

Szerves kémia

2014

Disclaimer: Nem tudom, mennyire hasznos ez a cucc. Csak megcsináltam, mert legalább ezzel is tanulok valamit, és megosztottam, mert nincs jobb dolgom, de csak saját felelősségre használd, és semmiképp se bíz rá magad :D (Én ebből 4-es vizsgát tudtam összehozni. Remélem, neked sikerül ennél jobbat)

Tartalom

Alaptudnivalók	3
Savassági sorrend.....	3
Induktív és mezomer effektus	3
Oxidáció és redukció	4
Alifás és aromás vegyületek összegképlete	5
Reakciók	5
Alkilezés.....	5
Acilezés	7
Reakció oxovegyületekkel, azonos oxovegyületekből előállítás	8
Halogénezés.....	9
Aromaticitás, antiaromaticitás, Frost-kör	11
NMR	12
NMR kisokos (részlet)	12
NMR spektrumok leolvasása	13
Példák NMR spektrumokra	14

Saverősség

alkoholok (-OH)

fenolok (-PheOH)

szénsav (HO-CO-OH)

karbonsavak (-COOH)

ásványi savak (pl. H_2SO_4 , HCl , HNO_3)

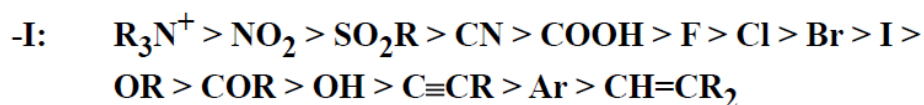
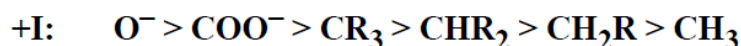
erre növekszik

- -I effektus (pl. halogén szubsztitúció)
- +M effektus (pl. NO_2 csop.)
- Rezonancia

növelik az aciditást.

Induktív és mezomer effektus

Induktív: dipólus jellegű kötés a mellette lévő kötésben is dipólus jelleg kialakulását okozza, amely tőle távolodva egyre csökken. Az iránya attól függ, hogy elektronszívó vagy elektronszállító csoport csatlakozik a szénhez.



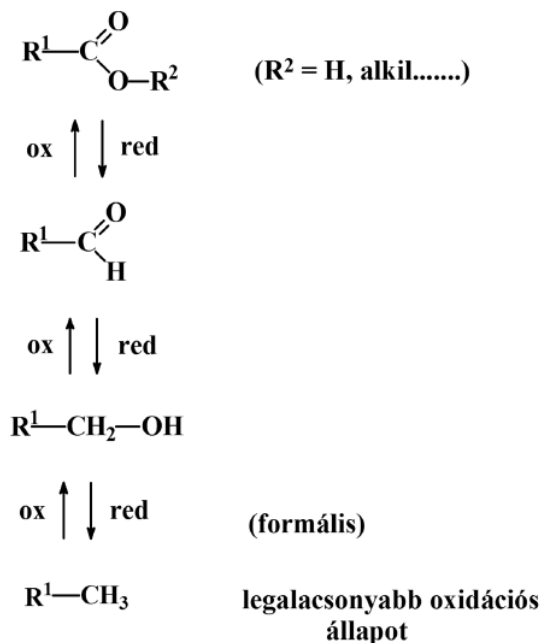
Mezomer: megváltozik az elektronok szerkezete. +M esetén a csoportról a telítetlen rendszerbe, -M esetén a telítetlen rendszerből a csoportba helyeződik elektron.

+M effektus		-M effektus	
$\text{O}^\ominus$	SR	NO_2	CHO
$\text{S}^\ominus$	SH	CN	COR
NR_2	Br	COOH	SO_2R
NHR	I	COOR	SO_2OR
NH_2	Cl	CONH_2	NO
NHCOR	F	CONHR	Ar
OR	R	CONR ₂	
OH	Ar		
OCOR			

Oxidáció és redukció

Oxidáció: e^- leadás, O felvétel, H leadás

Redukció: e^- felvétel, O leadás, H felvétel

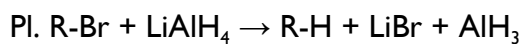


Szénvegyületek esetében a szubsztituensek elektronegativitása alapján megmondható a szénatom formális oxidációs állapota.

pl. metán esetén: C^+ teljesen redukált $\rightarrow$ oxidálható

tetraklórmetán esetén: C^{4+} teljesen oxidált

Redukcióval történhet pl. alkánok szintézise alkénből.



Alifás és aromás vegyületek

C_nH_{2n+2} – nyílt láncú, telített (alkánok)

C_nH_{2n} – olefinek (alkének), cikloalkánok

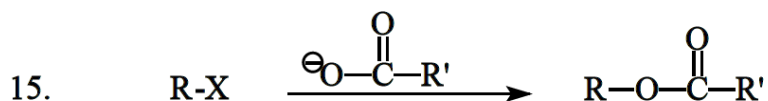
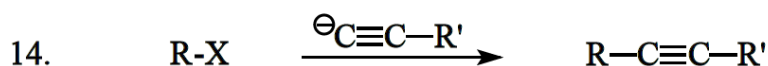
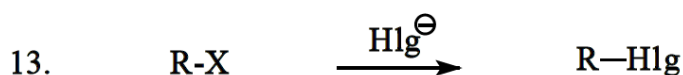
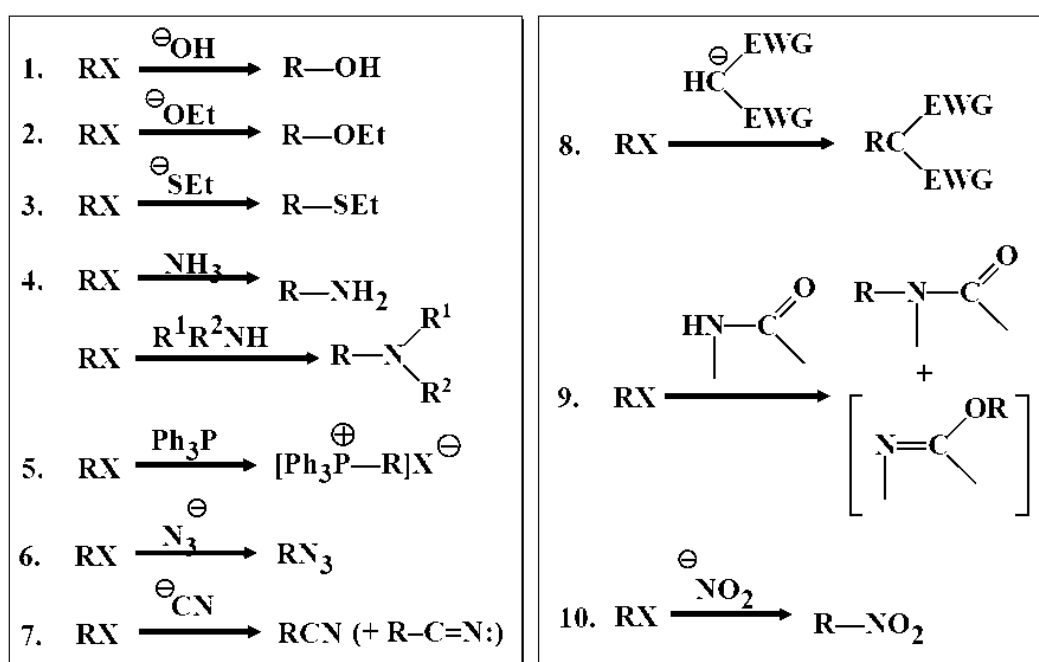
C_nH_{2n-2} – diolefinek, acetilének (alkinek), cikloolefinek

C_nH_{2n-6} – benzol és homológjai

Reakciók

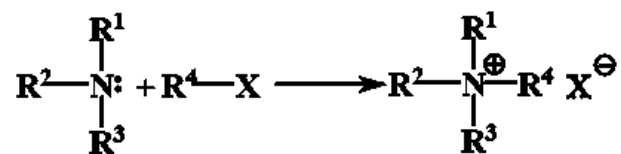
Alkilezés

Alifás halogénvegyületek

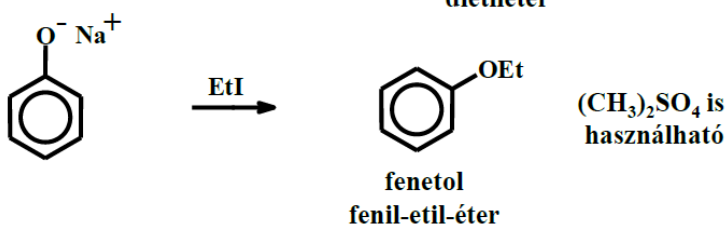
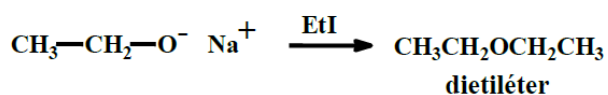


R: szénlánc

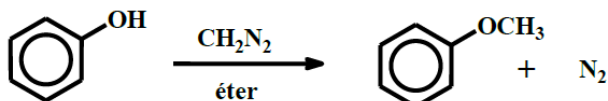
X: halogén szubsztituens

Aminok

Ha az alkilcsoport helyén mindössze egy hidrogén van, a reakció ugyanígy meg végbe, csak a termék ammóniumsó lesz.

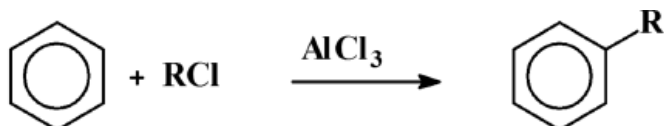
Alkoholok (→ éter)

De



(alkoholok nem reagálnak)

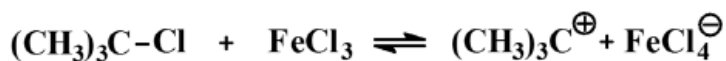
30

Aromás vegyületek

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

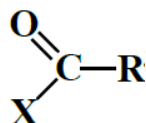


Katalizátor: Lewis-sav



Acilezés

Az karbonsav-származékok reaktivitása



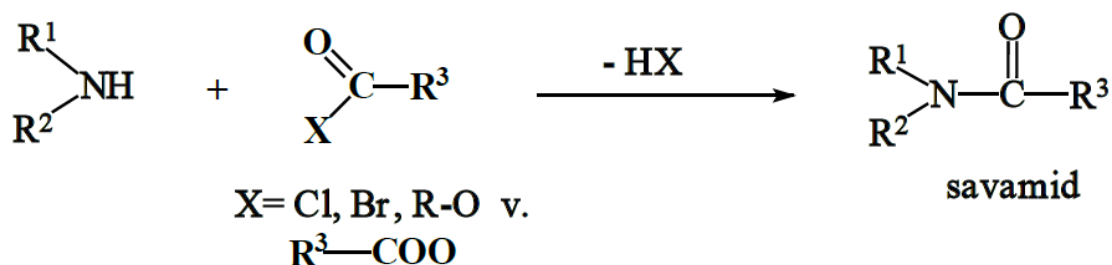
X: Cl, Br, I stb.

Minél nagyobb X –I effektusa, annál jobb acilező.

Minél nagyobb X +M effektusa, annál rosszabb acilező.

Reaktivitási sorrend: **F > Cl > Br > I > O-R > OH > NH₂**

Aminok



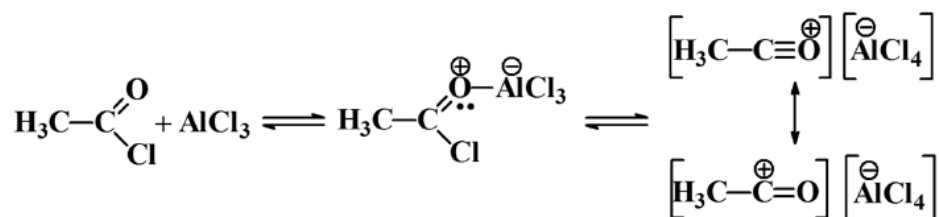
Amin + ketocsoporttal rendelkező vegyület. A ketocsoport C-je H kilépéssel csatlakozik a N-hoz, a C-ről pedig egy X (pl. halogén szubsztituens, lehet Cl, Br stb.) leválik, és csatlakozik a H-hoz.

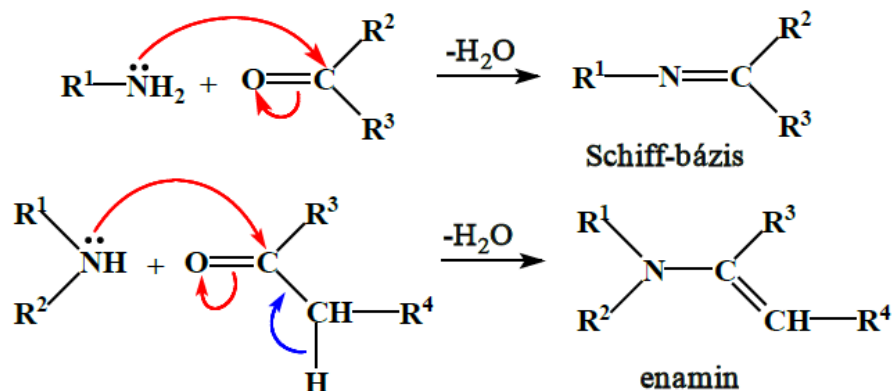
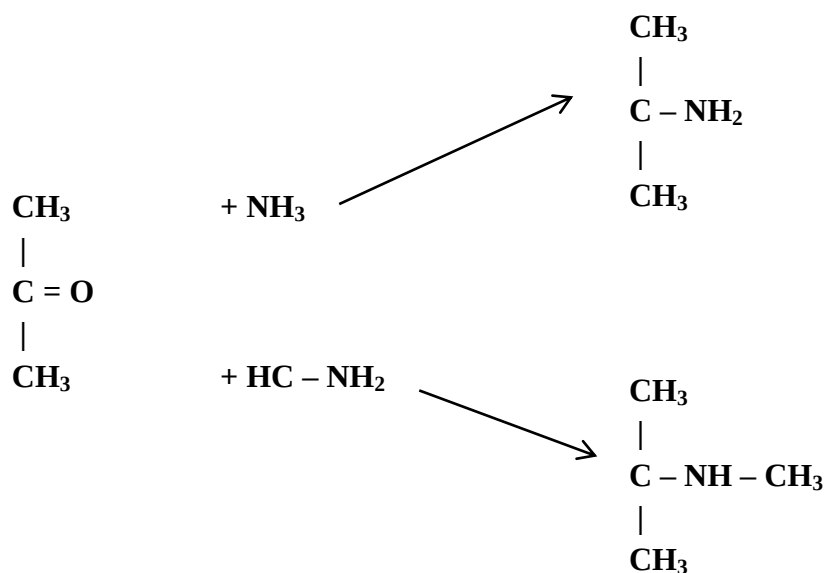
Aromás vegyületek

b) Acilezés



Mechanizmus:

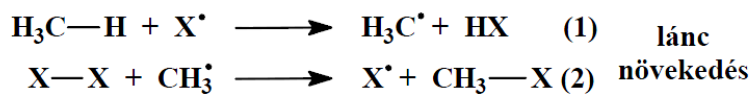


Reakció oxo-vegyületekkel**Aminok****Azonos oxovegyületekből előállítás**

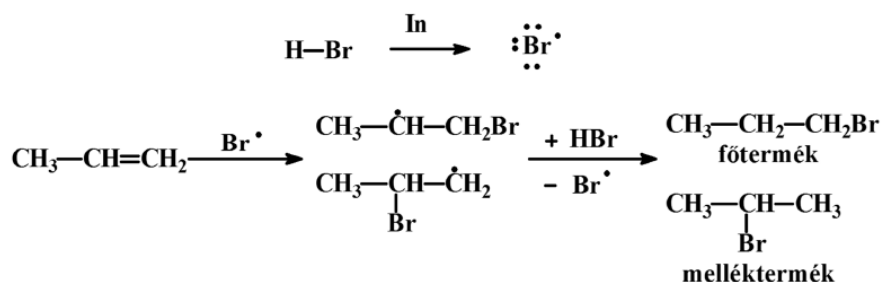
Mindkét reakció esetében katalizátorra van szükség. Az oxovegyületben C δ^+ , az O δ^- állapotban van, így az O képes megkötni egy protont, míg a C-hez kötődhet a N.

Halogénezés

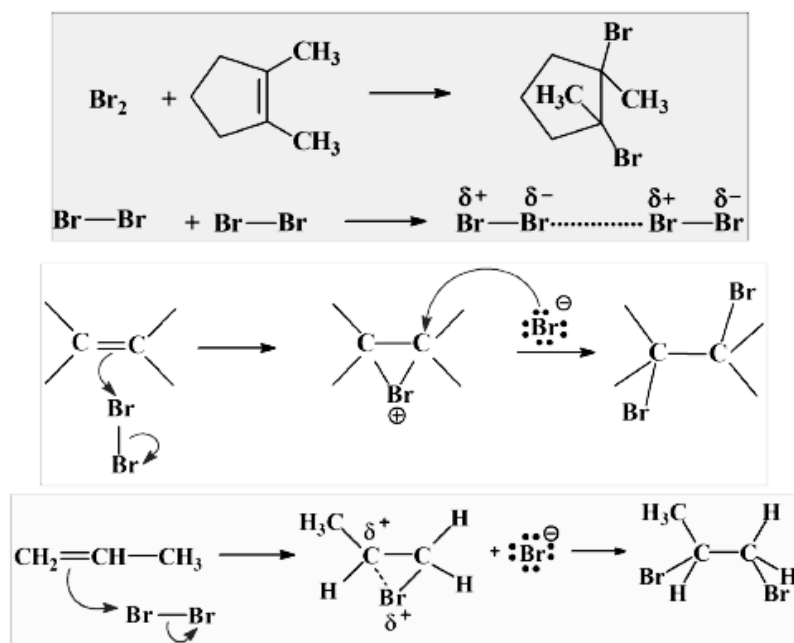
Metán halogénezése



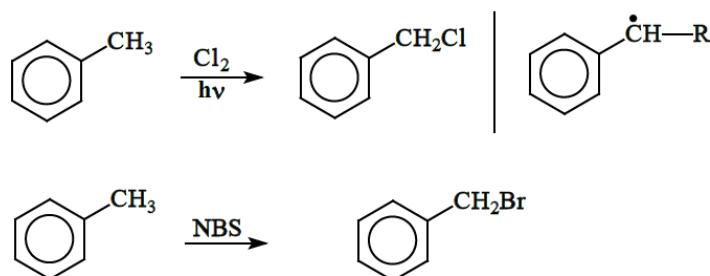
Olefin (propilén) halogénezése



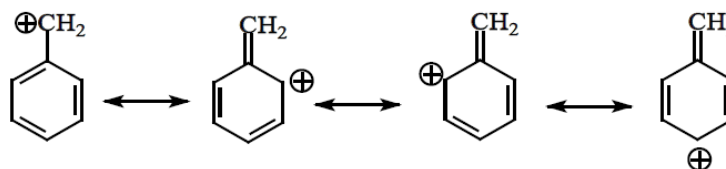
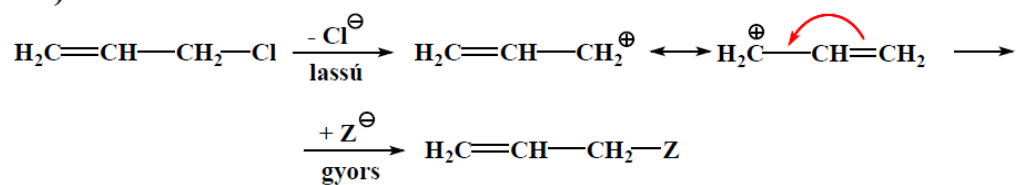
Anti-addíciós halogénezési reakció és sztereokémiaja



Aromás halogénvegyületek (oldalláncban halogénezett a. h. vegy. előállítása)



a) Allil-klorid

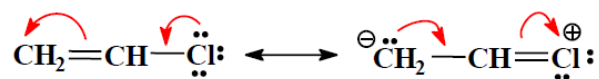


Analóg stabilizáció az allil-kationhoz

vö. benzilgyök — allilgyök

benzilanion — allilanion

b) Vinil-klorid

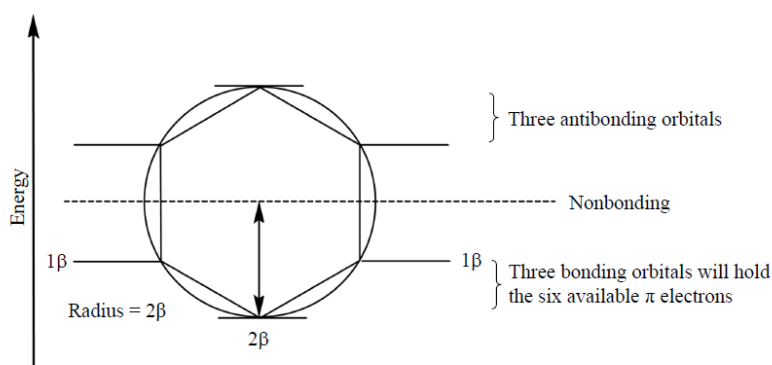


20

Aromaticitás, antiaromaticitás, Frost-kör

Frost-kör

A sokszöget csúcsával lefelé kell felrajzolni. A felezővonal a nemkötő pályák, a felette lévő a lazító, az alatta lévő pedig a kötőpályák energiáit fogja megadni.



Az aromaticitás feltételei

1. folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer (p_z atompályán)
2. $4n+2$ delokalizált elektron (Hückel-szabály)
3. az atomváz (közel) koplanáris szerkezetű

Stabilabb a megfelelő nem aromás vegyületnél.

Pl.: benzol

Az antiaromaticitás feltételei

1. folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer (p_z atompályán)
2. $4n$ delokalizált elektron
3. az atomváz (közel) koplanáris szerkezetű

Kevésbé stabil, mint a megfelelő nem aromás vegyület.

Pl.: 1,3-ciklobutadién

Aromás vegyületeknél addíciós reakció nem jön létre, csak szubsztitúciós, mivel előbbi miatt elvész az aromaticitás. pl. nitrálás (HNO_3 -al)

NMR

Fogalmak (az NMR kisokosból)

NMR alapjelenség: Külső mágneses térben az ($I \neq 0$) atommagok a mágneses térhez képest rendeződnek, diszkrét energiaállapotokat vesznek fel, és az ezek közötti átmenetek gerjesztési spektroszkópiával vizsgálhatók.

NMR-aktív magok: a nem 0 spinű magok, ezeken belül is az ún. feles spinűek a legkönnyebben mérhetőek (pl. ^1H , ^{15}N , ^{13}C , ^{19}F)

Giromágneses állandó: a magra jellemző állandó, a mágneses momentum és a spinmomentum hányadosa (minél nagyobb, annál érzékenyebb a mag).

Larmor-precesszió: az atommagok által mágneses térben végzett mozgás, frekvenciája függ a télerőtől.

Gerjesztési frekvencia: a mágneses térbe helyezett magok állapotai közötti gerjesztési energiának megfelelő frekvencia.

Kémiai eltolódás: A rezonanciavonalak kémiai környezettől függő eltolódása valamely referenciához viszonyítva, $[\nu] = 1$ ppm értékekben megadva. A molekulákban az atommagokat körülvevő elektronfelhő a külső mágneses teret kismértékben leárnyékolja. Az indukált árnyékolás arányos a külső mágneses térrel. Az árnyékolás mértékétől függően a molekulát alkotó atomok magjának jelei más-más helyen jelentkeznek, a molekulára jellemző spektrumot adnak.

Az eltolódás ppm-ben, Hz-ben mért értéktől származtatva:

$$\delta = \frac{\nu_{jel} - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

ν_{jel} : a jel frekvenciája

ν_{ref} : referencia frekvencia, megállapodás szerint 0

ν_0 : a készülékre jellemző frekvencia.

Jelintenzitás és kémiai ekvivalencia: A rezonanciajel alatti terület nagysága arányos a rezonanciában résztvevő magok számával, a különböző kötésállapotú magok relatív száma meghatározható.

Skaláris csatolás:

A jelek nem szinguletek, hanem finomszerkezettel rendelkező multipletek. A jelenség a spin-spin kölcsönhatás következménye és a spin-spin csatolási állandóval jellemezhető, $[J] = 1$ Hz. A hatás a molekulán belül terjed, független a külső mágneses tértől, a külső mágneses tér csak a detektálásához szükséges. A hatást az elektronfelhő közvetíti, hatótávolsága általában 2-3, egyes esetekben 4-5 kötés. Elsőrendű spinrendszer esetén az ekvivalens magok által okozott felhasadás azonos, ezért az X mag elvileg $2n$ számú vonalból álló spektrumrészlete $n+1$ számú vonalra egyszerűsödik ($2n+1$ szabály, $I=1/2$ esetén $n+1$ vonalra hasad a jel).

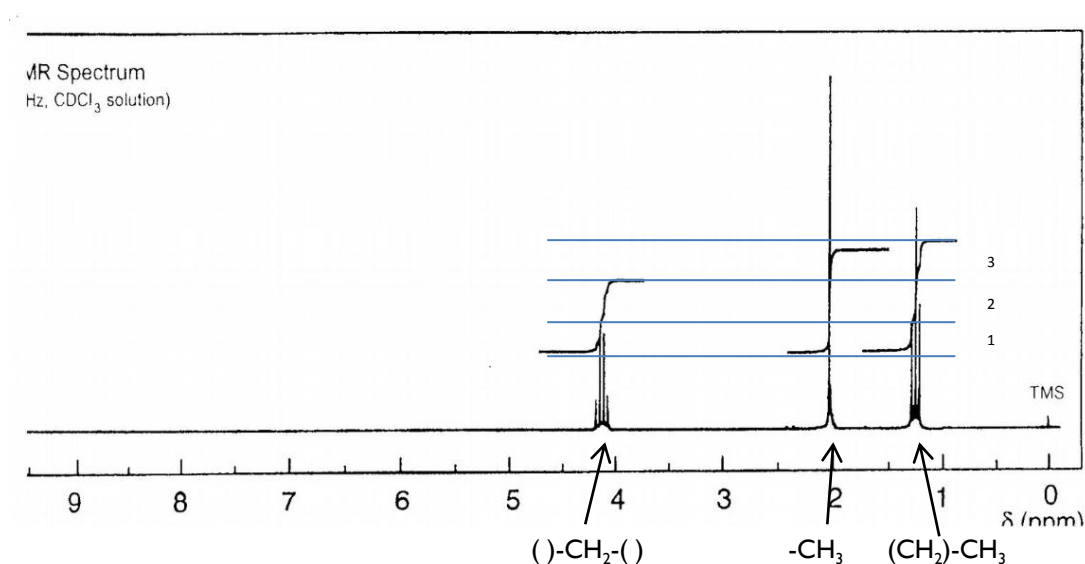
Kémiai ekvivalencia: Kémiailag ekvivalensek azok a magok, amelyek a kémiai szerkezetből levezethető szimmetriaművelettel a molekulán belül egymásba transzformálhatók (a szimmetriaelemekhez viszonyított helyzetük azonos), és így a transzformált molekula az eredetitől megkülönböztethetetlen.

Mágneses ekvivalencia: Mágnesesen ekvivalens magoknak nevezzük azokat a kémiailag ekvivalens magokat, amelyek által alkotott csoport minden tagja egy másik kémiailag ekvivalens csoport minden egyes tagjával azonos spin-spin kölcsönhatásban vesz részt (A kémiai ekvivalenciát bizonyító szimmetriaművelet a spinrendszer egyes elemeit változtatlanul hagyja, miközben más elemeit megcseréli).

NMR spektrumok

„Megfejtés” módja

Összegképlet: $C_4H_8O_2$

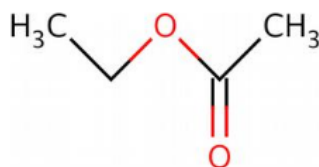


Van: $3 \times C$, $8 \times H$

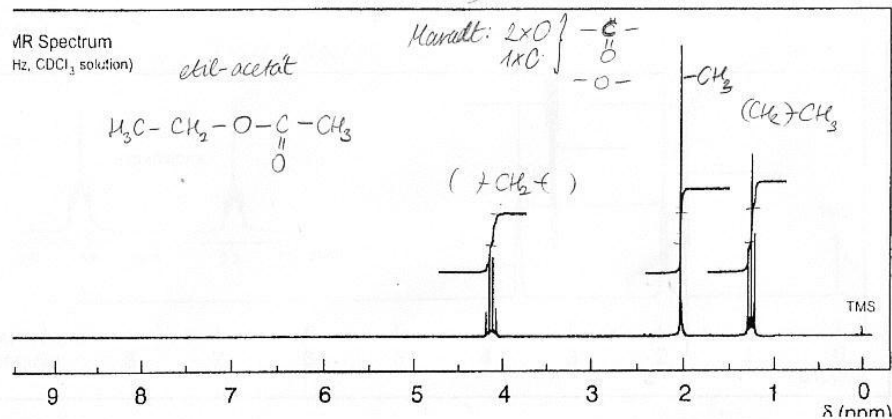
Az összegképletből maradt: $1 \times C$, $2 \times O$

Utóbbiakból alkotható: $-(C=O)-$, $-O-$

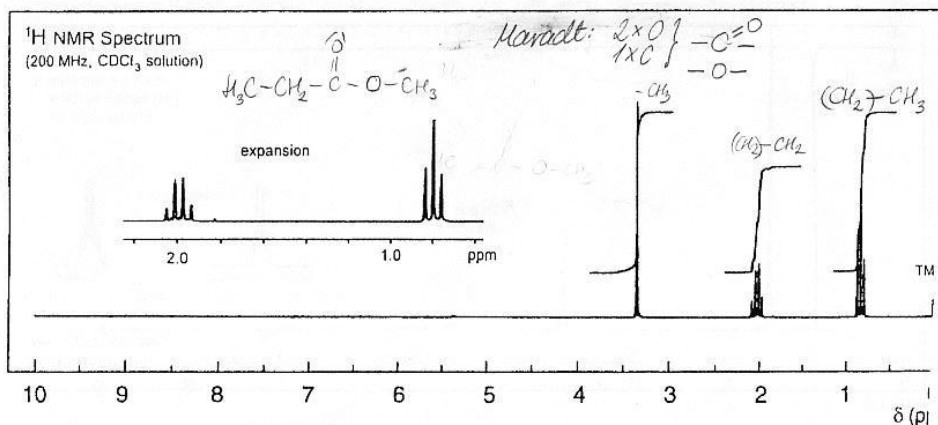
Ezekből „összelegőzhető” képlet:



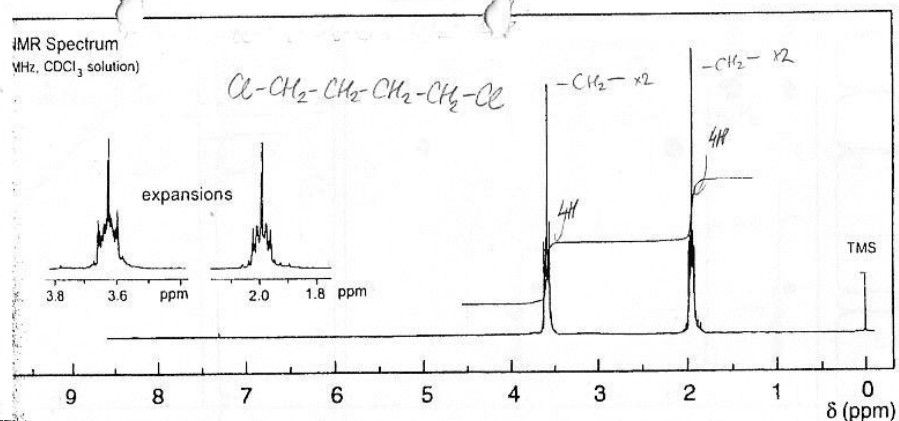
etil-acetát



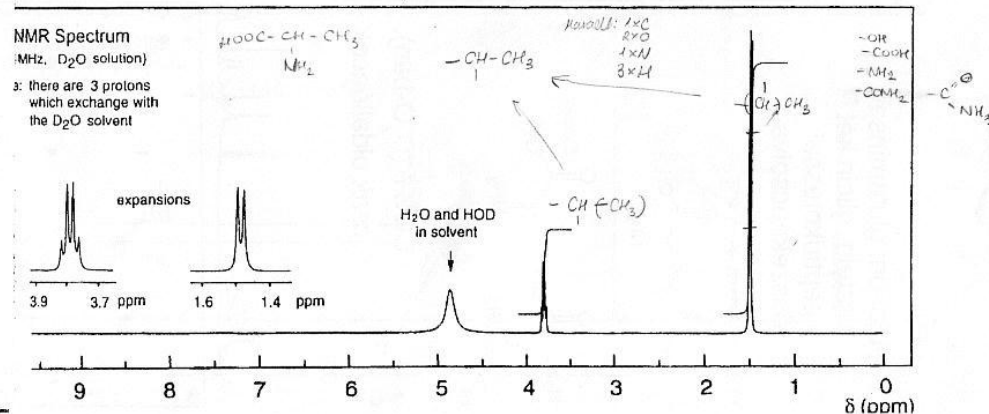
metil-propionát

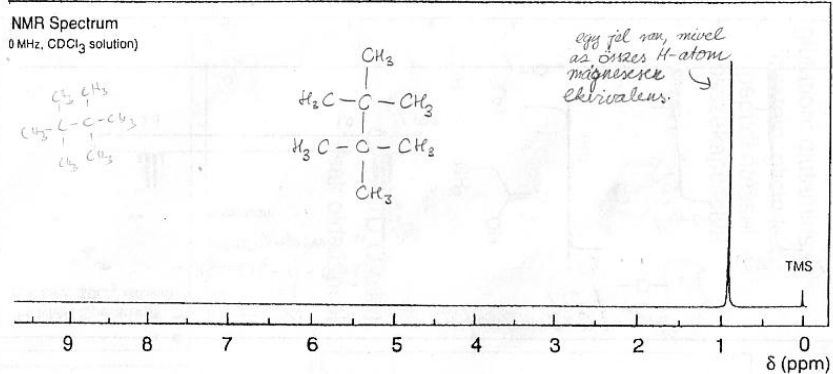


1,4-diklórbután



alanin



2,2,3,3-tetrametilbután/
hexametiletán

metil-jodid/jódmetán

