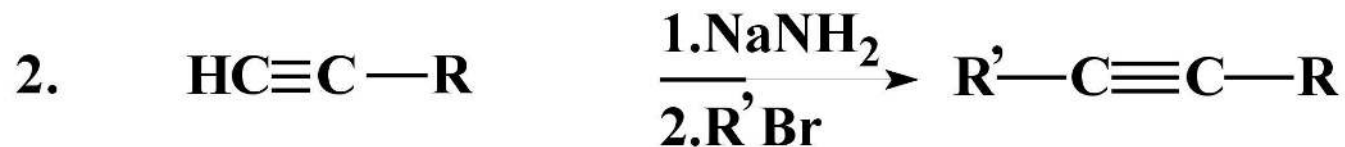
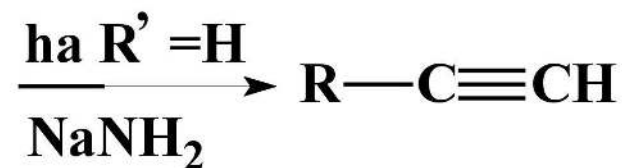
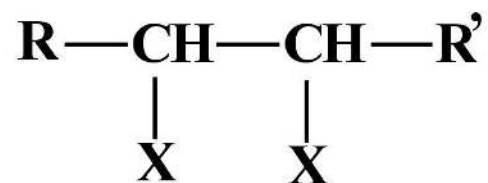
sp

### Nómenklatúra

**Főlánc: az alábbi prioritás szerint:**

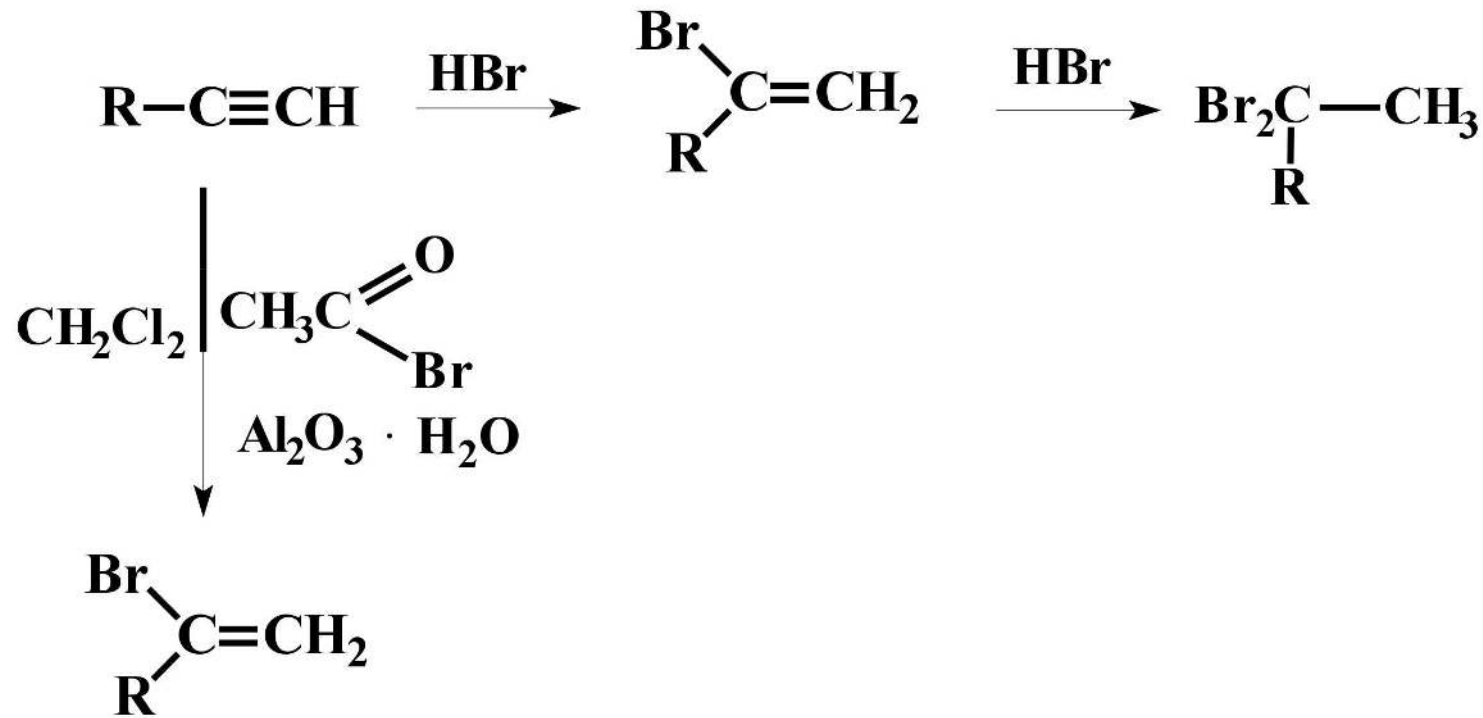
- 1. a legtöbb telítetlen (kettős és hármas) kötést tartalmazza,**
- 2. a leghosszabb legyen,**
- 3. a legtöbb kettős kötést tartalmazza,**
- 4. a telítetlenségek a legkisebb helyszámot kapják,**
- 5. a kettős kötés kisebb helyszámot kap,**  
**mint a hármas kötés, ha van választási lehetőség,**
- 6. a legtöbb előtagként megnevezhető szubsztituenszt tartalmazza.**

## Előállítás:

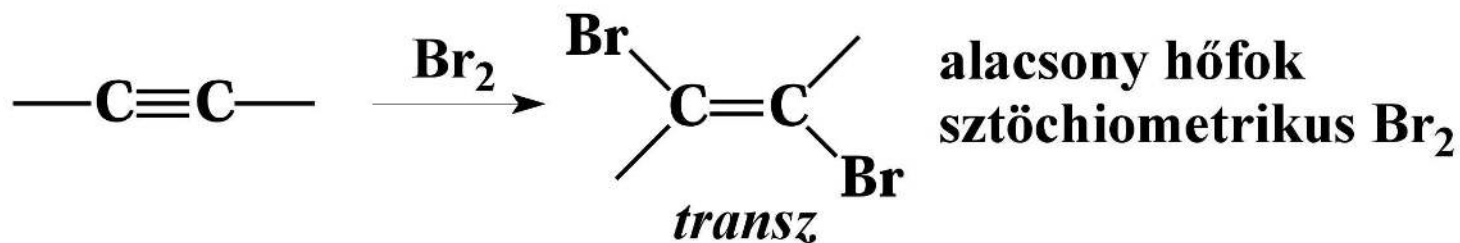


## I. Addíció Regiokémia

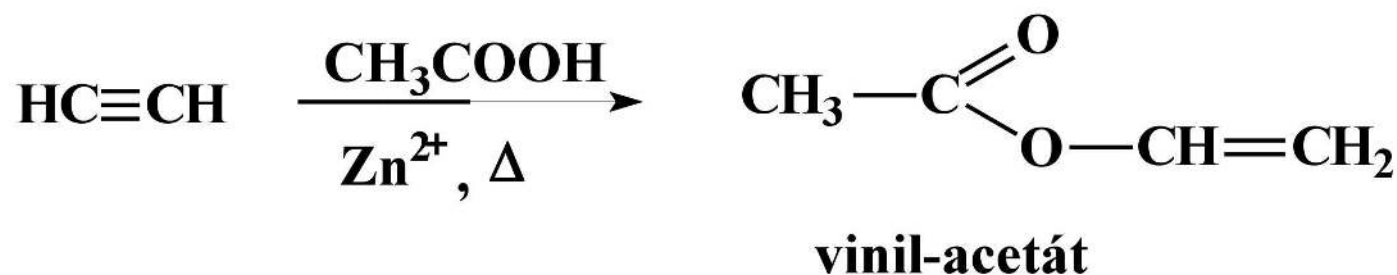
### 1. Elektrofil addíció: HX



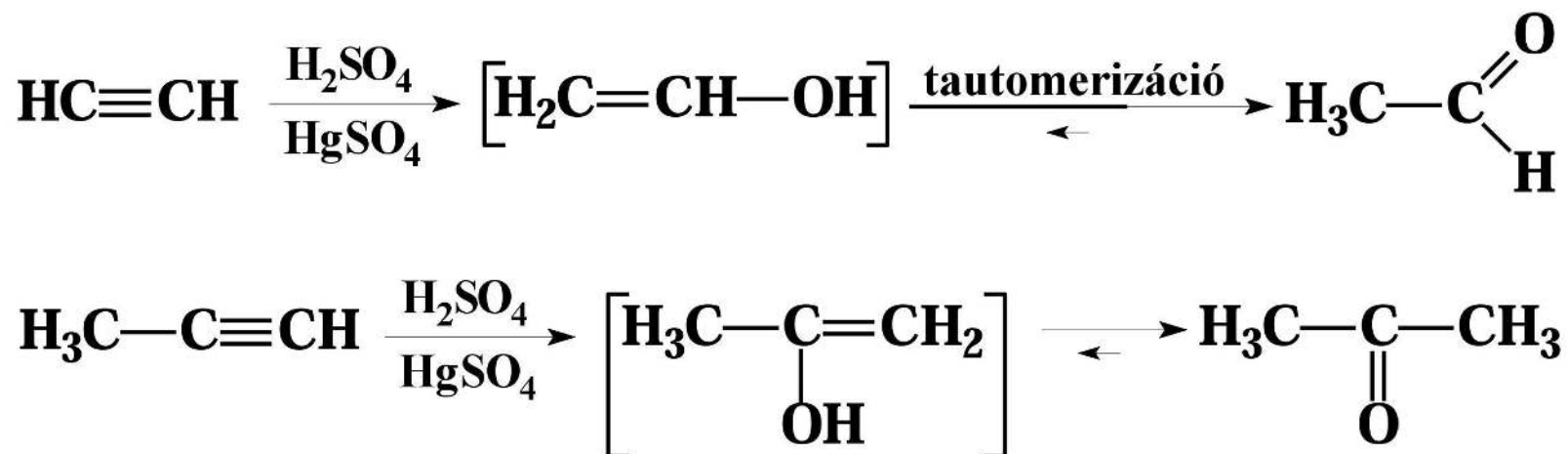
## $X_2$ (X = Cl, Br)



## Szerves sav add\u00edci\u00f3ja



## V\u00edzadd\u00edci\u00f3





# Gyűrűs vegyületek

- **Monociklusos**

- **Policiklusos**

**Izolált gyűrűs**

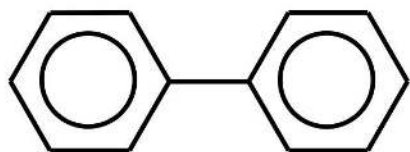
**Kondenzált policiklusos**

*orto*

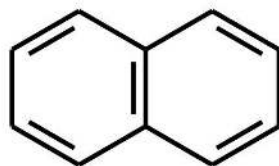
*orto és peri*

**Áthidalt gyűrűs**

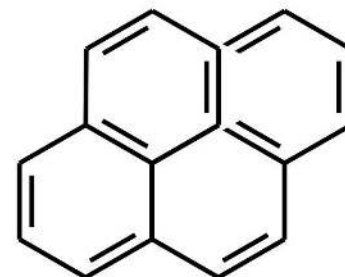
**Spirociklusos**



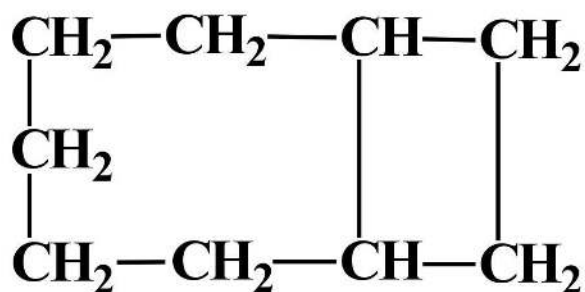
**egyszeres/kétszeres kötés  
kapcsolódási szám eggyel  
kevesebb a gyűrűk számánál  
nincs közös atom**



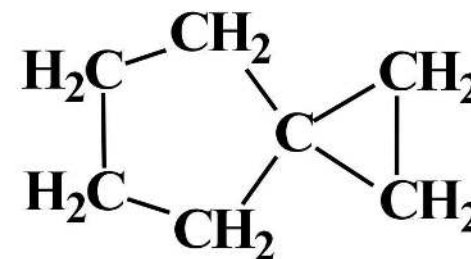
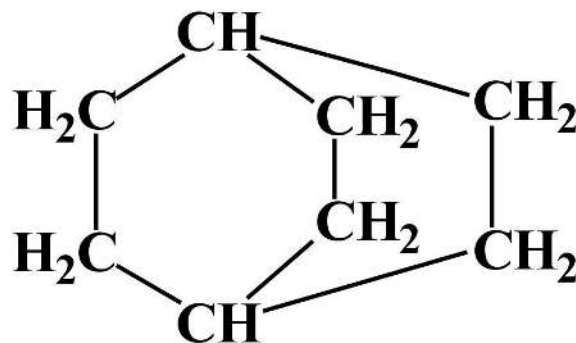
***orto*-kondenzált  
két gyűrűnek két  
közös atomja van:  
n közös él  
2n közös atom**



***orto*- és *peri*-kondenzált  
n közös él  
kevesebb, mint  
2n közös atom**



**áthidalt  
több közös atom**



**spirociklusos  
egy közös atom**

## Benzol

Az energiaszegény állapotra való törekvés kényszeríti a szerkezetet közös síkba. Sokkal stabilisabb, mint a megfelelő neparomás vegyület (a lineáris vegyület az 1,3,5-hexatrién)

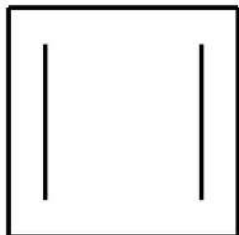
### Az aromás rendszer kialakulásának feltétele:

1. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer legyen ( $p_z$  atompályán)
2.  $4n+2$  elektron részvétele a delokalizációban (**Hückel szabály**)
3. A gyűrűrendszert alkotó atomváz koplanáris vagy közel koplanáris legyen

**Aromaticitás:** az elektron köráram stabilizálja a rendszert

**Paramágneses gyűrűáram:** a külső hidrogénatomok kémiai eltolódása magasabb, mint a megfelelő neparomás rendszer esetén

## Antiaromás vegyületek



1,3-ciklobutadién

### Az antiaromás rendszer kialakulásának feltétele:

1. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer legyen ( $p_z$  atompályán)
2.  **$4n$**  elektron részvétele a delokalizációban (**Hückel szabály**)
3. A gyűrűrendszert alkotó atomváz koplánáris vagy közel koplánáris legyen

Sokkal kevésbé stabilis, mint a megfelelő neparomás vegyület  
(a lineáris vegyület az 1,3-butadién)

**Antiaromaticitás:** az elektron köráram destabilizálja a rendszert

**Paramágneses gyűrűáram:** a külső hidrogénatomok kémiai

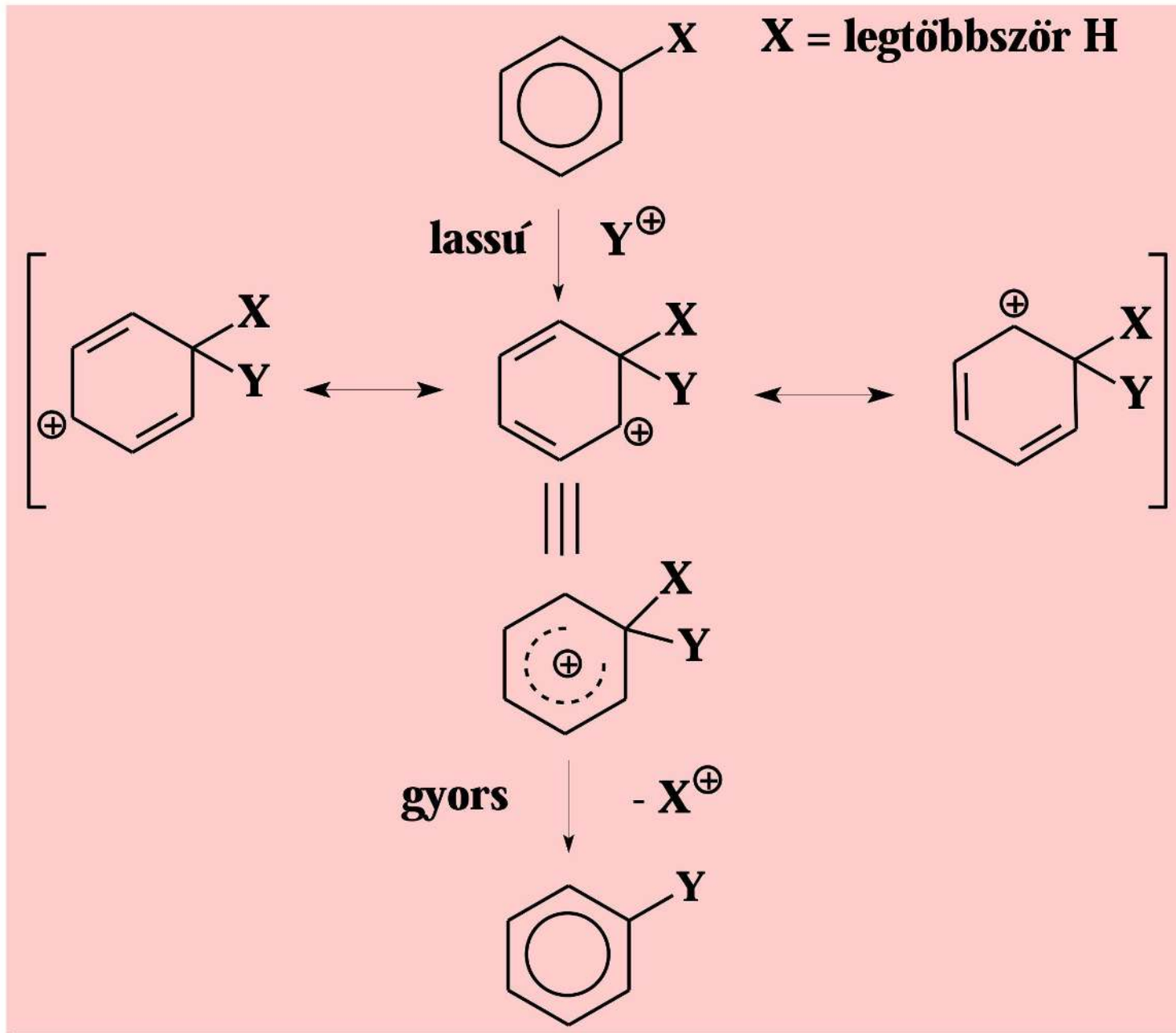
eltolódása alacsonyabb, mint a megfelelő neparomás rendszer esetén

**Kémiai tulajdonságok:**

**szubsztitúciós reakciók a tipikusak  
elektrofil, nukleofil**

**addíciós reakciók: legfeljebb különleges körülmények között**

# Aromás elektrofil szubsztitúció ( $S_EAr$ )



## 1. Nitrálás



### Nitráló ágensek:

a) Nitrálásav : benzol, kevésbé reaktív vegyületek



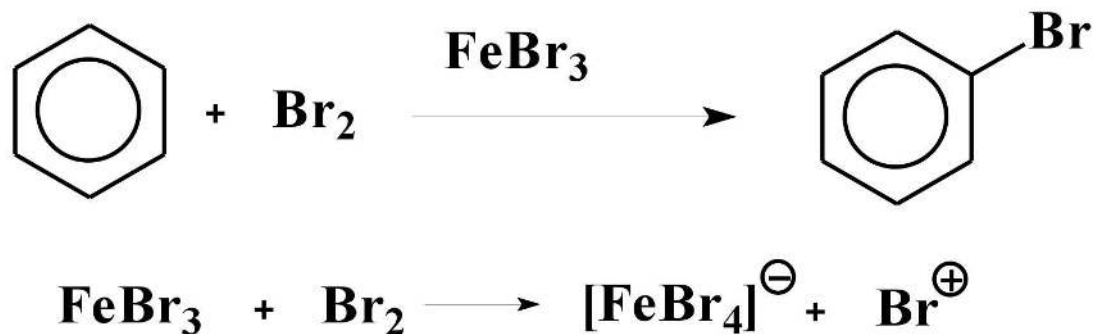
b)  $\text{HNO}_3$ , aktívabb vegyületek esetében (aminok, fenolok)

c)  $\text{NaNO}_2 + \text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$

d) Nitróniumsók:  ${}^+\text{NO}_2\text{BF}_4^-$

## 2. Halogénezés

**Cl<sub>2</sub> vagy Br<sub>2</sub>**



**Jódozás:**

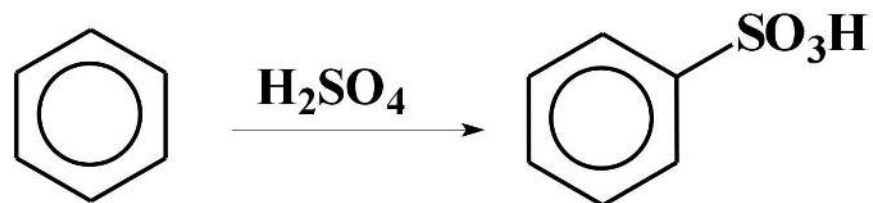
**I<sub>2</sub> önmagában nem reaktív**



**Halogénező ágensek reaktivitása:**



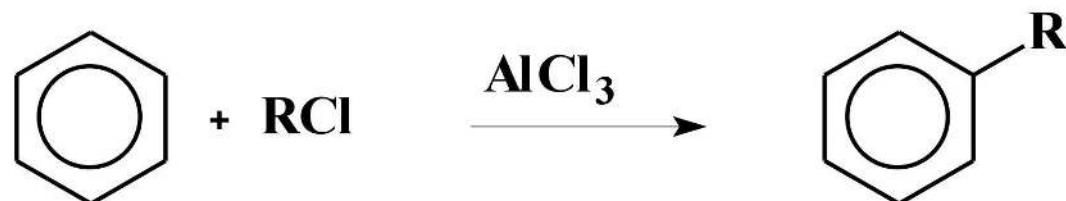
### 3. Szulfonálás



Ágensek: cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ , óleum

### 4. Friedel-Crafts reakció

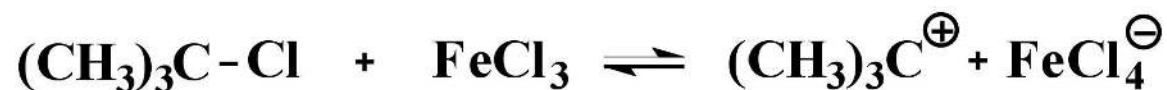
#### a) Alkilezés



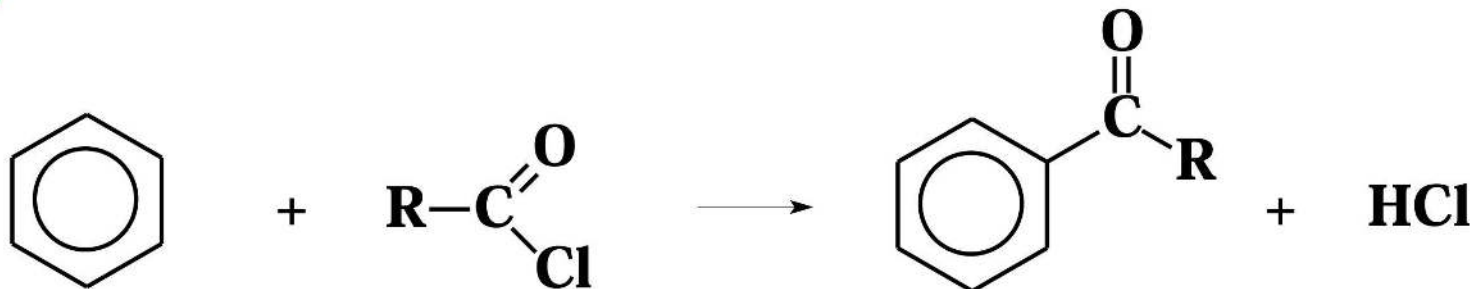
Alkilezőszerek: **R-X (alkil-halogenid)**  
**olefinek**  
**alkoholok**



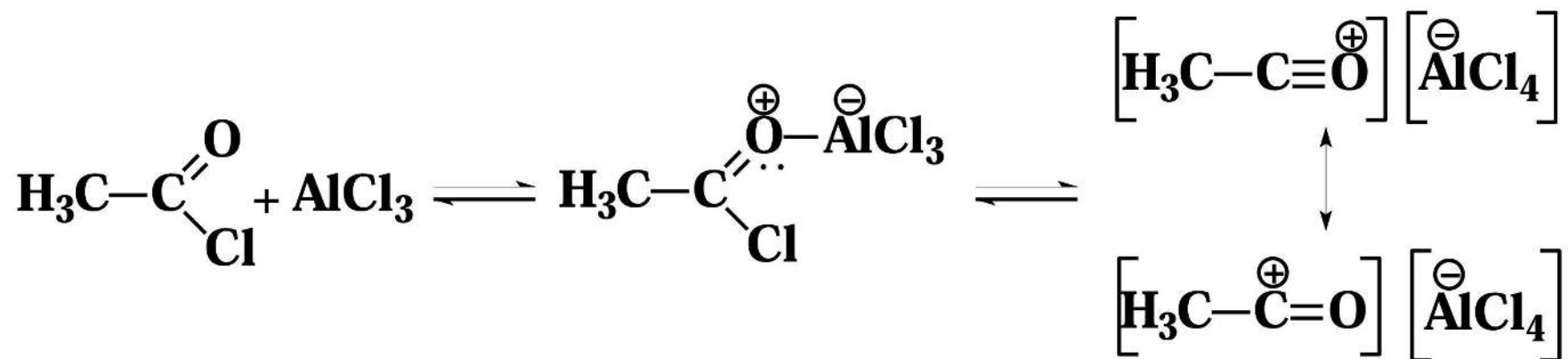
Katalizátor: Lewis-sav



## b) Acilezés



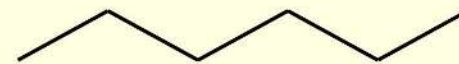
### Mechanizmus:



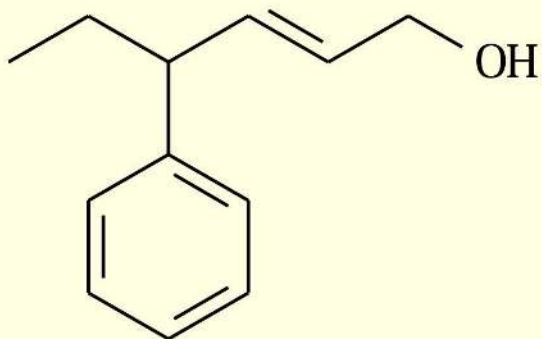
# SZUBSZTITUENS HATÁSOK

**Szerves vegyületek:**

- kevésbé reaktív *szénlánc*



- *funkciós csoportok* (pl. heteroatom(ok), többszörös kötés(ek), aromás-, heteroaromás gyűrű(k) stb..., általában a szénváz szubsztituensei)



**Szubsztituensek hatásai:**

- *elektronos* hatások:
  1. induktív effektus
  2. konjugációs (mezomer) effektus
  3. mező (tér) effektus
- *szterikus* hatások

# Elektronos hatások:

A szubsztituensek megváltoztatják az elektroneloszlást a vegyületekben: a részleges pozitív és negatív töltések súlypontja szétválnak.

## 1. Induktív effektus:

A kapcsolódó atomok közötti *elektronegativitás* különbségéből adódóan *polarizálódik* a kötés.

Az elektronegativitás függ:



a) az atomnak a periódusos rendszerben elfoglalt helyétől

balról jobbra (egy perióduson belül) nő



fentről lefelé (egy csoporton belül) csökken



d) az induktív effektus (azaz az elektronáramlás) iránya kétféle lehet:

negatív (-I): az elektronáramlás a szénatom (reakciócentrum) felől a szubsztituens felé történik;

elektronegatívabb (hetero)atom szükséges hozzá

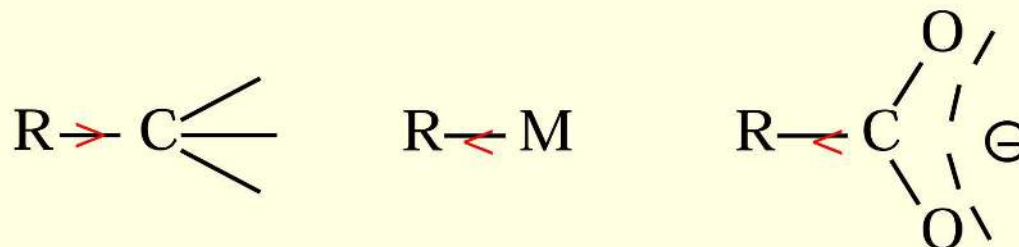
pl. -OH, -X, -NH<sub>2</sub>, -COOH, stb....;

a szubsztituens (ligandum) felett nő az elektronsűrűség;



pozitív (+I): az elektronáramlás a szubsztituens felől a szénatom (reakciócentrum) felé történik

pl. alkilcsoport (gyenge), fémek, karboxilátcsoport (közepes)



## 2. Konjugációs effektus (mezomer, elektromer, rezonancia, tautomer effektus):

*Pályakölcsönhatások* eredménye, melynek során *mezomer* szerkezetek alakulnak ki.

Valamely csoport, melyben legalább egy atom osztatlan elektrópárral rendelkezik, a szomszédos telítetlen kötéshez, vagy aromás rendszerhez kapcsolódva *megváltoztatja a töltéselosztást*.

Az effektus mértéke a konjugáció erősségével és kiterjedésével *növekszik*.

A konjugációs effektus feltétele:

- a centrumok koplánárisak,
- a konjugálódó orbitálok pályatengelye párhuzamos legyen.

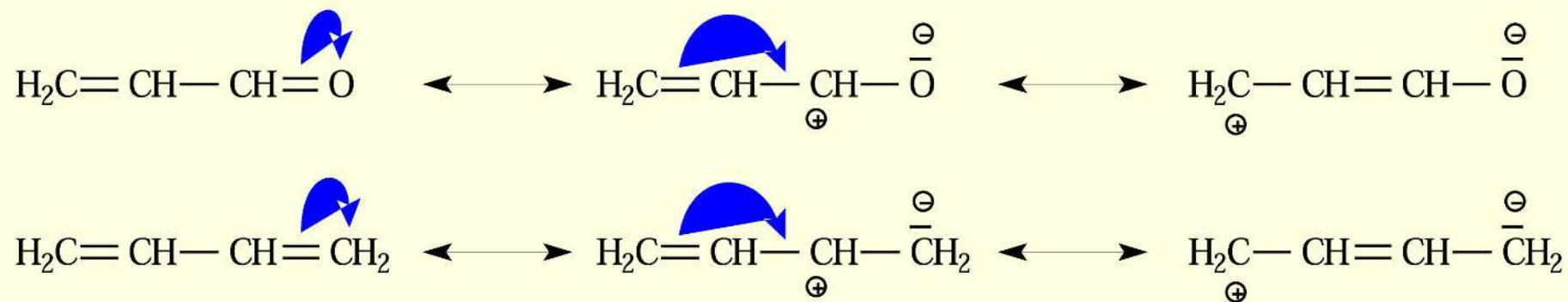
Az elektronáramlás iránya és jelölése:

pozitív vagy negatív lehet

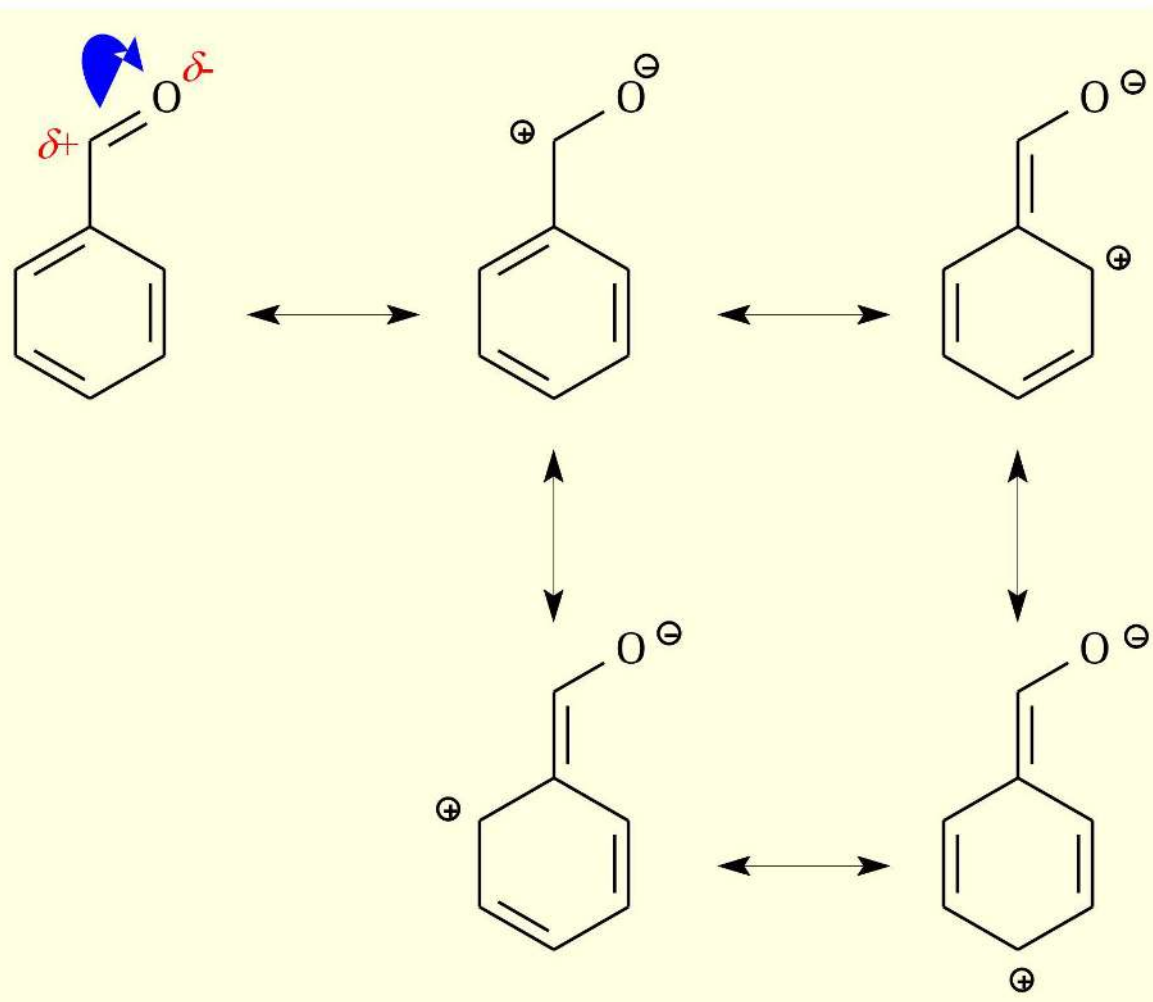




## Aciklusos példák:



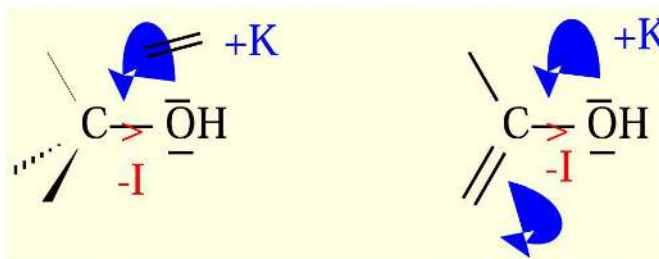
## Ciklusos példa:



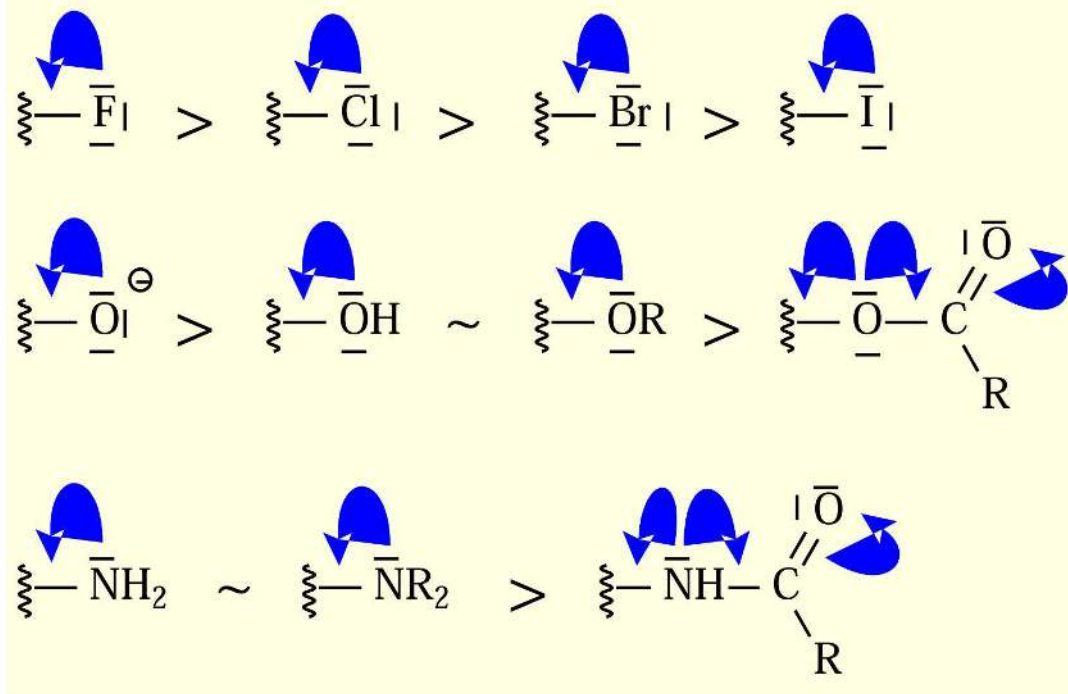
az elektronhiány  
elsősorban *orto* és *para*  
helyzetben jelenik meg

## 2. $n - \pi$ konjugáció:

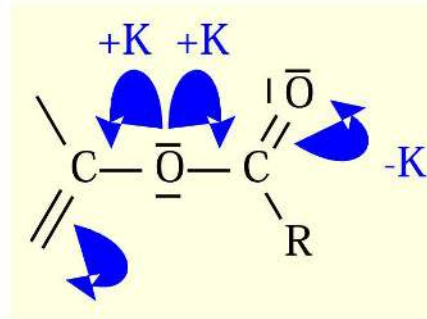
- általában: valamilyen kettőskötéshez, vagy delokalizált rendszerhez nemkötő elektronpárt tartalmazó szubsztituens kapcsolódik
- legtöbbször a hatás elektronküldő, azaz pozitív: +K (+C) vagy +M
- a szubsztituens felett csökken a kettőskötés felett nő az elektronsűrűség



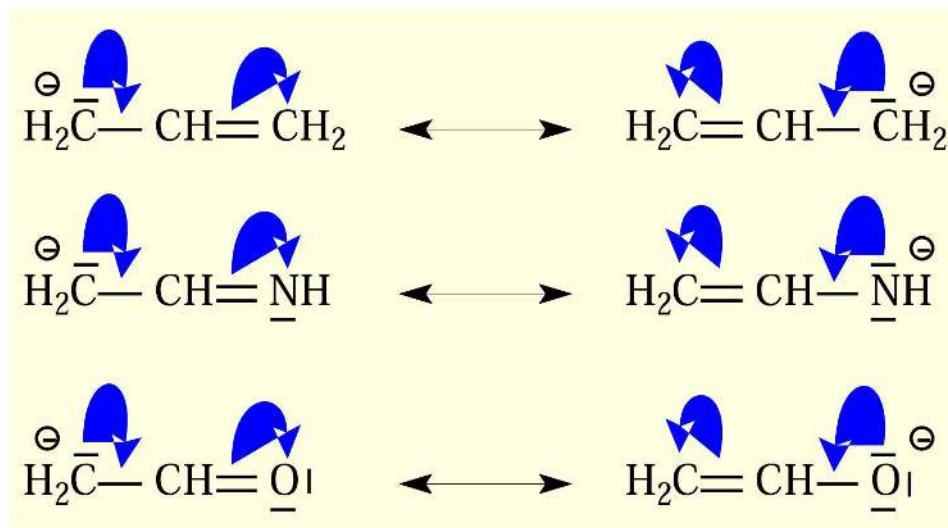
- a nemkötő elektronpár rendszerint egy, a szénatomnál elektronegatívabb atomhoz tartozik



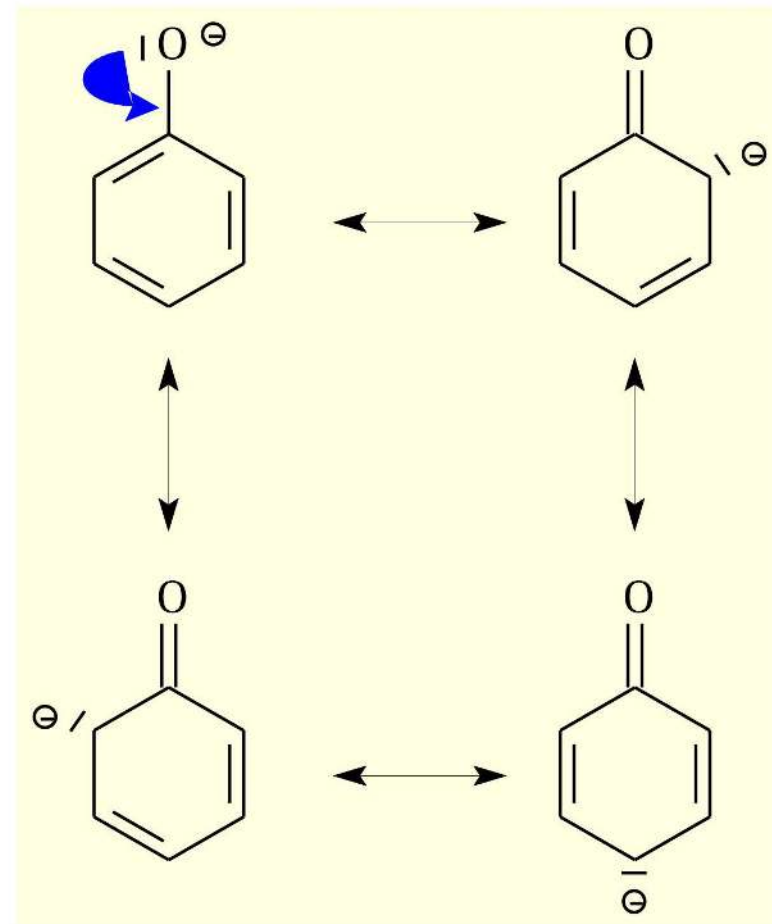
- a hatás lehet elektronszívó, azaz negatív is: -K (-C) vagy -M



Aciklusos példák:



Ciklusos példa:

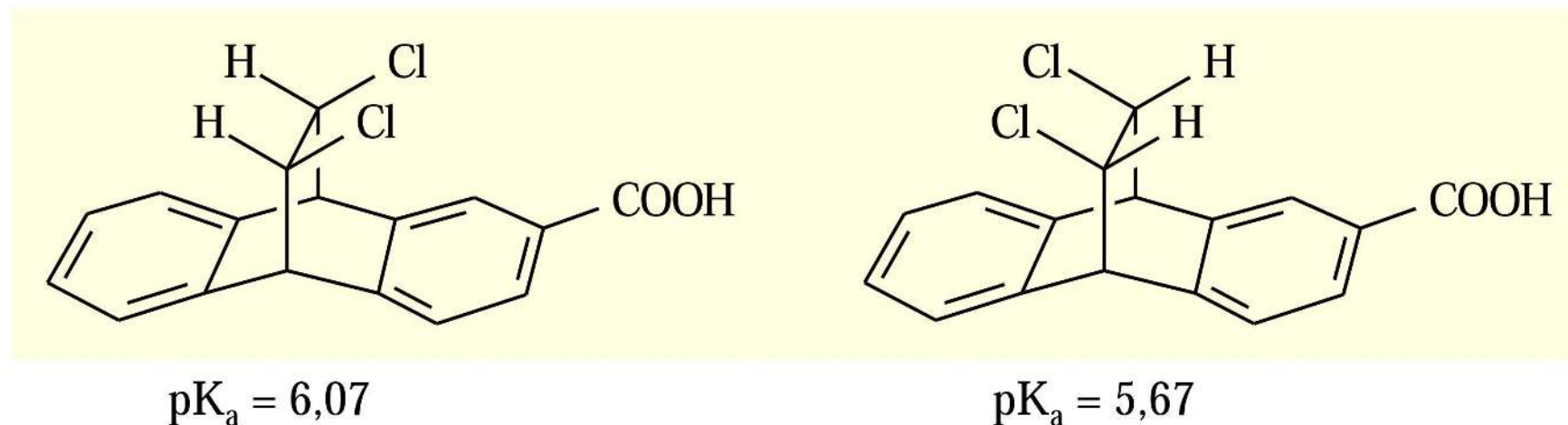


az elektronfelesleg elsősorban *orto* és *para* helyzetben jelenik meg

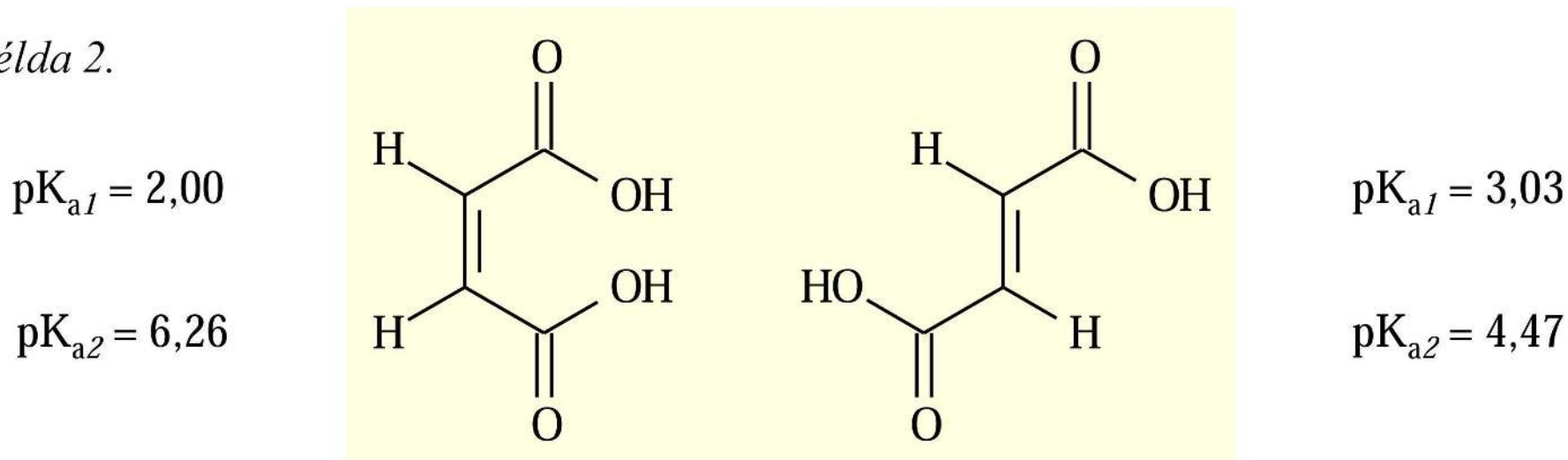
### 3. Mezőeffektus (elektrosztatikus téreffektus):

Figyelem, nem azonos a szterikus effektussal! A molekulában levő elektromos töltések a *téren át*, vagy *oldószermolekulán át* terjednek. Gyakran nehéz megkülönböztetni az induktív effektustól. A molekula geometriájától függ.

Példa 1.



Példa 2.



## Szterikus hatások:

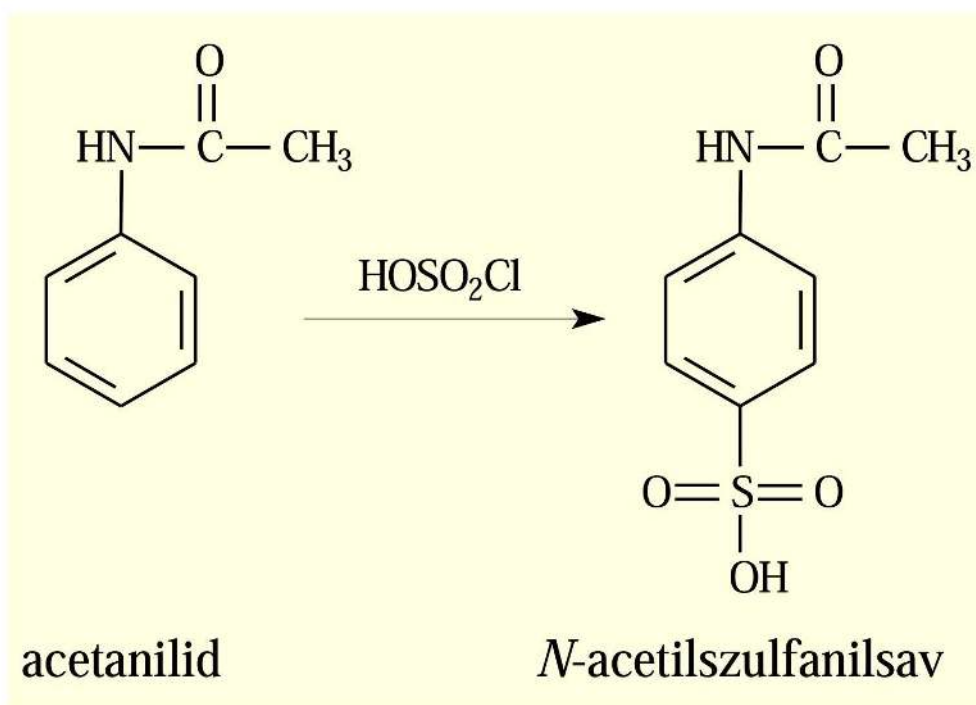
Nagy térkitöltésű csoport különleges szerkezete, vagy konformációja idézi elő.

*Hatásai:* - egyensúly eltolódása

- reakciók irányának megváltozása

- reakciók sebességének megváltozása

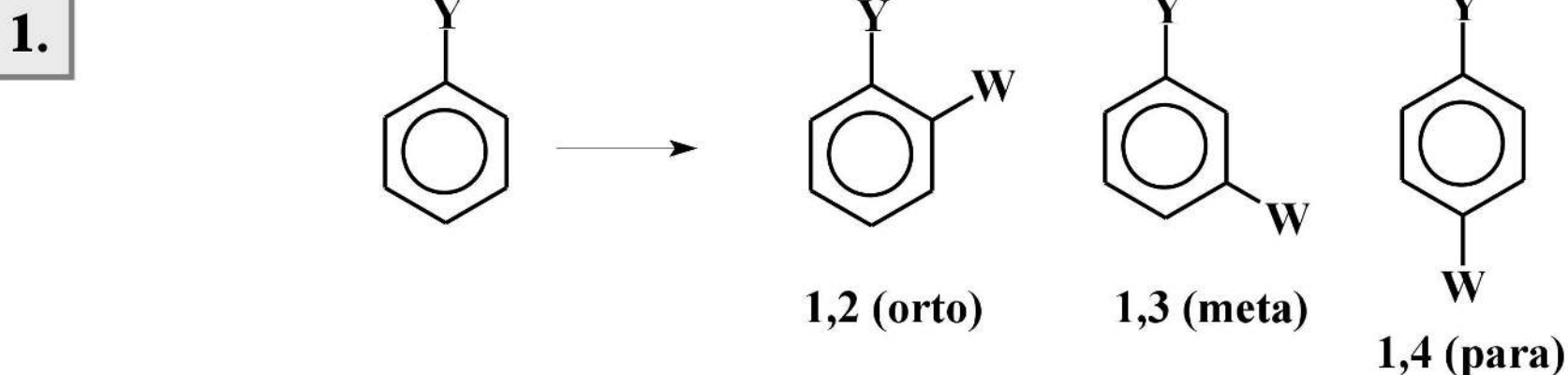
*Példa*



*Szterikus gátlás és gyorsítás*

## Irányítási szabályok $S_EAr$ reakciókban

Monoszubsztituált benzolszármazékok további szubsztitúciós reakciója:



2. A benzolhoz képest a reakciósebesség lehet lassúbb vagy gyorsabb

➔ dezaktiváló, illetve aktiváló szubsztituens.

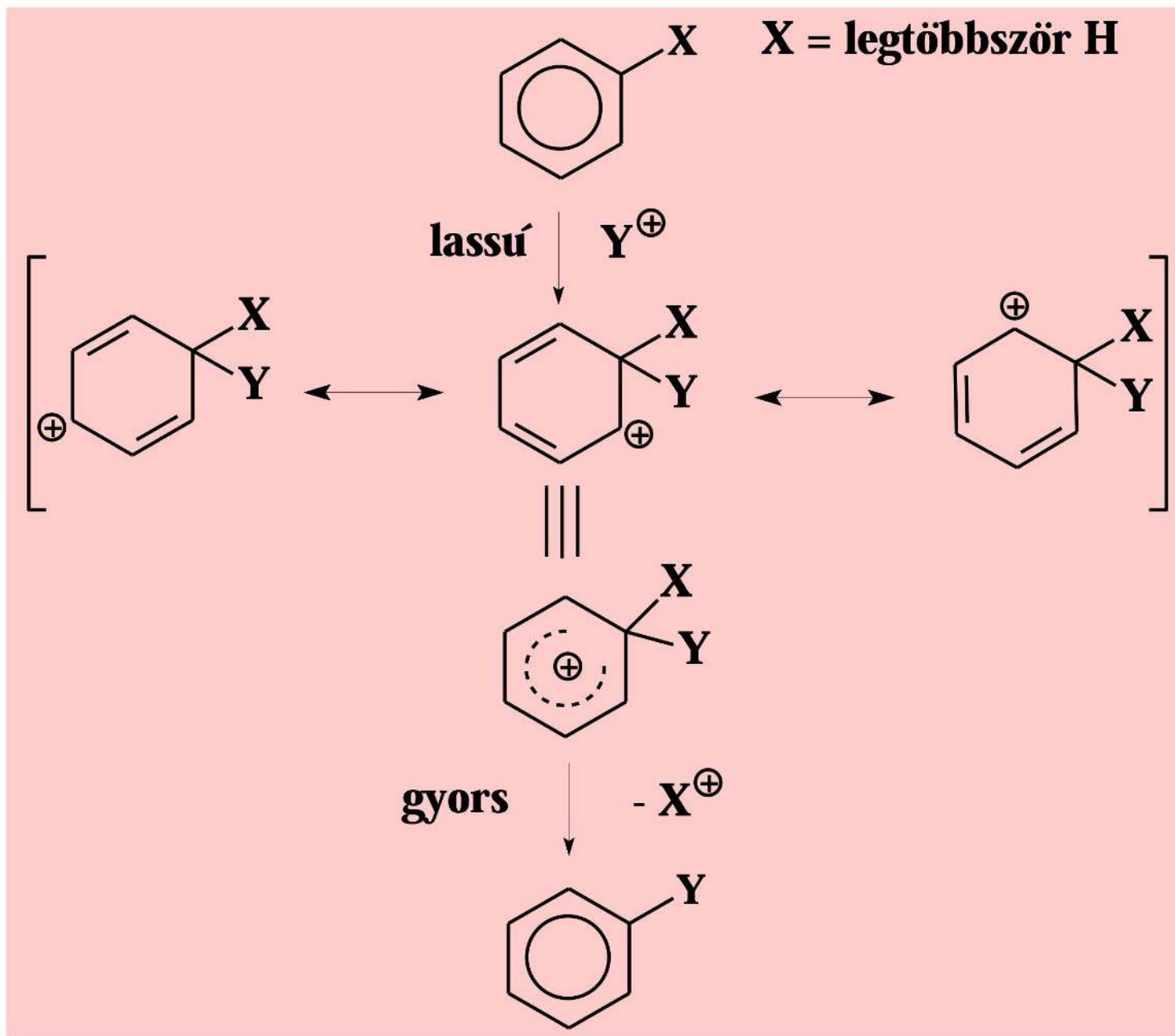
3. A termék képződése legtöbbször kinetikusan kontrollált.

4. A termékarány a reakció irreverzibilitásától függ(het).

## +M és -M effektussal rendelkező csoportok

<b>+M effektus</b>		<b>-M effektus</b>	
<b>O<sup>⊖</sup></b>	<b>SR</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>CHO</b>
<b>S<sup>⊖</sup></b>	<b>SH</b>	<b>CN</b>	<b>COR</b>
<b>NR<sub>2</sub></b>	<b>Br</b>	<b>COOH</b>	<b>SO<sub>2</sub>R</b>
<b>NHR</b>	<b>I</b>	<b>COOR</b>	<b>SO<sub>2</sub>OR</b>
<b>NH<sub>2</sub></b>	<b>Cl</b>	<b>CONH<sub>2</sub></b>	<b>NO</b>
<b>NHCOR</b>	<b>F</b>	<b>CONHR</b>	<b>Ar</b>
<b>OR</b>	<b>R</b>	<b>CONR<sub>2</sub></b>	
<b>OH</b>	<b>Ar</b>		
<b>OCOR</b>			

# Aromás elektrofil szubsztitúció ( $S_EAr$ )

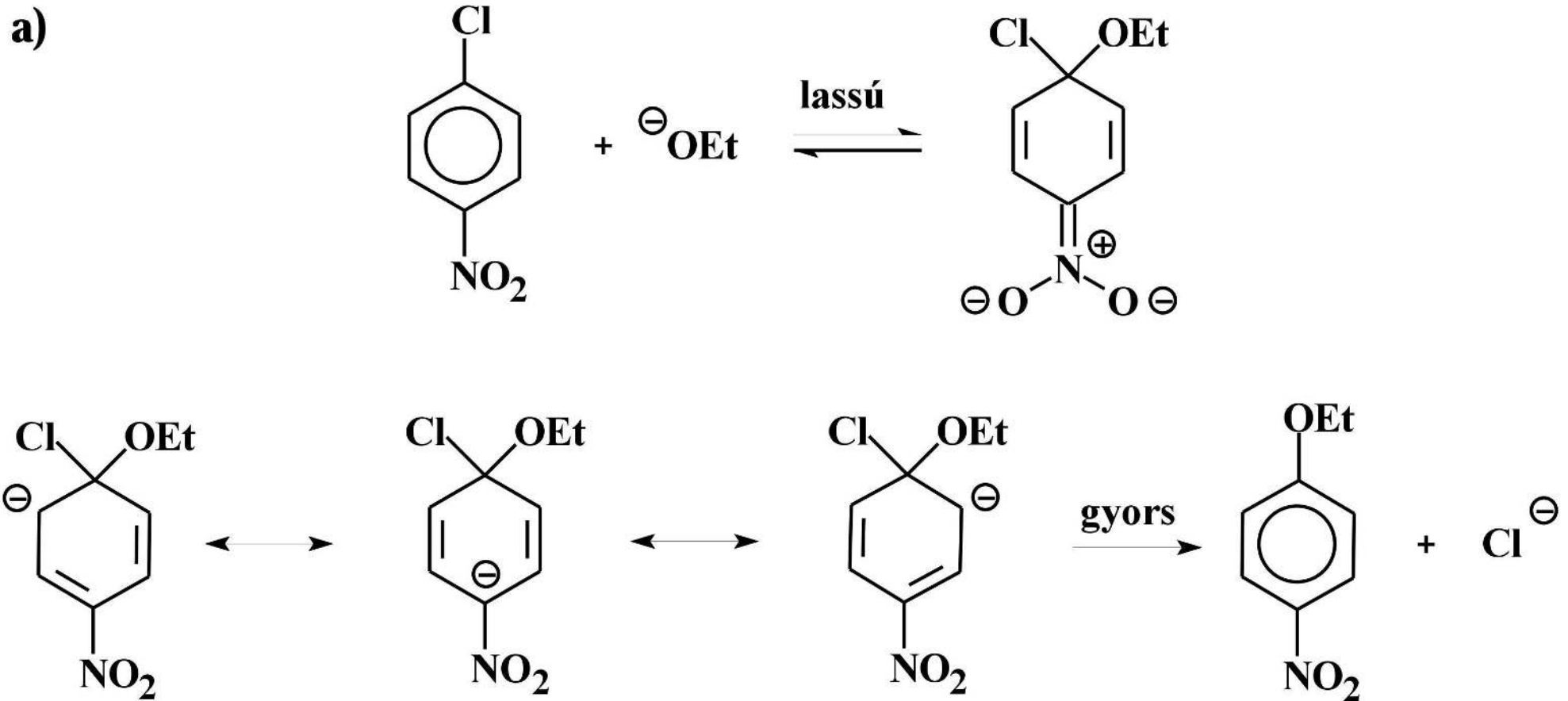


## Az aromás elektrofil szubsztitúció ( $S_EAr$ ) irányítási szabályai

Irányító szubsztituens	Effektusai	Eredő hatásuk	Irányító hatás		
$-O^-$	+I, +K	<p><b>Aktíváló hatás</b> nő</p> <p style="text-align: center;">↑</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p><b>Dezaktíváló hatás</b> nő</p>	<p><b><i>orto</i> és <i>para</i></b> irányító hatás</p>		
$-NH_2, -NHR, -NR_2$	-I < +K				
$-OH, -OR$					
$-NHCOR$					
$-OCOR$					
alkil	+I, +H				
aril	+K				
$-F, -Cl, -Br, -I$	-I > +K				
$-CONH_2, -CONHR, -CONR_2$	-I, -K			<p><b>Dezaktíváló hatás</b> nő</p>	<p><b><i>meta</i></b> irányító hatás</p>
$-COOH, -COOR$					
$-CHO, -COR$					
$-SO_3H, -SO_2NH_2, -SO_3R$					
$-C\equiv N$					
$-NO_2$					
$-(N\equiv N)^+$					
$-NR_3^+, -NH_3^+$		-I, -H			

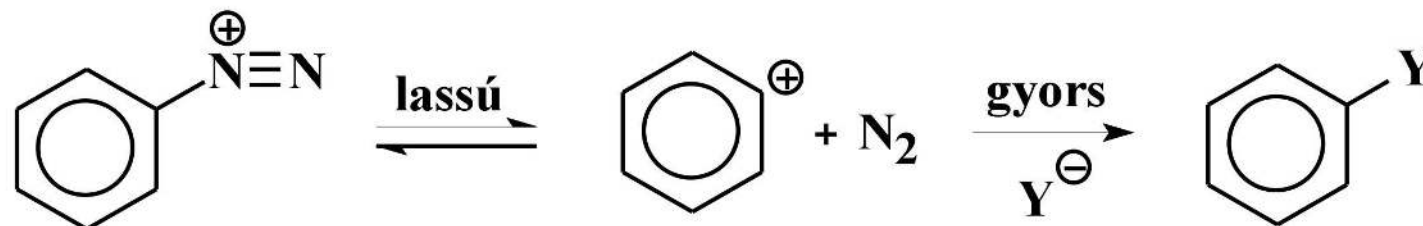
# Aromás nukleofil szubsztitúciós reakciók

## $S_NAr$ mechanizmus

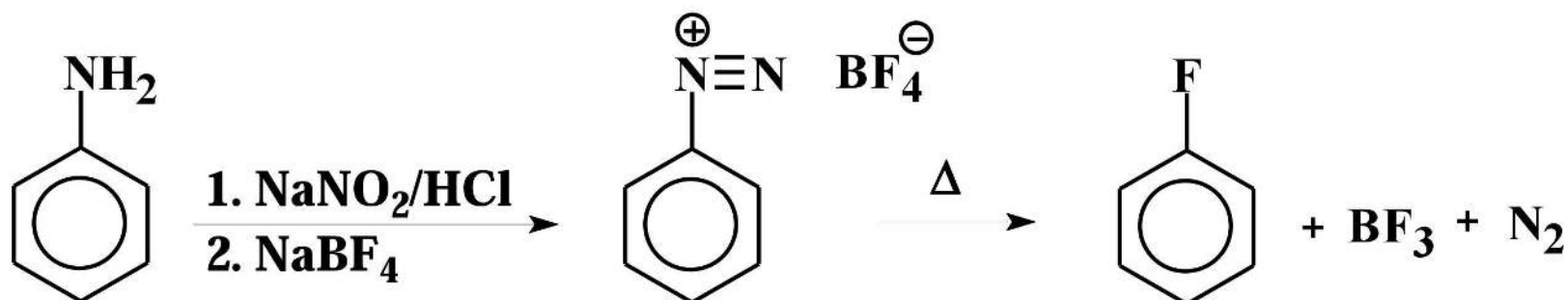


Feltétel: elektronszívó szubsztituens, jó távozó csoport

b)



### Balz-Schiemann reakció

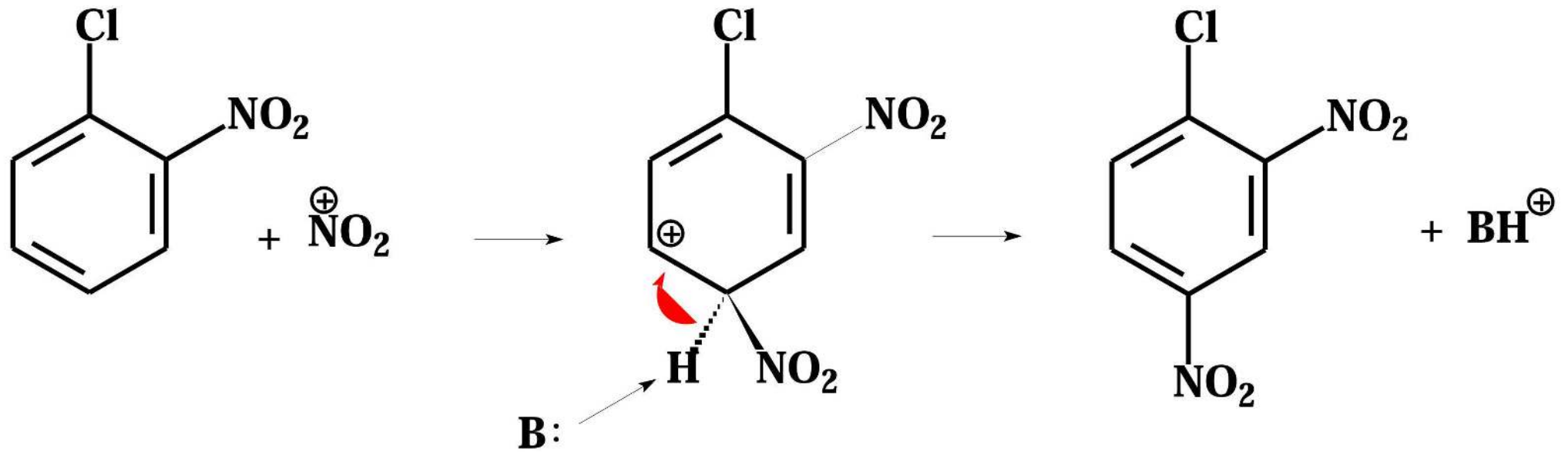


A két reakció (elektrofil és nukleofil) összehasonlításban:

**( $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ ) elektrofil ágens, proton a távozó csoport**

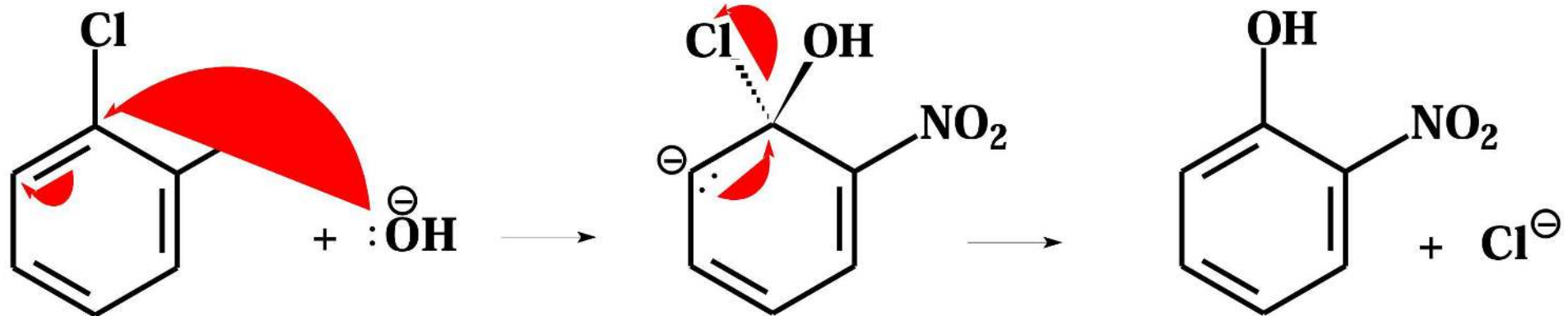
**( $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ ) nukleofil ágens, halogenid a távozó csoport**

### $S_E2Ar$



Wheland  
intermediär

### $S_N2Ar$



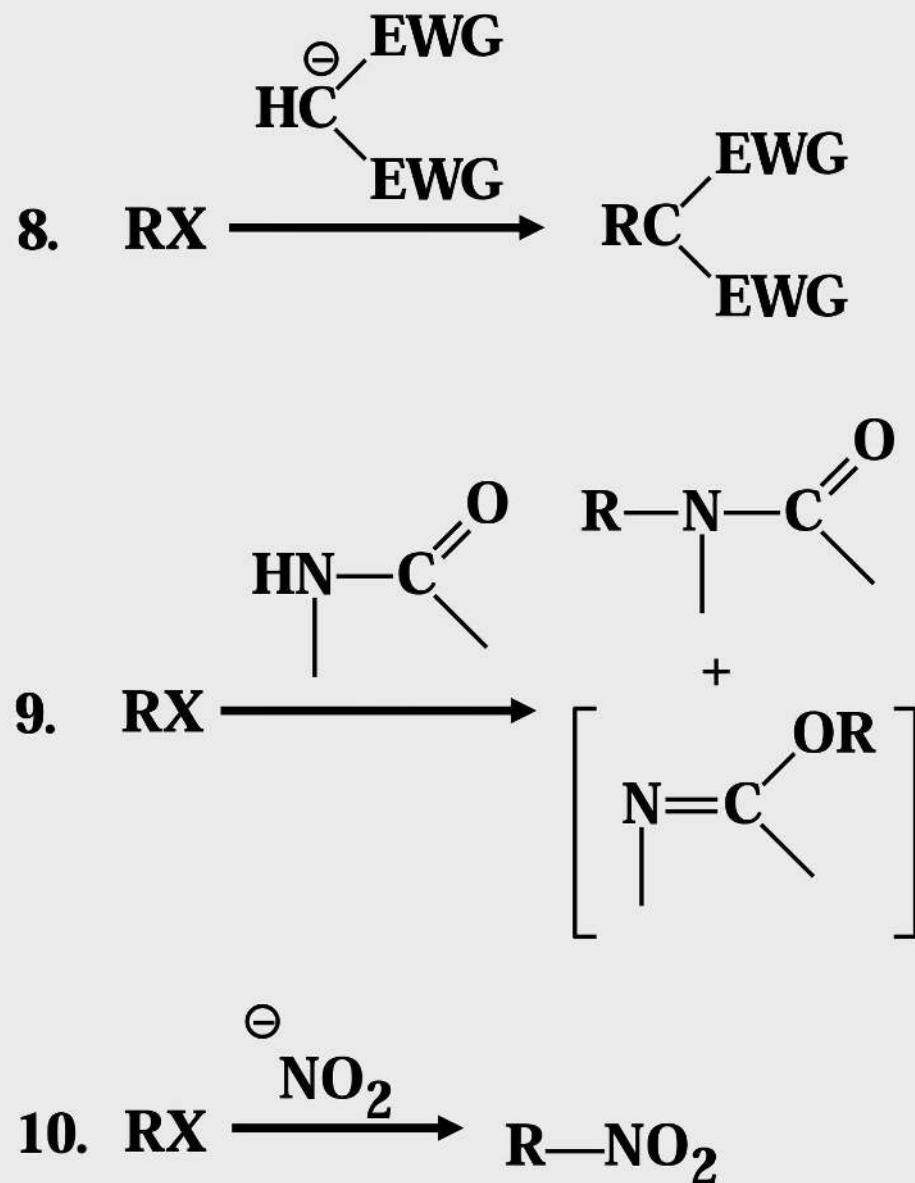
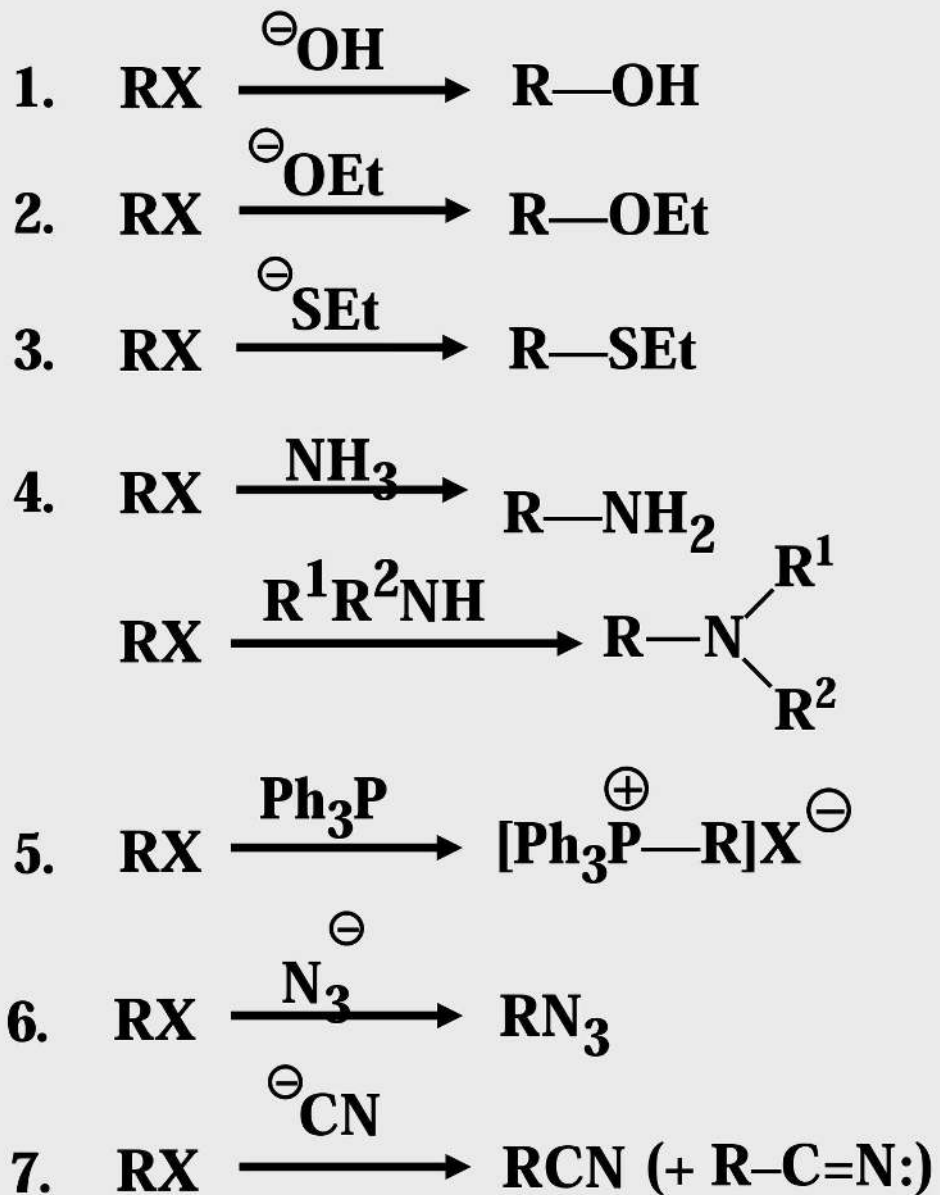
Meisenheimer  
intermediär

## 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	







# Alifás nukleofil szubsztitúció

$S_N1$  és  $S_N2$

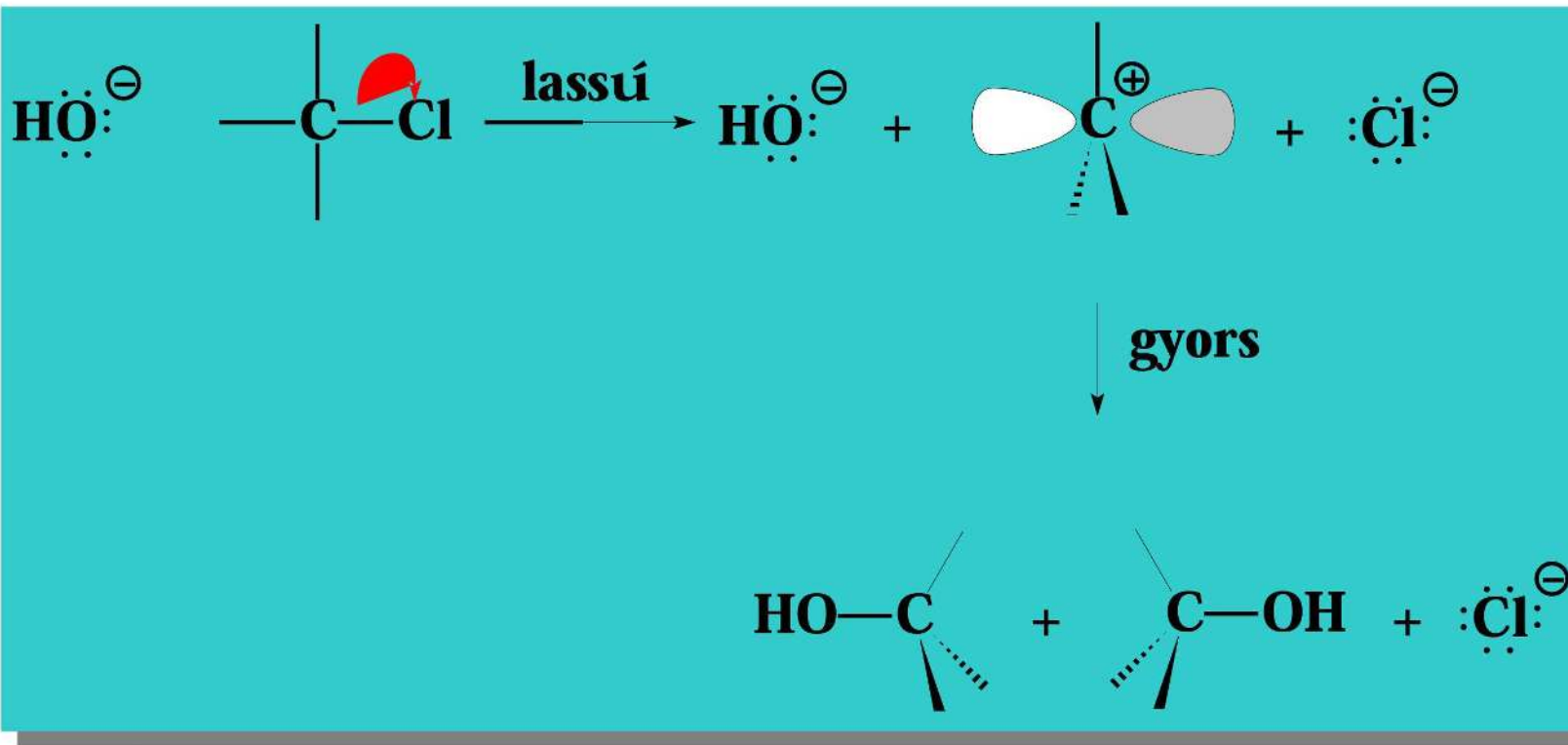
Alkilezés



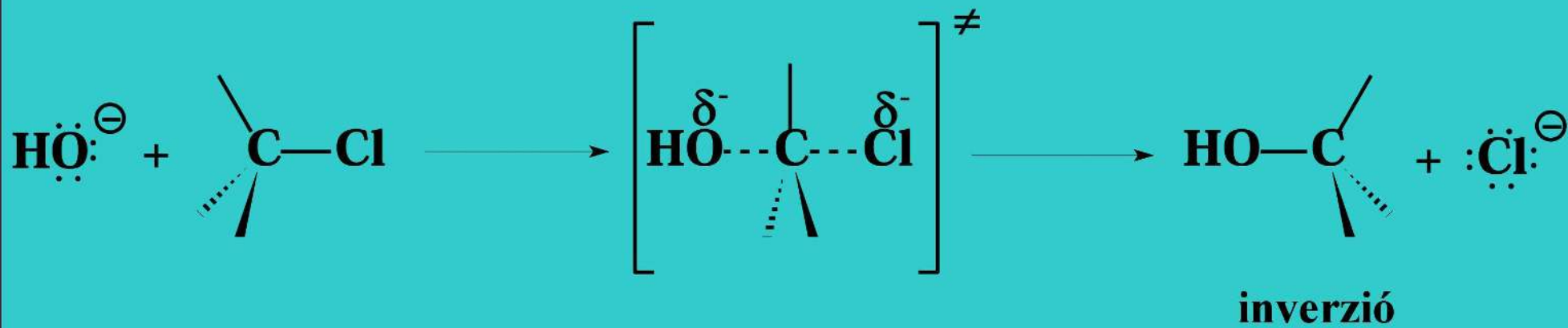
nukleofil

nukleofug

$S_N1$



# $S_N2$

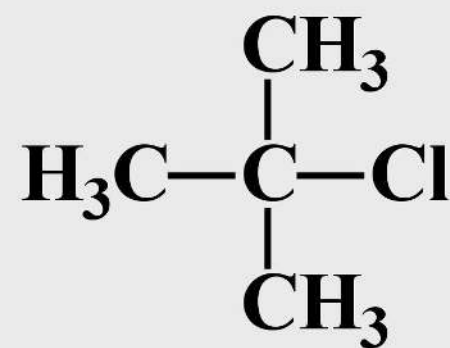
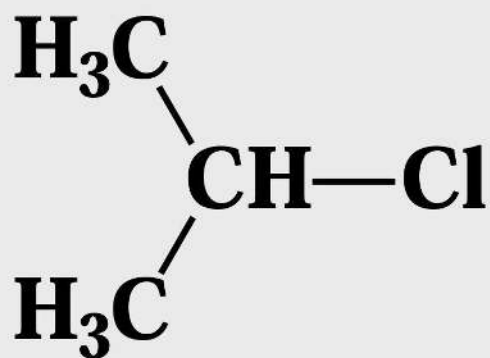


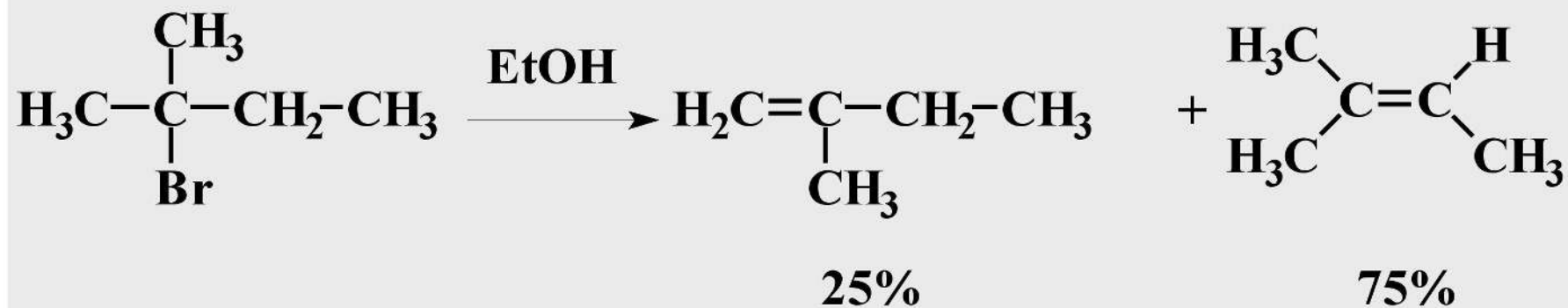


$1^\circ$

$2^\circ$

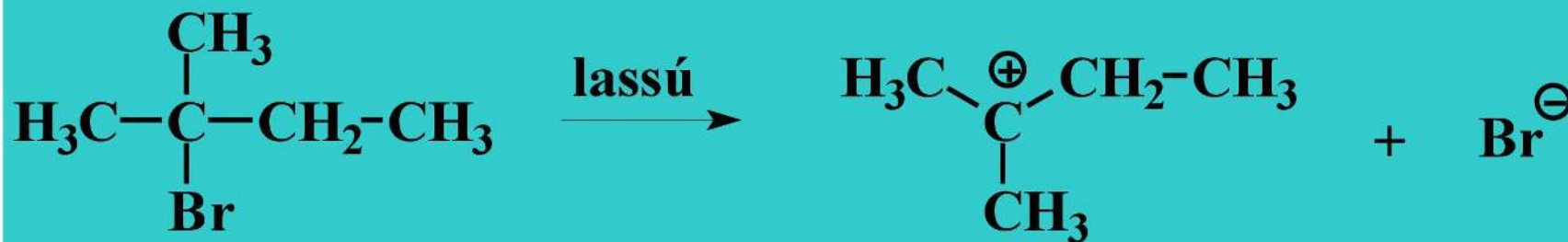
$3^\circ$



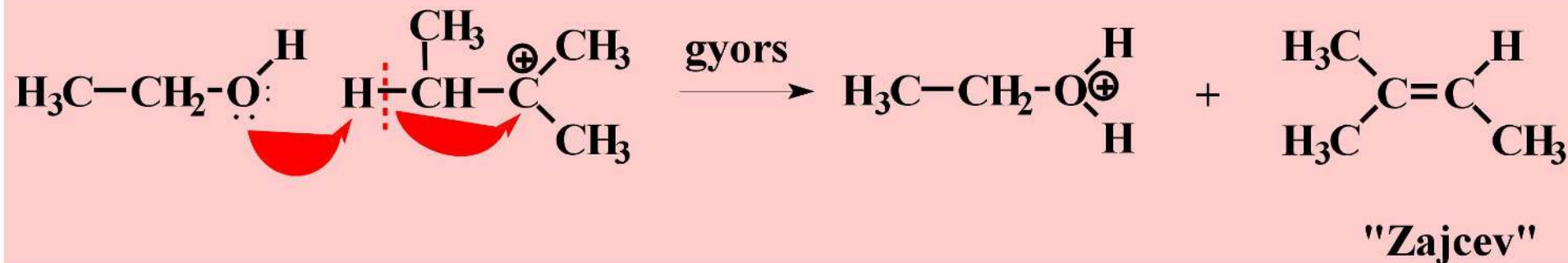
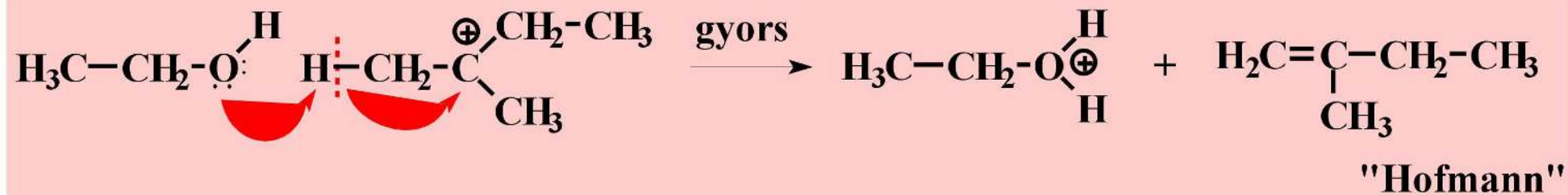
**E<sub>1</sub>**

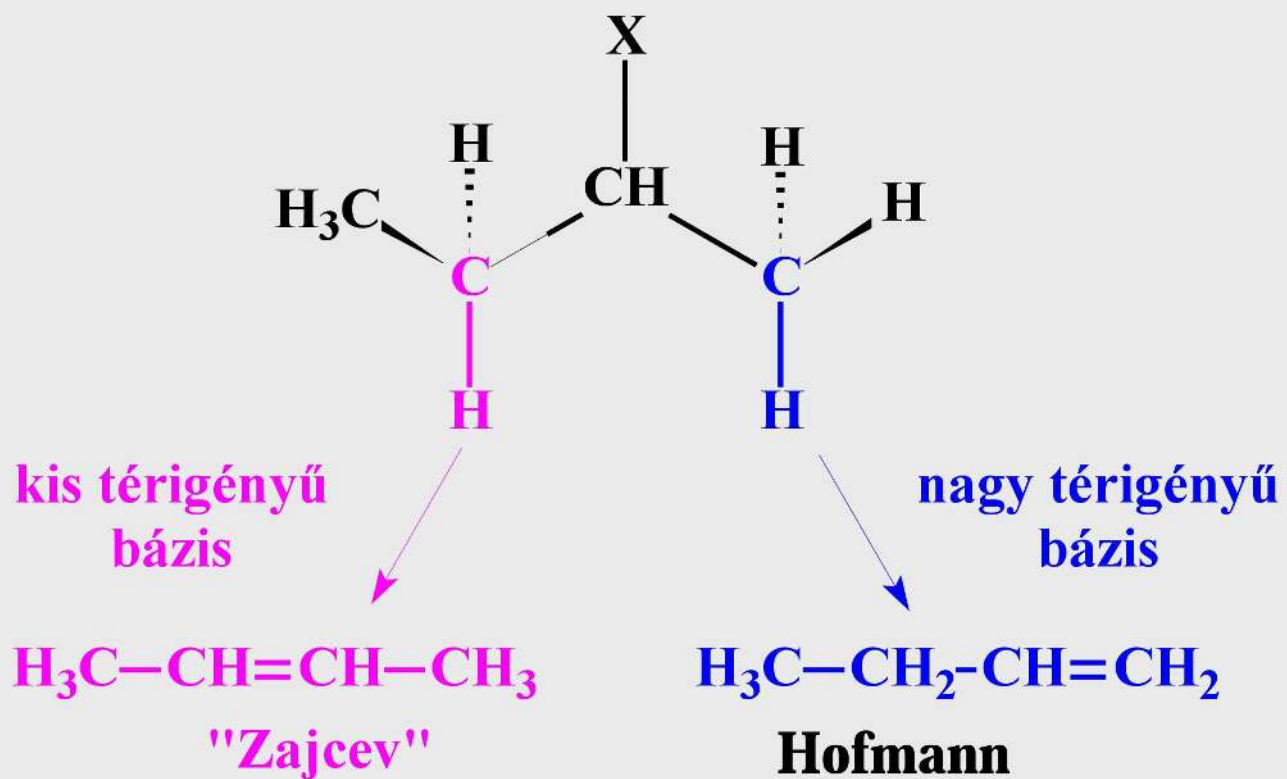
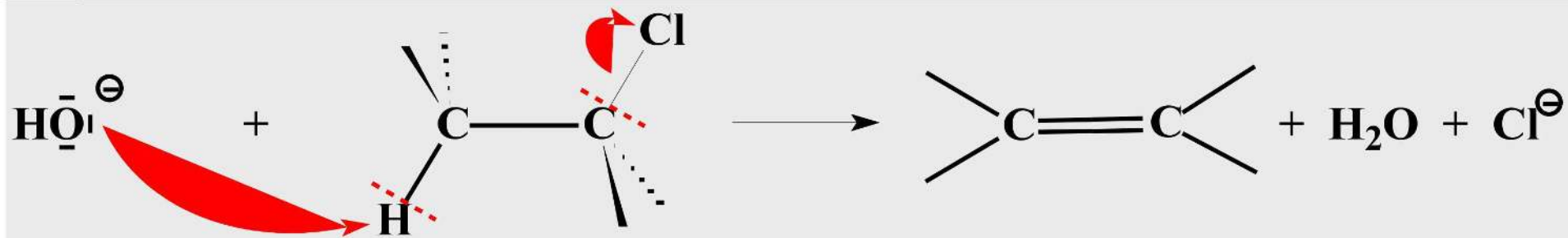
## Mechanizmus

### 1. lépés:

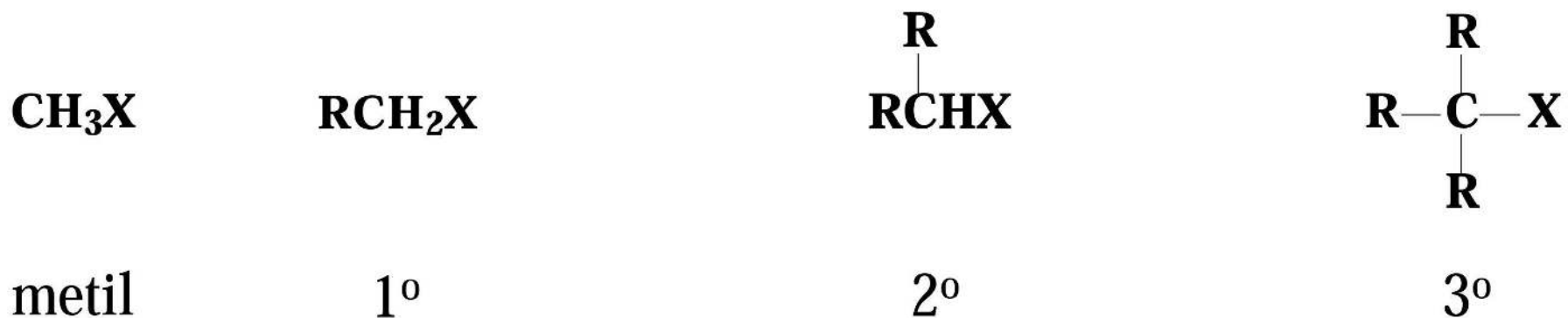


## 2. lépés:



**E<sub>2</sub>**

## **S<sub>N</sub>1, S<sub>N</sub>2, E1, E2 reakciók**



### **bimolekuláris mechanizmus (S<sub>N</sub>2 v. E2)**

S<sub>N</sub>2 főleg S<sub>N</sub>2, de  
erős térgátolt B<sup>⊖</sup> :  
E2

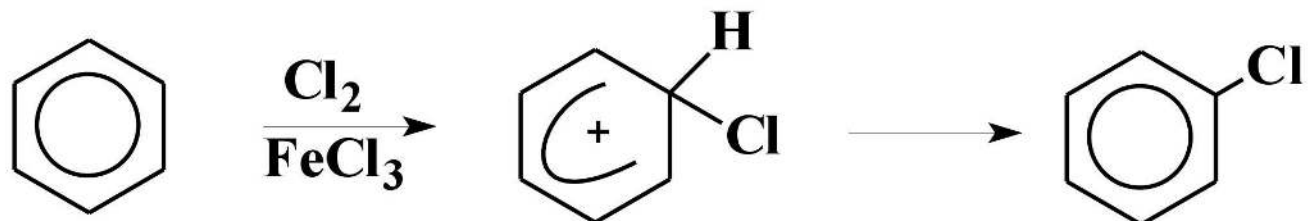
gyenge bázis  
(I<sup>⊖</sup>, Cl<sup>⊖</sup>, CN<sup>⊖</sup>): S<sub>N</sub>2  
erős bázis (RO<sup>⊖</sup>):  
E2

### **S<sub>N</sub>1/E1 v. E2**

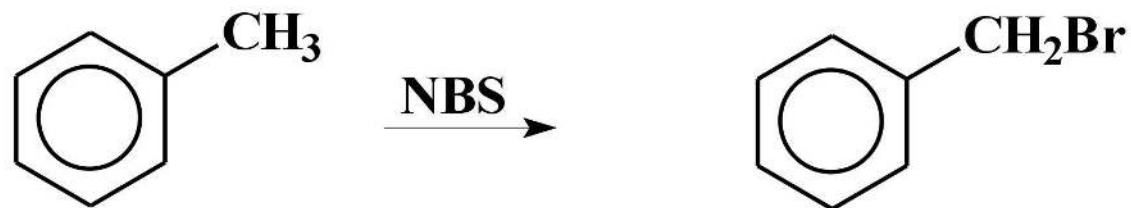
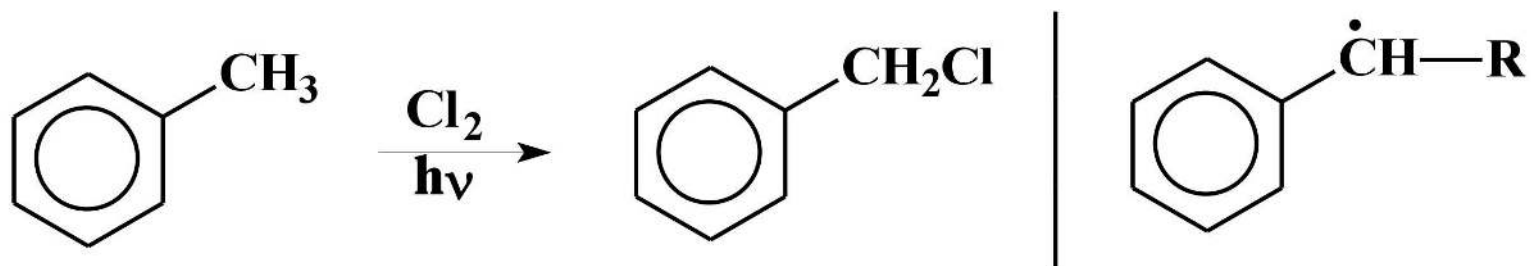
S<sub>N</sub>2 ∅  
szolvólízis: S<sub>N</sub>1/E1  
(alacsony T, S<sub>N</sub>1)  
erős bázis(RO<sup>⊖</sup>):  
E2

## Előállítások

### 1. $S_EAr$ magszubsztituált származék

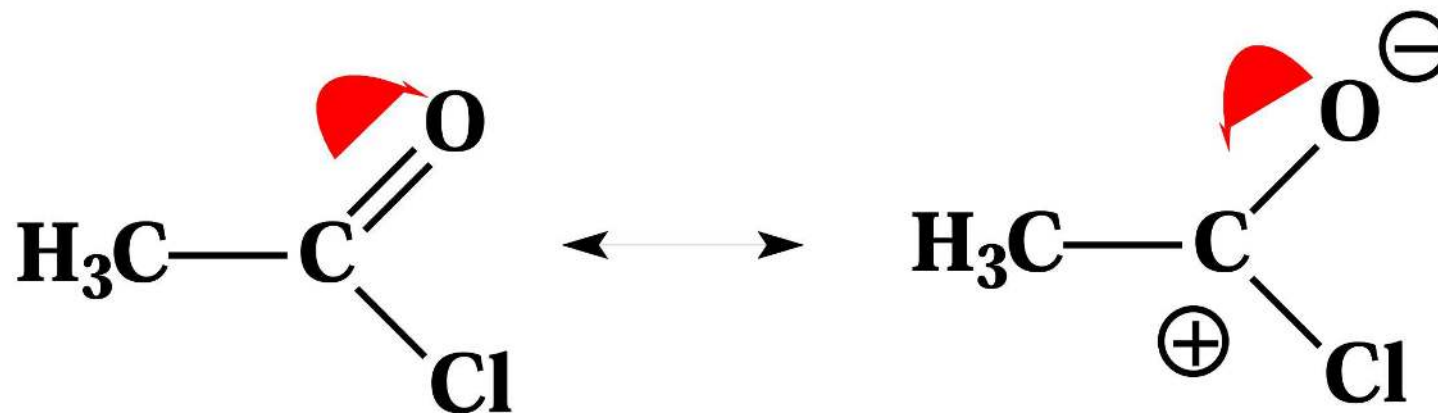


### 2. $S_R$ oldalláncban halogénezett származék



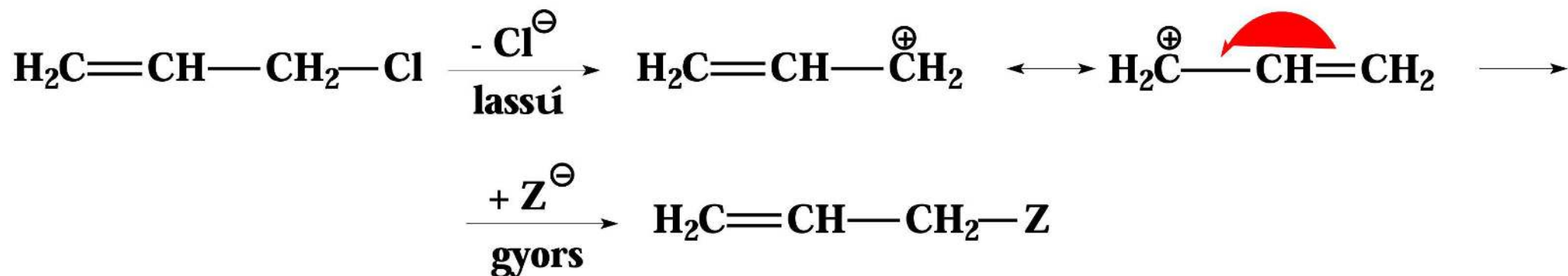
1 > 2 > 3 > 4

## 1) Acetil-klorid (savhalogenid)



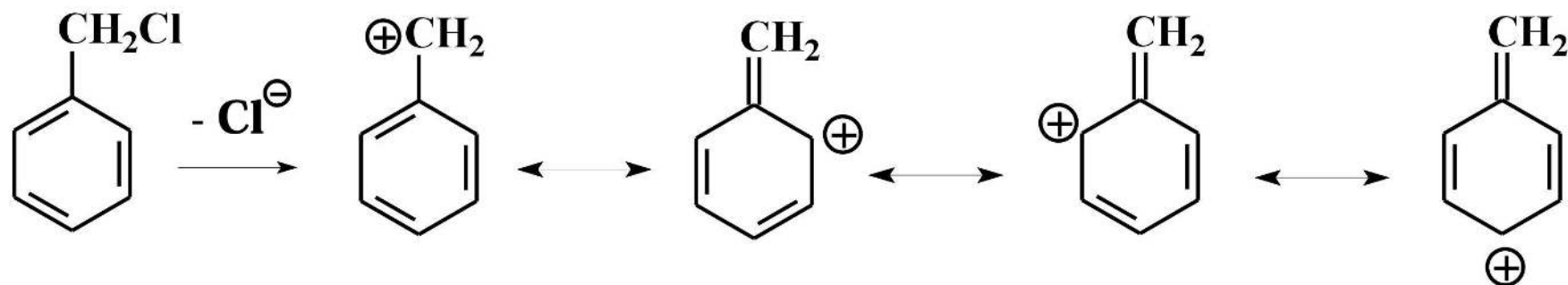
## 2) Allil-klorid (allil-halogenid)

## Allil-kation



## Benzil-klorid (benzil-halogenid)

## Benzil-kation



**benzilkation**

**allilkation**

**benzilgyök**

**allilgyök**

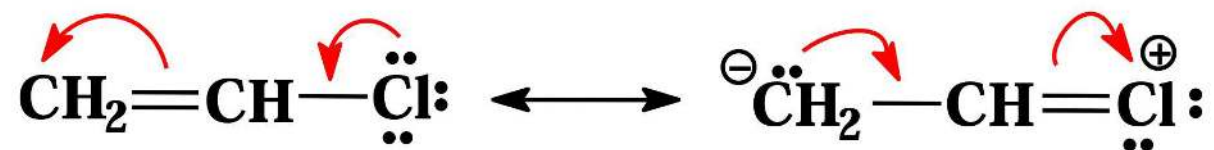
**benzilanion**

**allilanion**

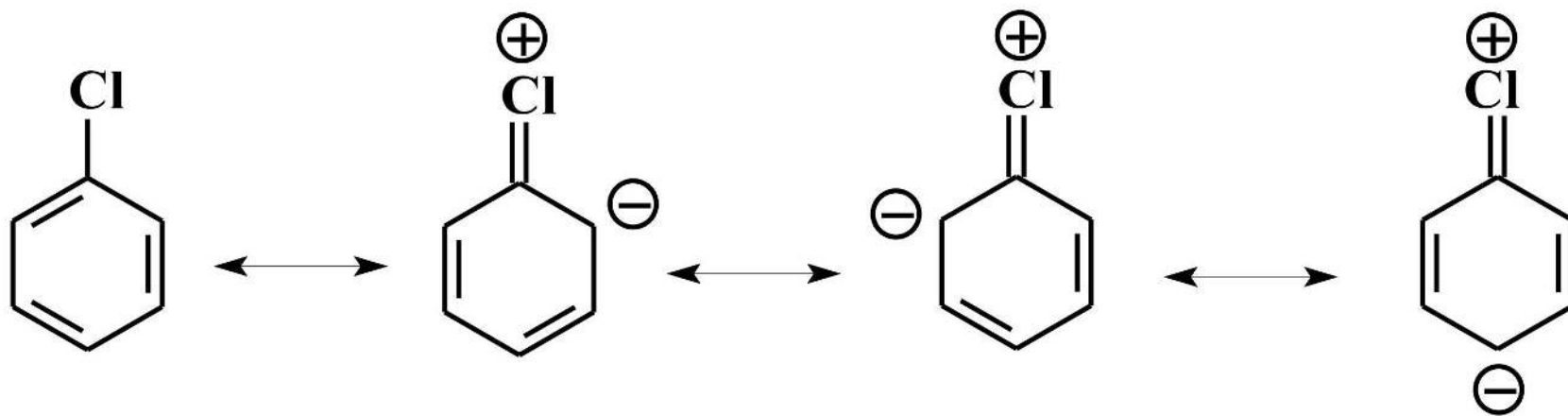
### 3) Propil-klorid (alkil-/cikloalkil-halogenid)



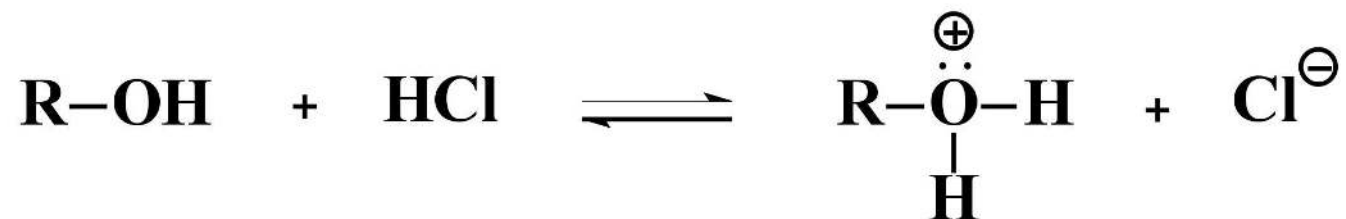
#### 4) Vinilklorid (halogén-etén)



#### Klórbenzol (arilhalogenid)



## Alkoholok amfoterek



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

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

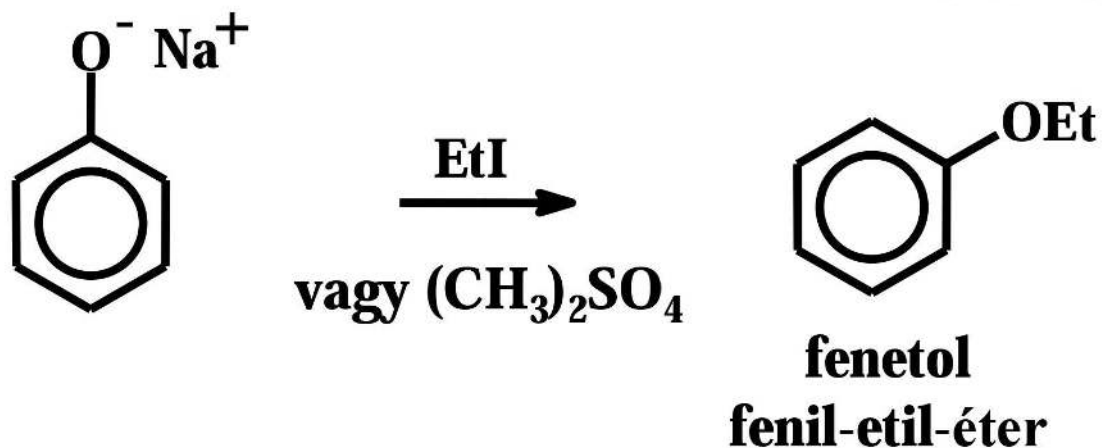
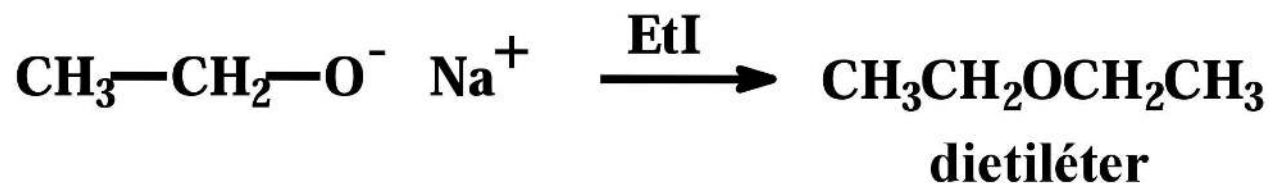


**Alkohol fémnátriummal nem abszolútizálható.**

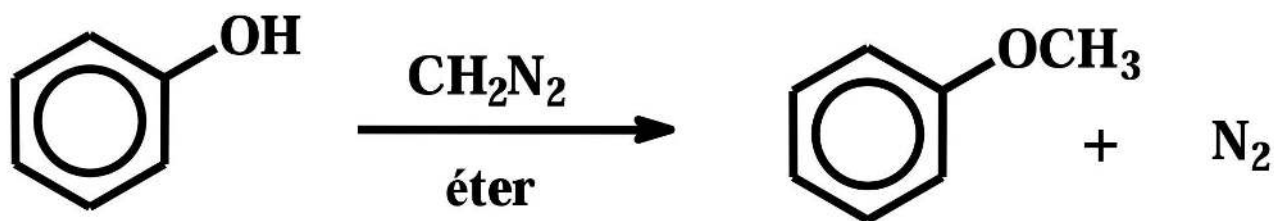
# Kémiai tulajdonságok

## 1. Alkilezés (éterképzés)

### Williamson szintézis



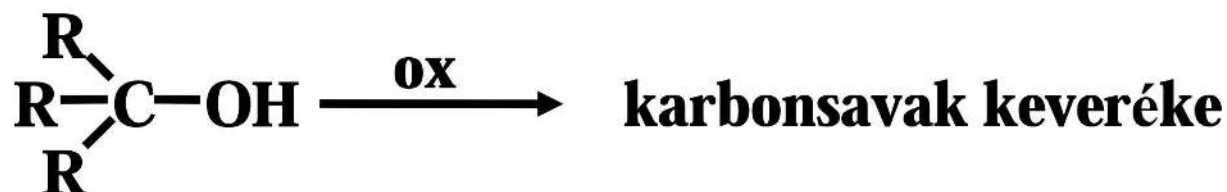
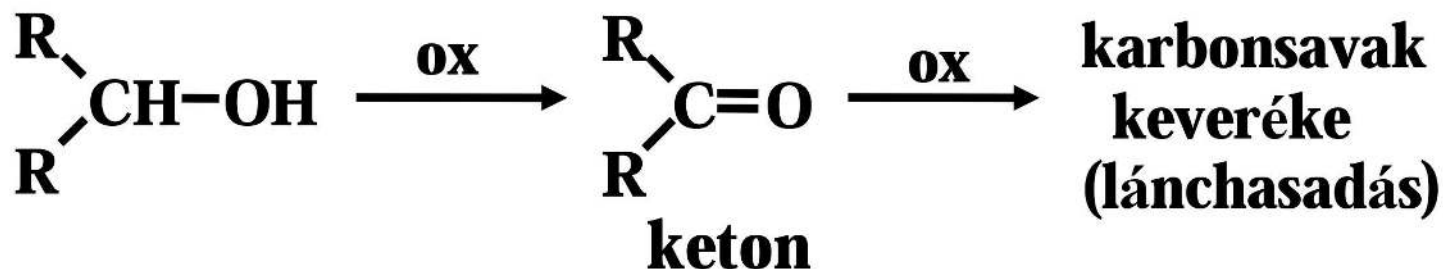
**De**



(alkoholok nem reagálnak)

## 2. Oxidáció

### a) alkoholok

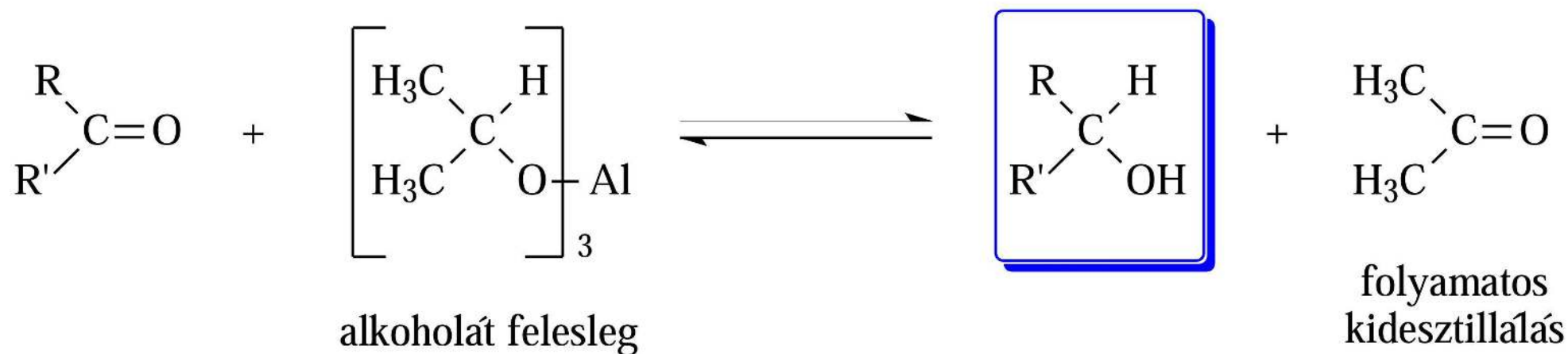


$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CHOH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$  is oxidálható

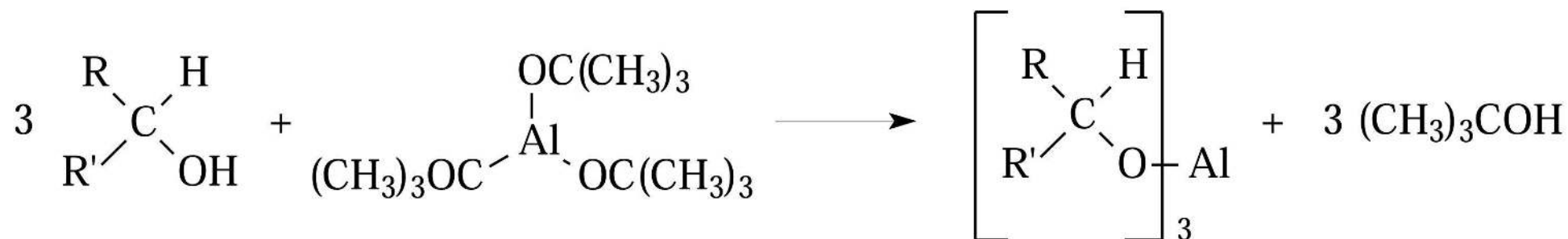
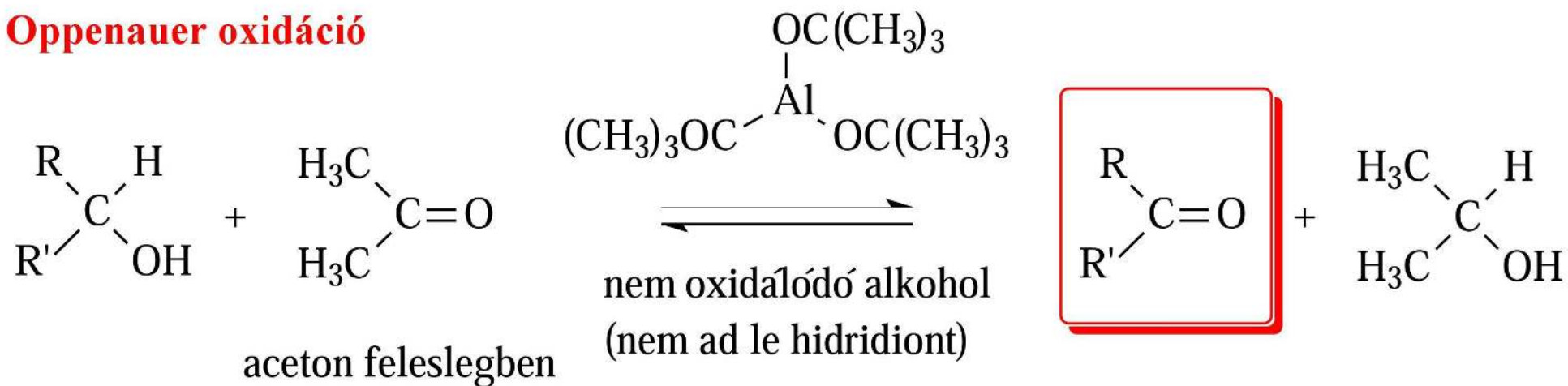
Jones r. :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{víz} / 15\text{-}20^\circ\text{C}$   
Collins r. : dipiridin -  $\text{CrO}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2, 20^\circ\text{C}$

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

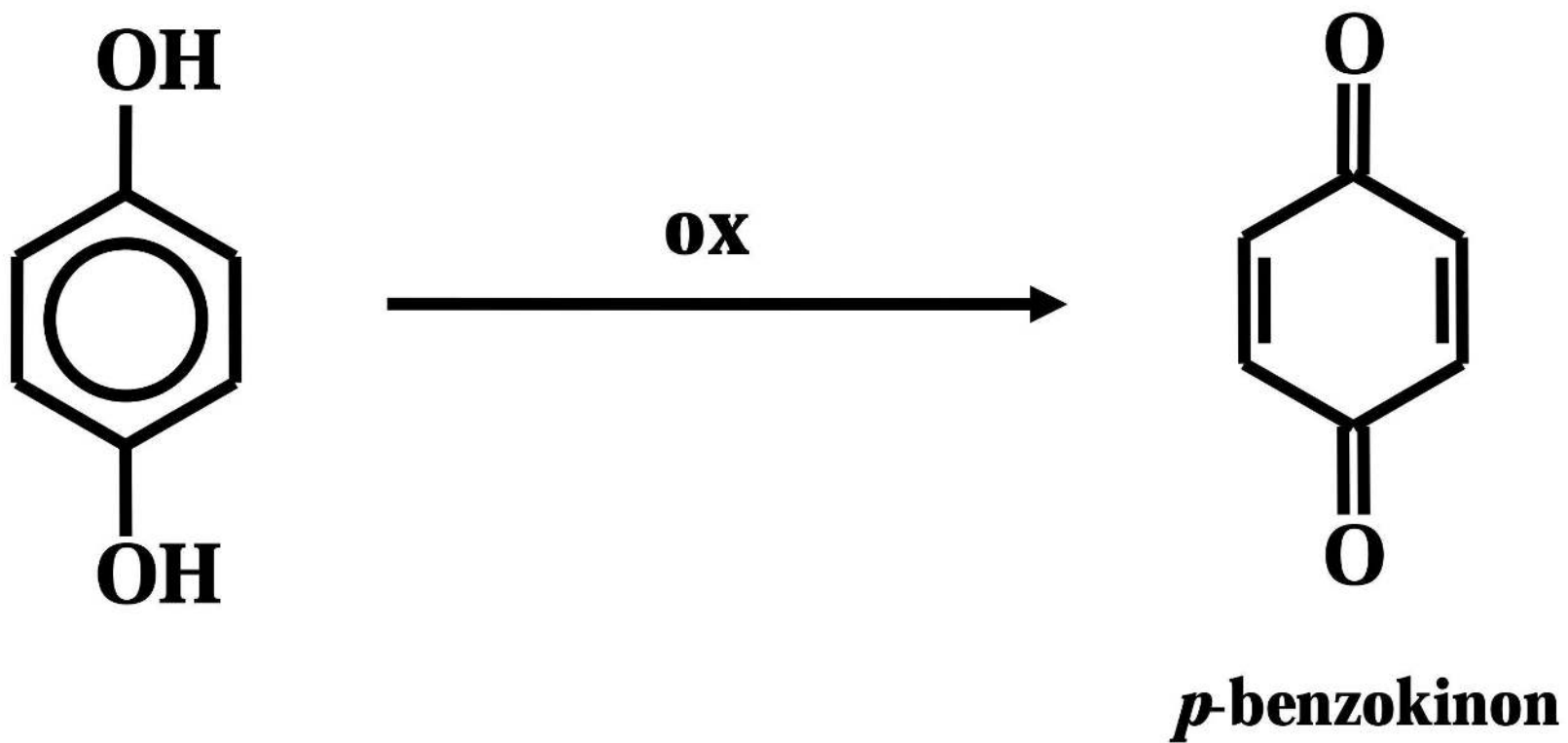
## Meerwein-Ponndorf-Verley redukció



## Oppenauer oxidáció



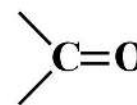
## b) fenolok



oxidálószerrek:  $\text{K}_2\text{CrO}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{Ag}_2\text{O}$   
 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$

**Ketonok** – láncban belül  
oxocsoportot tartalmaznak

**Oxovegyületek**



**karbonilcsoportot  
tartalmaznak**

**Nevezéktan**

**Aldehidek** – láncvégi -CHO csoport (v. oldalláncban) C-atomhoz kapcsolódik

a) **szubsztitúciós** nomenklatúra

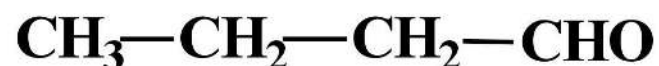
**Aldehidek**

előtag: formil-

utótag: -al [-karbaldehyd]

formyl

carbaldehyde

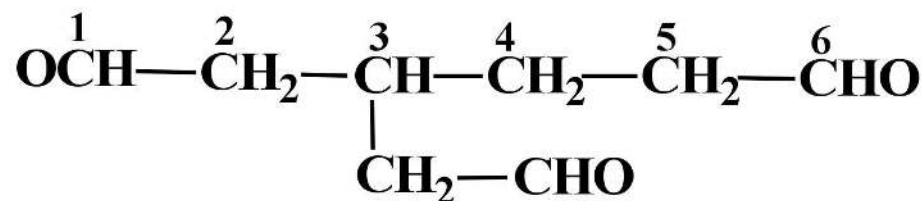


butanal



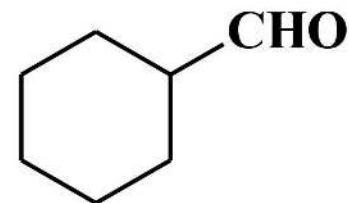
pent-2-éndial

pent-2-enedial



3-(formilmetil)hexándial

3-formylmethylehexanediale



ciklohexánkarbaldehyd

cyclohexanecarbaldehyde

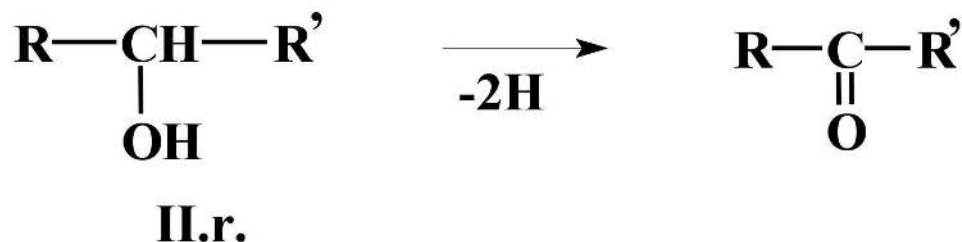
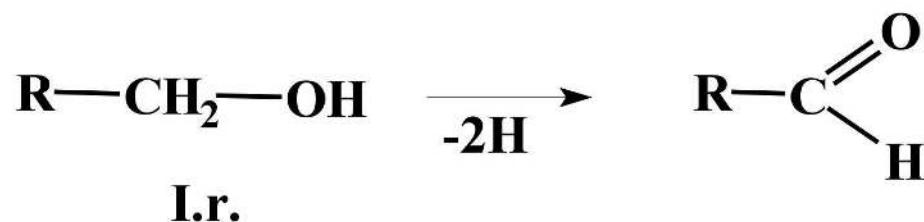
b) **triviális** nevek

a megfelelő karbonsav triviális nevének töve + aldehid

# Előállítás

## 1. Aldehidek és ketonok közös előállítási módszerei

### - Oxidáció



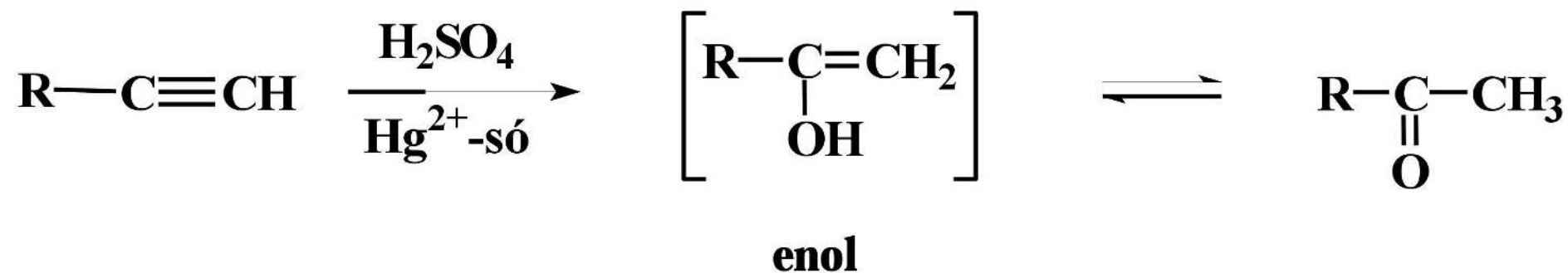
**Jones-reagens:**  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (víz-aceton)

**Collins-reagens:**  $\text{CrO}_3 \cdot \text{piridin}$

**$\text{MnO}_2$ -aktív** ( $\leftarrow \text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4$ )

**Dehidrogénező katalizátor:** Cu-Cr oxid

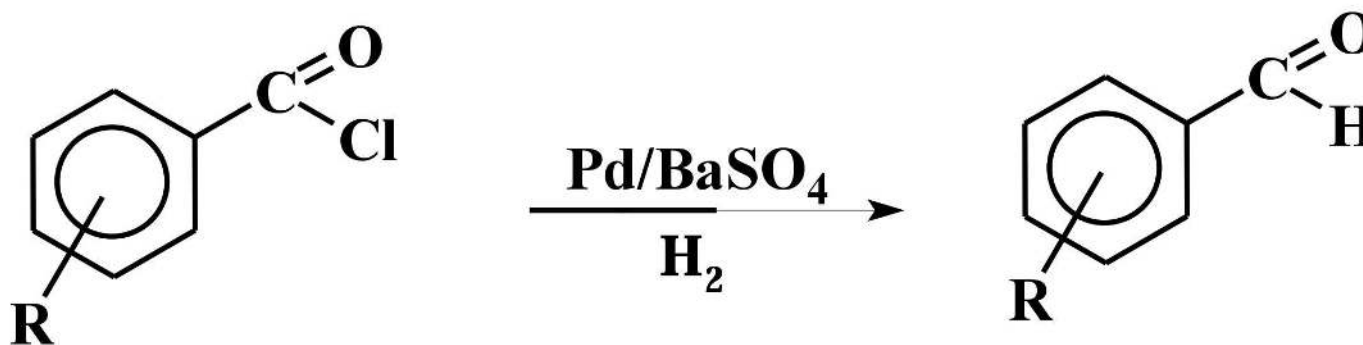
## - Acetilének hidratálása



## 2. Aldehidek előállítása

### - savszármazékokból redukcióval

Savkloridból: **Rosenmund** reakció



# Oxovegyületek kémiai reakciói

## I. Addíciós reakciók karbonilvegyületekre

a) Egyszerű karbonilvegyületeken végbemenő addíciók

b) Addíciós reakciók  $\alpha,\beta$ -telítetlen karbonilvegyületekre

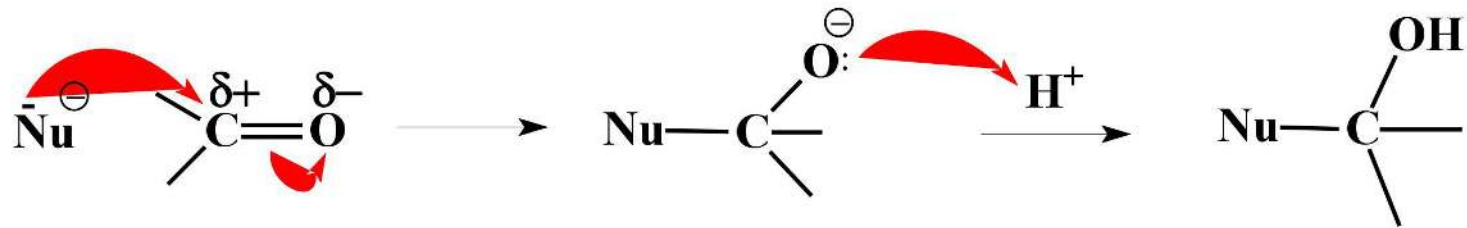
(Regiokémia: 1,2 és 1,4-addíciós reakciók)

## II. Enolátkémia

## III. Oxidáció-redukció

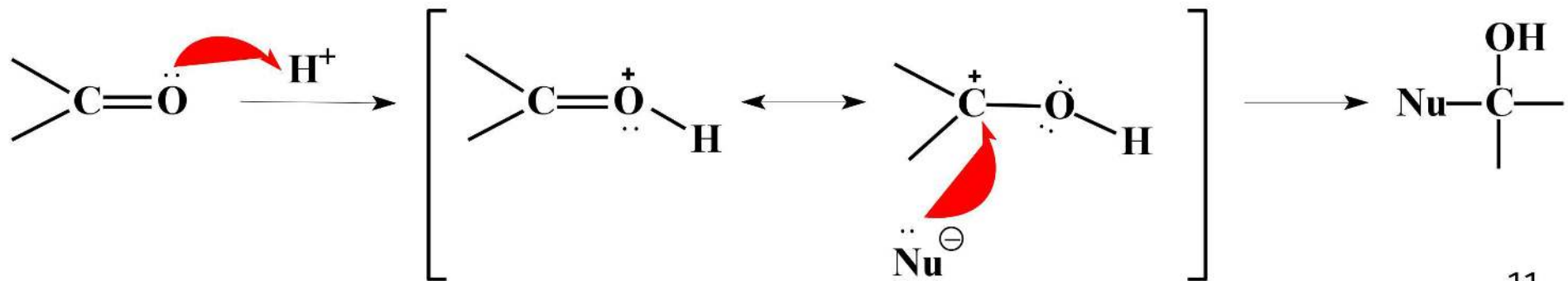
# Nukleofil addíciós reakciók (karbonil szénatom reakciója)

*bázikus körülmények*



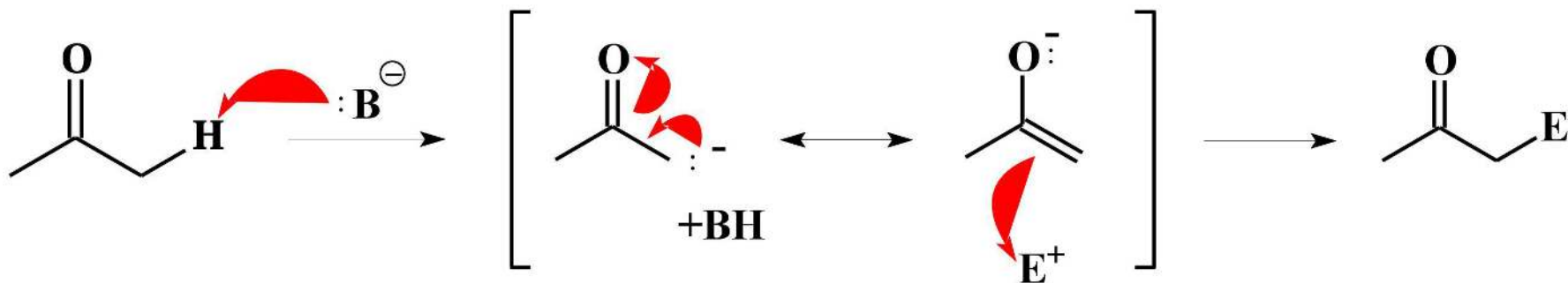
**tetraéderes intermedier**

*savas körülmények*

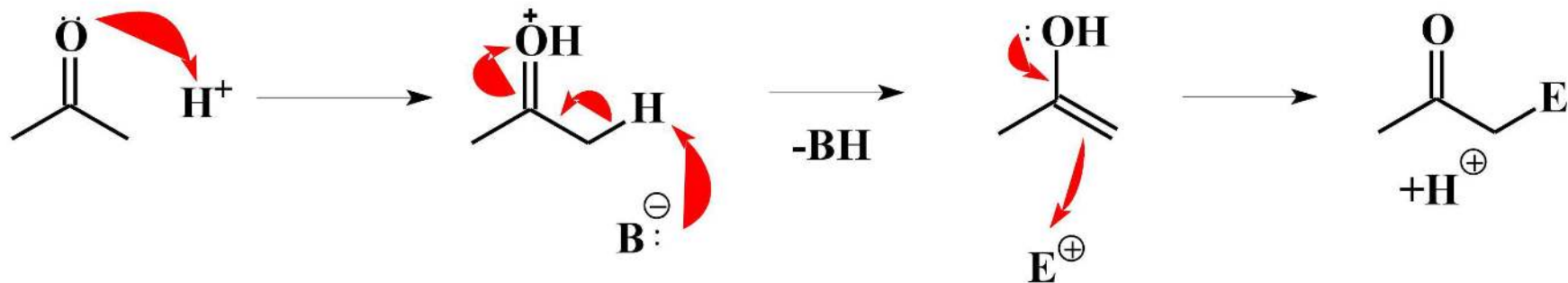


# Elektrofil szubsztitúciós reakciók ( $\alpha$ -szénatom reakciója)

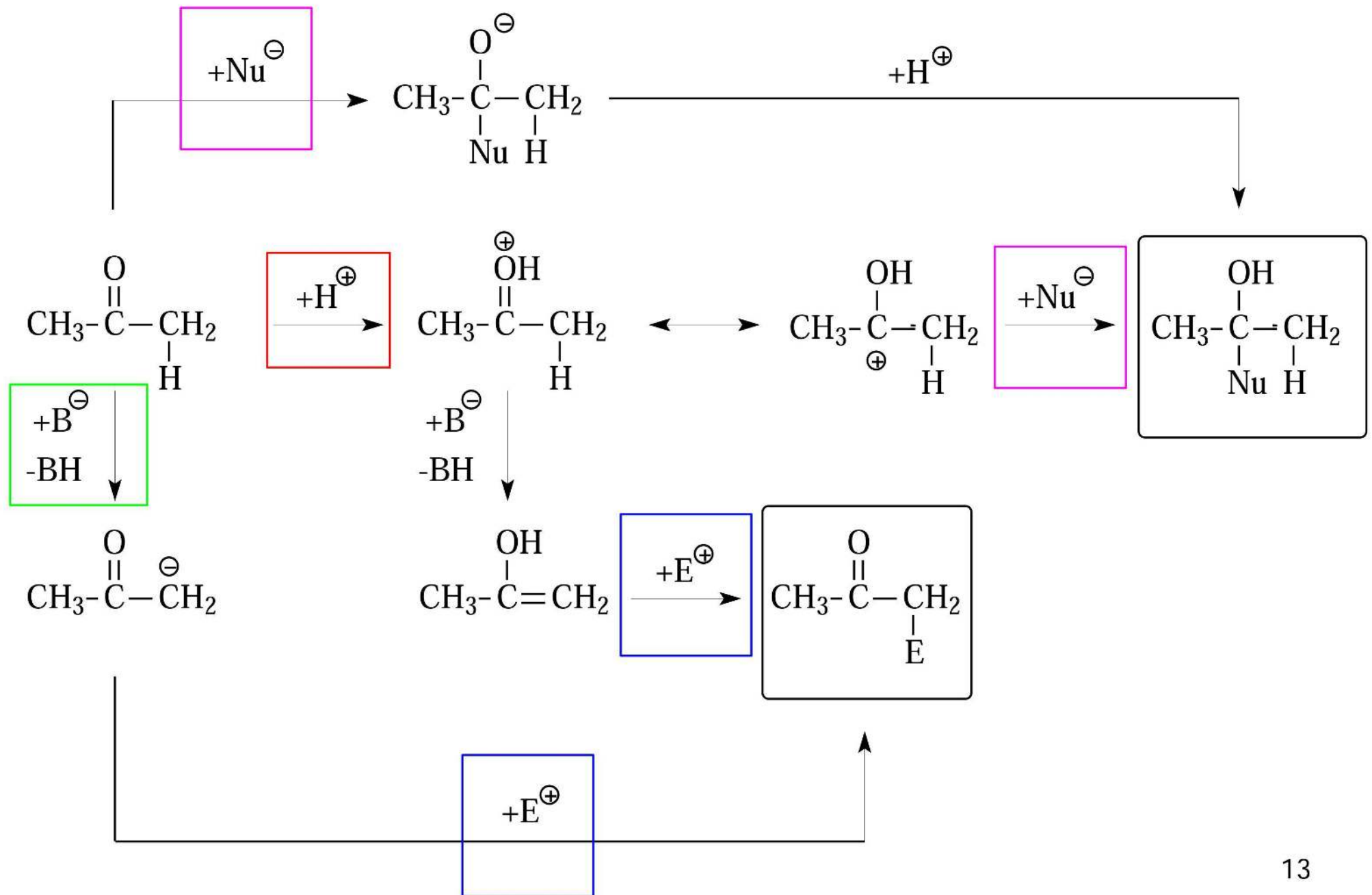
**báziskatalízis**  $\rightarrow$  enolát-anion



**savkatalízis**  $\rightarrow$  enol



**Sav-, illetve bázis katalizált elektrofil szubsztitúció és nukleofil addíció**



# I. Addíció és kondenzációs reakciók

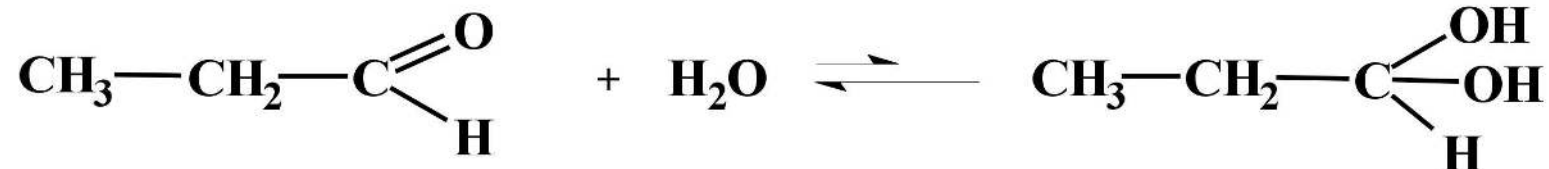
## Oxovegyületek reakciói nukleofilekkel

- Addíció → tetraédes intermedier vagy termék

- Kondenzáció = addíció + elimináció

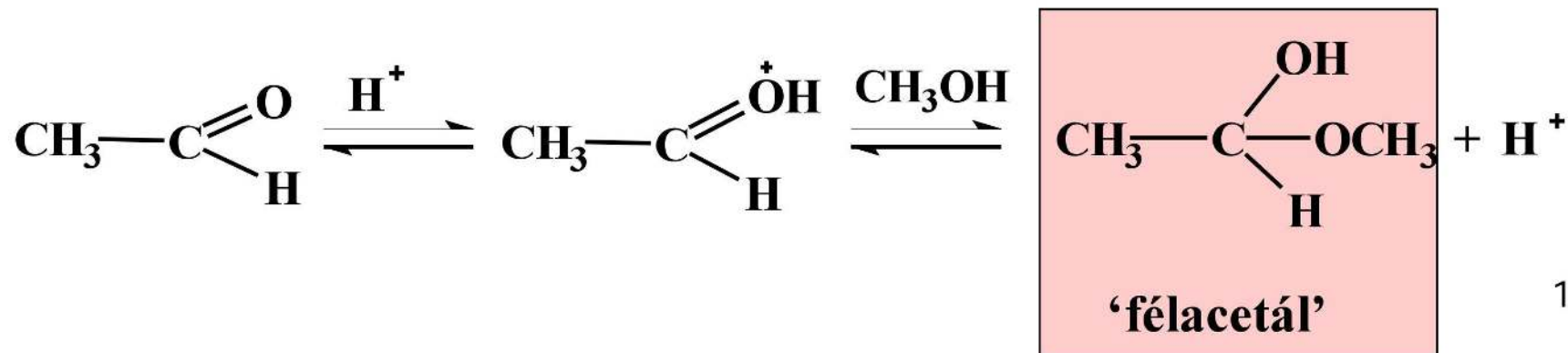
Egyensúlyi reakciók tetraédes intermedier  $\xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}}$  termék

### a) vízaddíció

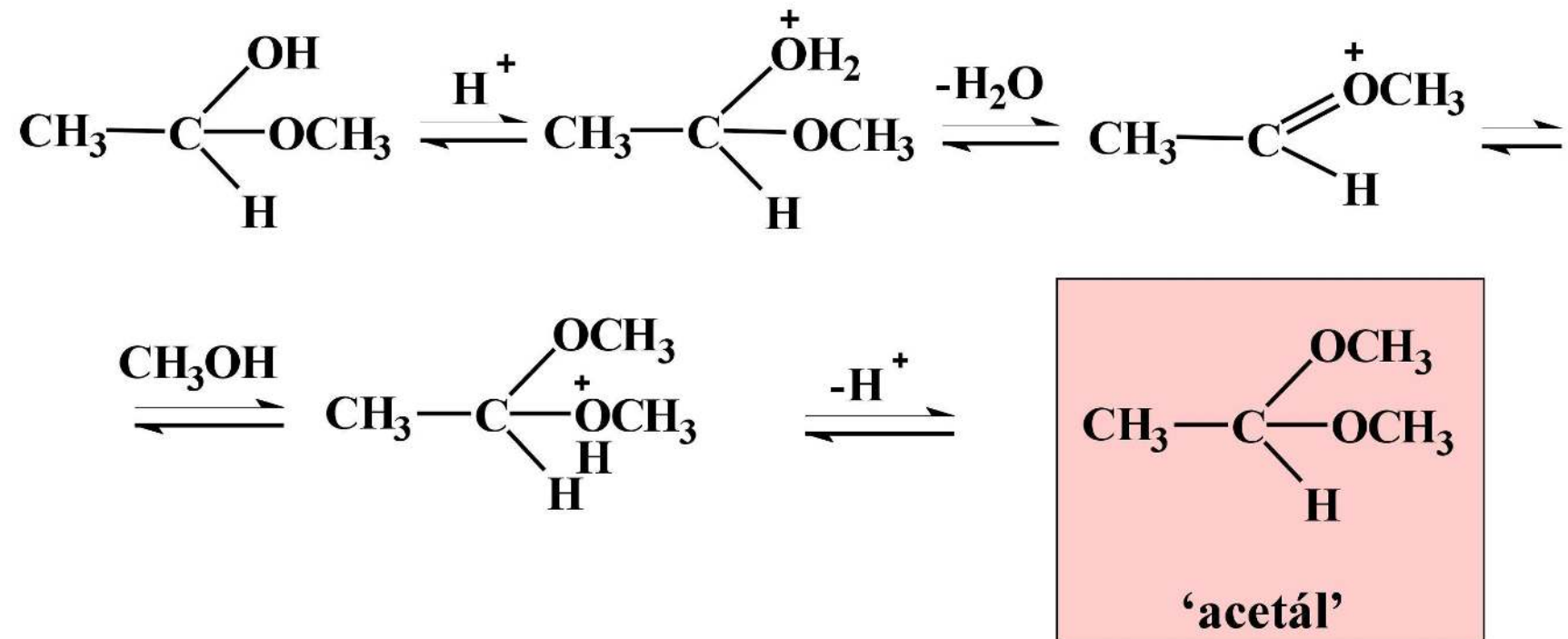


### b) alkoholaddíció sav- vagy báziskatalízissel

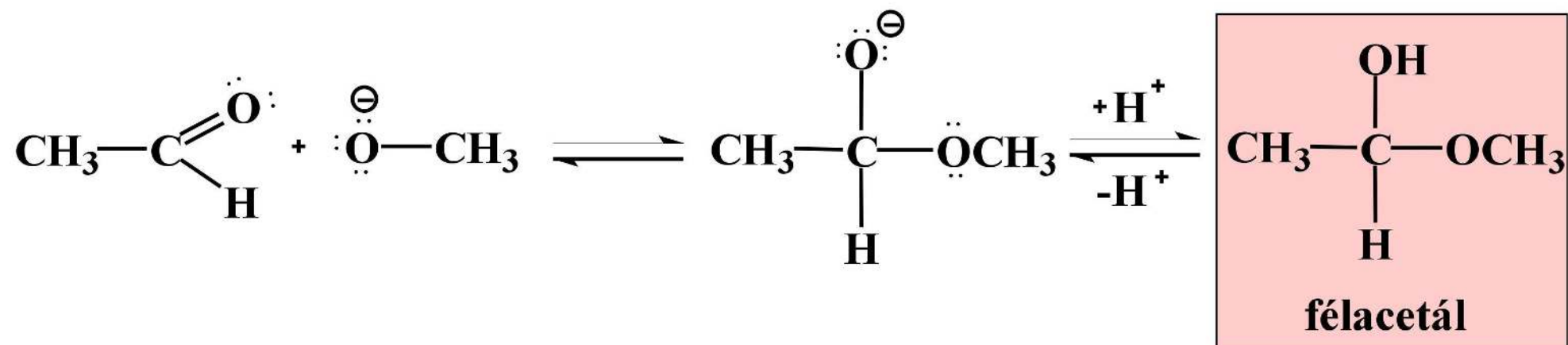
1. lépés: savkatalízissel



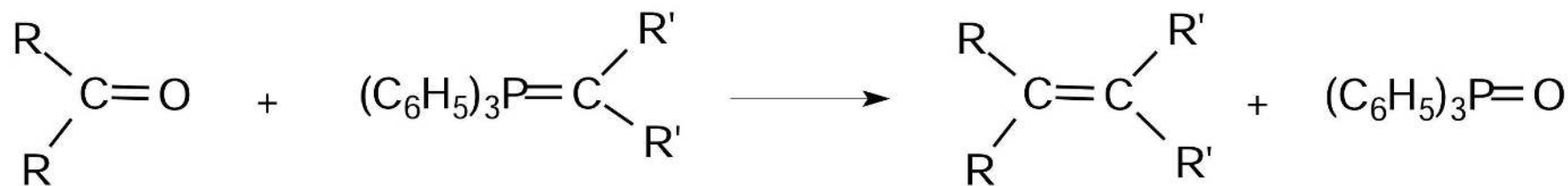
## 2. lépés



## 1. lépés: báziskatalízissel:



## e) Wittig-reakció

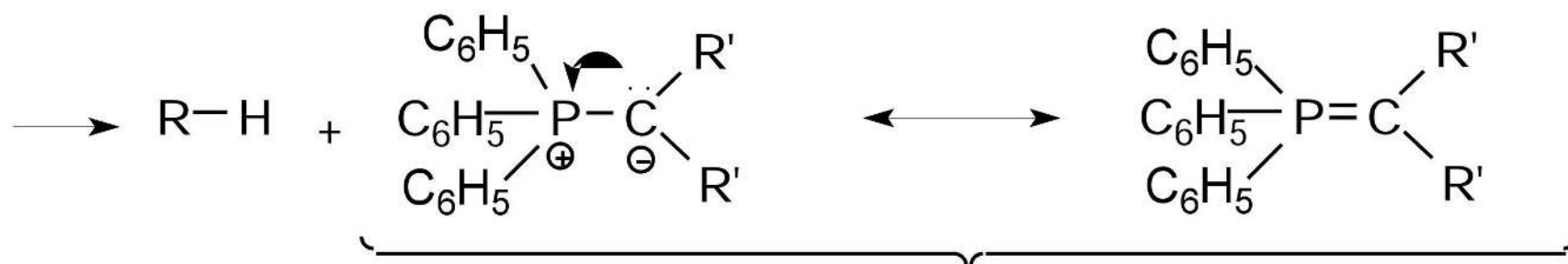
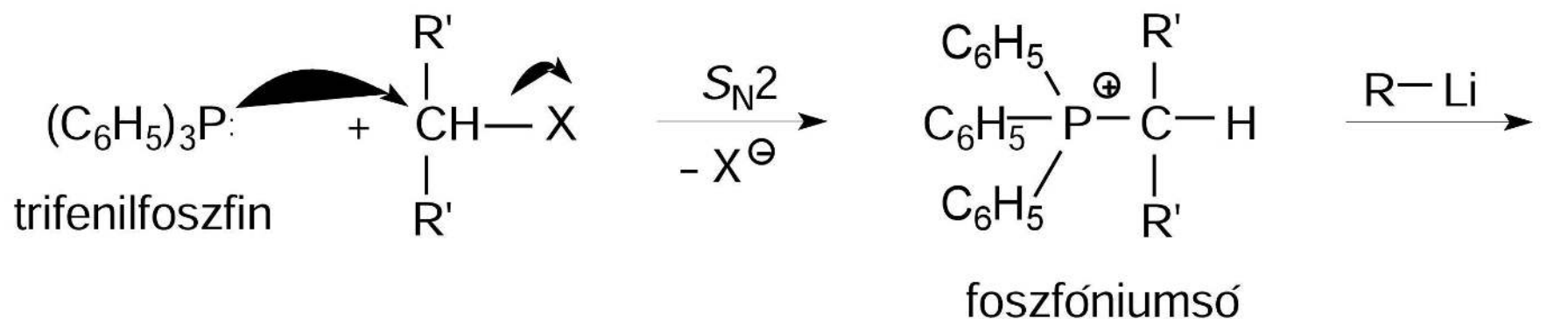


aldehid v. keton

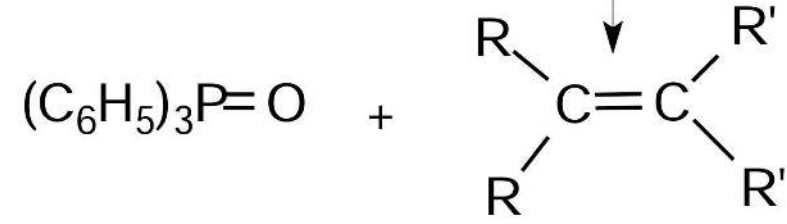
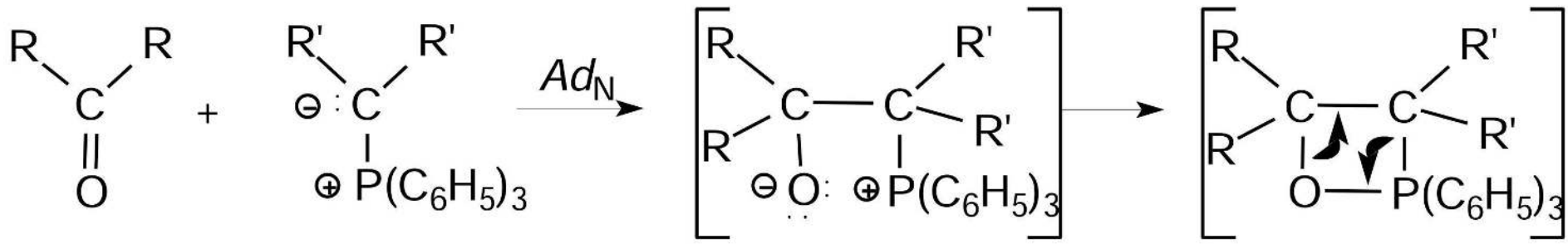
foszfónium-ilid

alkén

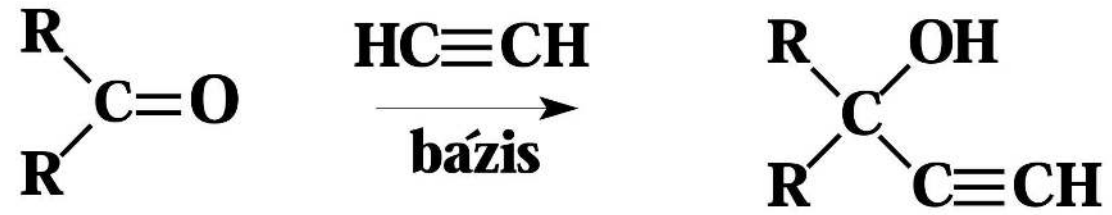
trifenilfoszfin-oxid



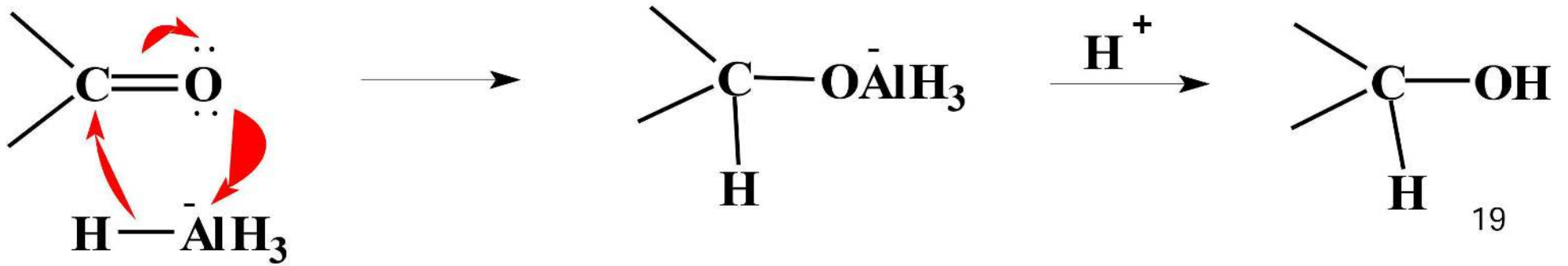
foszforán (mezomer ilid)



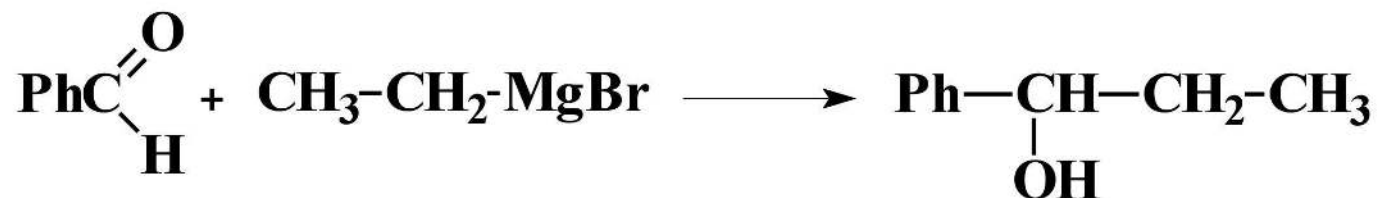
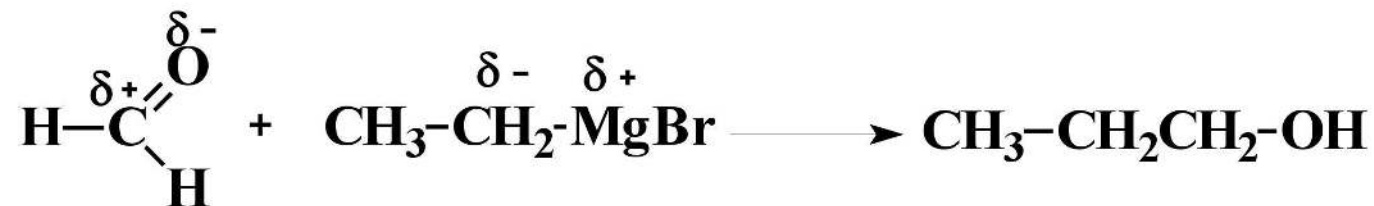
**f) Acetilén addíciója**



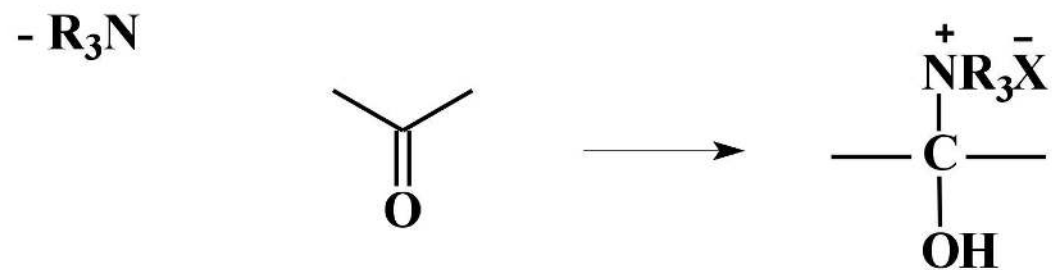
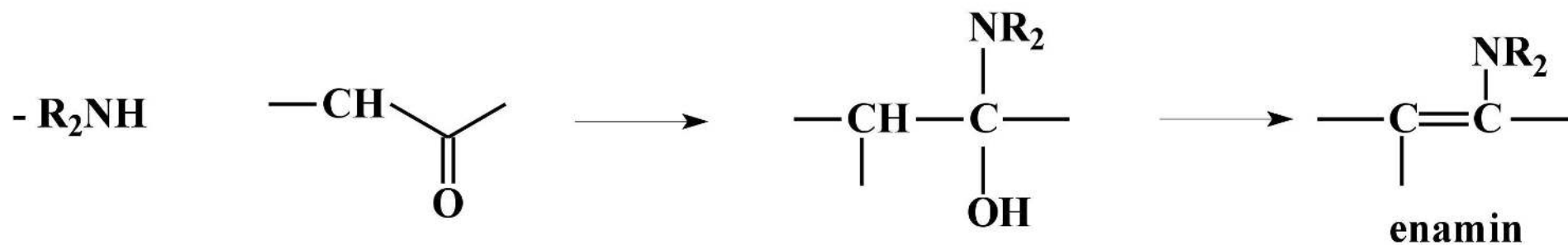
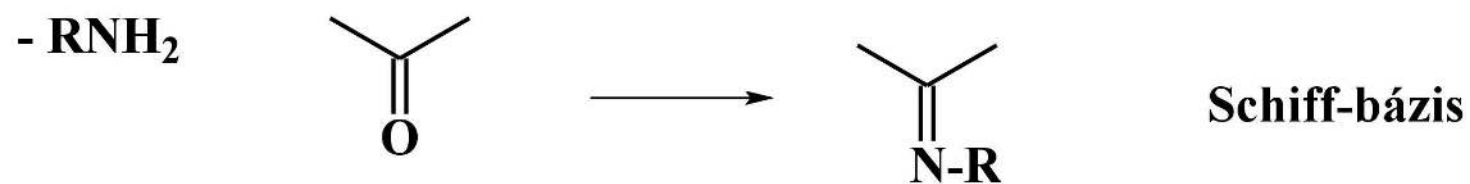
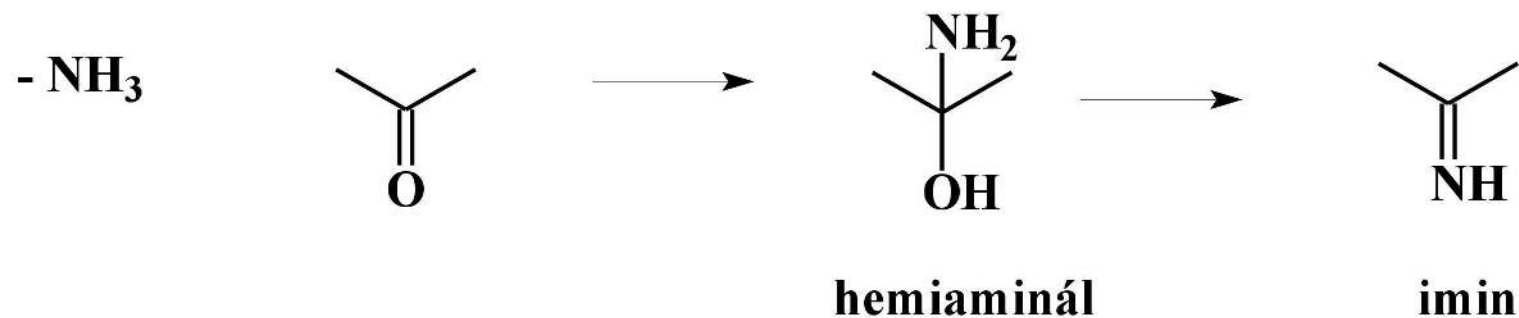
**g) Komplex fémhidrid addíciója**



## h) Grignard-vegyület addíciója

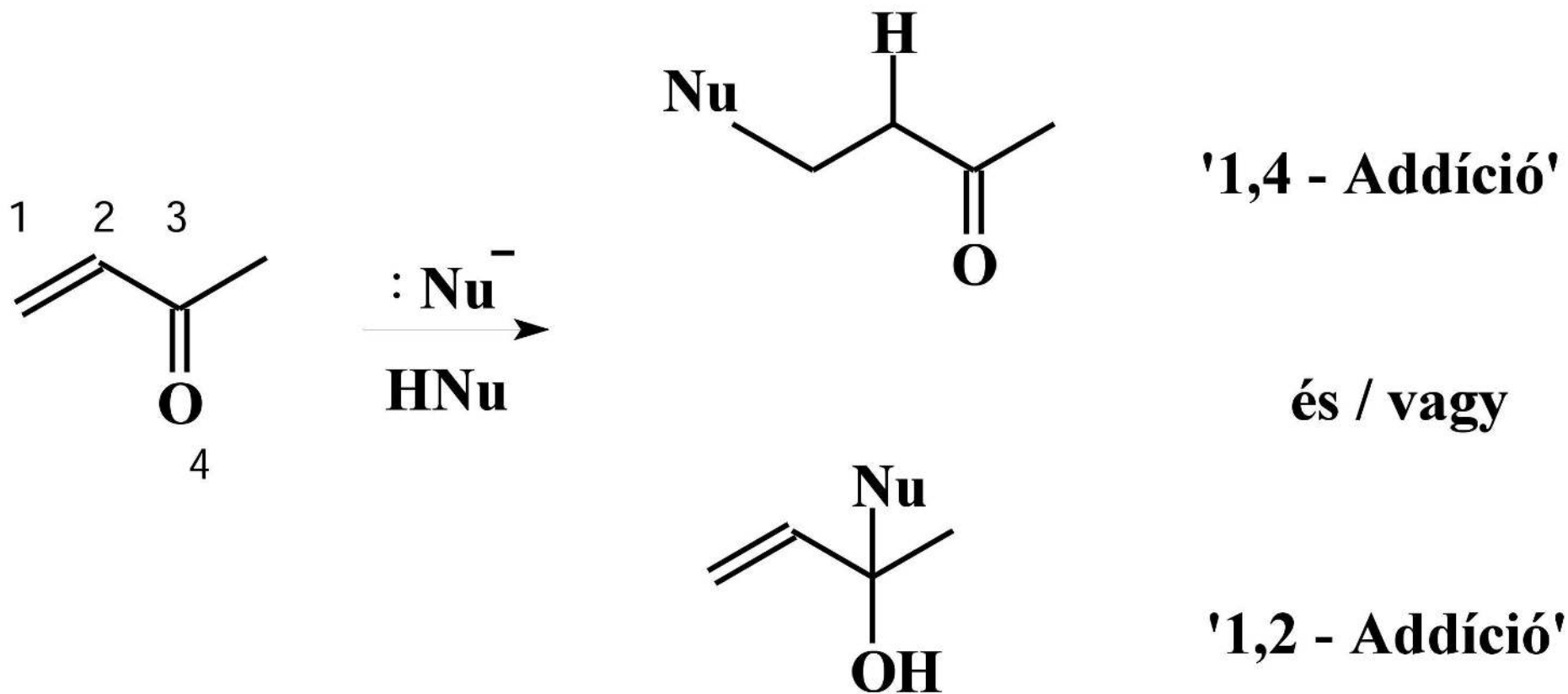


## i) **Aminok** reakciója

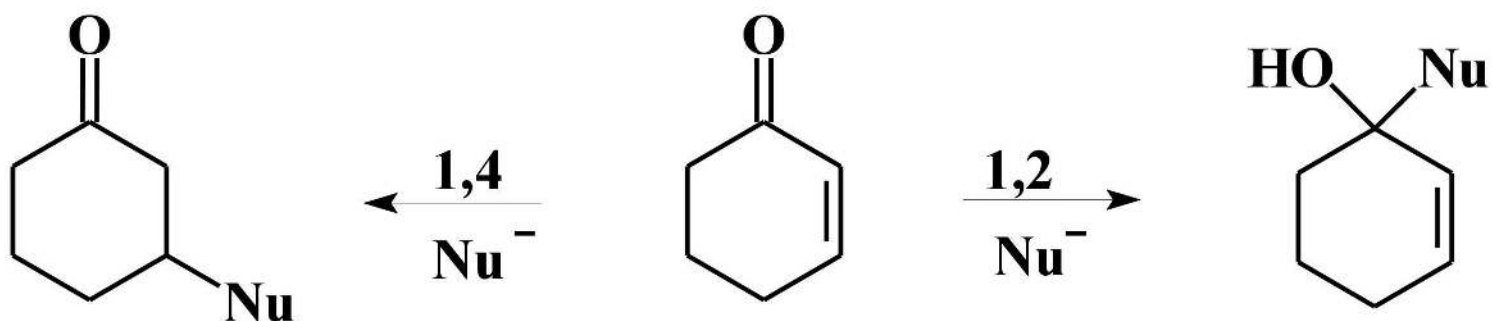


## $\alpha,\beta$ -Telítetlen oxovegyületek reakciói nukleofilekkel

Probléma: a nukleofil két helyen támadhat (ambidens elektrofil)



## $\alpha,\beta$ -Telítetlen vegyületekre történő nukleofil addíció regiokémiája



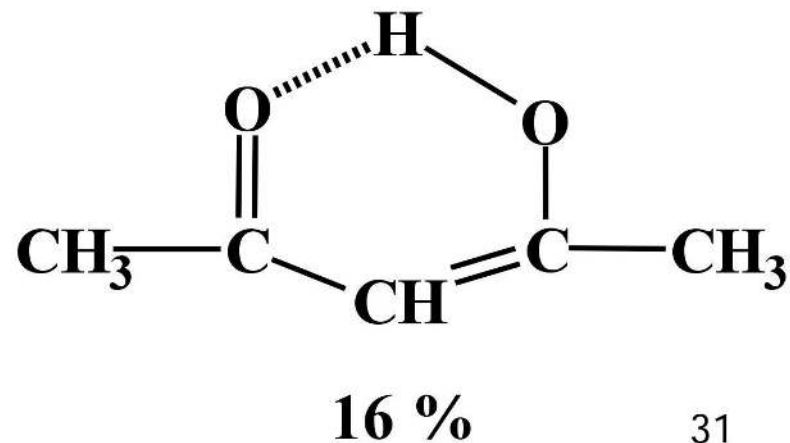
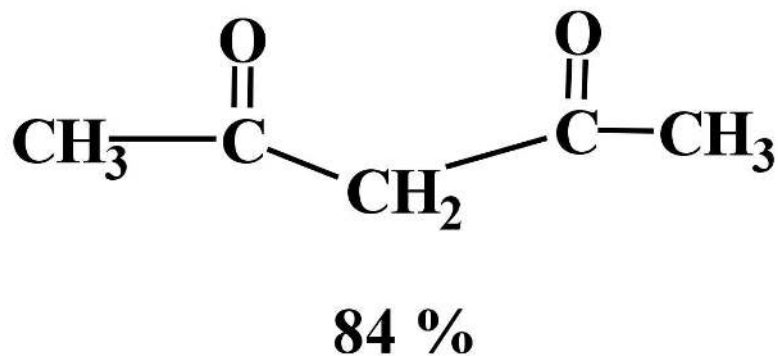
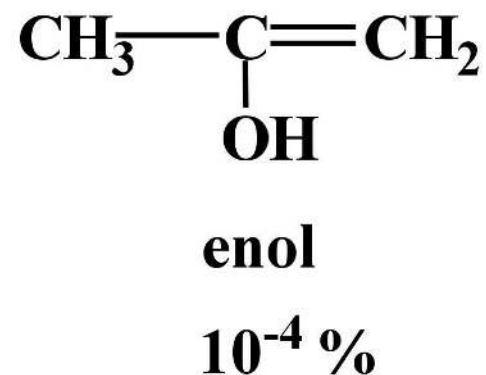
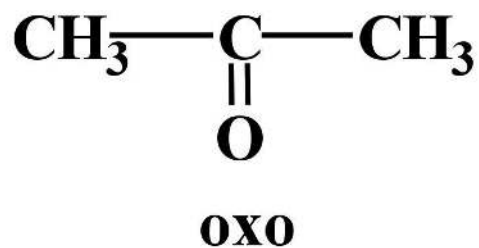
### Regioszelektivitás szempontjai

erősen bázikus nukleofilek  $\longrightarrow$  1,2

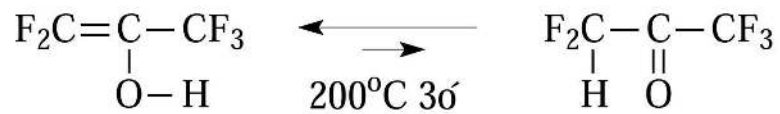
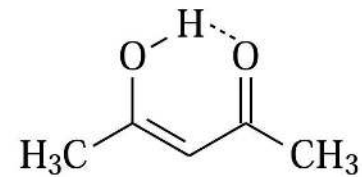
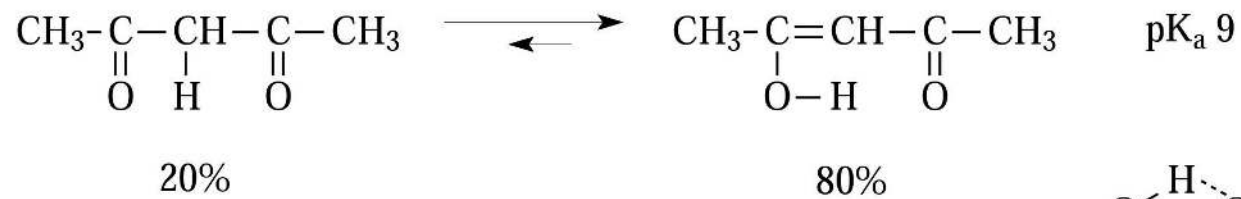
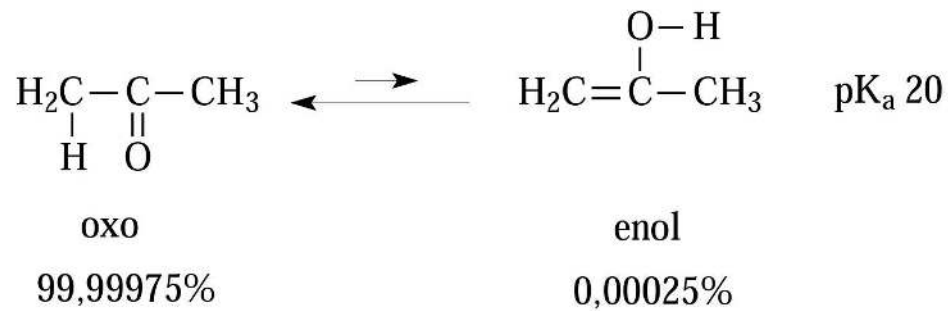
gyengén bázikus nukleofilek  $\longrightarrow$  1,4

## II. Enolátanionon keresztül lejátszódó reakciók

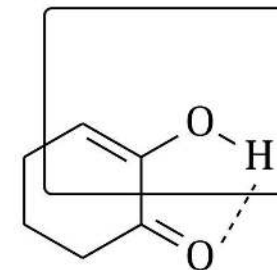
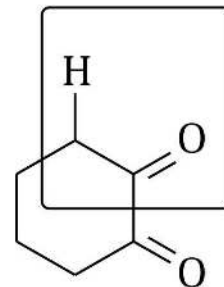
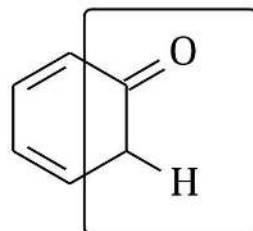
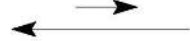
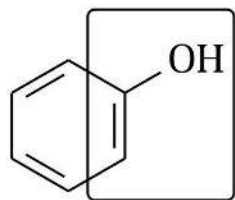
### Oxo-enol tautomerizáció



## Oxo-enol tautoméria

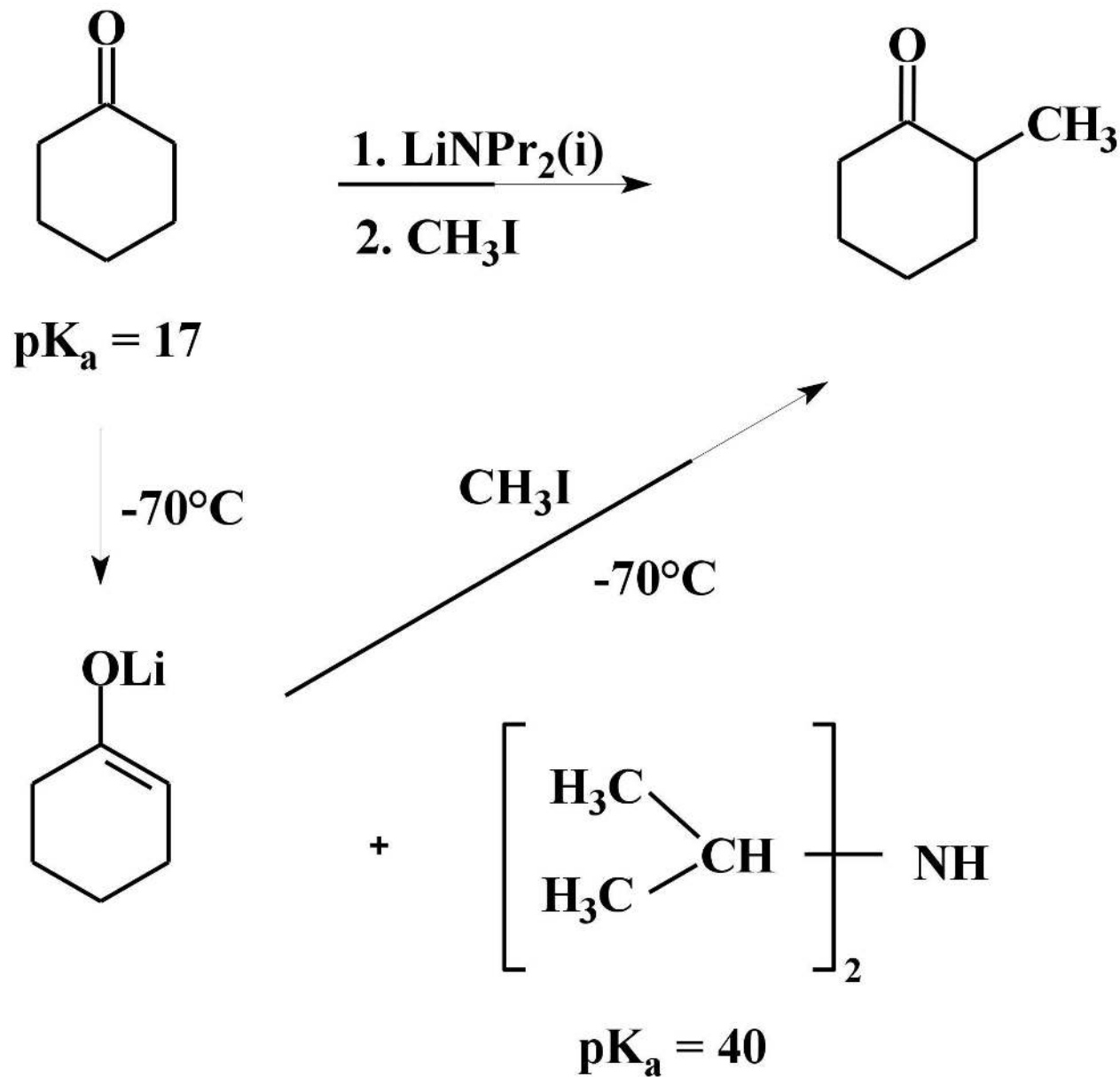


- 1) alacsonyabb pK<sub>a</sub> érték
- 2) konjugált rendszer
- 3) hidrogén kelát (6 elektron)



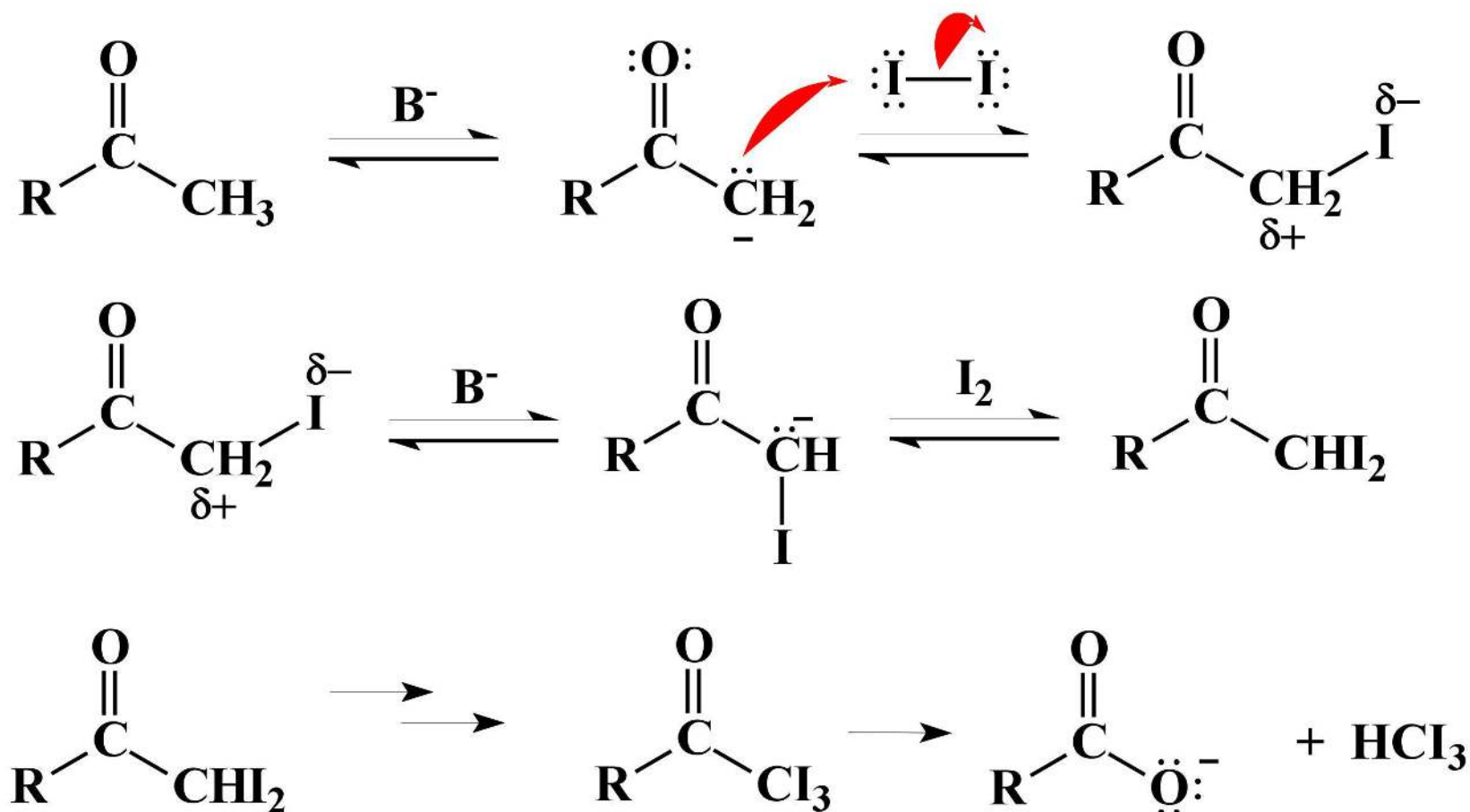
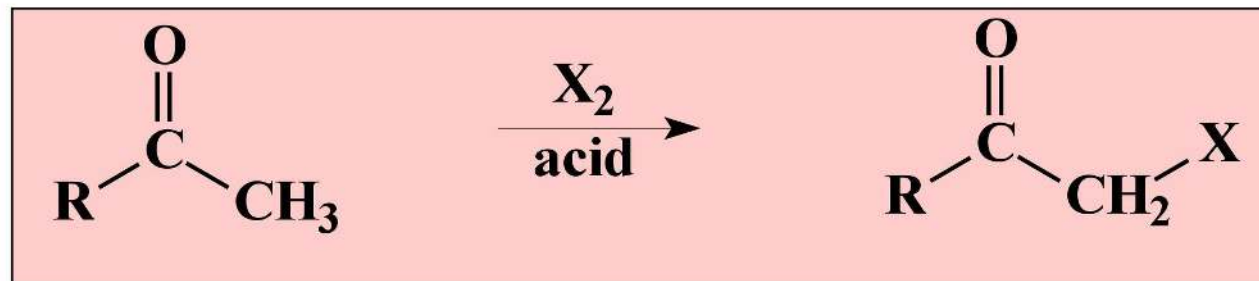
# Reakciók az $\alpha$ -szénatomon: elektrofil szubsztitúció

## 1. Alkilezés



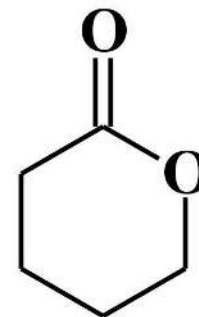
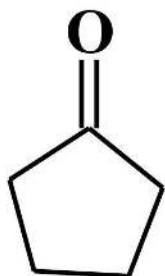
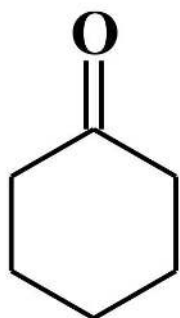
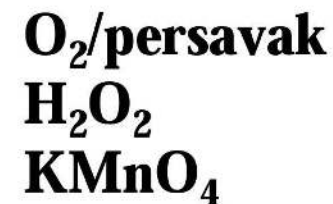
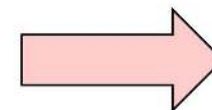
# Reakciók az $\alpha$ -szénatomon: elektrofil szubsztitúció

## 2. Halogénezés

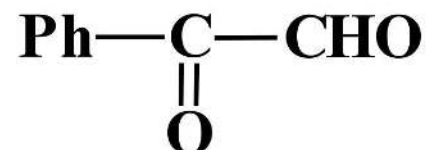
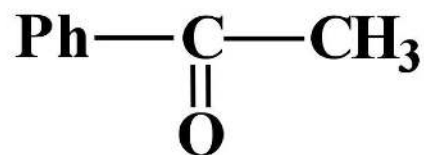


### III. Oxidációs-redukciós reakciók

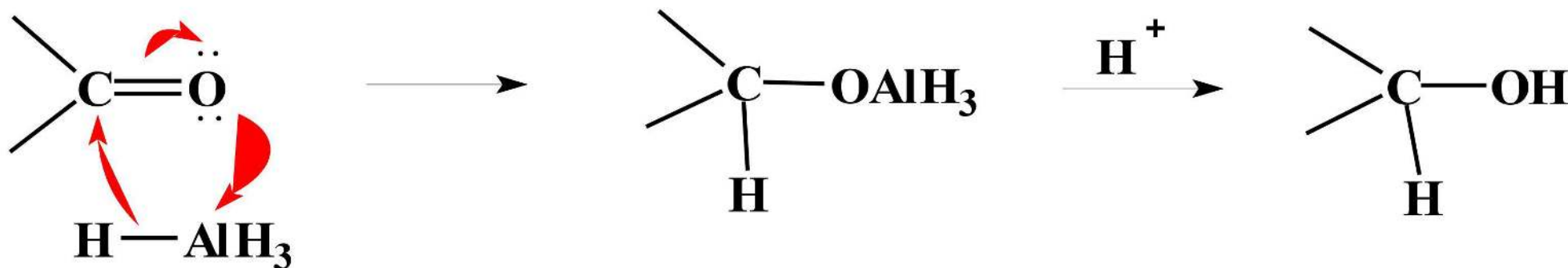
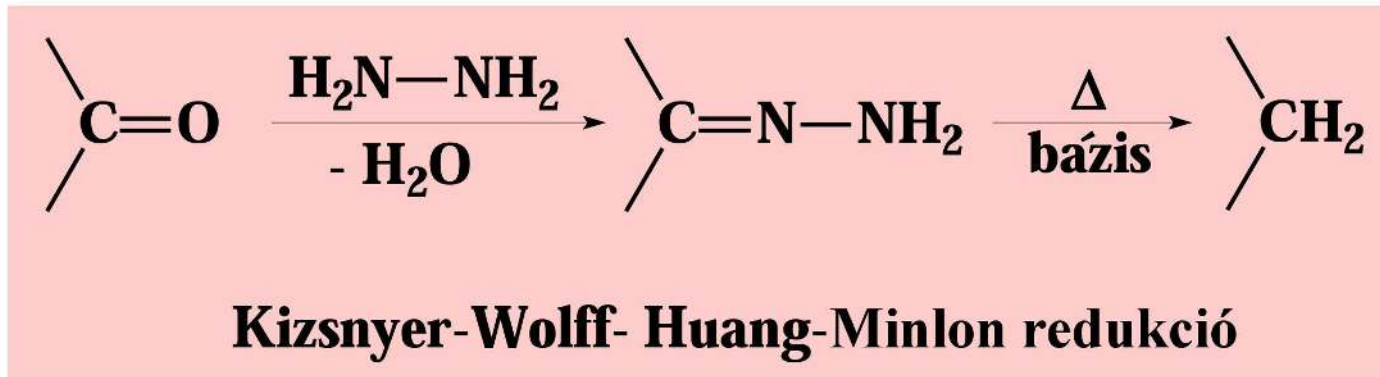
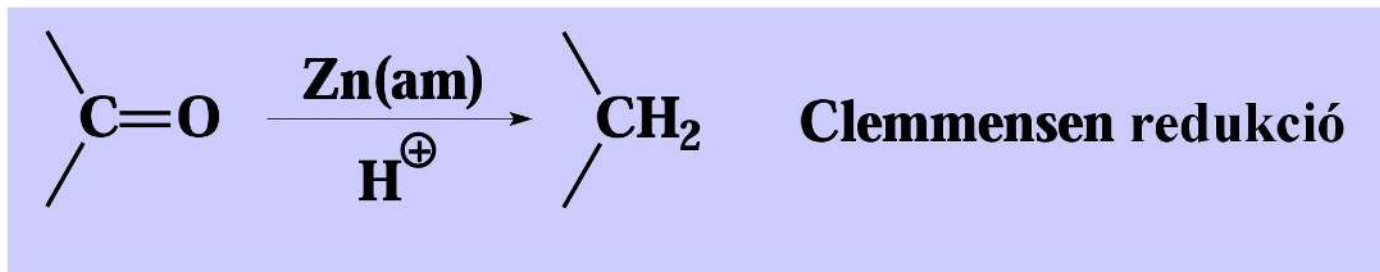
#### 1. Oxidáció



(Baeyer-Williger)



## 2. Redukció

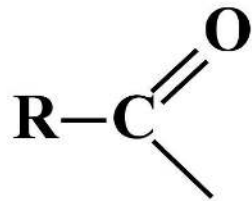


**Komplex fémhidriddel történő redukció**

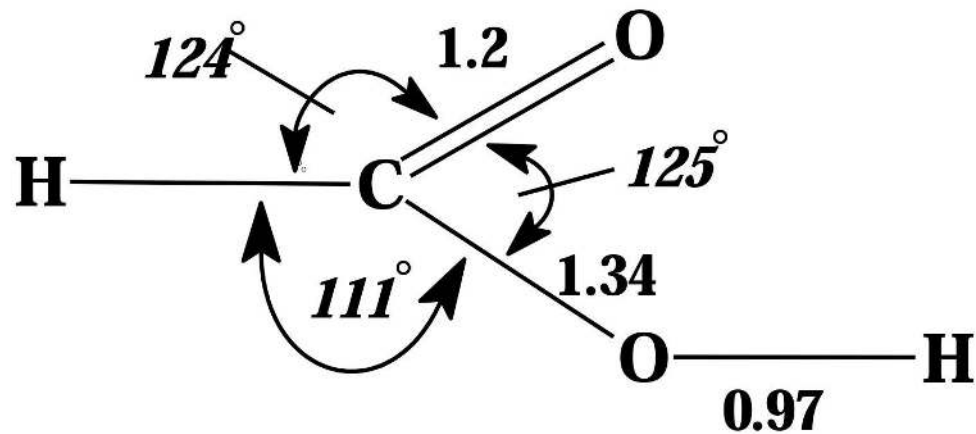
# Karbonsavak és karbonsavszármazékok

## Karbonsavak

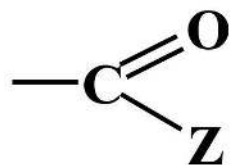
### Szerkezet



acilcsoport

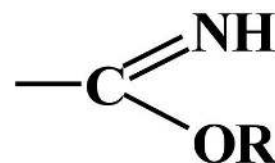


## Karbonsavszármazékok



csoportot tartalmazó vegyületek,

továbbá



csoportot

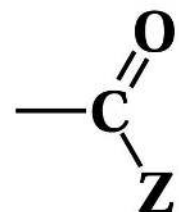
**Z: heteroatom, vagy csoport**

**Z: halogén**  $\longrightarrow$  **savhalogenid**

**aciloxi**  $\longrightarrow$  **savanhidrid**

**alkil/ariloxi**  $\longrightarrow$  **észter**

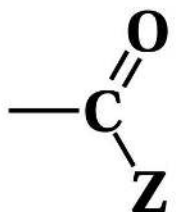
**NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>**  $\longrightarrow$  **savamid**



**jelentése**



**savnitril**



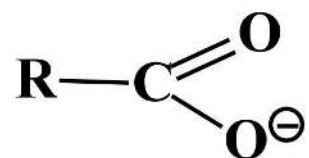
**jelentése**



**imidsavészter**

**imidsav, R=H**

## Savmaradék



sav

→ oát

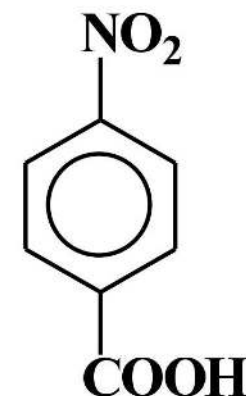
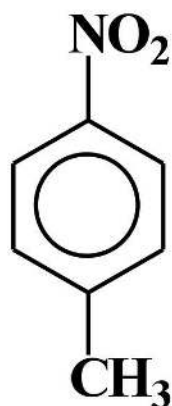
karbonsav

→ karboxilát

## Előállítások

### I. Preparatív módszerek

#### a) Oxidáció



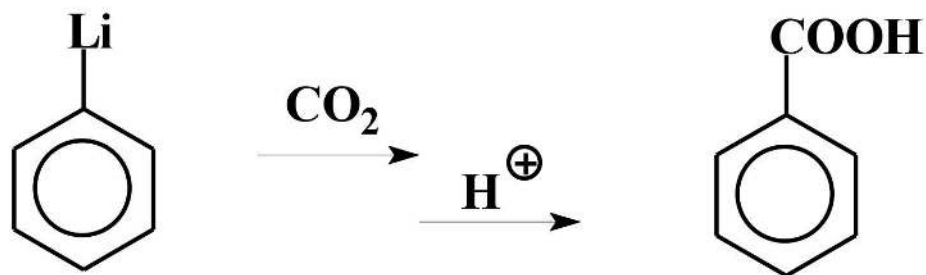
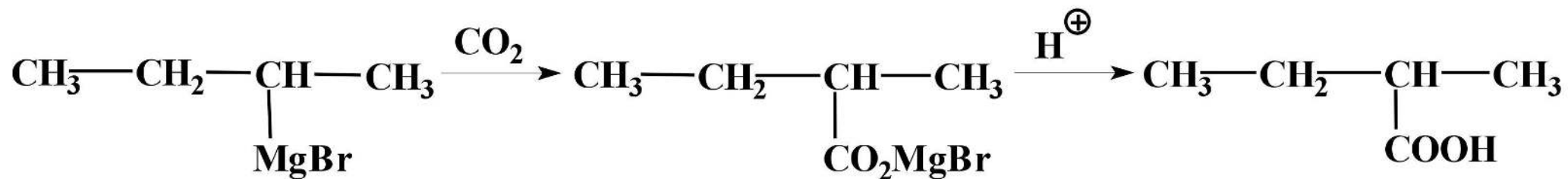
v.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$

alkoholokból

aldehidekből

ketonokból

## b) Fémorganikus vegyületekből

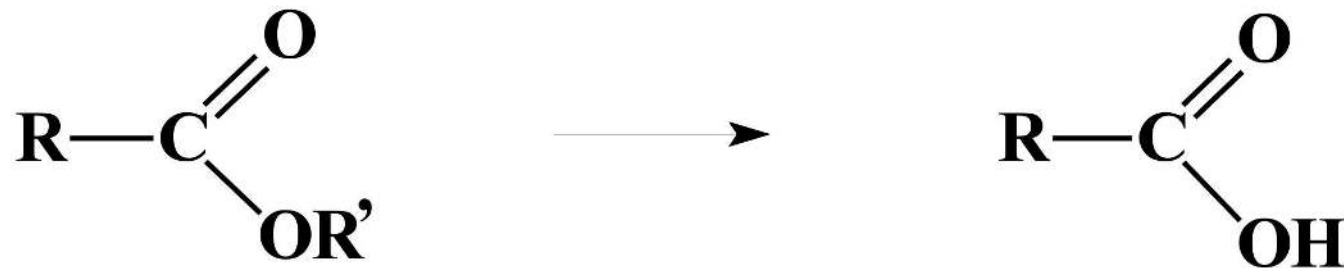


## c) Nitrilekből



## *II. Kinyerés természetben előforduló észterekből*

- **Zsírok: nagyobb szénatomszámú karbonsavak glicerinnel képzett észterei**
- **Viaszok: nagyobb szénatomszámú karbonsavak nagyobb szénatomszámú egyértékű alkoholokkal képzett észterei**

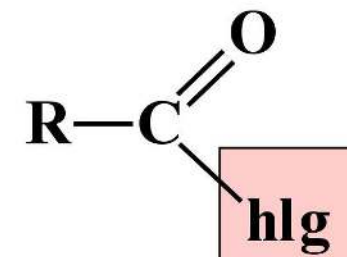
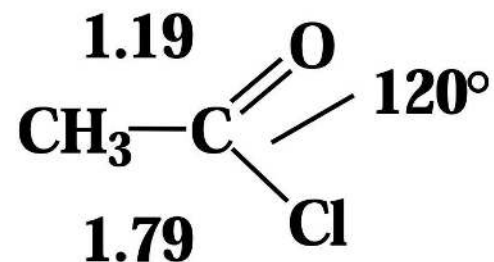
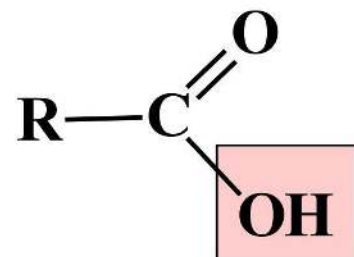


**Hidrolízis körülményei:**

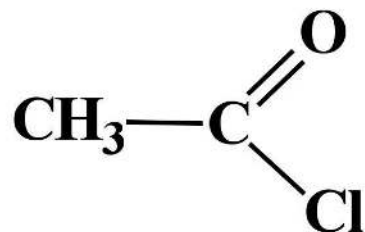
- **savval**
- **lúggal**
- **enzimmal**

# Karbonsavhalogenidek

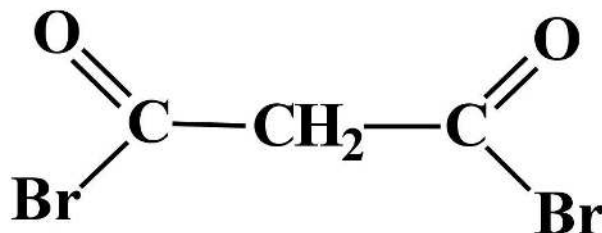
## Szerkezet



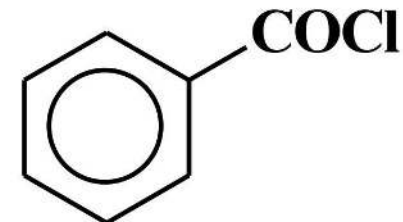
## Nevezéktan



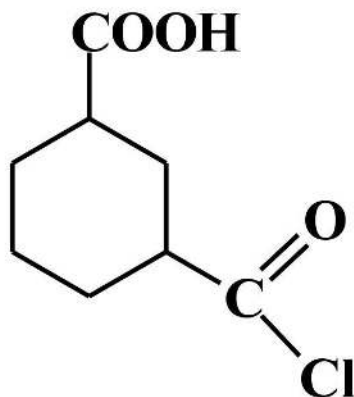
acetil-klorid



malonil-dibromid



benzoil-klorid

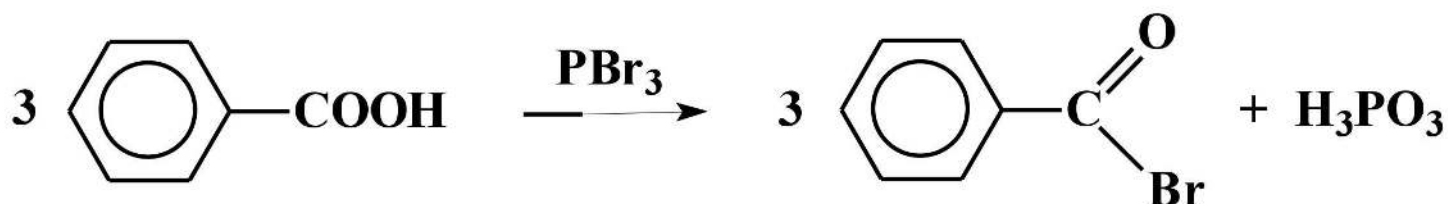
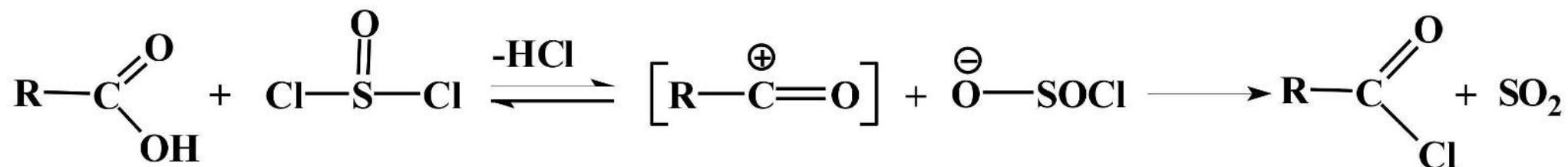


3-(klórformil)-ciklohexánkarbonsav

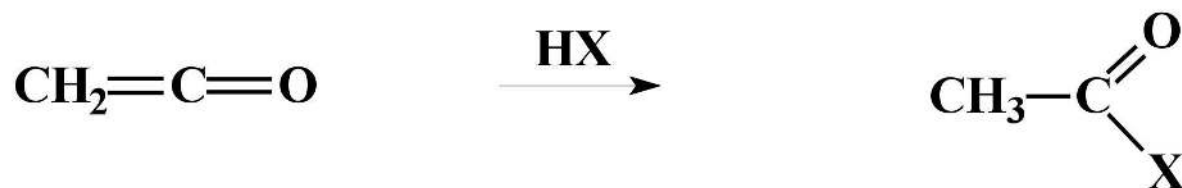
acilcsoport + halogenid

## Előállítások

sav + foszfor-halogenid ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ), v. szulfinil(IV)-klorid ( $\text{SOCl}_2$ )

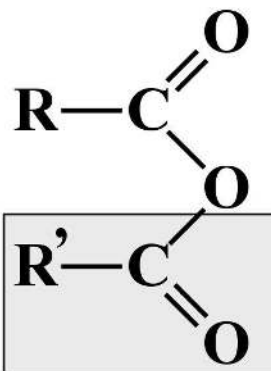
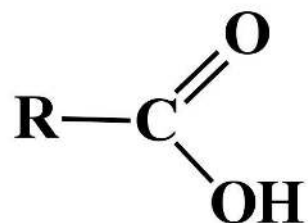


(vagy  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{KF}$ )



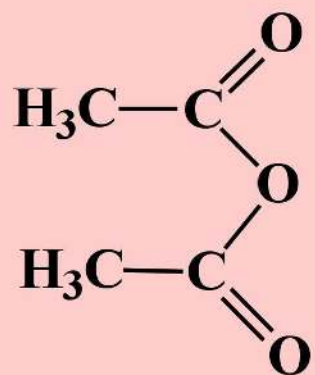
# Savanhidridek

## Szerkezet

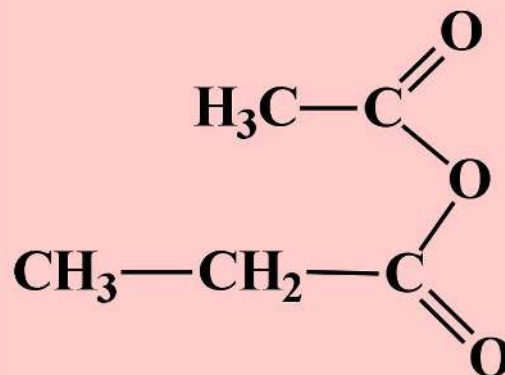


## Nevezéktan

sav  $\longrightarrow$  savanhidrid



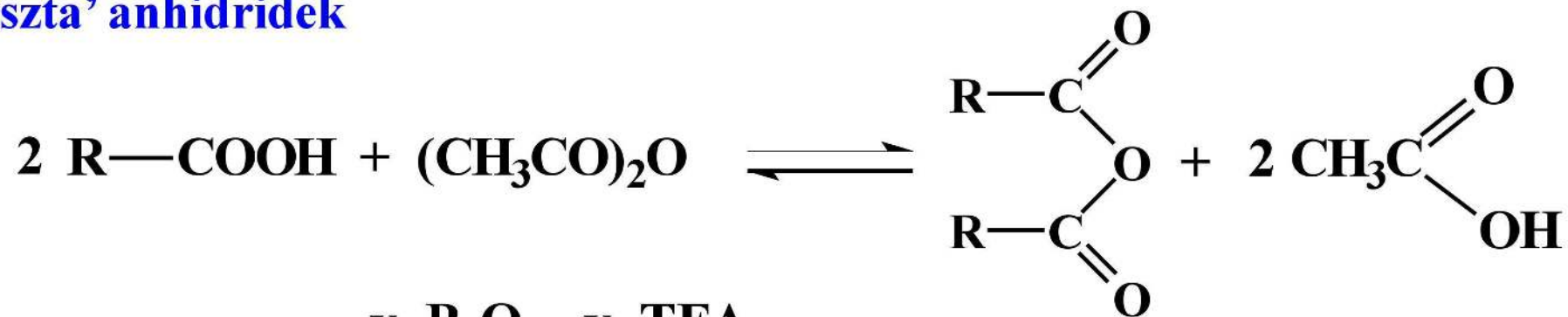
ecetsavanhidrid



ecetsav-propionsav-  
anhidrid

## Előállítások

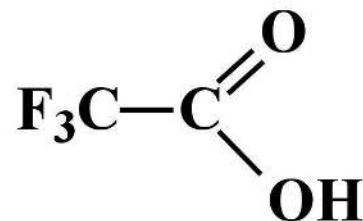
### ,Tiszta' anhidridek



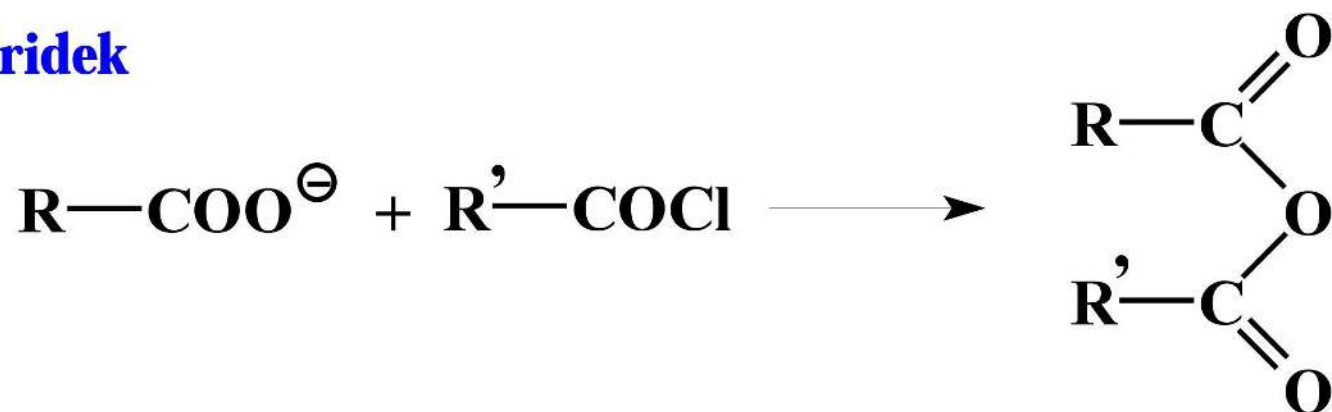
v.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , v. TFA

vízelvonó szerek

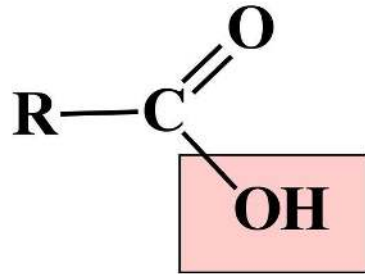
TFA: trifluorecetsav



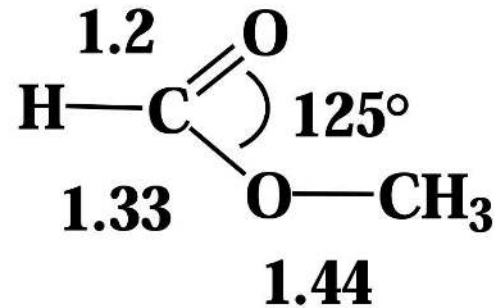
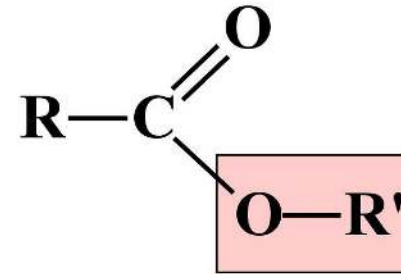
### Vegyes anhidridek



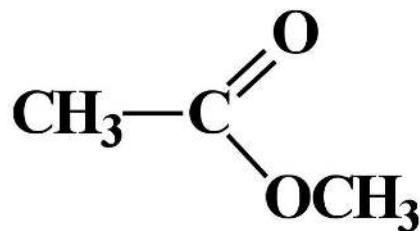
## Szerkezet



## Észterek

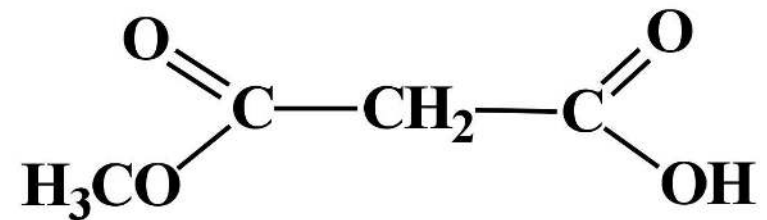


## Nevezéktan

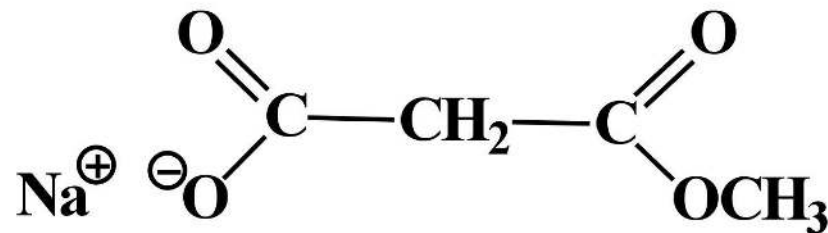


metil-acetát

### Szubsztitúciós névvel

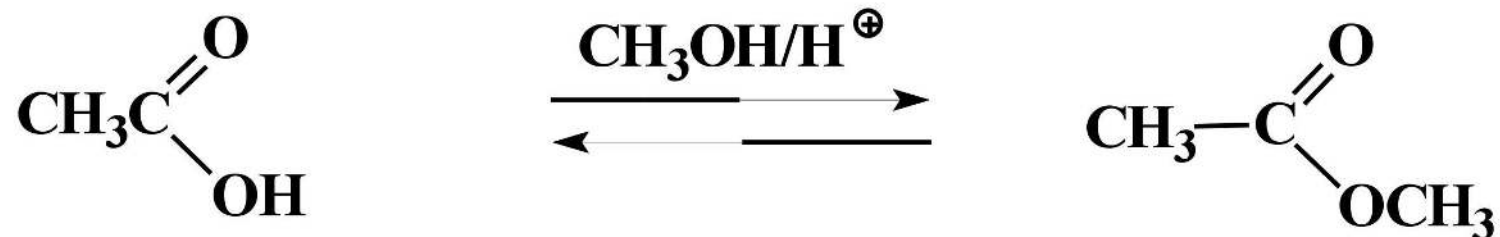


metil-hidrogén-malonát



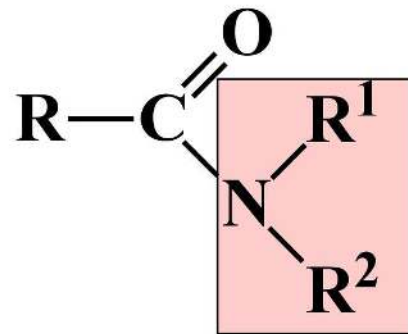
nátrium-metil-malonát

## Előállítások

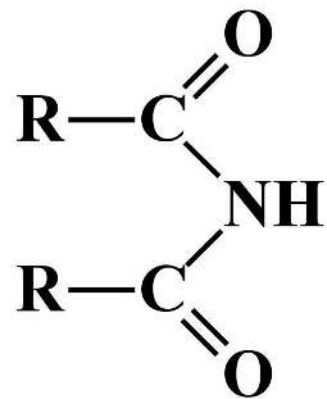
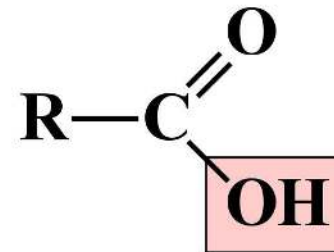


savanhidrid  
savhalogenid

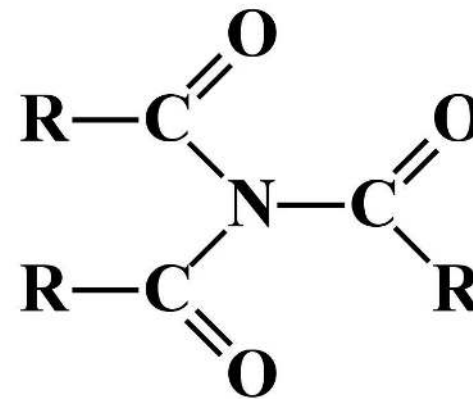




I. r



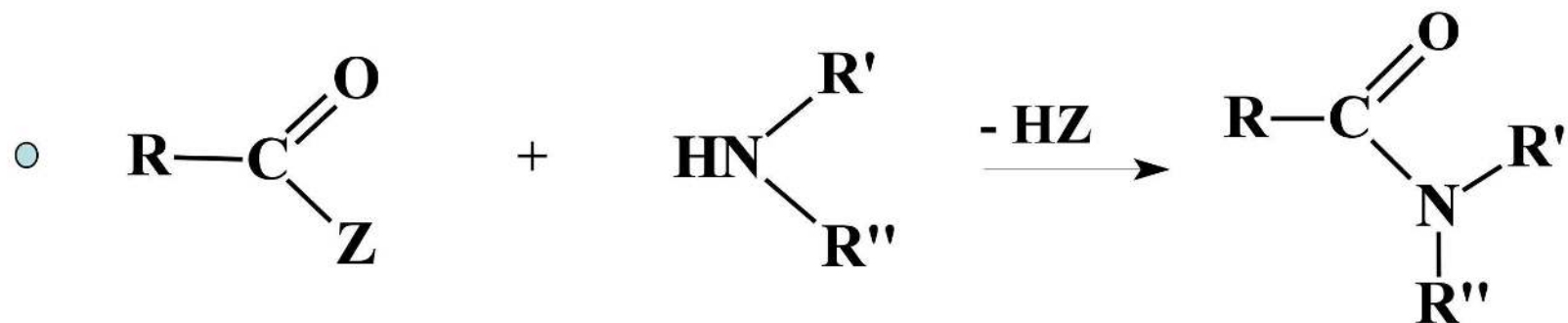
II. r



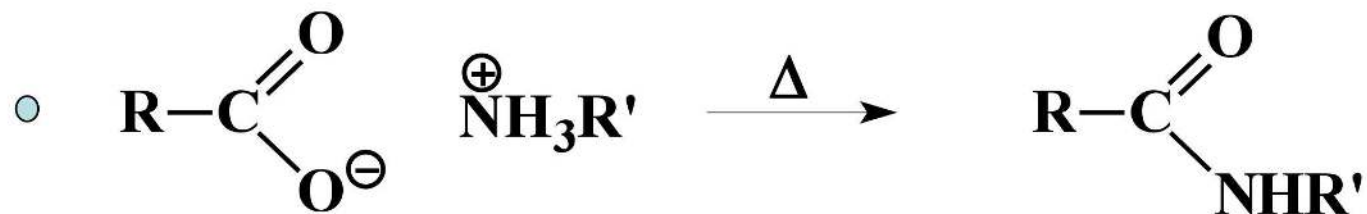
III. r

## Előállítások

### a) Aminek acilezésével

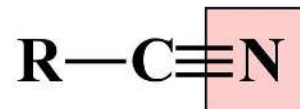
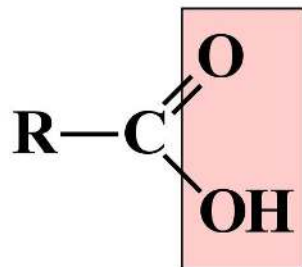


### b) Ammónium-karboxilátok hevítésével



## Szerkezet

## Nitrilek



## Nevezéktan

- szénhidrogén + nitril

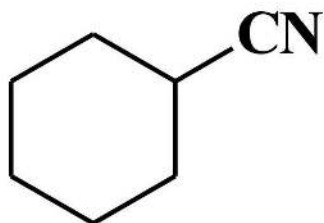


hexánnitril



hexándinitril

- karbonsav → karbonitril



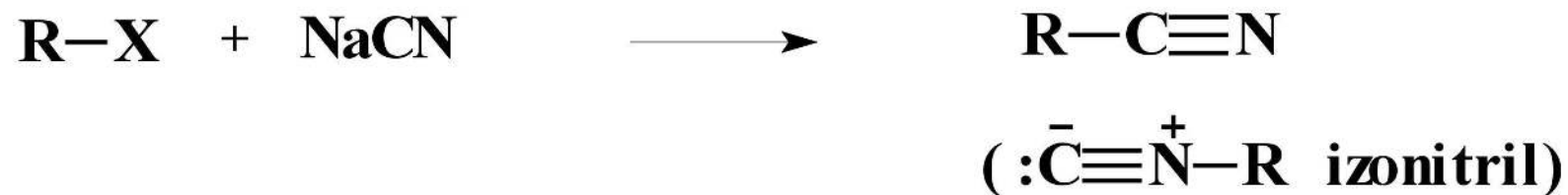
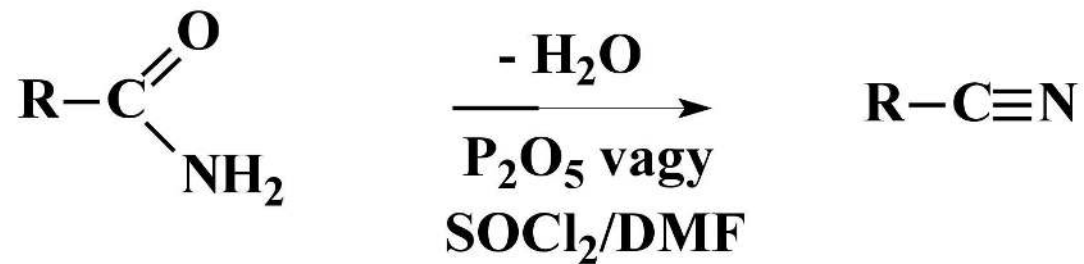
ciklohexánkarbonitril

- triviális: *-sav* → *onitril*

**de: acetonitril**

- előtagként: ciano-

## Előállítások



# Kémiai tulajdonságok

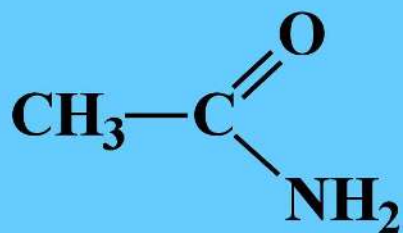
## Aciditás

Alkoholok << Karbonsavak << Ásványi savak

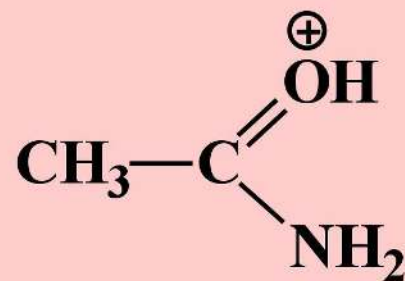
	$pK_a$		$pK_a$
HCl	-7	HOOC—COOH	1,27 és 4,27
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	HOOC—CH <sub>2</sub> —COOH	2,85 és 5,70
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	16		

Karbonsavamidok

$pK_a \gg$  savak



$pK_a \sim 15$



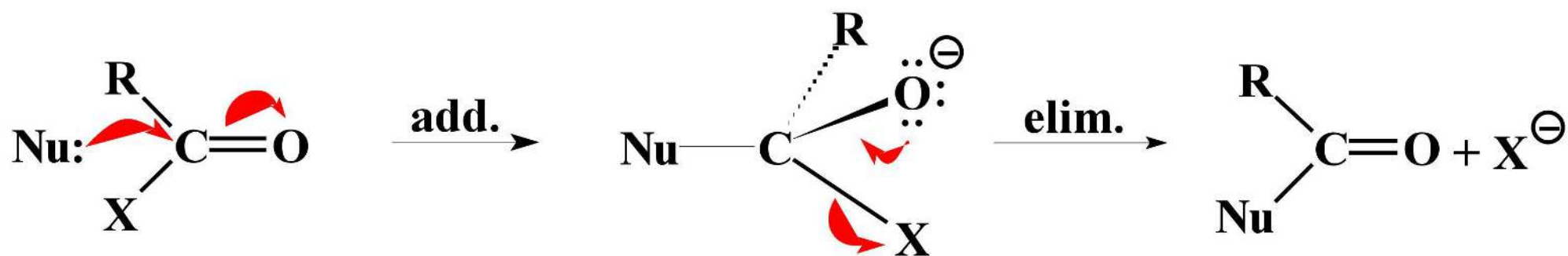
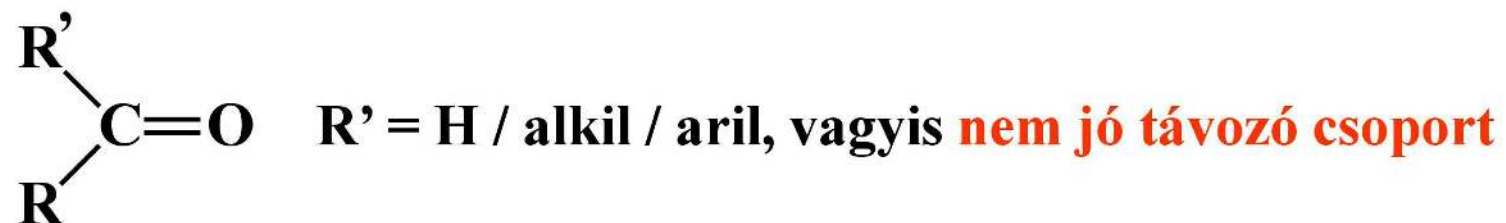
$pK_a \sim 0$

$\text{NH}_4^+$   $pK_a \sim 9$

bázicitásuk << NH<sub>3</sub>

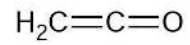
## Reaktivitás nukleofilekkel szemben - acilezési reakciók

Oxovegyületekkel összehasonlítva

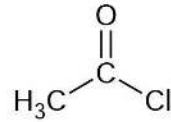


## $S_NAc$ reakciók áttekintése

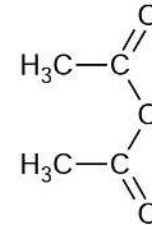
Acilezőszerek



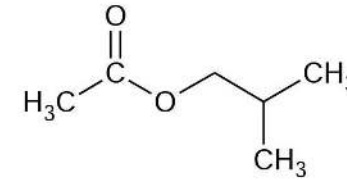
ketén



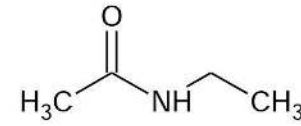
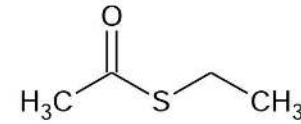
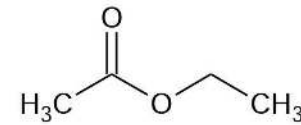
savklorid



savanhidrid



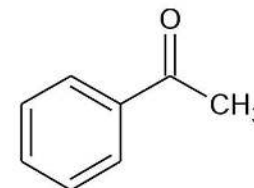
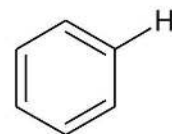
észter



## $S_EAr$ acilezési reakció

Friedl-Crafts acilezés

(savklorid, savanhidrid,  $AlCl_3$ )



### ***a) Savhalogenidek***

**A halogénatom -I effektusa dominál**

### ***b) Savak, észterek és amidok***

**Delokalizáció csökkenti a reaktivitásukat**

### **Acilezési reakciók**

**H-atomot acilcsoportra cserélünk ki**



**O, S, N, C acilezés**

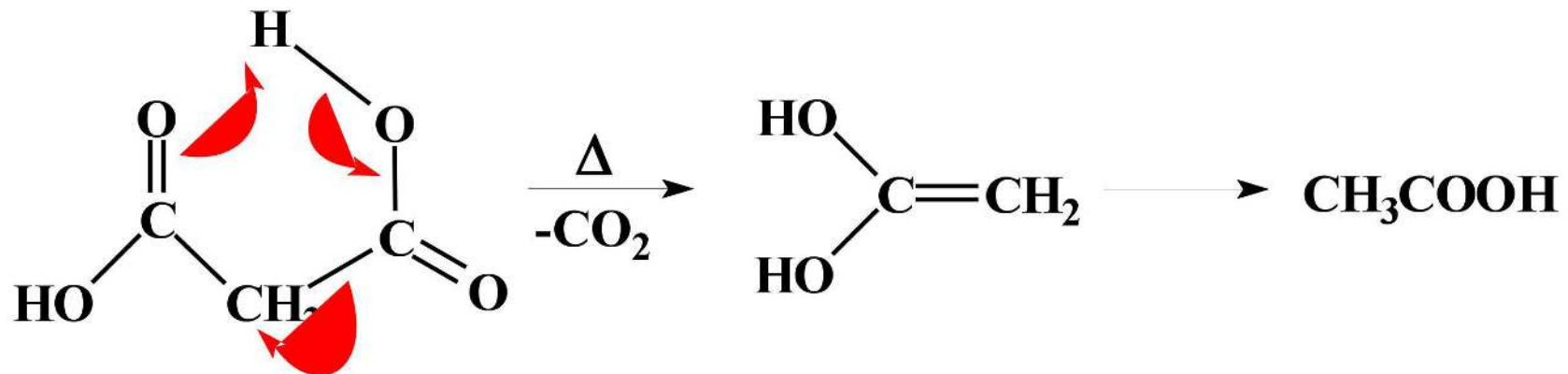
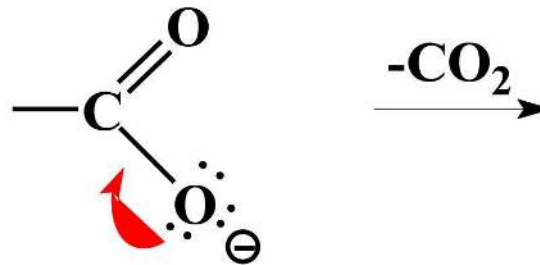
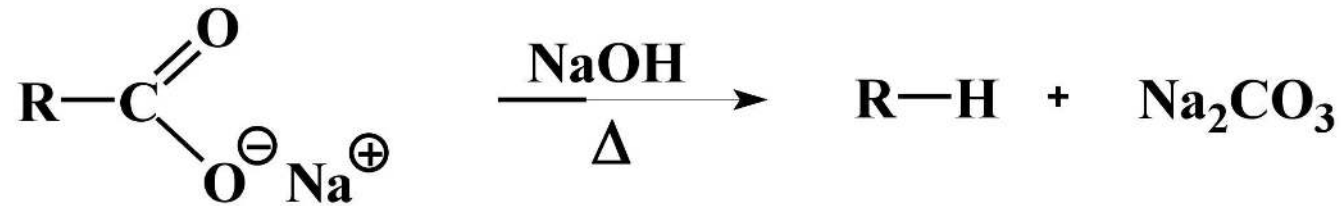
### **Acilezőszerek reaktivitási sora**

**ketén > savhalogenid > savanhidrid > észter > nitril > amid, sav**

# Karbonsavak és származékaik néhány fontosabb speciális reakciója

## a) Karbonsavak

### • Dekarboxileződés



## Helyettesített savak

**Aminosavak (és fehérjék, 1. Természetes szerves vegyületek)**

**Halogénezett karbonsavak**

**Hidroxikarbonsavak**

**Oxokarbonsavak**

### Szerkezet

### Halogénezett karbonsavak

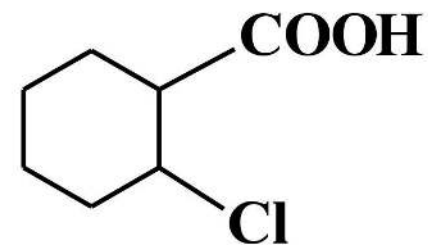
**R—COOH** az R halogént tartalmaz

### Nevezéktan



**3-brómpropionsav**

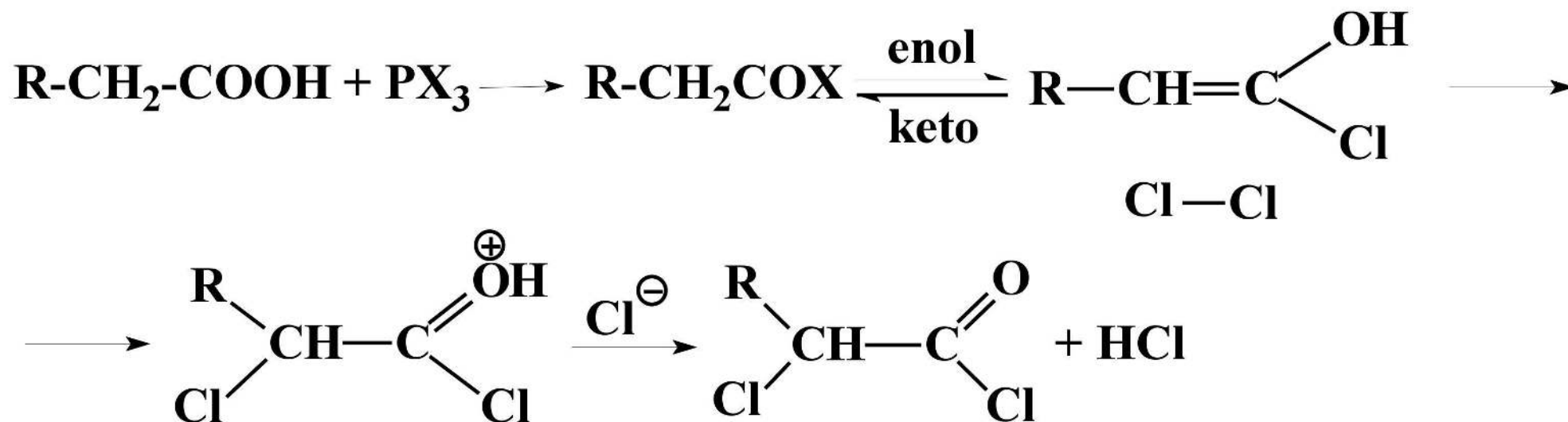
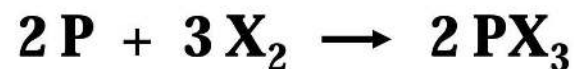
a halogén csak előtag lehet



**2-klórciklohexánkarbonsav**

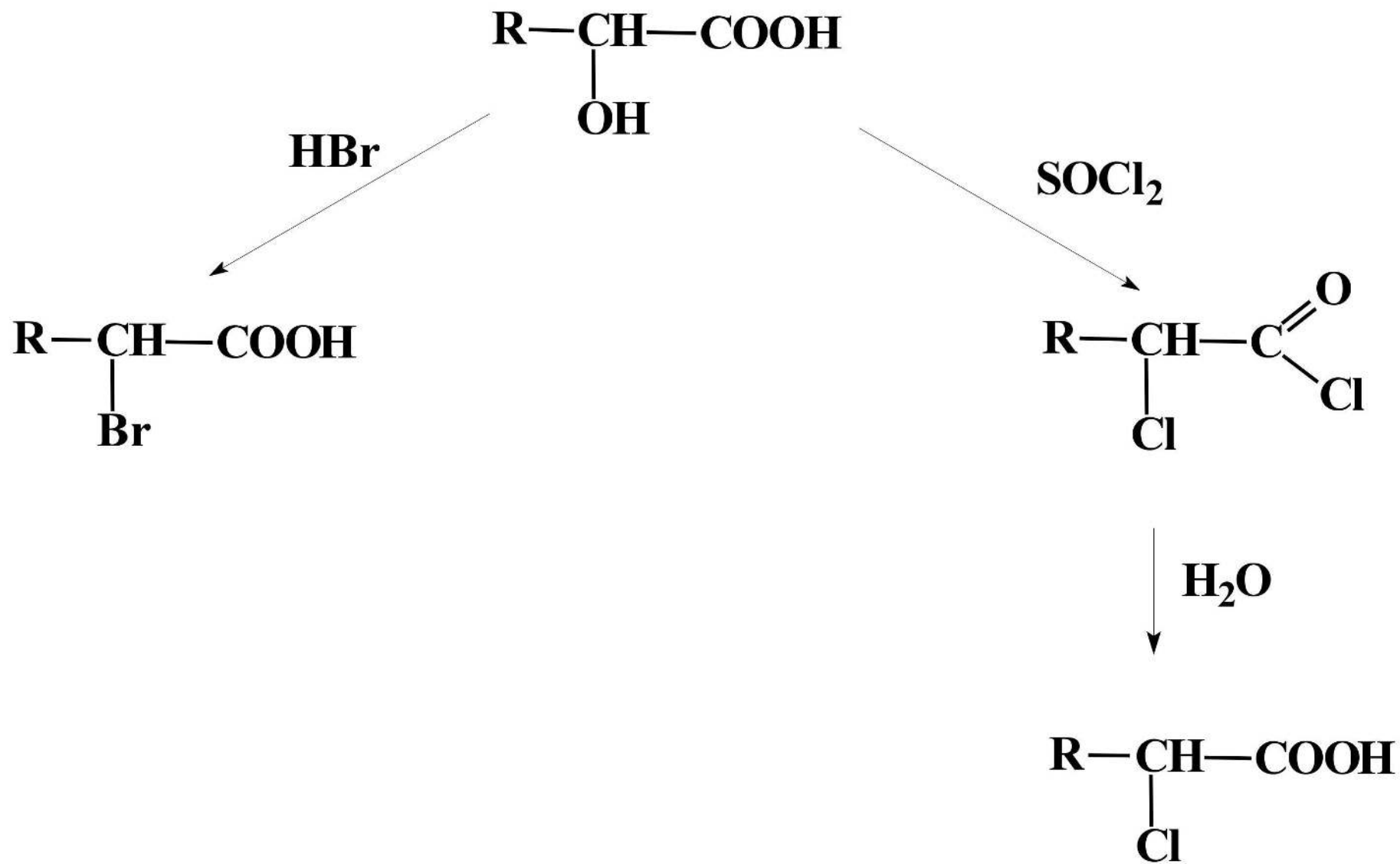
# Előállítások

## 1. Hell-Vollhardt-Zelinszkij reakció



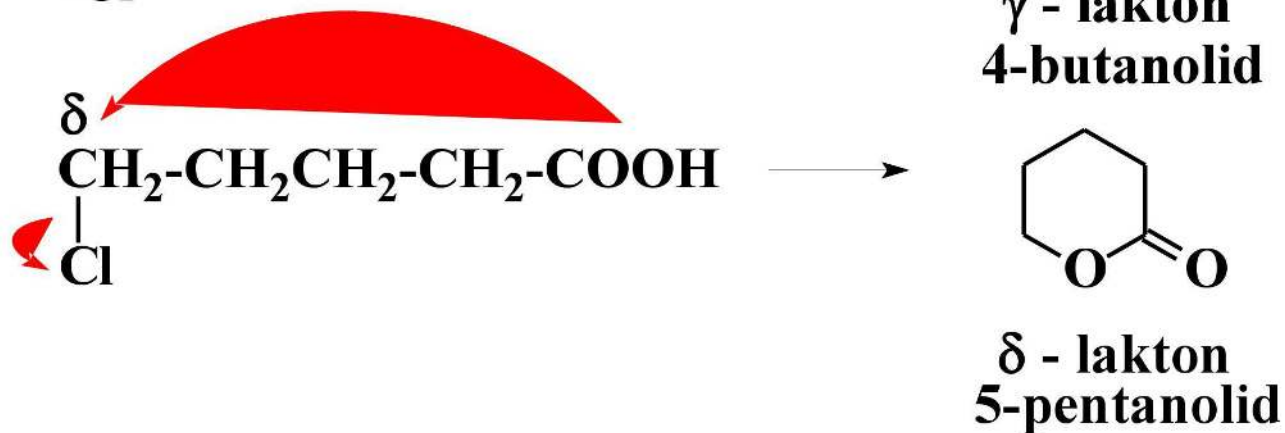
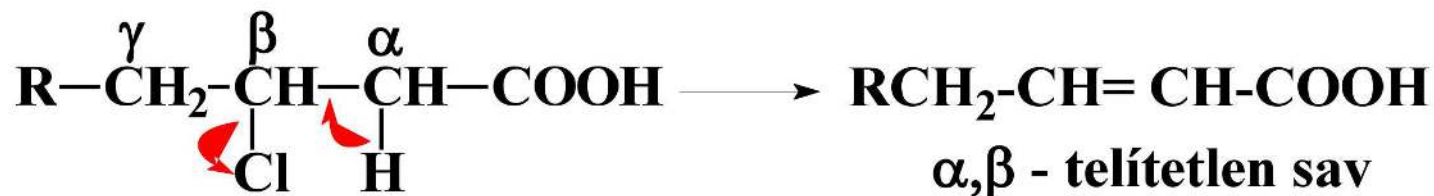
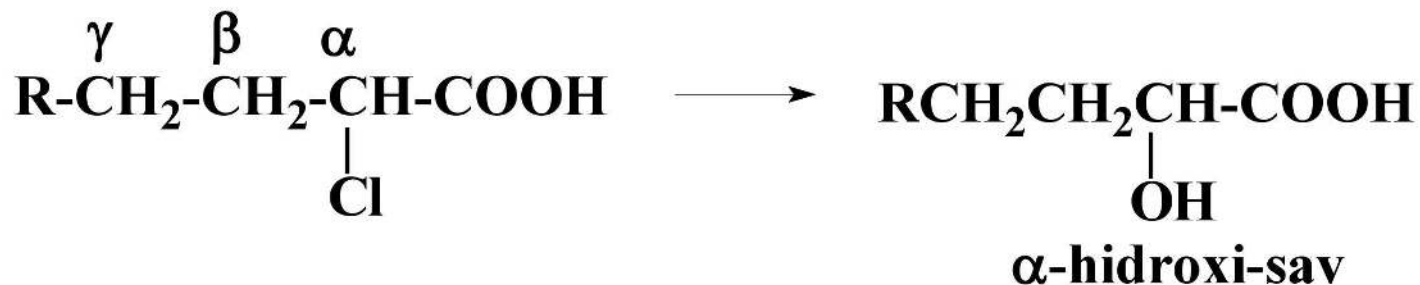
**$\alpha$ -Halogénezett karbonsav**

## 2. Hidroxisavakból



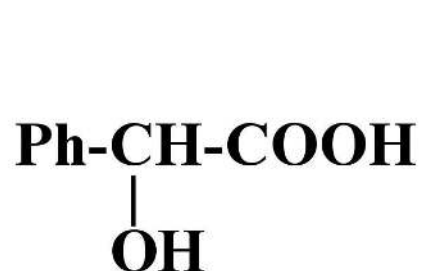
# Kémiai tulajdonságok

## 1. Reakció lúggal (NaOH)



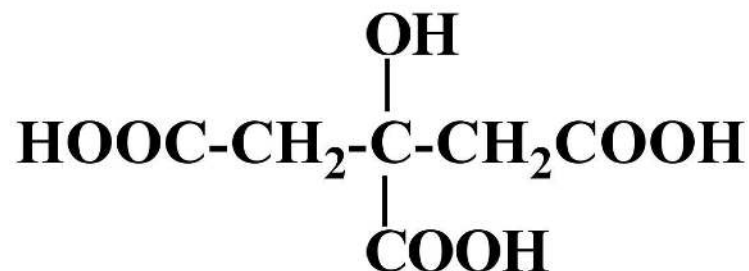
## Hidroxi-karbonsavak

### Nevezéktan



**Mandulasav**

**2-Fenil-2-  
hidroxipropionsav\***



**Citromsav**

**2-Hidroxipropán-  
1,2,3-trikarbonsav**



**Glikolsav**

**2-Hidroxiecetsav**



**Tejsav**

**2-Hidroxipropionsav\***



**Almasav**

**2-Hidroxibutándisav**



**Borkősav**

**2,3-Dihidroxibutándisav**

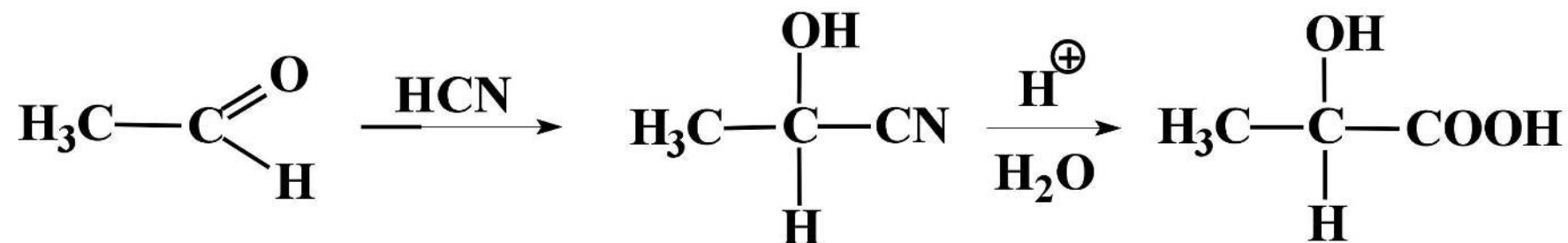
\* Propionsav (triviális név) / propánsav (szisztematikus név)

# Előállítás

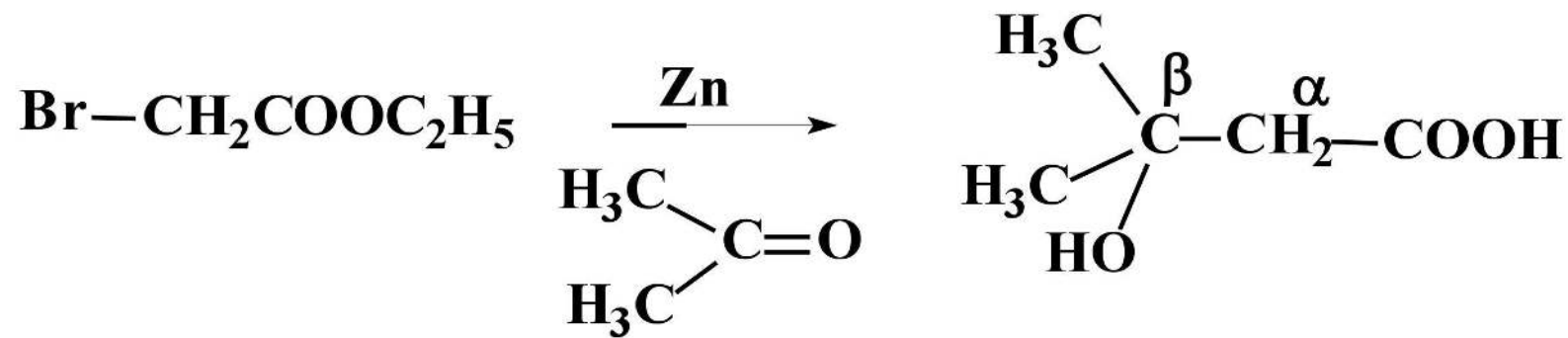
## 1. $\alpha$ -Halogénezett karbonsavakból



## 2. Ciánhidrinek hidrolízisével



## 3. $\beta$ -Hidroxikarbonsavak: Reformatszkij-szintézissel



## Aminosavak

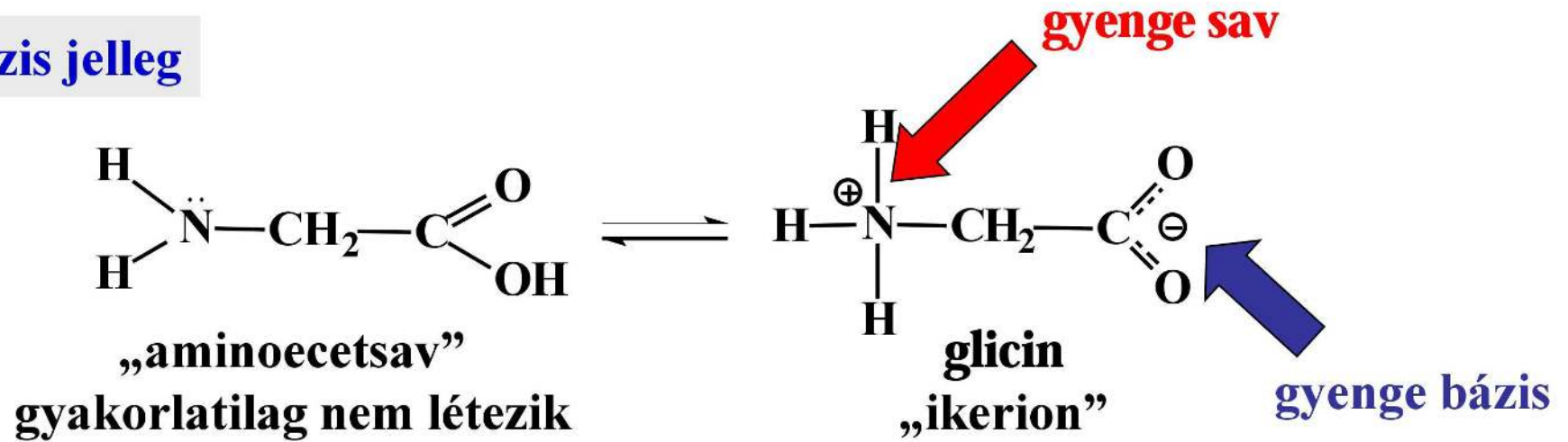


### Csoportosítás

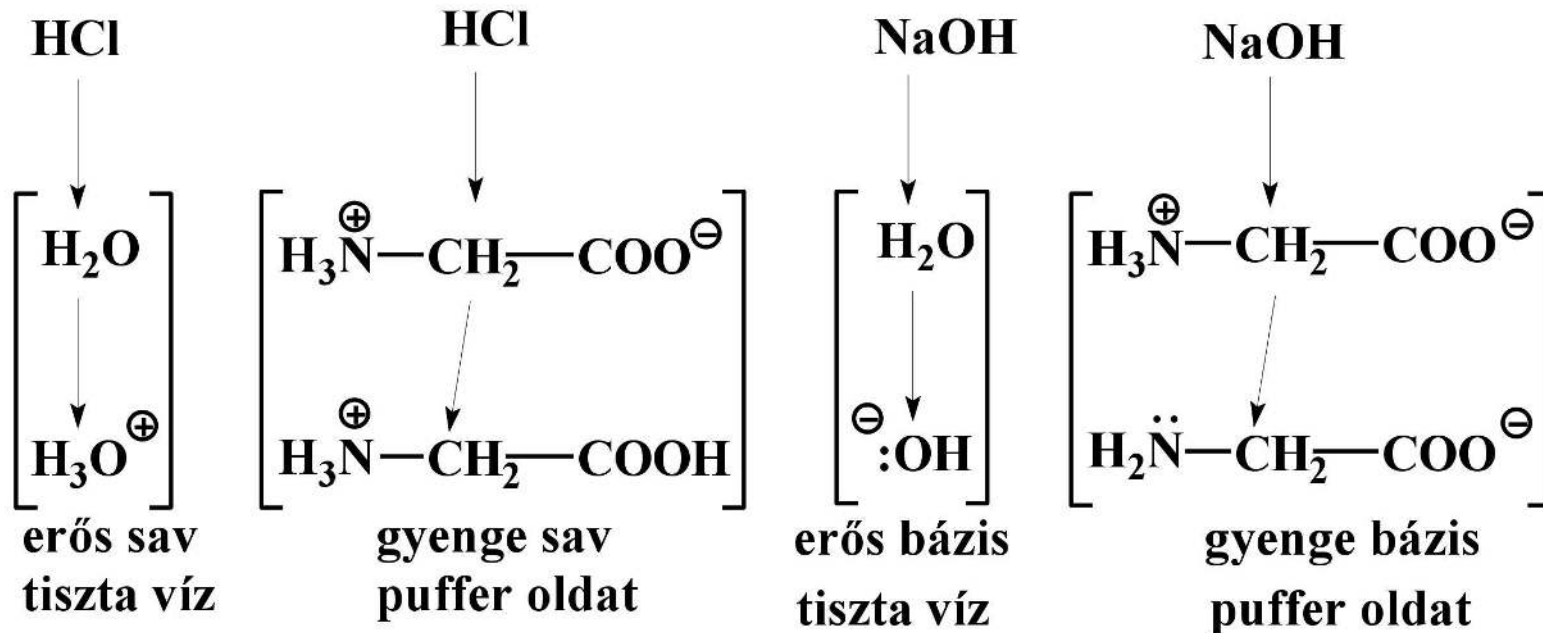
- az amin rendűsége szerint  
(első, másod, harmad, negyedrendű)
- az amino- és karboxil-csoportok száma szerint
  - monoamino-monokarbonsav
  - diamino-monokarbonsav
  - monoamino-dikarbonsav, stb
- a szénlánc szerkezete szerint
  - nyíltláncú, gyűrűs, alifás, aromás

# Kémiai tulajdonságok

## 1. Sav-bázis jelleg



## Glicin pufferhatása

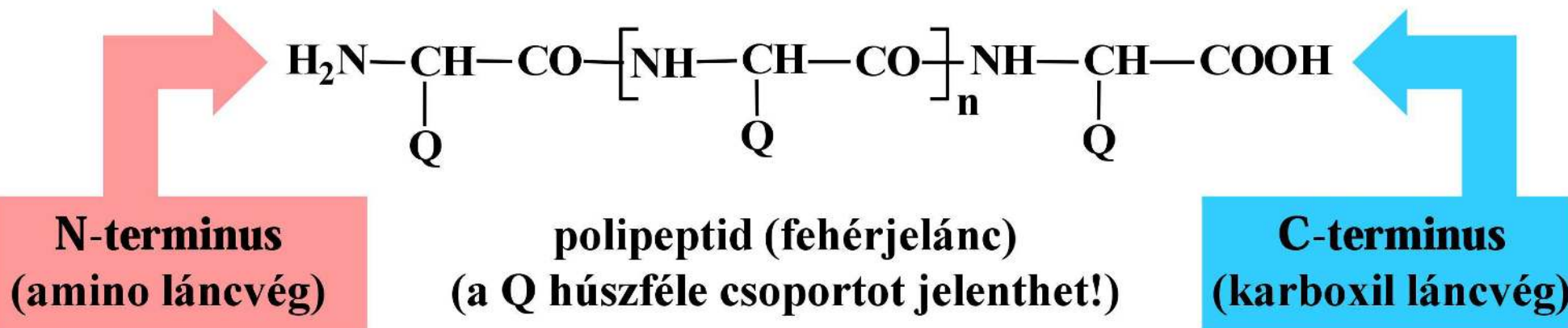
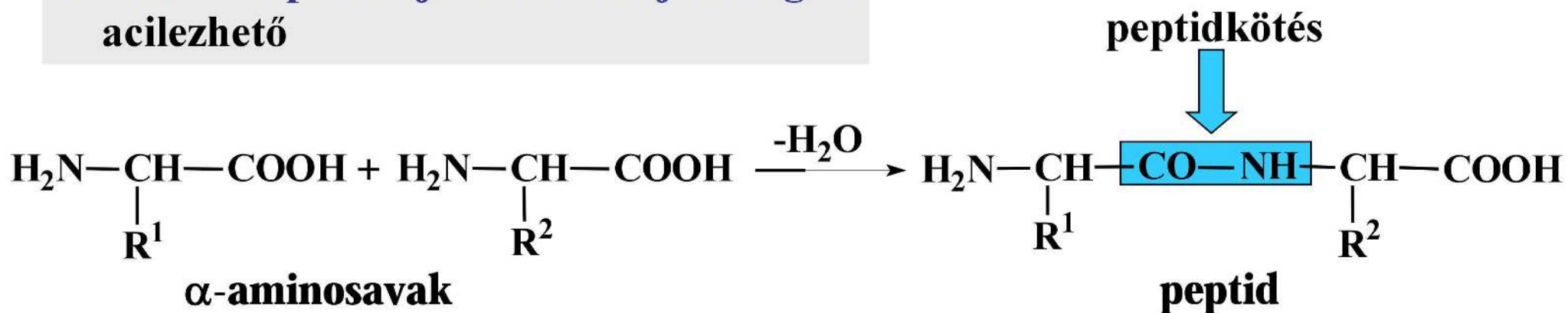


## 2. Karboxilcsoportra jellemző tulajdonságok

savszármazékok → amidok

## 3. Aminocsoportra jellemző tulajdonságok

acilezhető



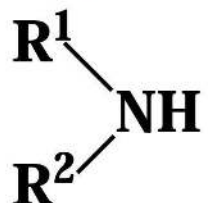
# Aminok

## Csoportosítás

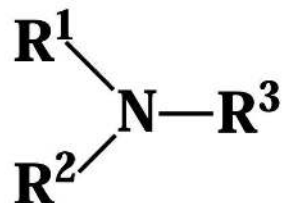
### 1. Rendűség szerint (nem azonos az alkoholokéval)



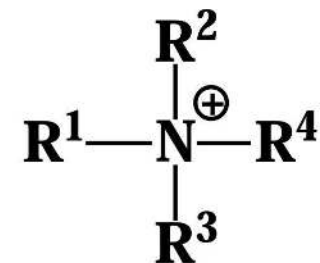
primer



szekunder



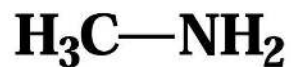
tercier



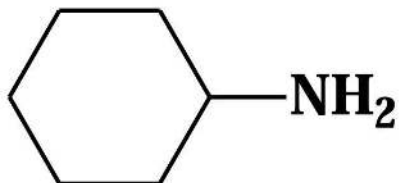
kvaterner

(a nitrogénatomhoz kapcsolódó alkil- vagy arilcsoportok száma szerint)

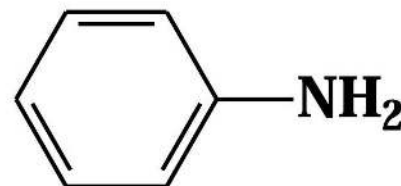
### 2. A szénhidrogéncsoport minősége szerint



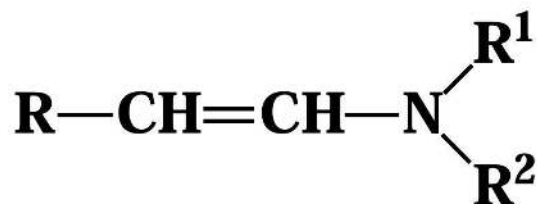
alifás, metil-amin



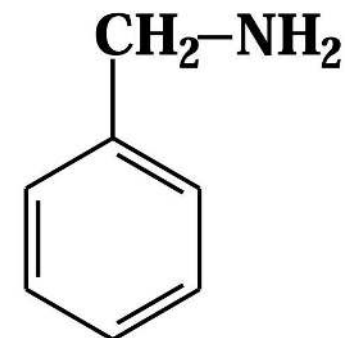
aliciklusos,  
ciklohexil-amin



aromás,  
anilin



enamin

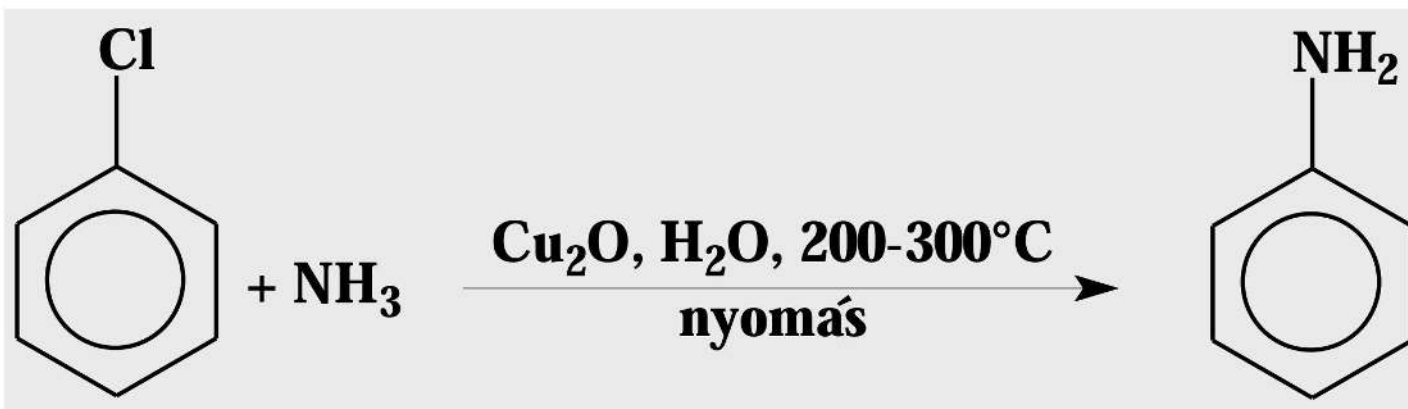
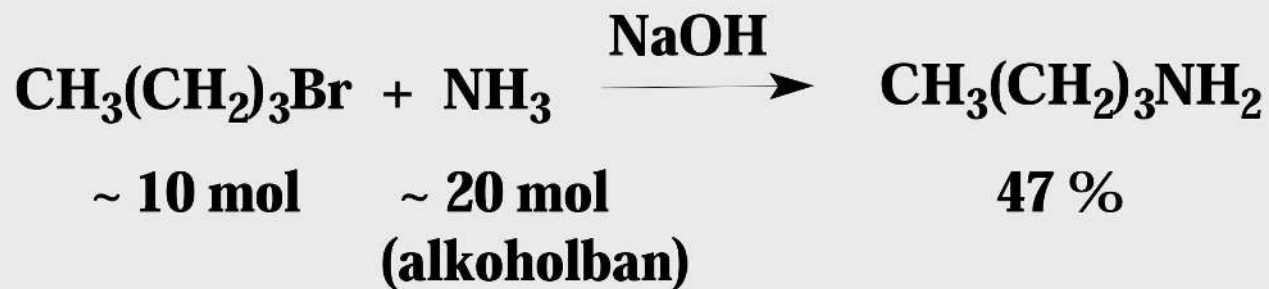
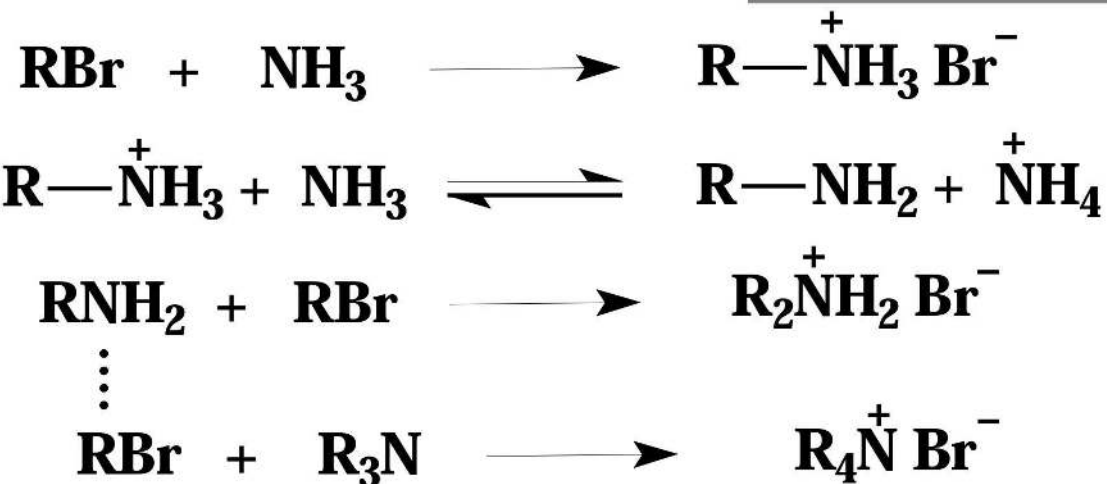


aralkil,  
benzil-amin

## Aminok alkilezése

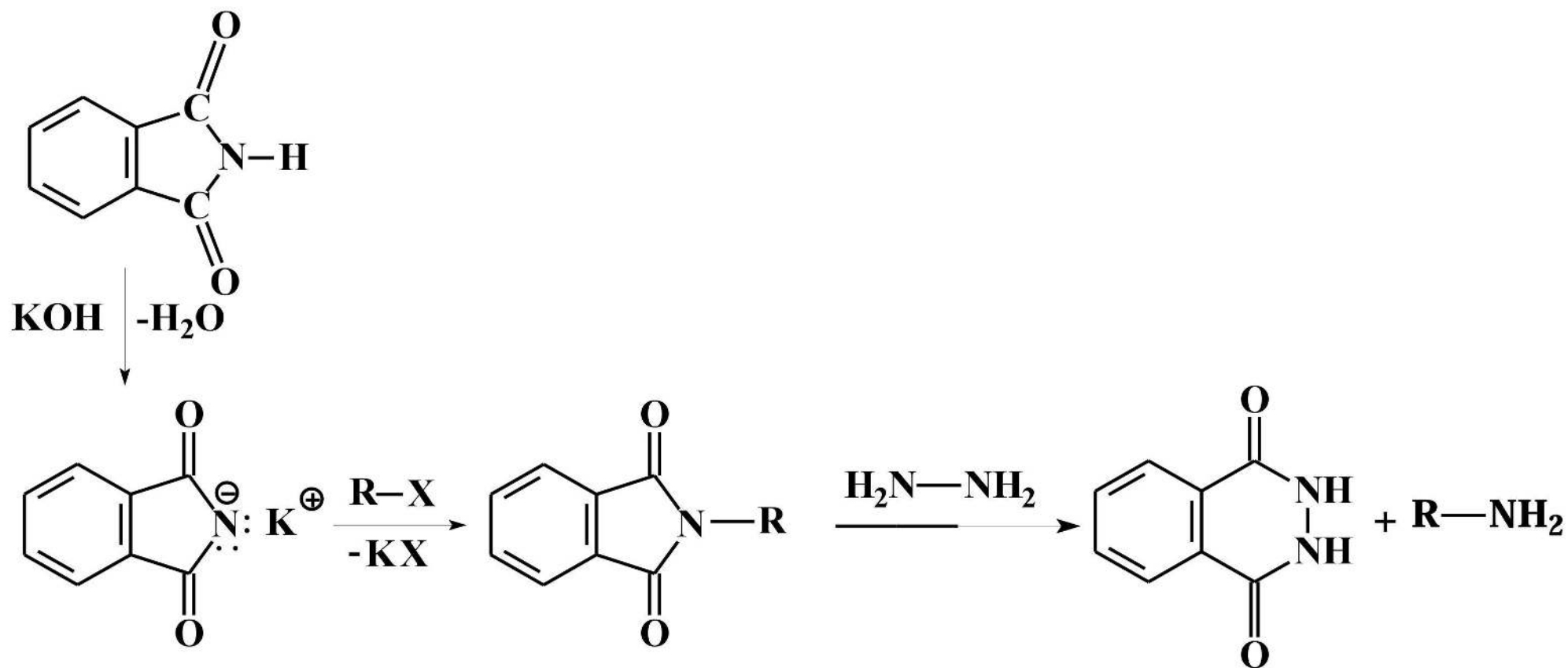
## Előállítás

## Egyértékű aminok előállítása

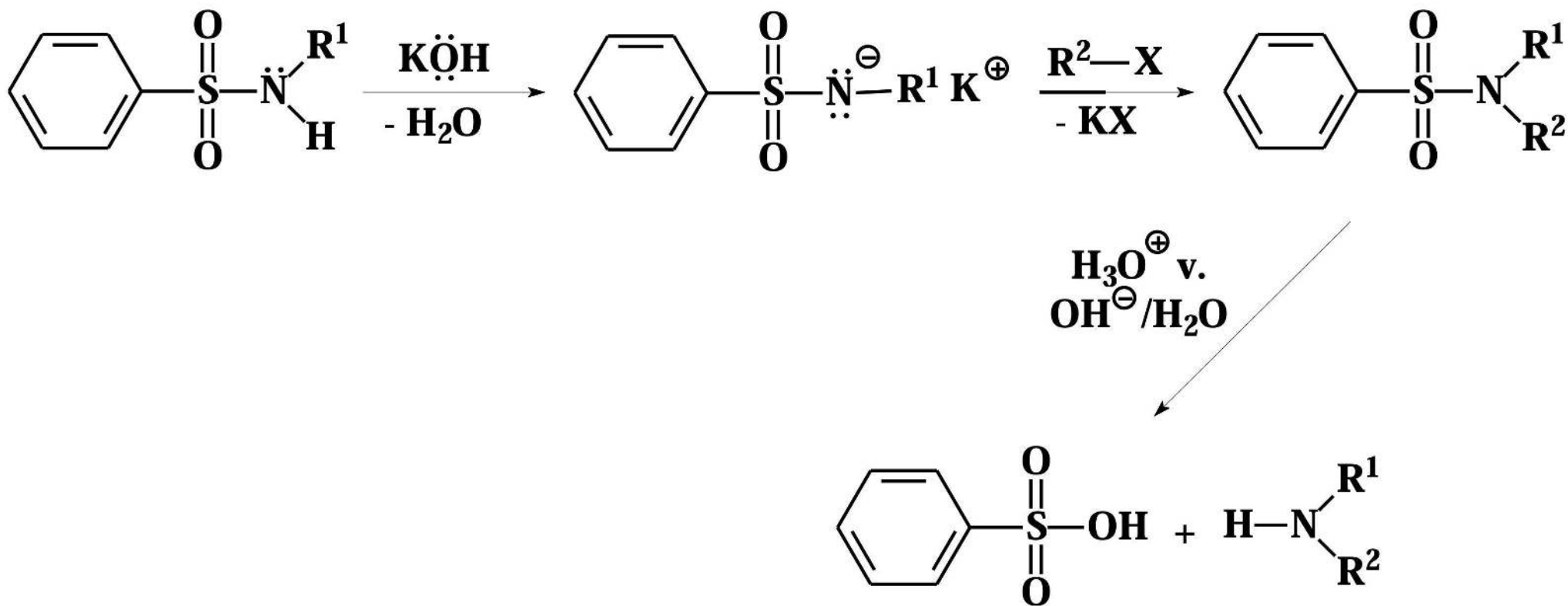


# Primer aminok előállítása

## Gabriel-szintézis



## Szekunder aminok előállítása



## Magasabb oxidációs fokú nitrogénvegyületek redukciójával

(Az aminok a legalacsonyabb oxidációs fokú nitrogénvegyületek.)



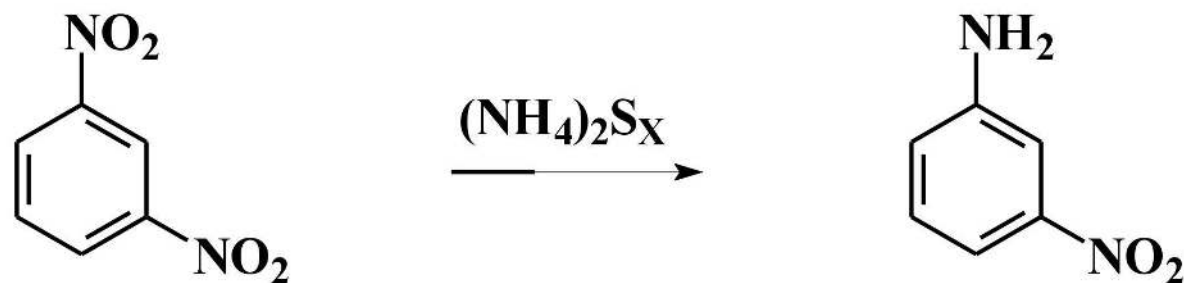
**Valamennyi fém/alkohol redukció, a Bechamp redukció és kénvegyületekkel végzett redukció elektronfelvétellel és proton jelenlétében a fentiek szerint megy végbe.**

## Bechamp-redukció



**Egyéb redukálószer:**  $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HCl}$ )

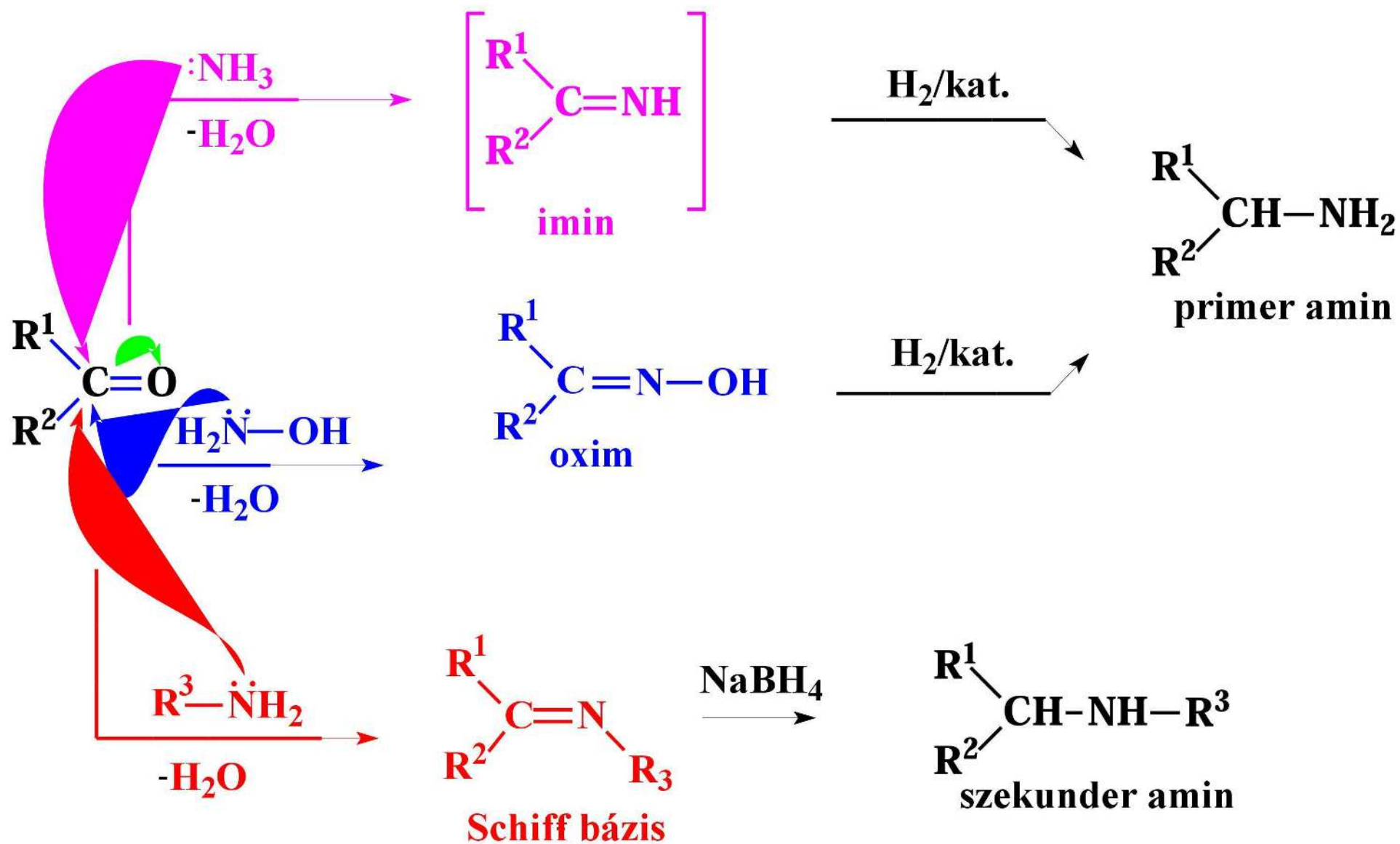
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ : dinitro vegyületből  
mononitro + amin



## Nitrilek és savamidok redukciójával



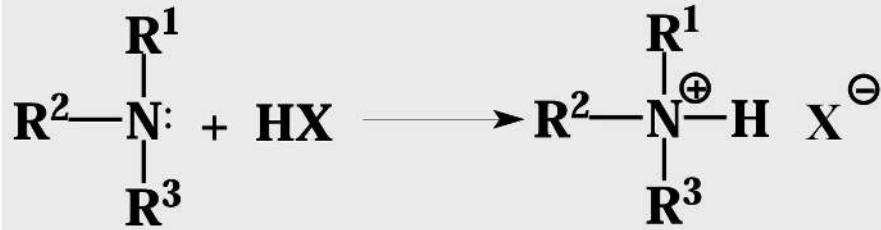
# Oxovegyületekből



## Reakciók az amin-nitrogénen

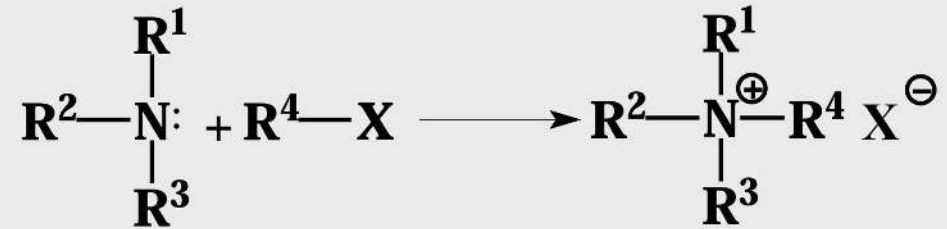
$R^1, R^2, R^3$  lehet H v. alkil -csoport

sóképzés:



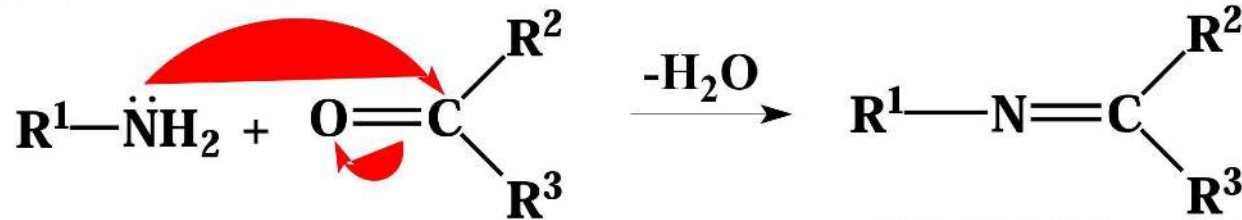
ammóniumsó

alkilezés:

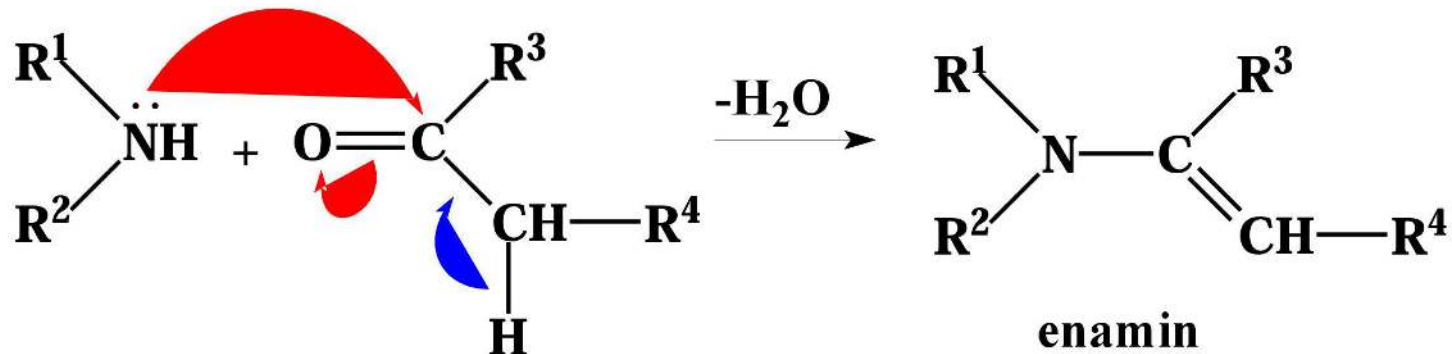


ld. halogénvegyületek reakcióinál

oxo-vegyületekkel:



Schiff-bázis



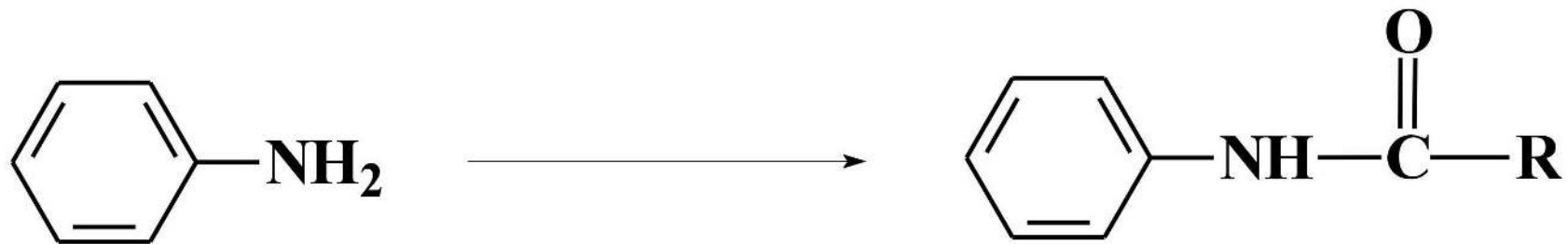
enamin

## Acilezés



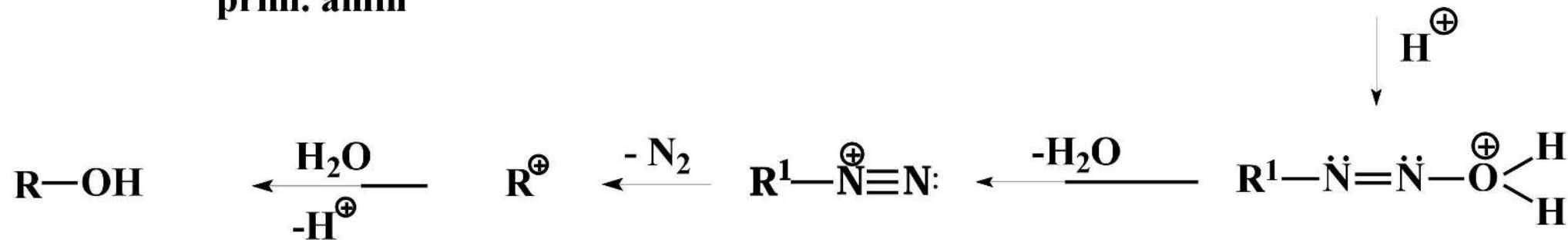
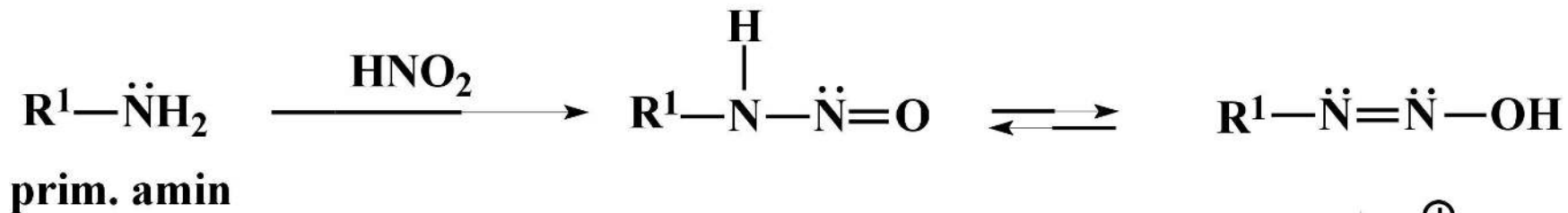
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{R-O}$  v.  
 $\text{R}^3-\text{COO}$

savamid



anilid

## Reakció salétromossavval



+ egyéb termékek

kvantitatív mennyiségben keletkezik  $\text{N}_2$  (Van Slyke)

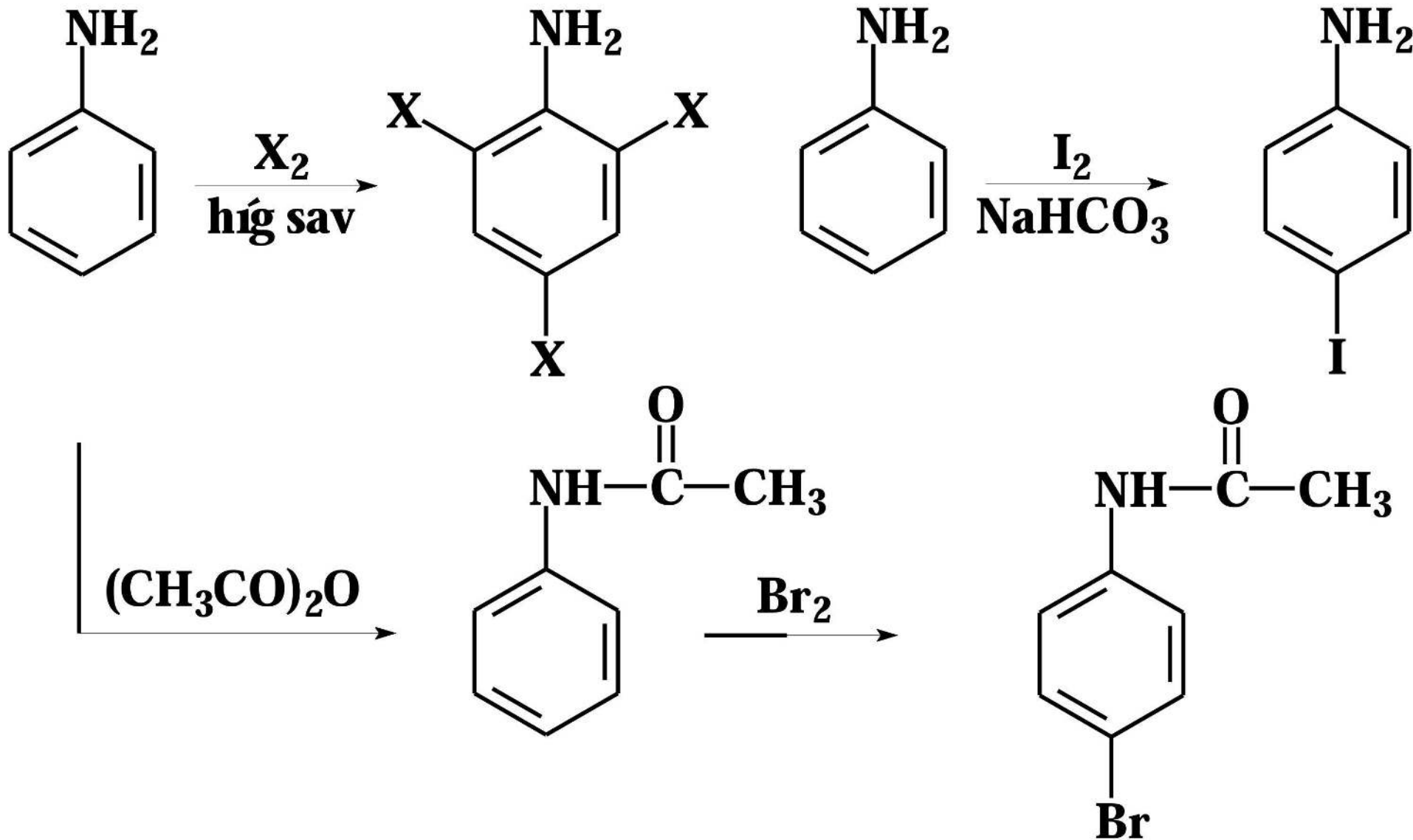


szekunder amin

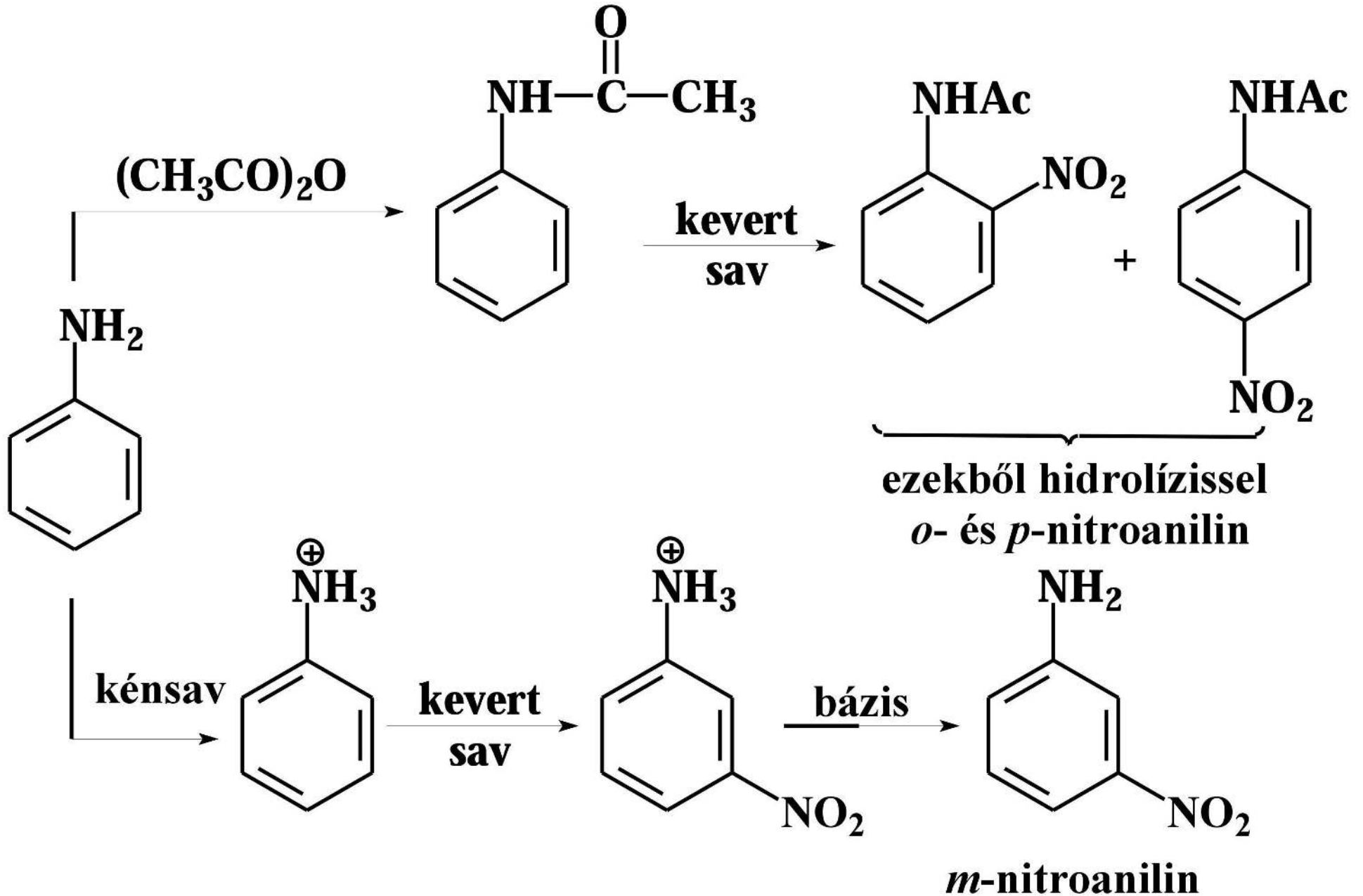
*N*-nitrozamin

# Aromás aminok gyűrűreakciói

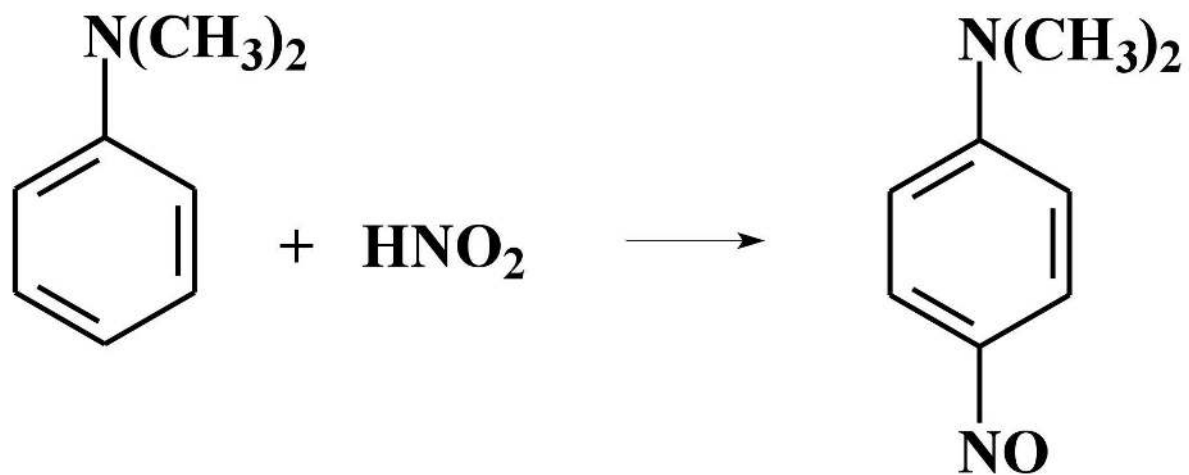
## Reakció halogénekkal



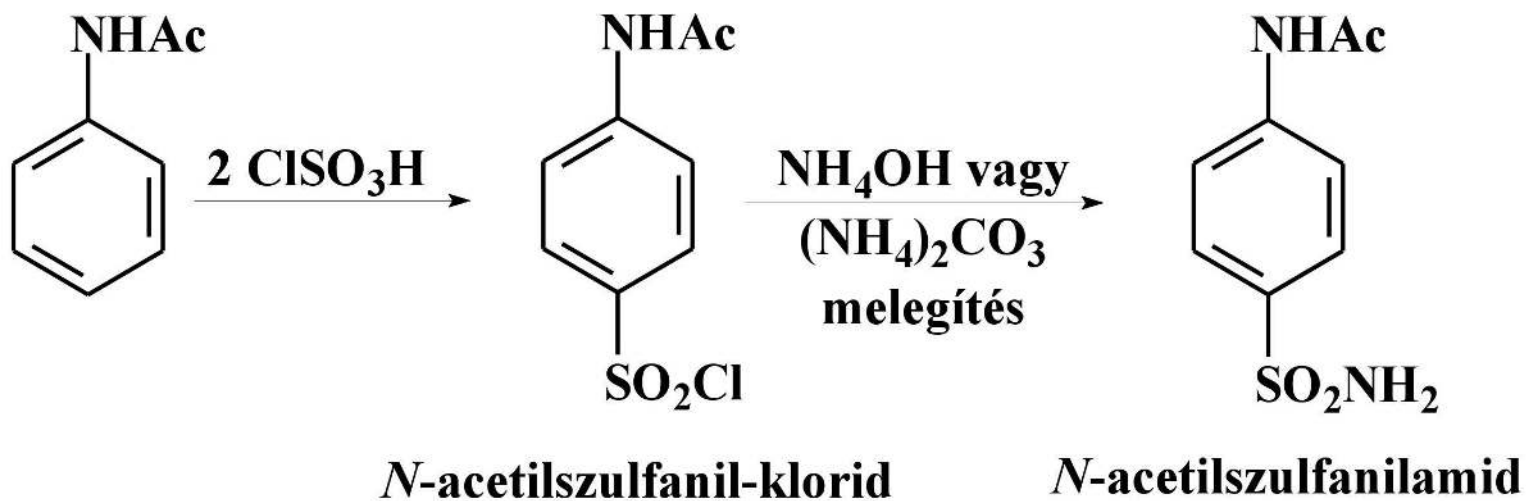
# Nitrálás



## Nitrozálás



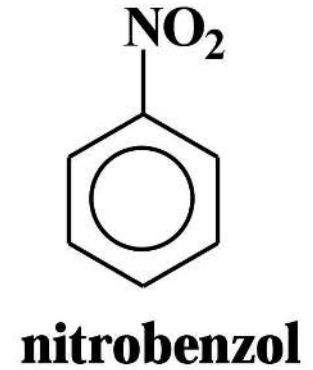
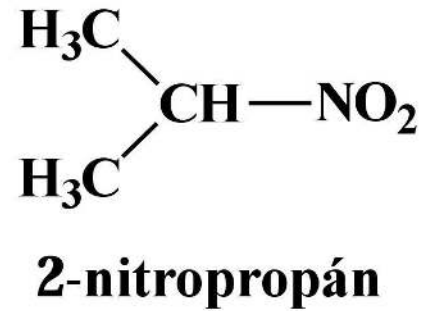
## Szulfonálás



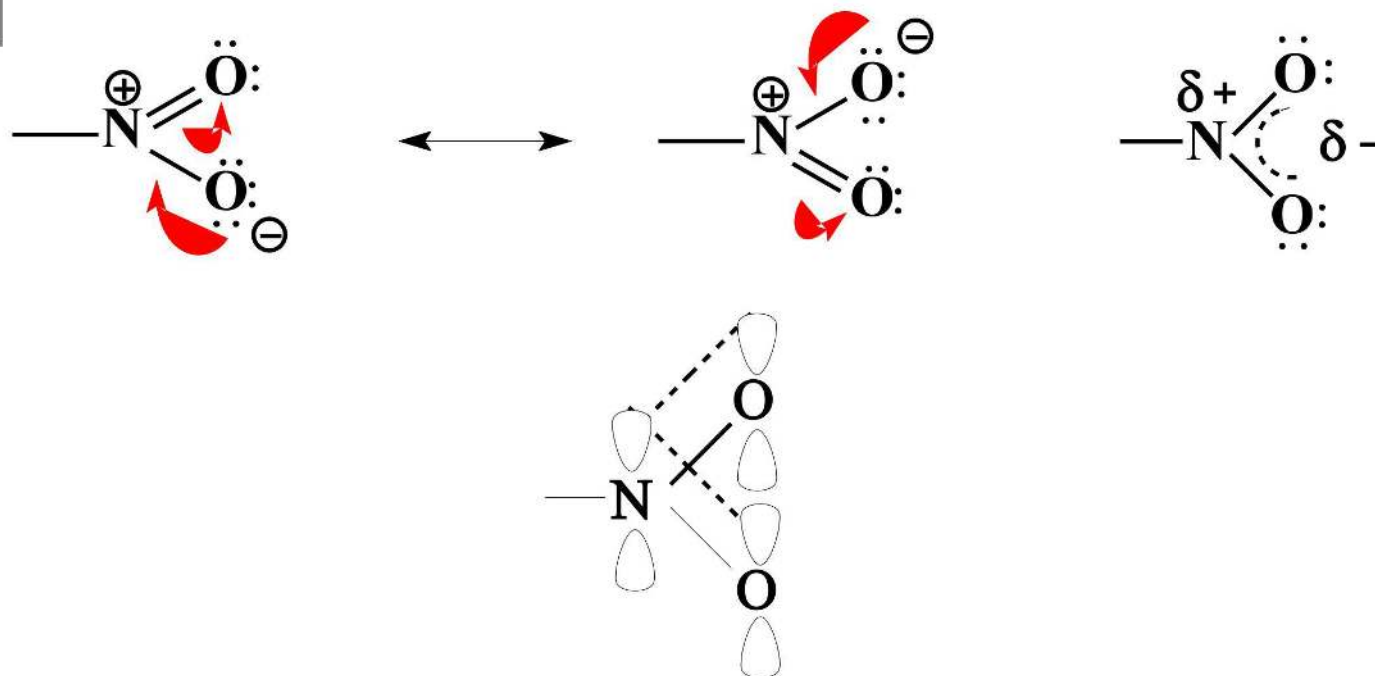
# Nitrovegyületek

## Nevezéktan

- NO<sub>2</sub> csoportot tartalmaznak

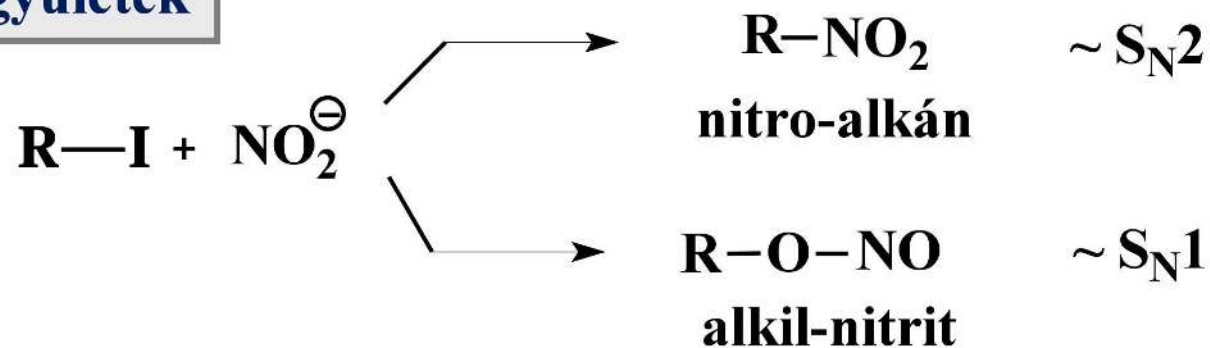


## Szerkezet



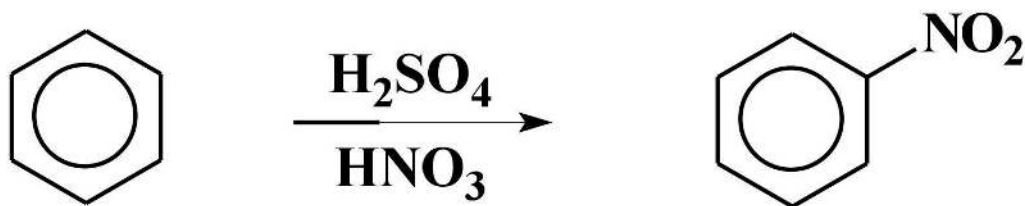
# Előállítások

## 1. Alifás nitrovegyületek



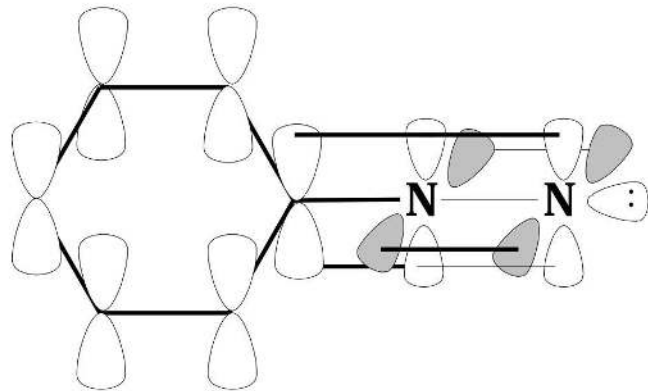
● Szénhidrogének (R-H) nitrálása  $\longrightarrow$  lánctördelődés

## 2. Aromás nitrovegyületek



# Aromás diazóniumvegyületek

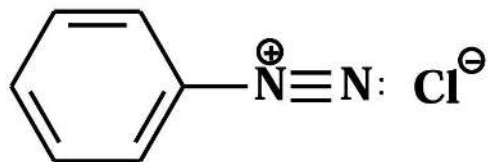
## Szerkezet



az alifás diazóniumvegyületnél  
jóval nagyobb stabilitás

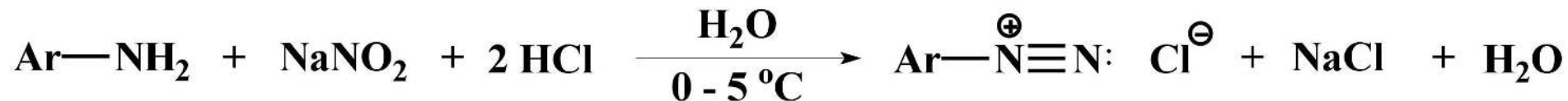
## Nevezéktan

A diazóniumcsoport főcsoport.



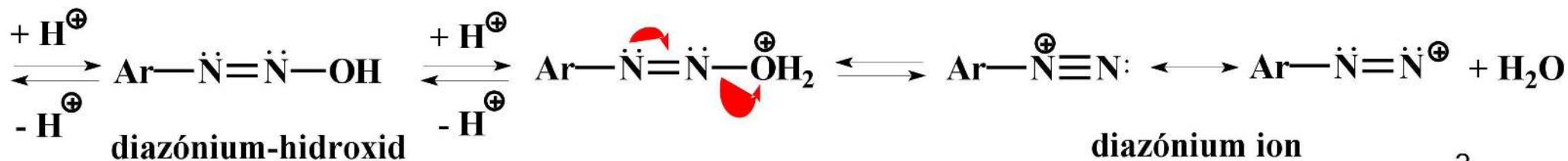
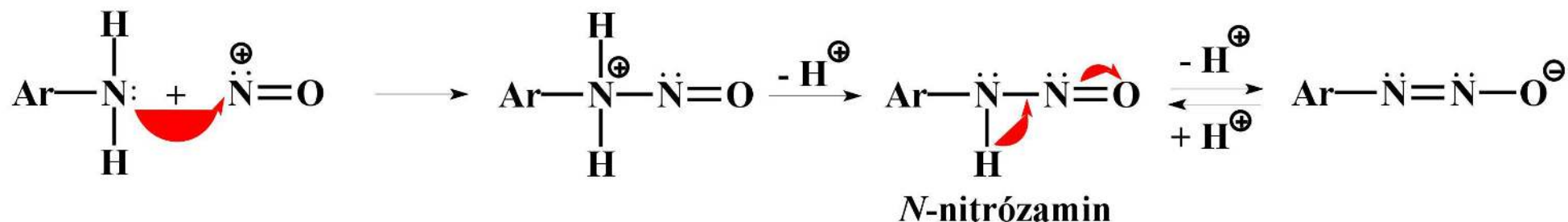
benzoldiazónium-klorid

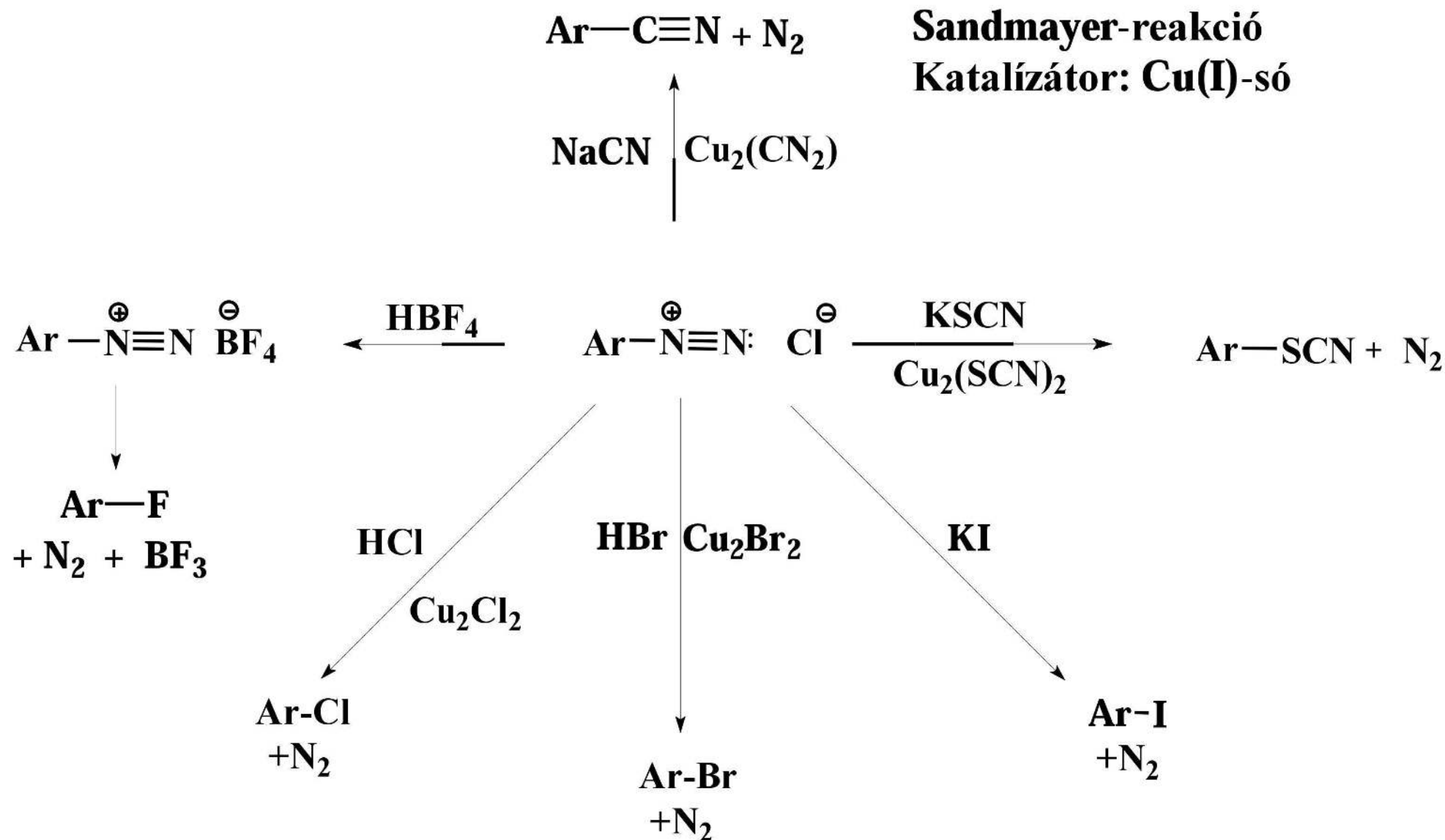
## Előállítás



2,5 ekvivalens sav szükséges a kapcsolás megakadályozására.

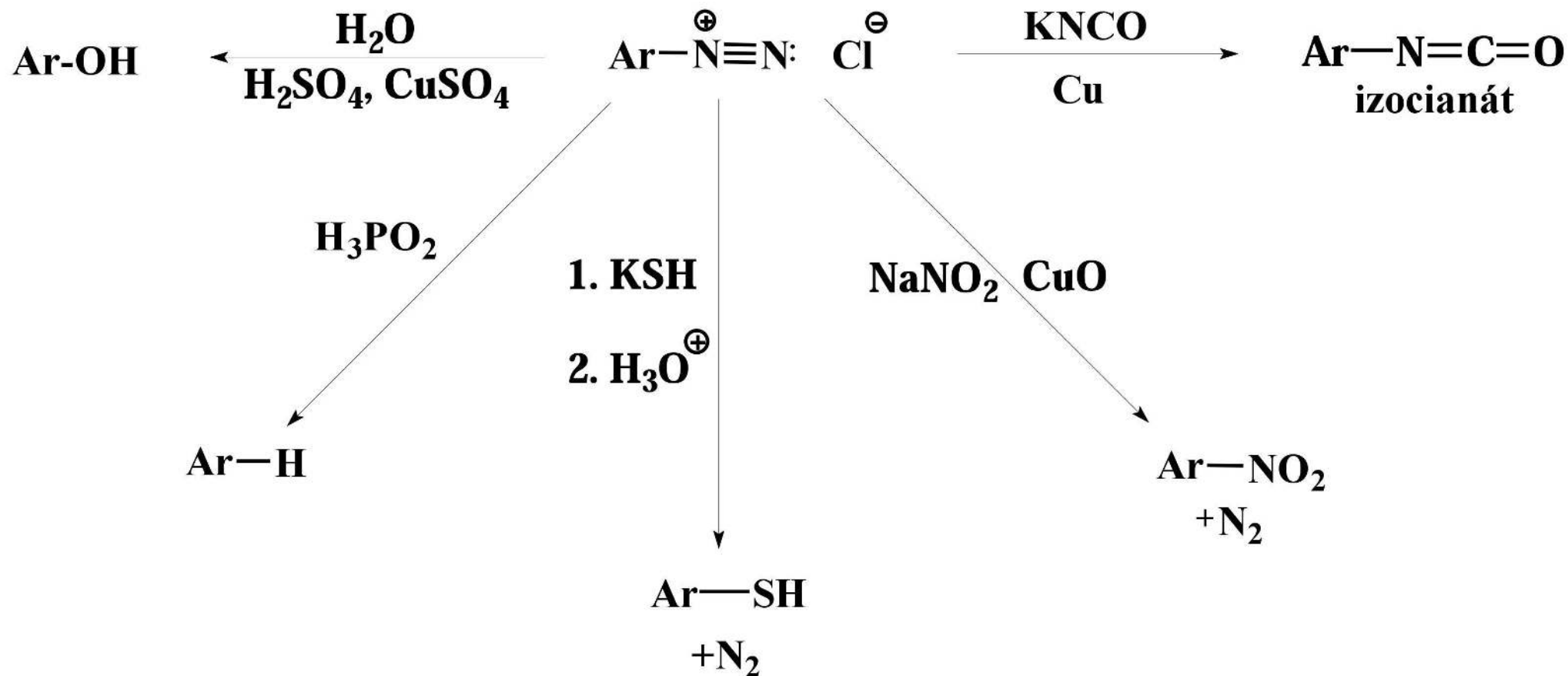
## Mechanizmus



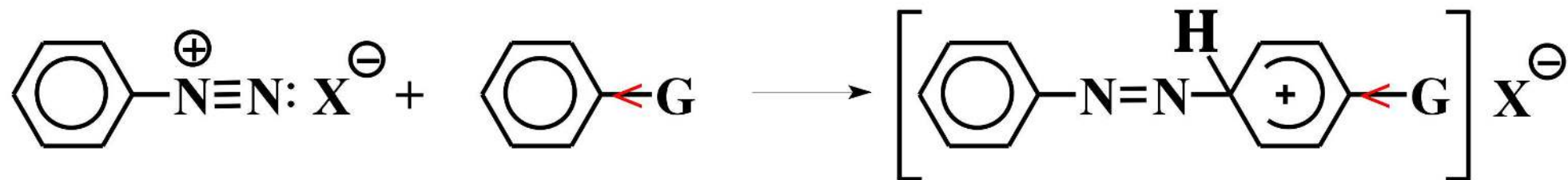


## A diazóniumcsoport reakciói

### Egyéb csoportok bevitele



## Azokapcsolás

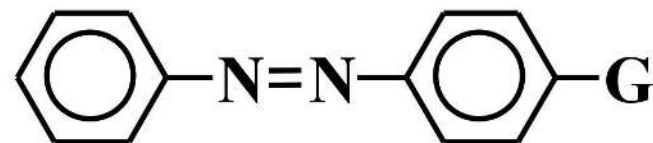


$\text{G} = \text{-NR}_2$  v.  $\text{-OH}$

↓  
gyengén savanyú  
közeg

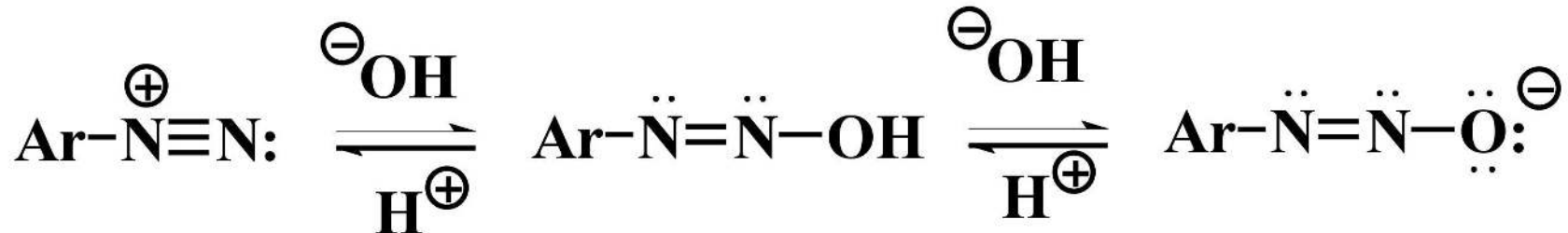
↓  
gyengén lúgos  
közeg

↓ -HX



azovegyület

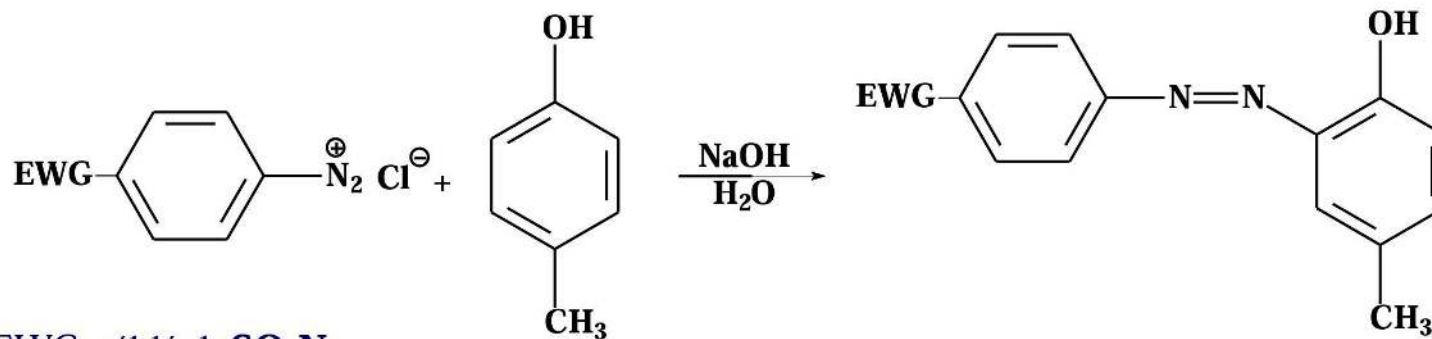
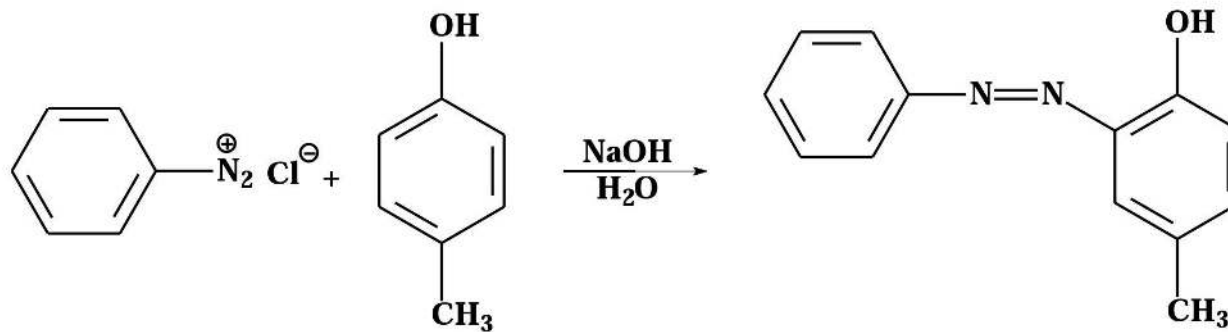
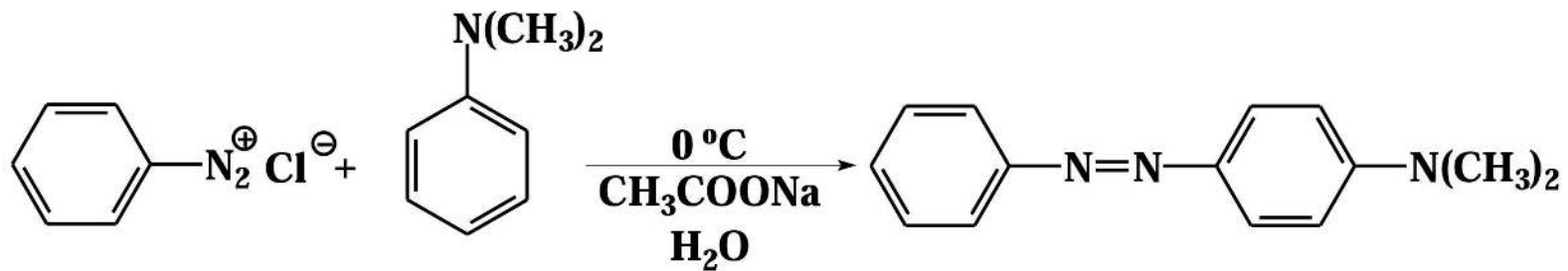
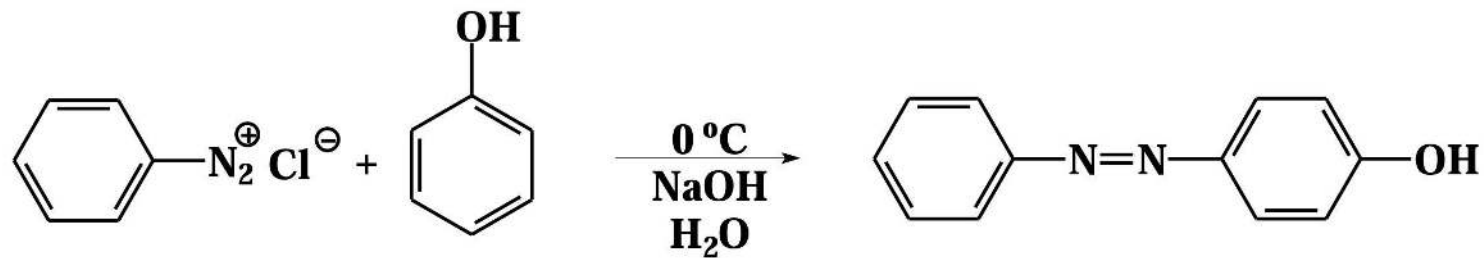
## Lehetséges mellékreakció



**aryl-diazónium ion**  
(reagál)

**diazo-hidroxid**  
(nem vesznek részt a kapcsolásban)

**diazotát ion**



EWG például:  $\text{SO}_3\text{Na}$

# Szén-kén kötést tartalmazó vegyületek

**Tiolok** (tioalkoholok és ,tiofenolok' - ariltiolok)

**Tioéterek v. szulfidok**

- diszulfidok
- szulfoxidok
- szulfonok
- szulfonsavak

## Nevezéktan



metántiol



2-merkaptoetanol  
2-szulfaniletán-1-ol

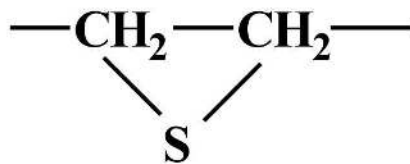


*nem* tiofenol, tiolát  
benzoltiol

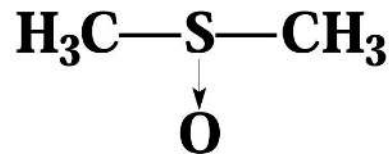


dimetil-szulfid  
(vö. éter)

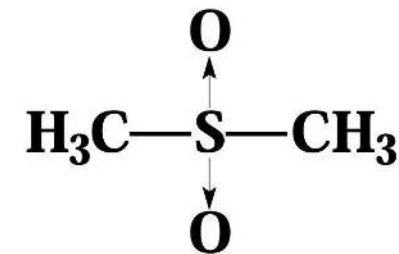
előtagként alkiltio, ariltio (vö. alkoxi, ariloxi), preferált alkil-, ill. arilszulfanil



epitio  
(vö. epoxid)

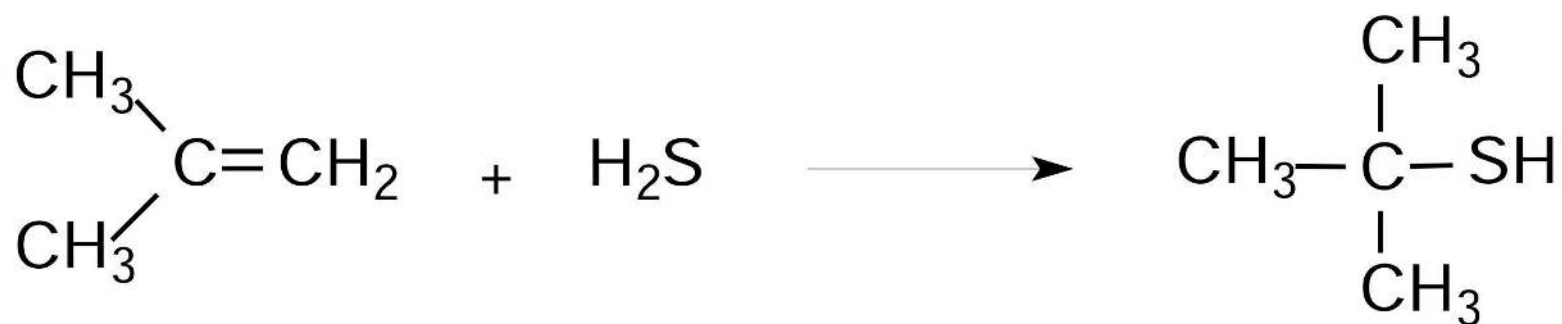


dimetil-szulfoxid



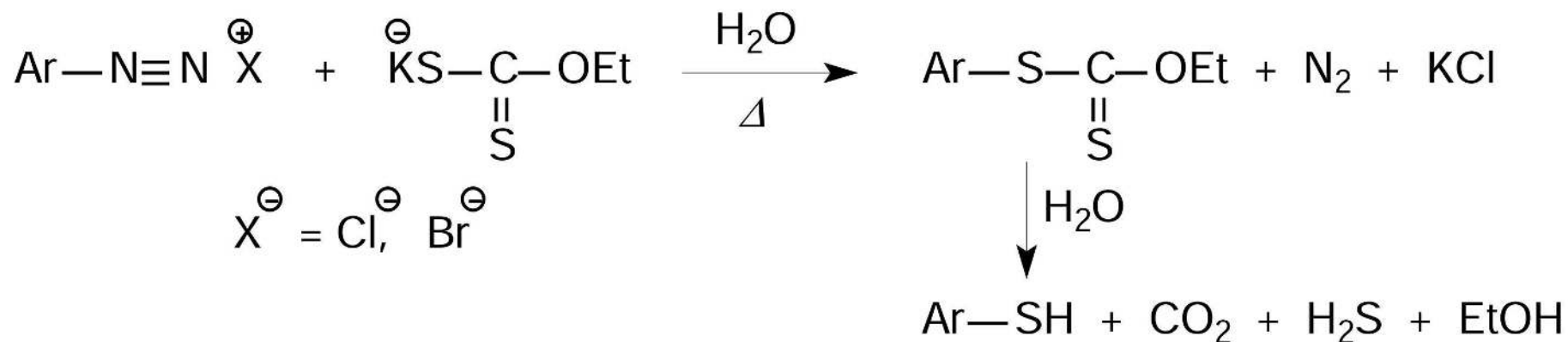
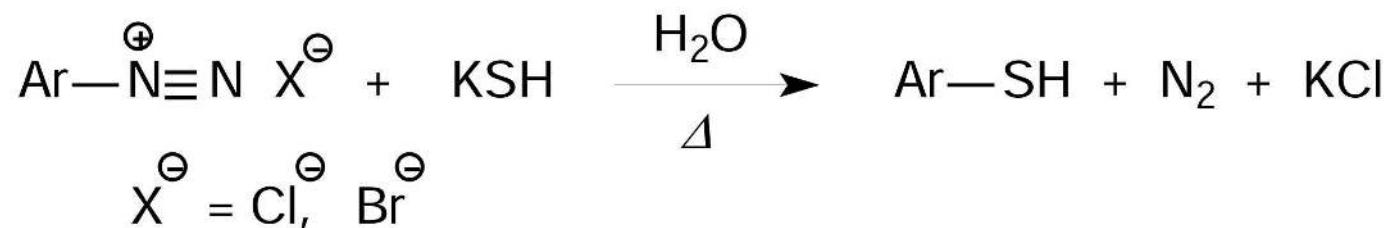
dimetil-szulfon

## Előállítások



2-metilpropén

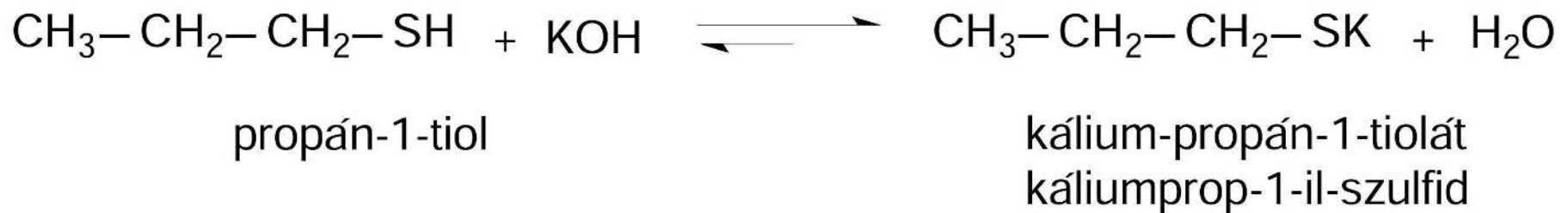
2-metilpropán-2-tiol



# Kémiai és fizikai tulajdonságok

## 1. Acititás

		<b>pK<sub>a</sub></b>
<b>H<sub>2</sub>S</b>	<b>HS<sup>⊖</sup></b>	<b>7,0</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>HO<sup>⊖</sup></b>	<b>15,7</b>
<b>RSH</b>	<b>RS<sup>⊖</sup></b>	<b>8-11</b>
<b>ROH</b>	<b>RO<sup>⊖</sup></b>	<b>16-17</b>
<b>ArSH</b>	<b>ArS<sup>⊖</sup></b>	<b>6-8</b>
<b>ArOH</b>	<b>ArO<sup>⊖</sup></b>	<b>8-11</b>



## 2. Oldékonyság

**A tiolok vízben rosszul oldódnak (nincs H-híd kötés)**

**-SO<sub>3</sub>H csoport bevitelével a vízoldékonyság jelentősen nő**



**Kinetikus kontroll**

