

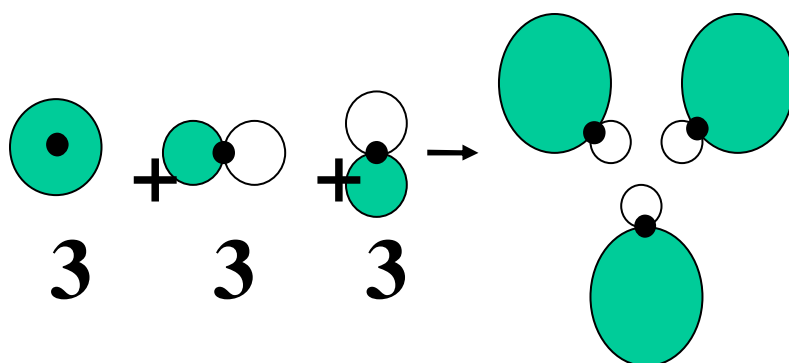
Addíció

megfigyelés:

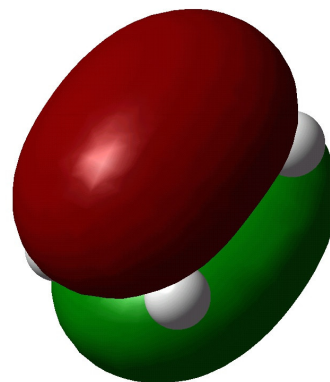
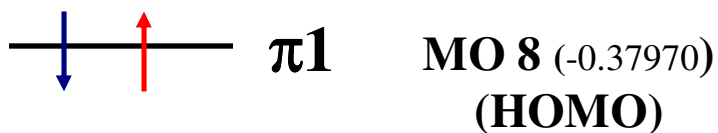
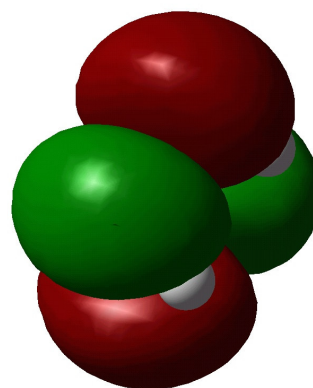
Mind az elektrofil (E^+), mind a nukleofil (Nu^-) addíció **elektronban gazdag** molekularészen következik be.

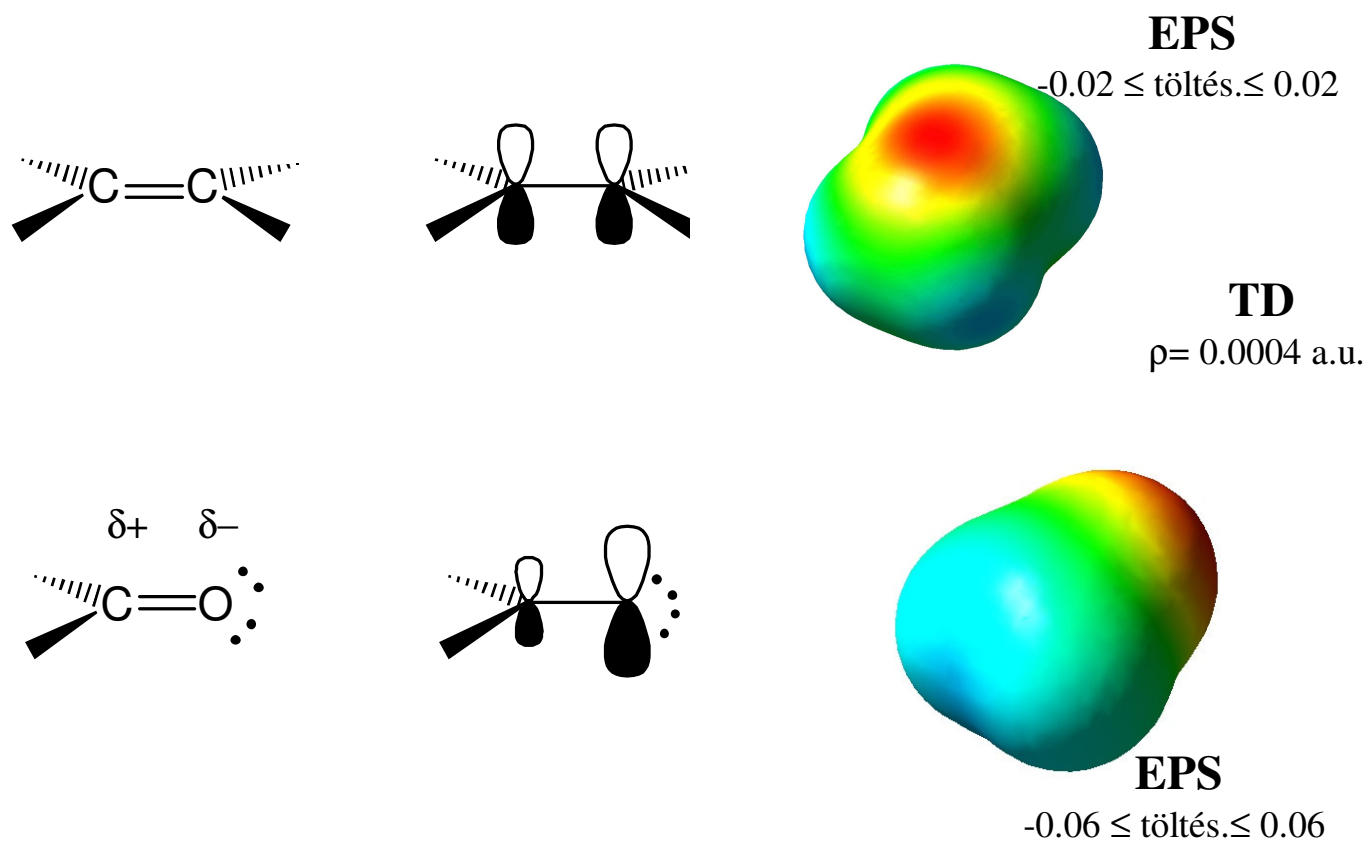
memo:

a π -kötés (sp^2 hibridállapotú atomok $s+p_x+p_y$ [p_z hibridizálatlan]):

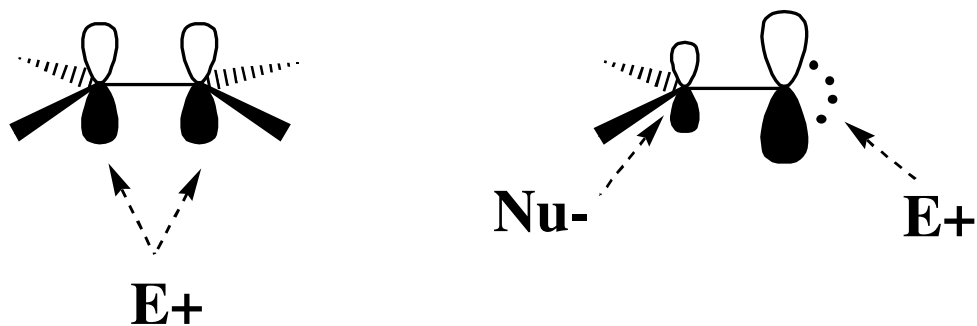


A reaktivitás szempontjából a lazábban kötött és delokalizált 2db π -elektron számít, pl. etén:



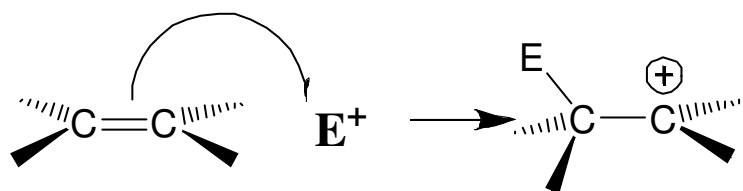


Az oxigén jobban viseli a negatív parciális töltést, mint a szén az azonos nagyságú, de ellentétes előjelű parciális töltést. A **szénatom** így válik a molekula „gyenge láncszemévé”.

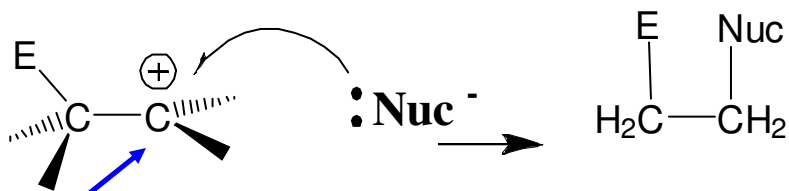


Elektrofil addíció

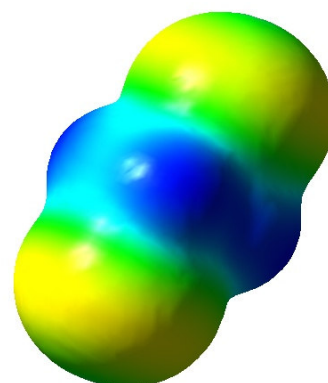
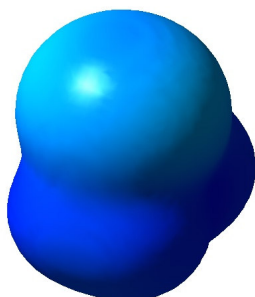
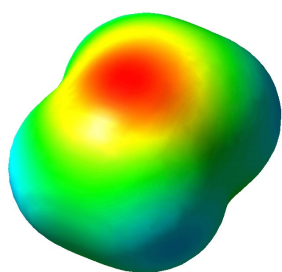
a π -kötés támad az elektrofilra



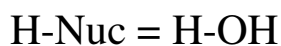
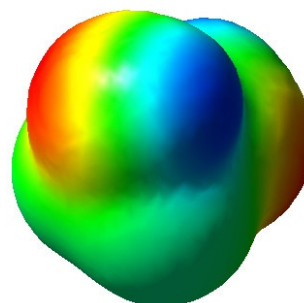
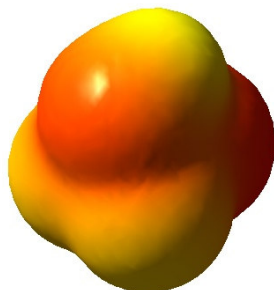
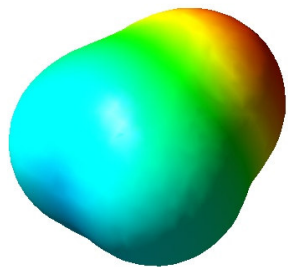
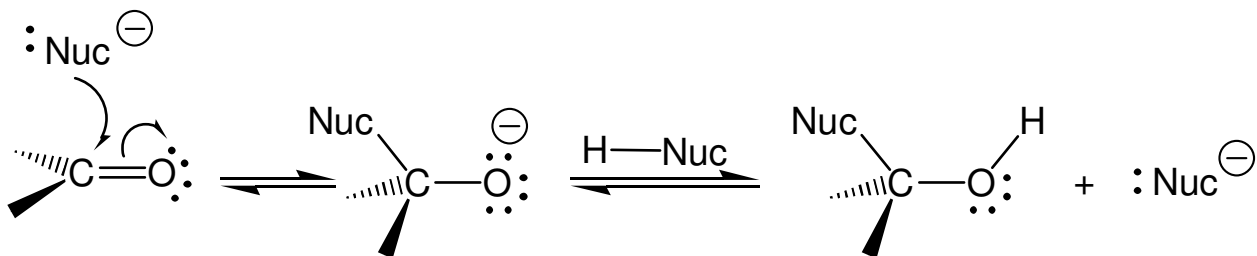
a nukleofil támad a karbokationra



1 db üres π -pálya



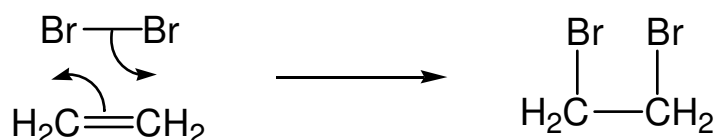
Nukleofil addíció



IV. Elektrofil addíció

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

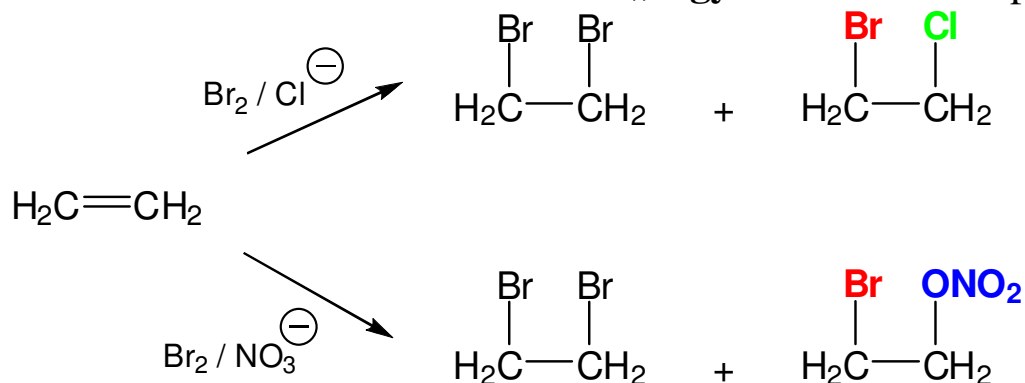
kérdés: Vajon a Br_2 addíciója az alábbi **egyszerű lépéssel** magyarázható-e?



válasz: nem!

magyarázat:

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

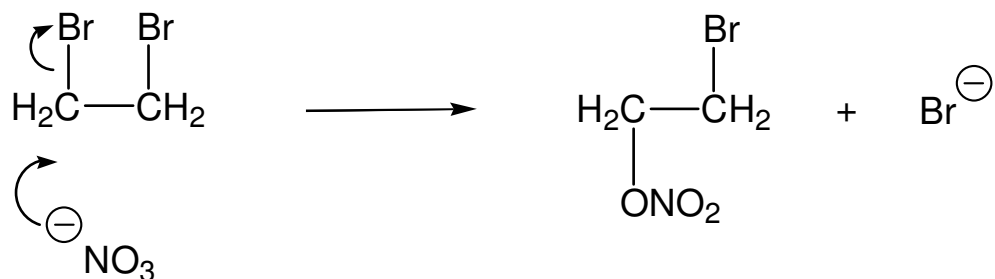


Tehát **nem egyetlen** lépés az addíció, s a Br_2 **heterolitikusan** bomlik.

két lépéses

mechanizmus?

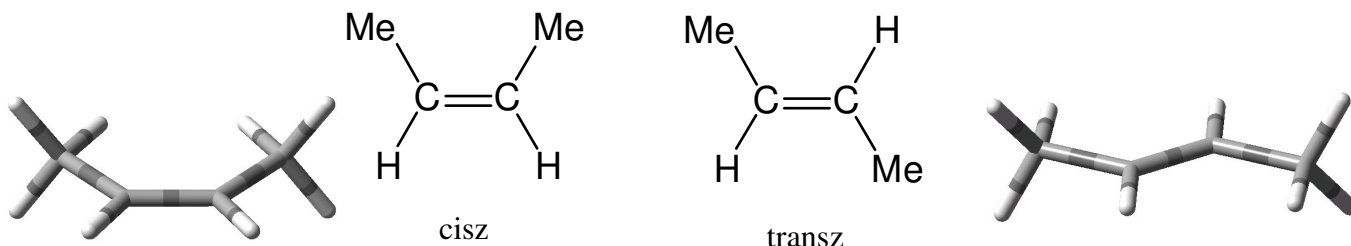
Elvileg ugyan elképzelhető volna az alábbi kísérőlépés



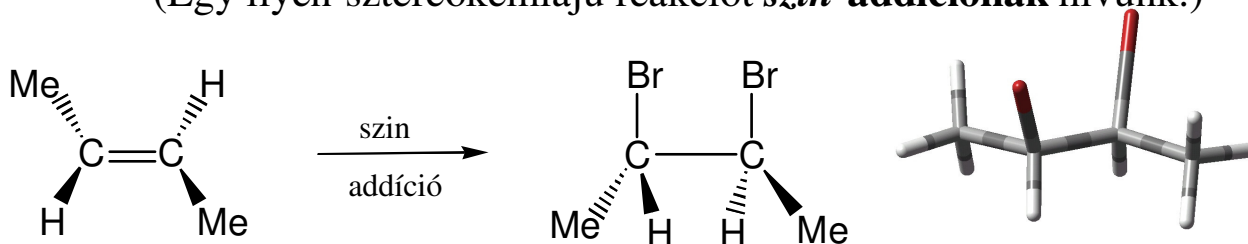
de nem ez az eset áll fenn, **nem** ez a magyarázat!

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

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



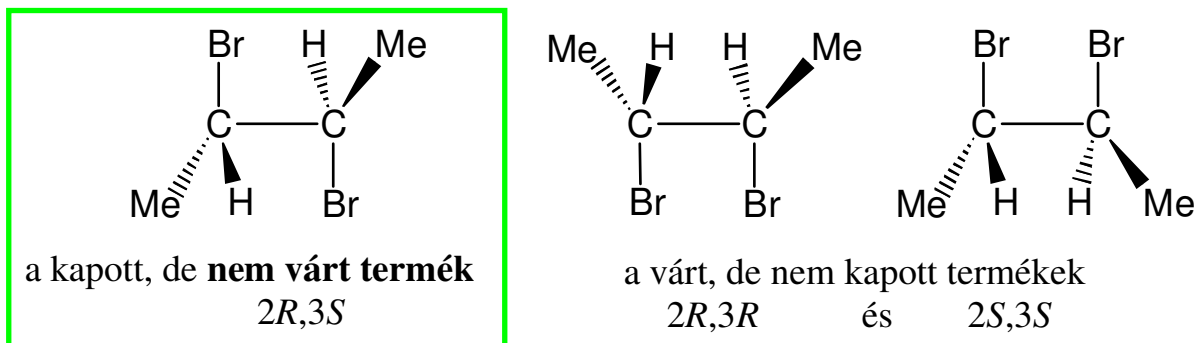
Tekintsük a **transz-but-2-ént**. Tegyük fel hogy a Br₂ **egy lépésben** addíciónálódik. Ha ezt a mechanizmust feltételezzük, akkor mindkét brómatom a szénhidrogén **egyazon oldalára** kell kerüljön.
(Egy ilyen sztereokémiájú reakciót **szin-addíciónak** hívunk.)



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

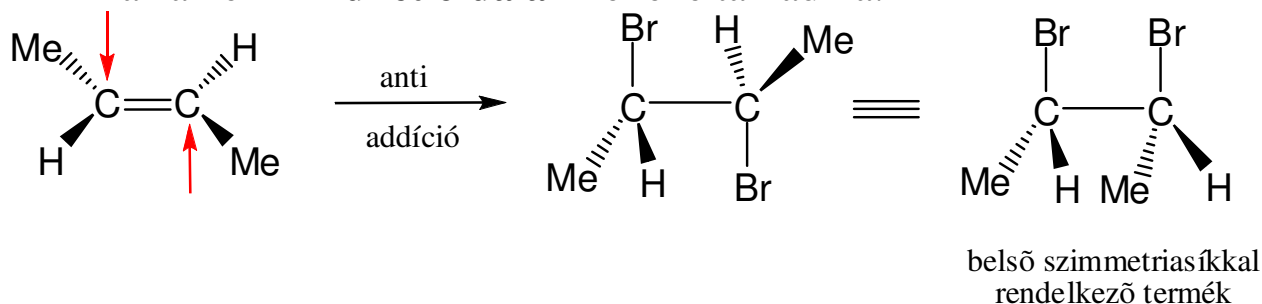
tapasztalat: Nem a várt (2*S*,3*S*) **hanem** a (2*R*,3*S*) terméket kapjuk!

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



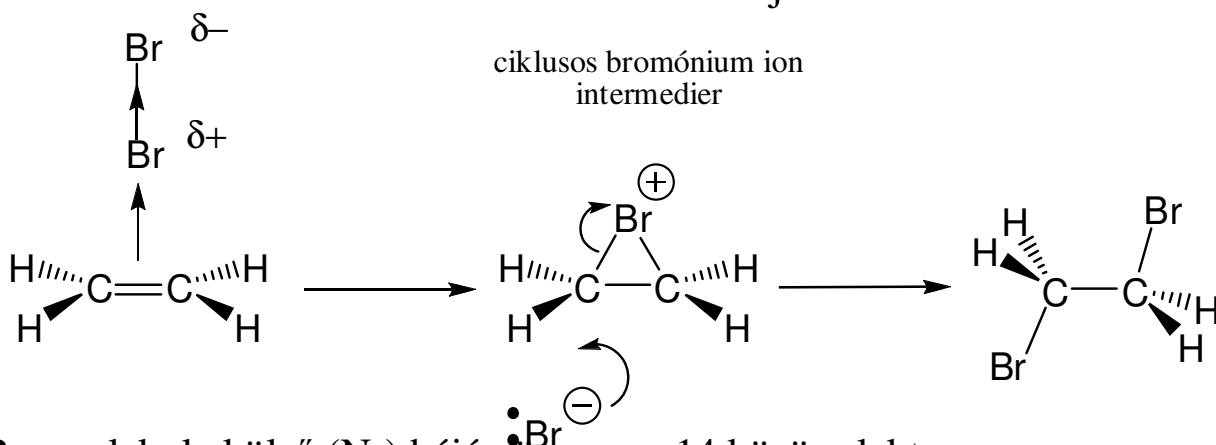
következtetés: Tehát **nem a** feltételezett **két lépéses szin-addíció** mechanizmus szerint megy a reakció!

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

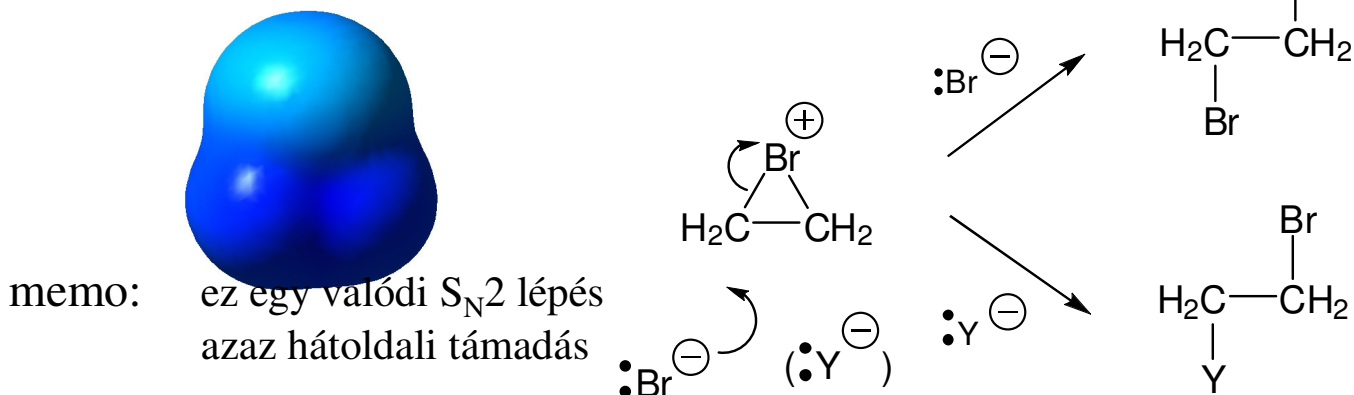


kérdés: Mi történik tehát a brómmolekula addíciója során?

válasz:



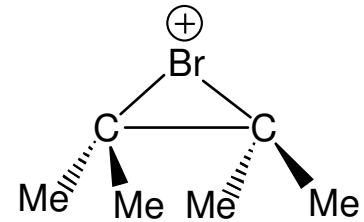
1. A **Br₂** molekula külső (N-) héján összesen 14 közös elektron van, ezért az **elektronhiányosnak** tekintendő.
2. Koordinálódik a π -elektronhoz, ami polarizálja a Br₂ molekulát.
3. A Br₂ **heterolitikusan hasad**, s így kialakul a bróm kation, amely mint elektrofil addíciónálódik a π -rendszerre,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



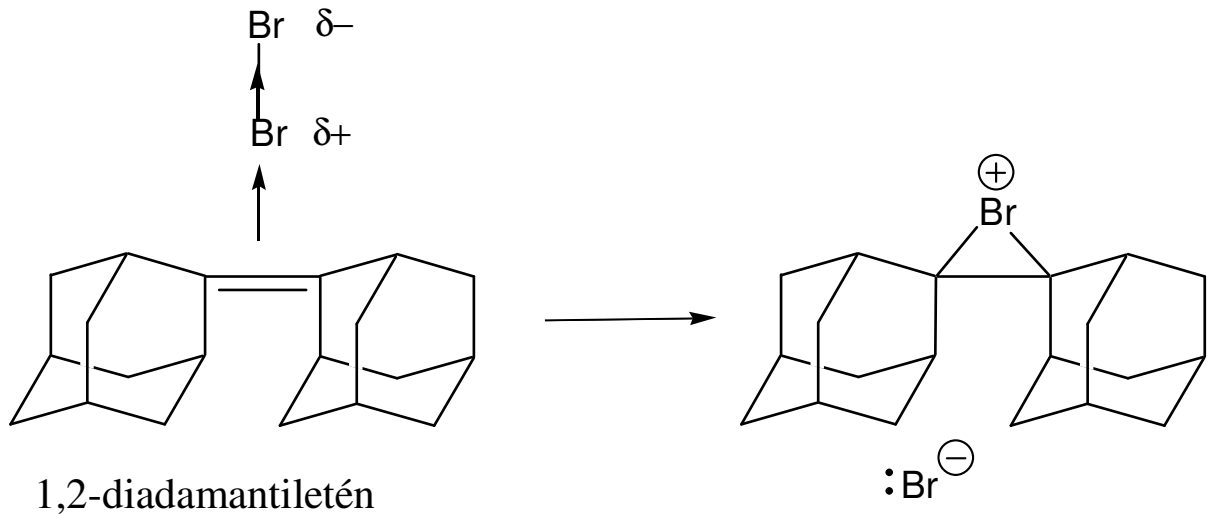
kérdés: Lehet-e bizonyítani a ciklusos bromónium kation (**köztitermék**) létét?

válasz: igen

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



2. valamint izolálták az alábbi addíció köztitermékét:

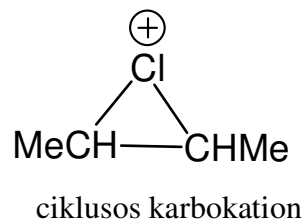
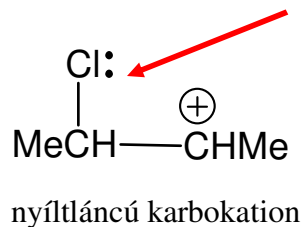


1,2-diadamantiletén

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

válasz: igen, de

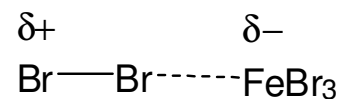
- F₂ esetén túl **heves** a reakció!
- Cl₂ esetén a ciklusos klorónium vegyület nem alakul ki, mert a klór elektronegativitása nagyobb mint a brómé és ezért nem „osztzik” az elektronpáron a szénnel:



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

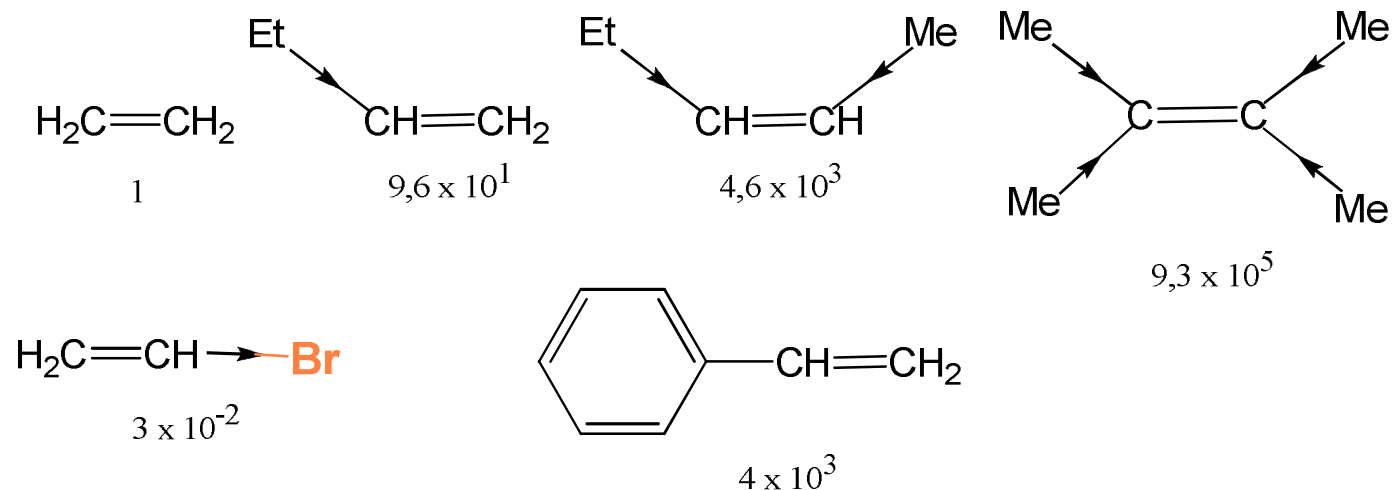
- I₂ esetén olyan a mechanizmus mint a brómnál megfigyelt csak a reakció **lomhább**.

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



kérdés: Hogyan befolyásolja az alkén **konstitúciója** a halogénaddíció sebességét?

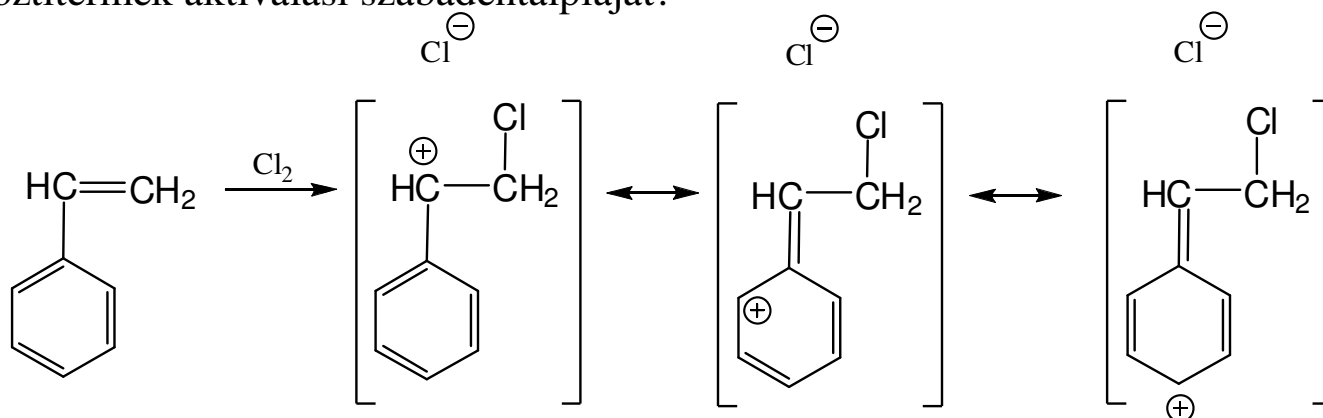
tapasztalat: a relatív sebességi együtthatók (k) a következő módon alakulnak:



- elektronküldő csoportok **fokozzák**,
- **elektronvonzó** csoportok **csökkentik** a reakciósebességet.

kérdés: A sztirolban a fenilcsoport hogyan lehet hogy gyorsítja a reakciót?

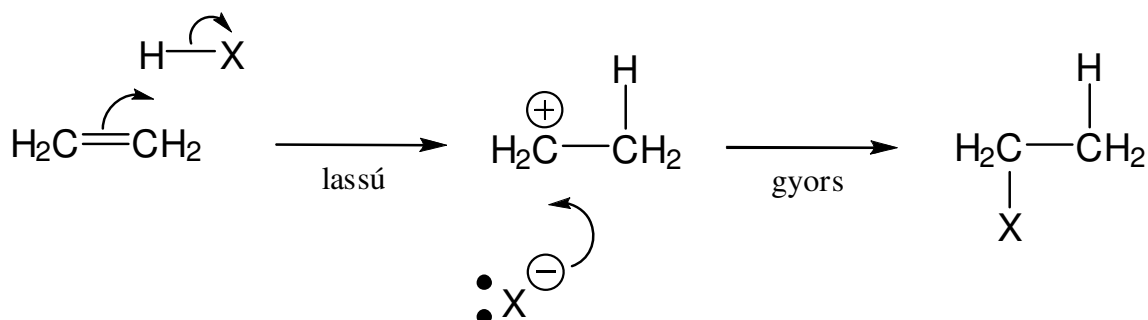
magyarázat: a reakció első lépését követően kialakuló **karbokation** intermedier a fenilcsoport révén **delokalizálódni tud**, s ezáltal csökkenti a köztitermék aktiválási szabadentalpiáját!



kérdés: Lehet-e egy **szimmetrikus** alkénre pl egy hidrogén-halogenideket (H-X ahol X = F, Cl, Br és I) addicionálni?

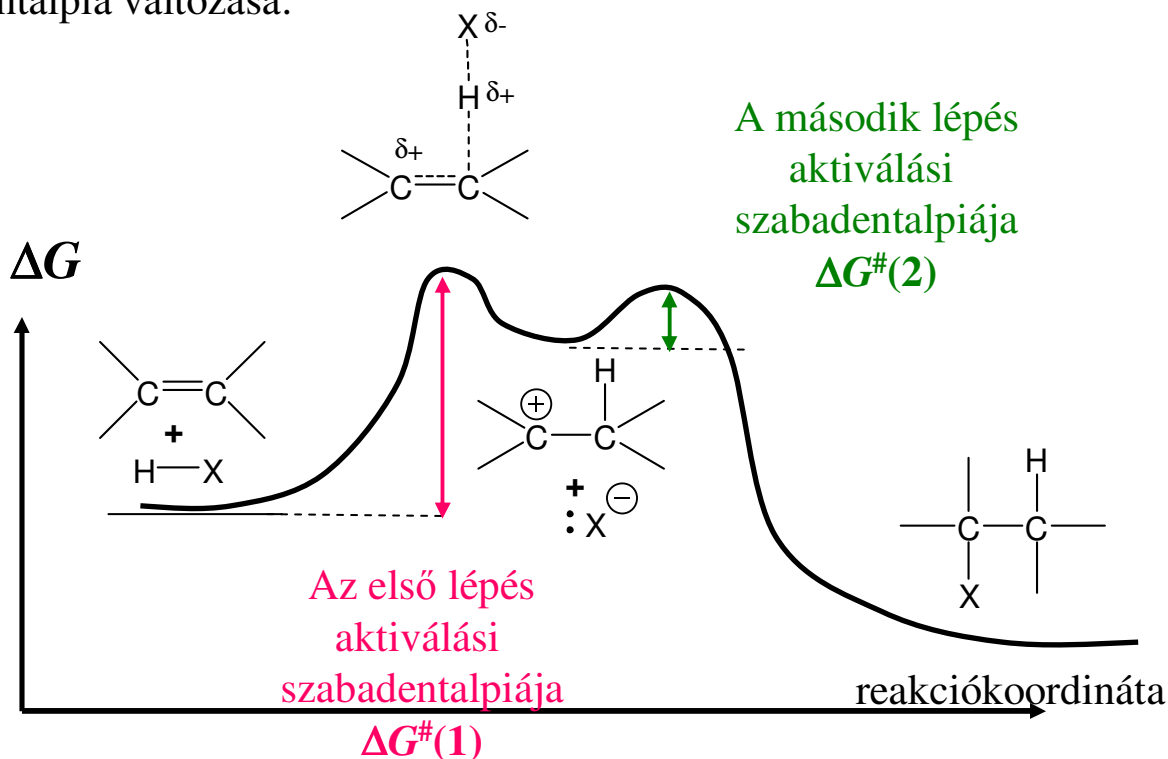
válasz: igen

tapasztalat: A reagens savierőssége (HI > HBr > HCl > HF) határozza meg az addíció sebességét. Így vélhetőleg a **protonálási lépés** a sebesség-meghatározó.



memo: Mivel a hidrogénnek nincs elektronpárja így a köztitermék a „nyílt” és nem a ciklusos karbokation.

A **szimmetrikus** konstitúciójú szubsztrátra történő HX addíció szabadentalpia változása:

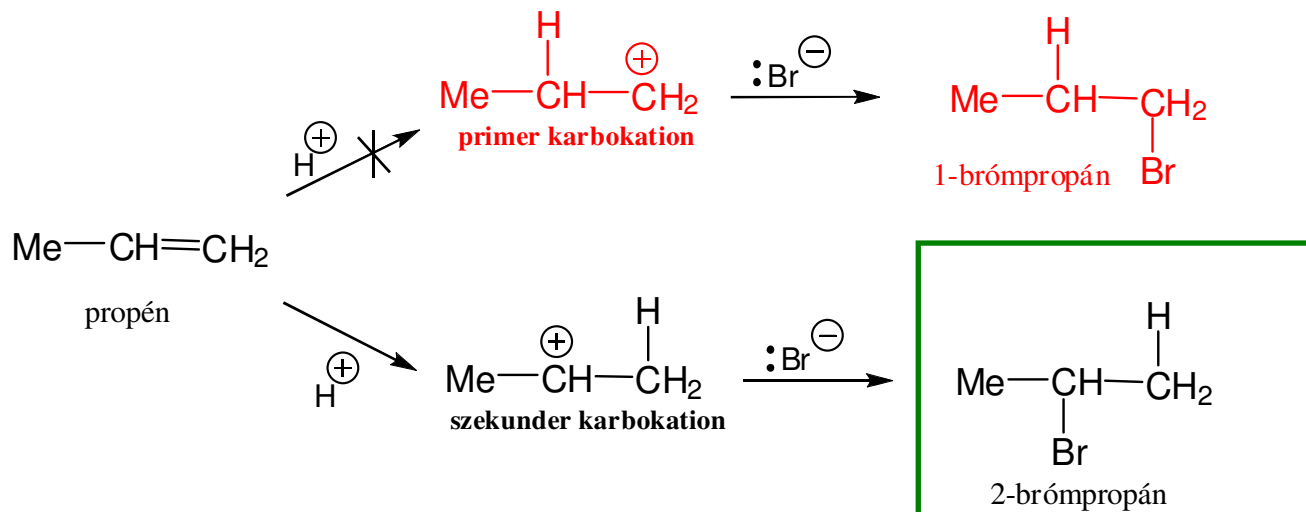


kérdés:

Hogyan addicionálódik a HX egy **nem szimmetrikus** konstitúciójú szubsztrátra?

tapasztalat:

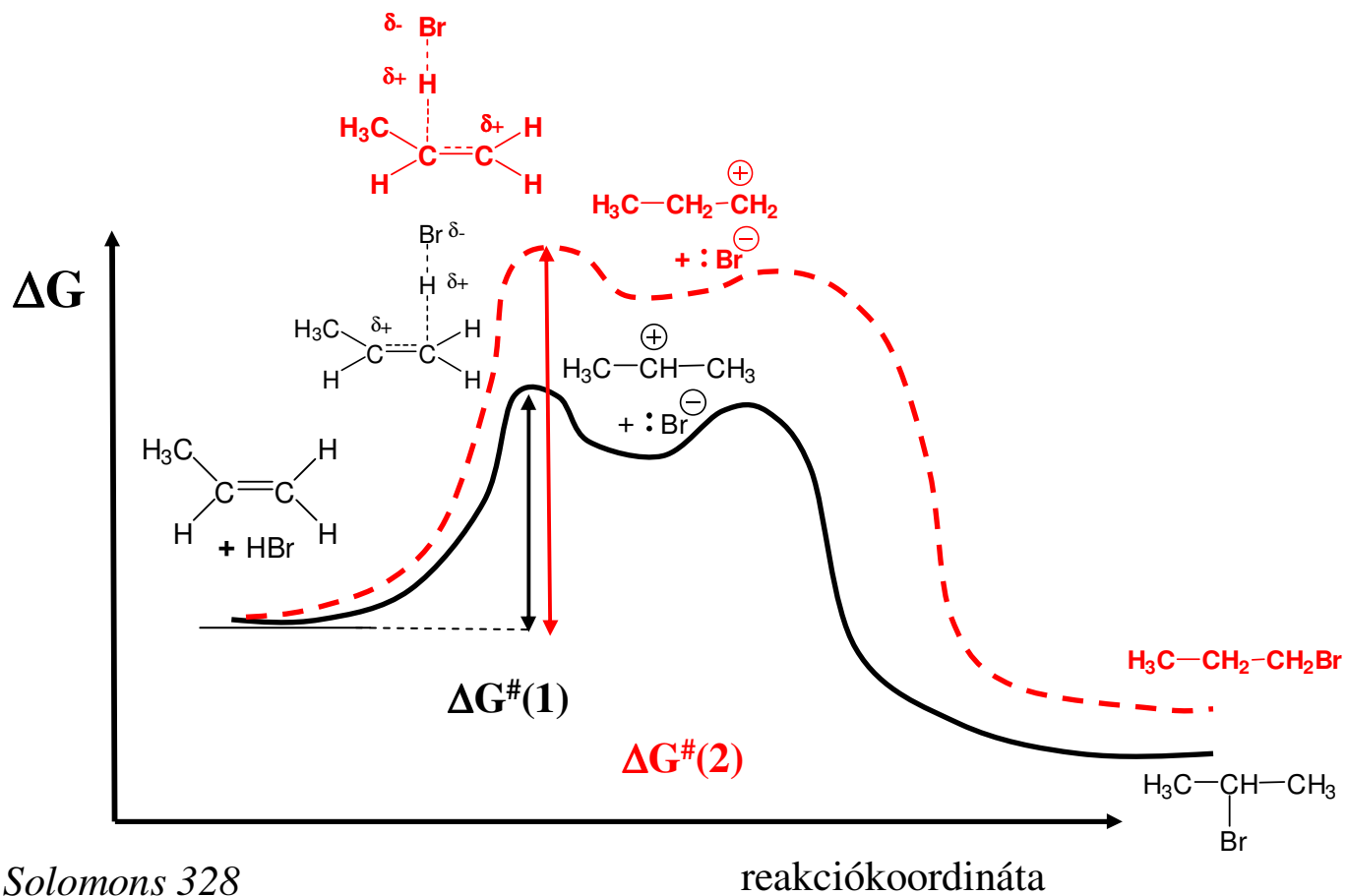
tekintsük a propént mint szubsztrátot:



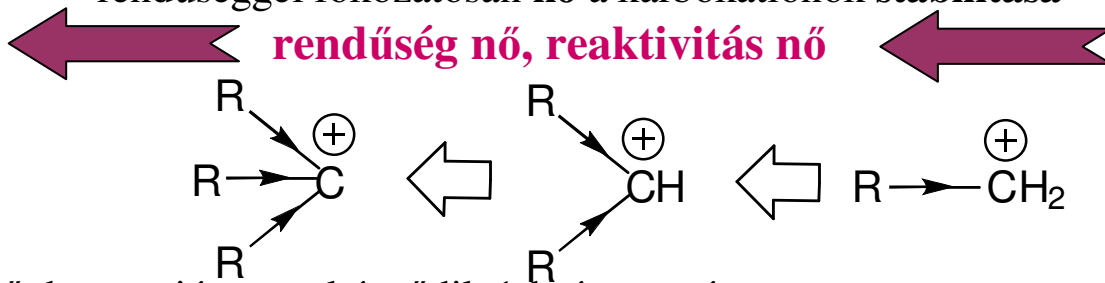
A két lehetséges izomer közül **csak a 2-brómpropán keletkezik.**

kérdés: mi lehet a szelektivitás molekuláris háttere?

Aszimmetrikus konstitúciójú szubsztrátra történő HX addíció szabadentalpia változása:



magyarázat: az első esetben szekunder-, míg a második esetben primer-karbokation köztiterméken keresztül megy az addíció. Ismerve hogy a rendűséggel fokozatosan **nő** a karbokationok **stabilitása**



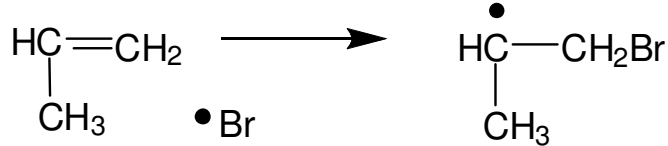
érthető, hogy miért nem képződik 1-brómpropán.

Ez a *Markovnyikov*-szabály:

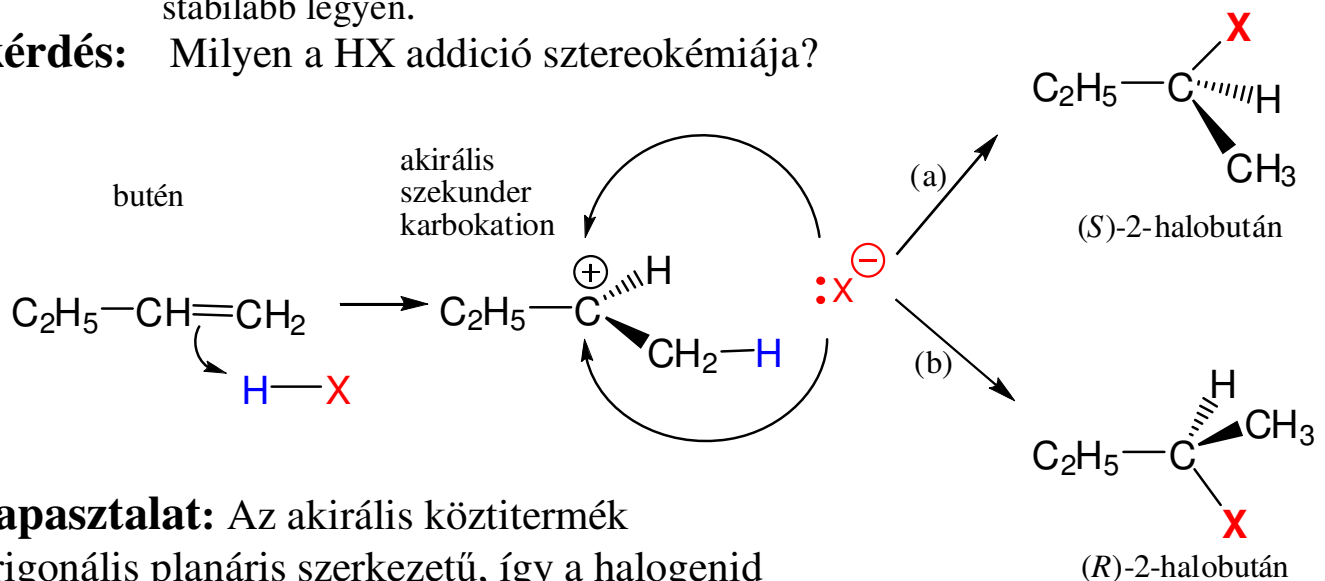
- poláros közegben aszimmetrikus reagens és szubsztrát reakciója esetén **arra az sp^2 szénre** megy a nukleofil, amelyiken **több elektronküldő szubsztituens** található,
- más szóval a „H a H-ban” gazdagabb szénre megy.

(A nukleofil arra a telítetlen szénre támad, amelyhez több elektronküldő csoport kapcsolódik.)

memo: gyökös mechanizmusú addíció ellenkező konstitúciójú terméket eredményez (ez az *anti-Markovnyikov*-addíció), ugyanis a H-Br-ből lehasadó bromid gyök a „szélen” támad, hogy a kialakuló alkilbromid gyök stabilabb legyen.



kérdés: Milyen a HX addíció sztereokémiája?



tapasztalat: Az akirális köztitermék trigonális planáris szerkezetű, így a halogenid egyenlő eséllyel lép be mind az (a) mind a (b) úton **racemátot** eredményezve.

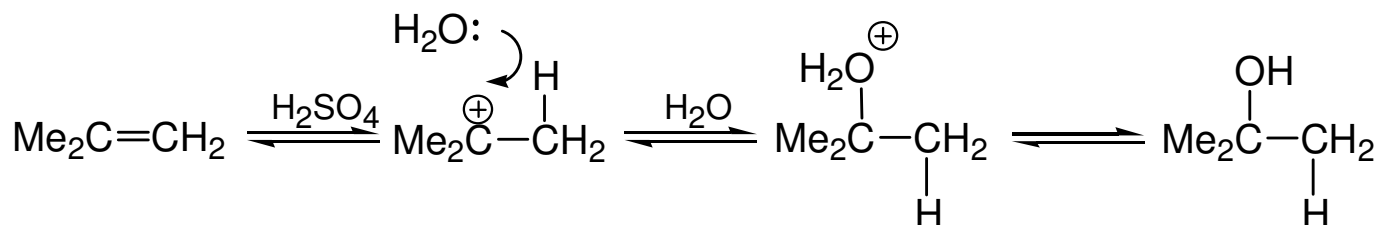
válasz: az addíció **nem sztereoselektív**.

kérdés:

Lehet-e H₂O-t addíciónálni?

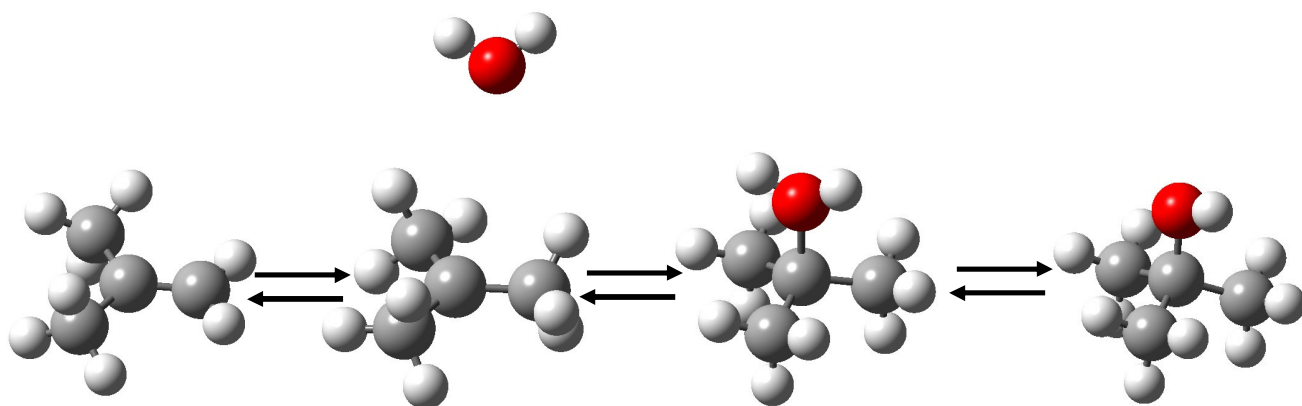
tapasztalat:

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



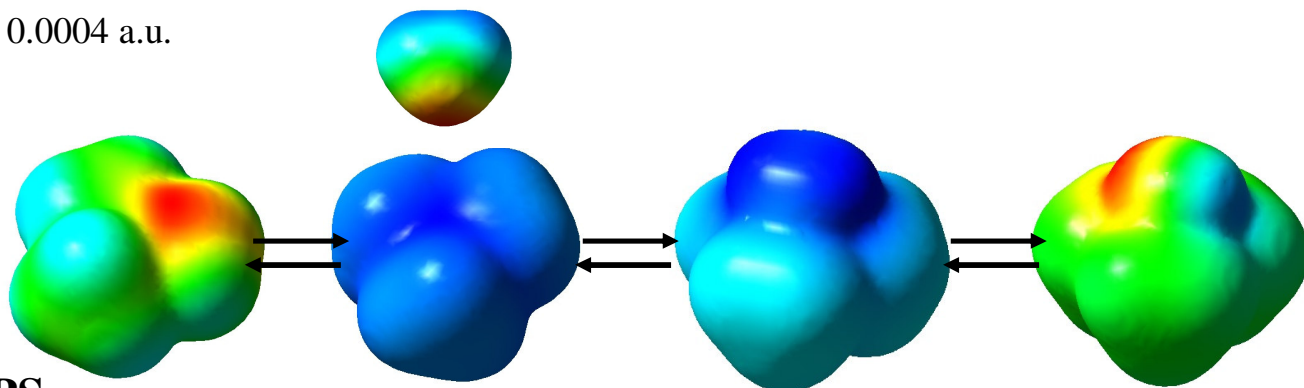
magyarázat:

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



TD

$\rho = 0.0004$ a.u.



EPS

$-0.02 \leq \text{töltés.} \leq 0.02$

$-0.22 \leq \text{töltés.} \leq 0.22$

$-0.26 \leq \text{töltés.} \leq 0.26$

$-0.07 \leq \text{töltés.} \leq 0.07$

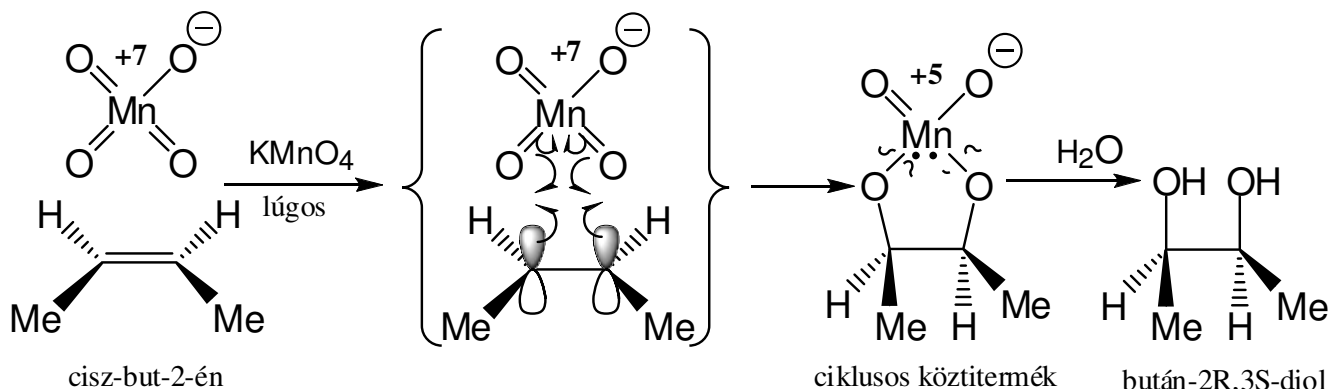
kérdés: hogy lehetne mind a **két** sp^2 szénre $-OH$ csoportot bevinni?

memo: ez a reakció a hidroxilezés

tapasztalat: az alábbi reakció jól megy:

a $HMnO_4$ sója

a H_3MnO_4 észtere

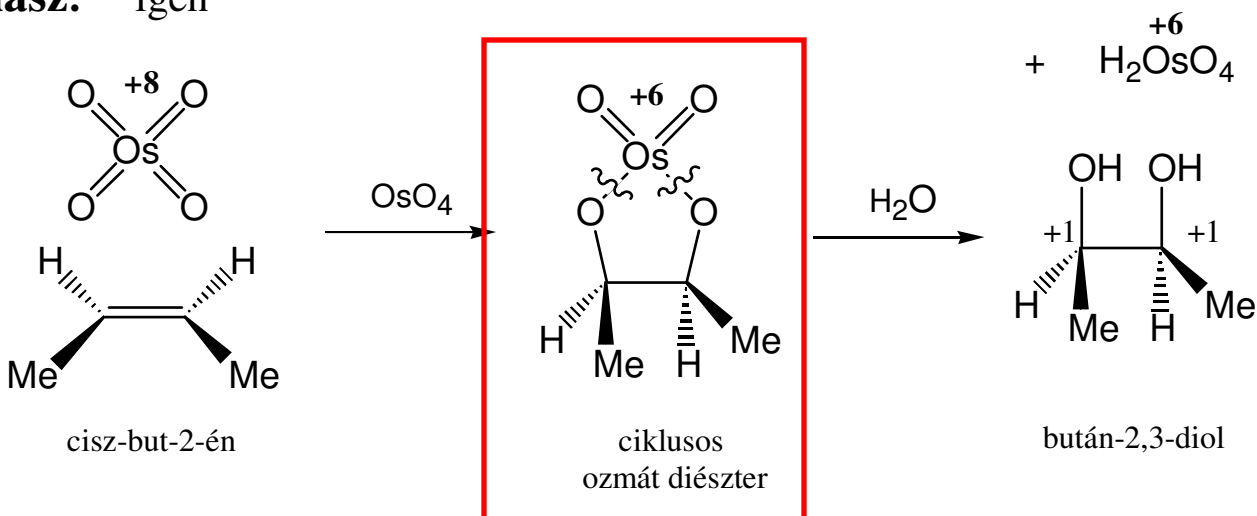


leírás: oxido-redukciós folyamat: a Mn^{+7} -ből lesz Mn^{+5} (redukálódik) azaz a Mn^{+7} az **elektrofil** és -1 -es C-ből 0 -as C lesz: oxidálódik.

memo: a kálium-permanganát aspecifikus oxidálószer, ezért nem használható ez a reakció bármely telítetlen molekula hidroxilezésére.

kérdés: lehet a ciklusos köztiterméket **izolálni**?

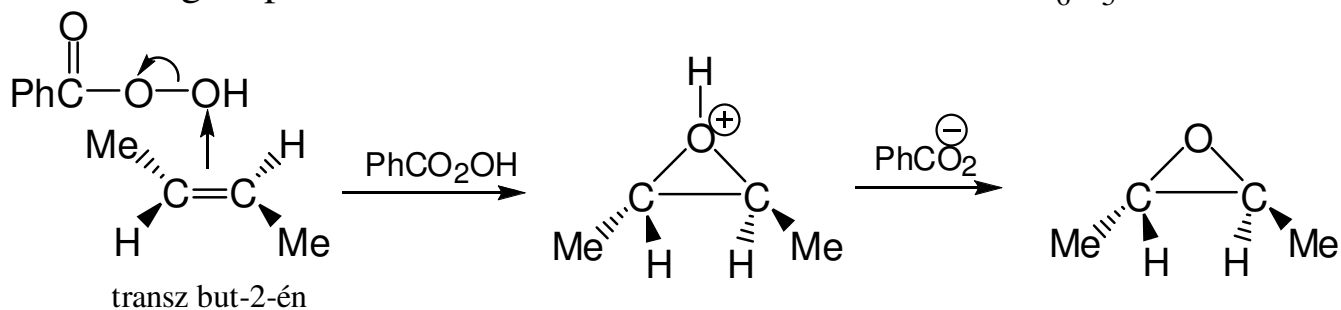
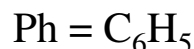
válasz: igen



memo: - a reakciókban a Mn^{+7} és az Os^{+8} mint elektronszolgáltatók szerepelnek
- mindkét reakció **szin-mechanizmusú addíció**,
- az OsO_4 felettébb drága és igen toxikus.

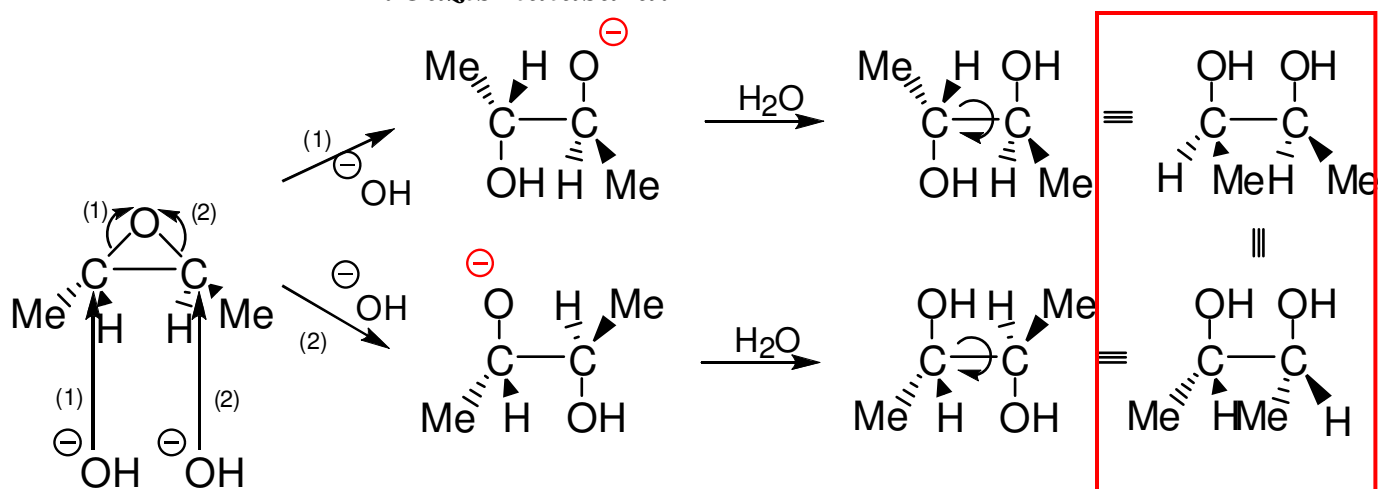
kérdés: Lehet-e *anti*-mechanizmussal addíciót kivitelezni?

válasz: igen, peroxisavakkal:



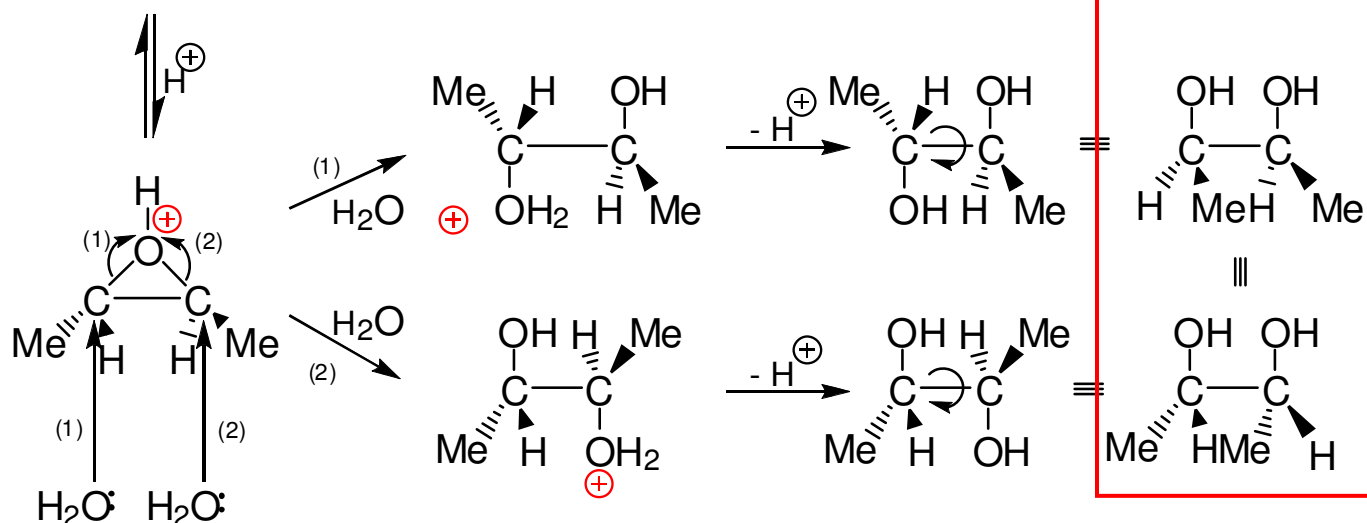
tapasztalat: epoxid képződésen keresztül megy a reakció, amely vegyület bár stabilis, azért „felnyitható”:

1. bázis hatására:



minden esetben
ugyanazt a terméket
kapjuk

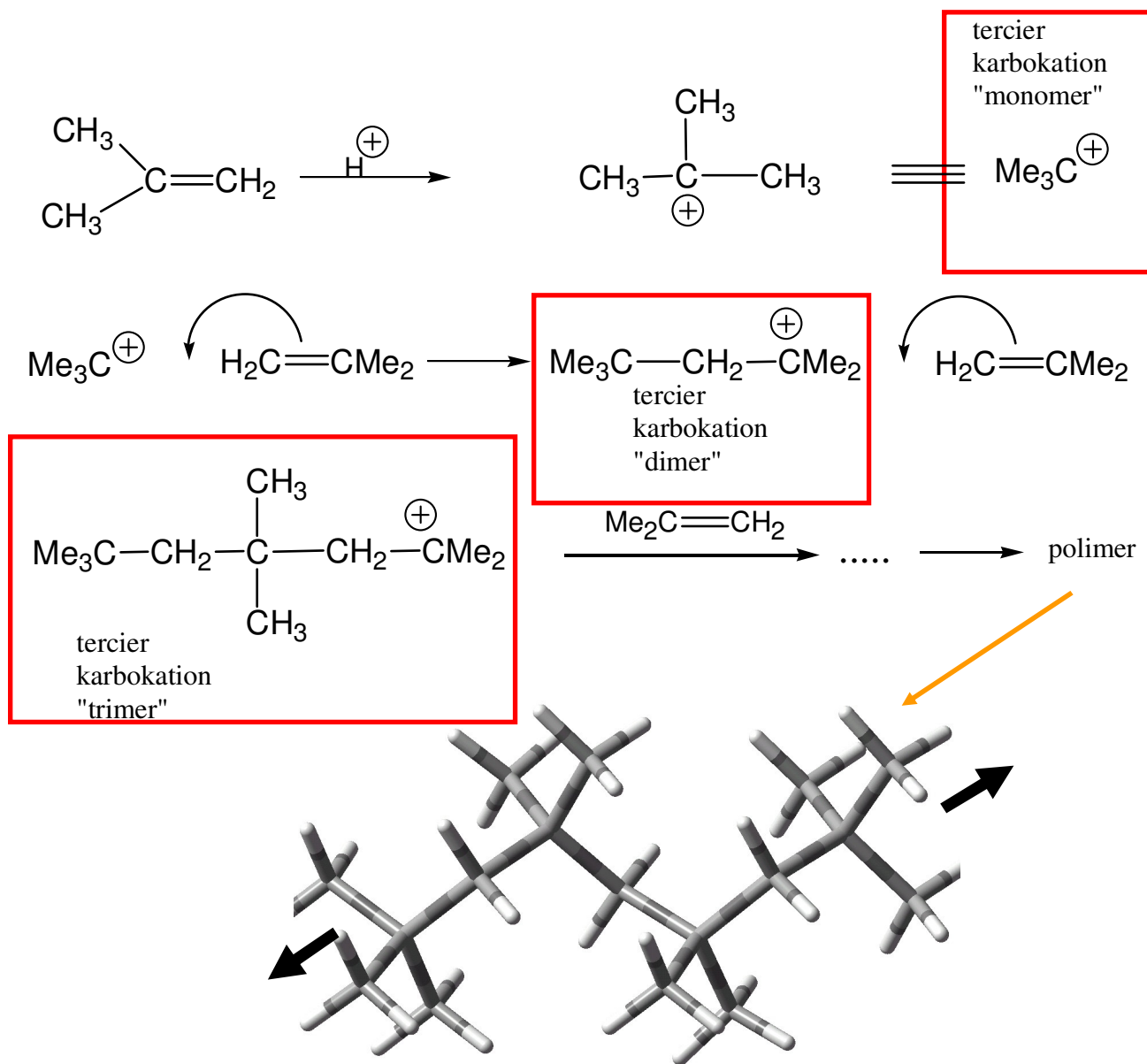
2. sav hatására:



konklúzió: mind a négy esetben *anti* mechanizmusú az addíció, amely ugyanazt a bután-2,3-diol-t eredményezi.

memo: Az ilyen típusú addíciós reakció felhasználható a **polimer** kémiában

tapasztalat: a kettős kötés a 2-metilpropén molekulában protonálódik és egy karbokationt (^tBu kation) eredményez (láncreakció első lépése). Ez a molekula elektrofil, ahogy a folyamatot iniciáló H⁺ is az volt. Megfelelő feltételek mellett egy következő 2-metilpropénre addicionálódva (Ad_E) létrejön a „dimer” (2,2,4-trimetilpentil kation), amely szintén egy karbokation és így hatékony elektrofil.

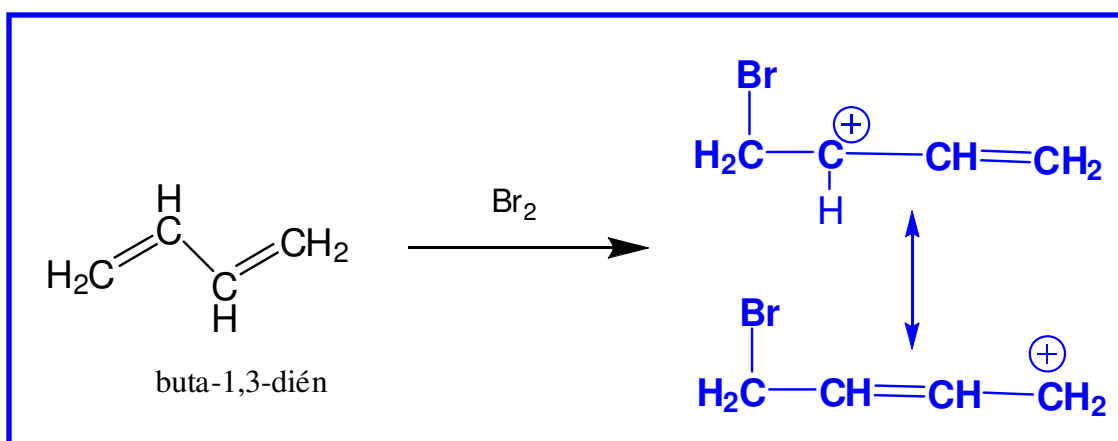
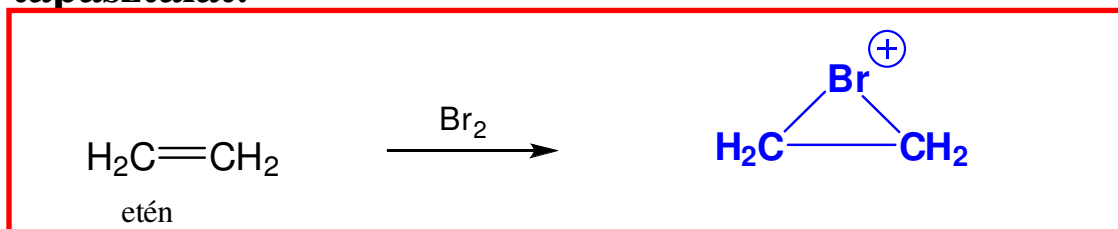


kérdés: Konjugált kettős kötések tartalmazó molekula hogyan vesz részt Ad_E -reakcióban?

válasz: hasonlóan mint az egyszeres kettős kötésű molekula, de egy konjugált „dién” (pl. buta-1,3-dién) általában reaktívabb szubsztrát.

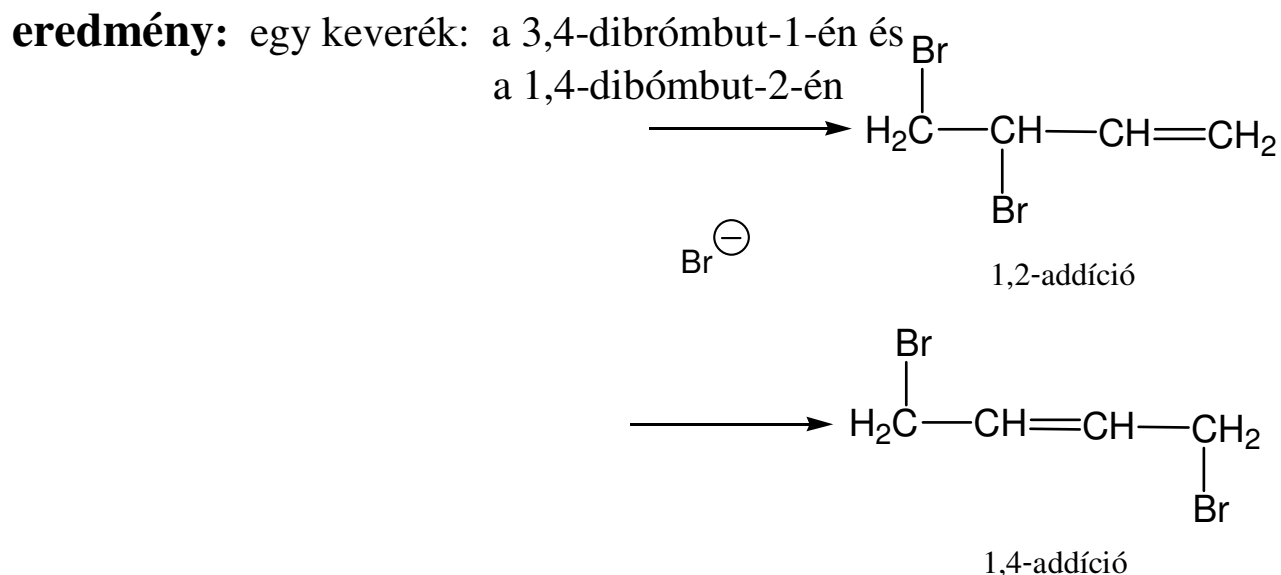
köztitermékek

tapasztalat:



memo: a két **köztitermék** eltérő módon stabilizálódik:

- **izolált kettős kötés** esetén ciklusos kation formájában,
- **konjugált kettős kötés** esetén delokalizáció révén (*lásd allilkation*).

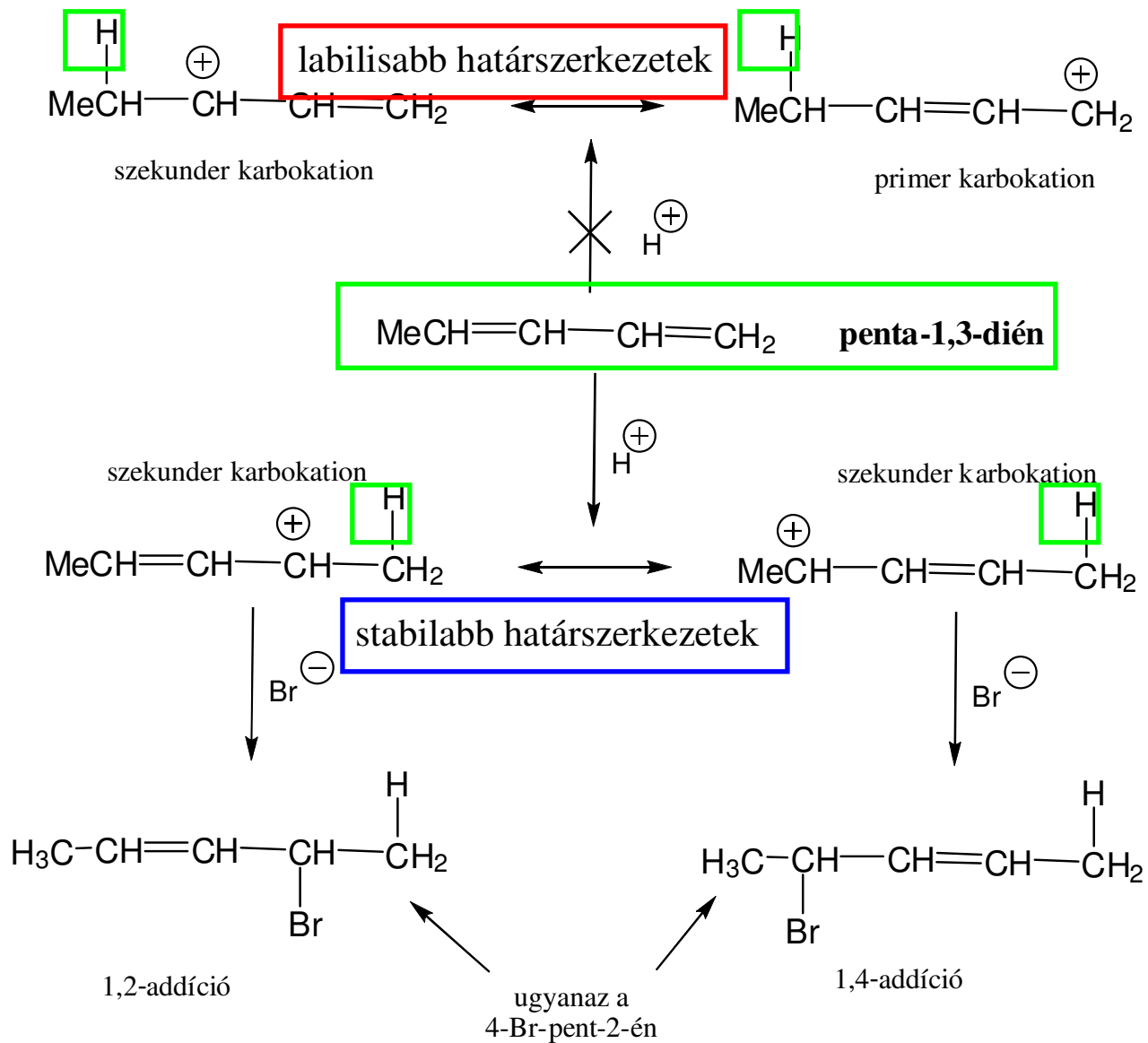


memo: a termékarány befolyásolható pl. a hőmérséklettel

kérdés: Mit eredményez egy **nem szimmetrikus konjugált kettős** kötések tartalmazó molekula Ad_E -reakciója egy nem szimmetrikus reagenssel?

válasz:

tapasztalat: használjunk hidrogén-bromidot és penta-1,3-diént:



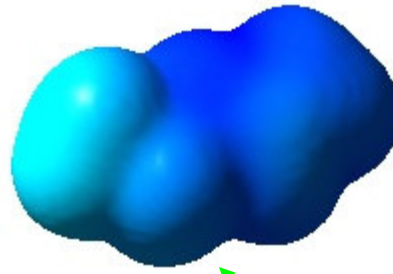
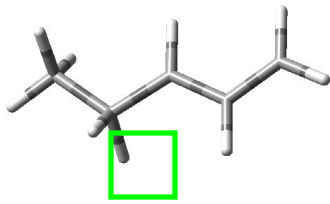
memo: A stabilabb köztitermék az amelynek a képződését magyarázó határszerkezetben a karbokation rendűsége magasabb.
A *Markovnyikov*-szabály itt is érvényes: a H^+ oda megy ahol több a H.

TD

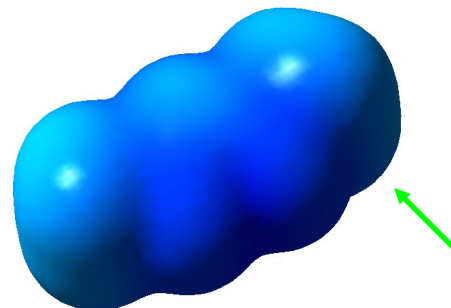
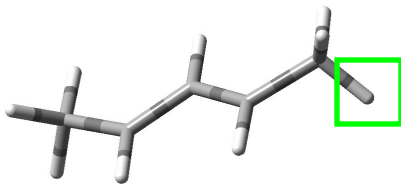
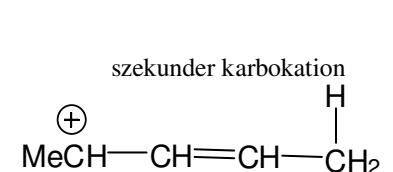
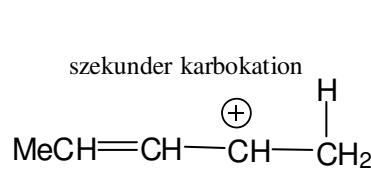
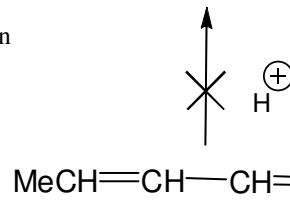
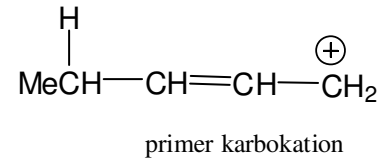
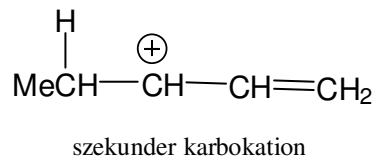
$\rho = 0.0004$ a.u.

EPS

$-0.21 \leq \text{töltés} \leq 0.21$

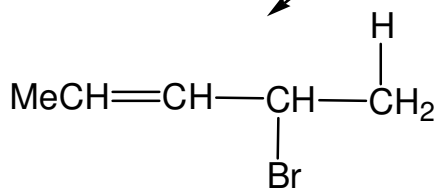


[RHF/3-21G]
+12,3 kcal/mol

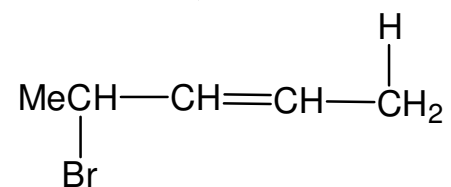


az alacsonyabb energiájú
köztitermék képződik csupán

Br^-



1,2-addíció

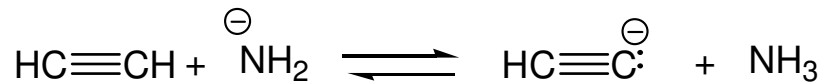


1,4-addíció

kérdés: Megfigyelhetünk-e A_{D_E} -reakciót **alkin szubsztrátok** esetén?

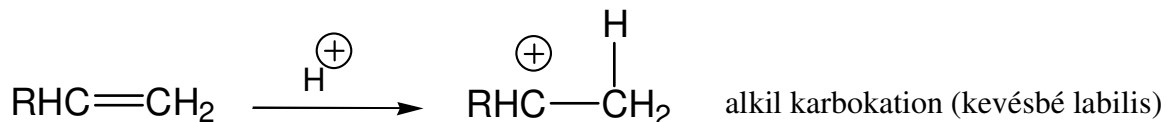
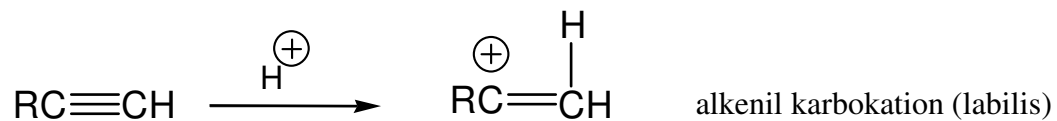
válasz: igen, bár látszólag furcsa módon a reakció lomhább mint az alkének esetében. Miért?

tapasztalat: - **egyrészt** viszonylag erős savak pl:

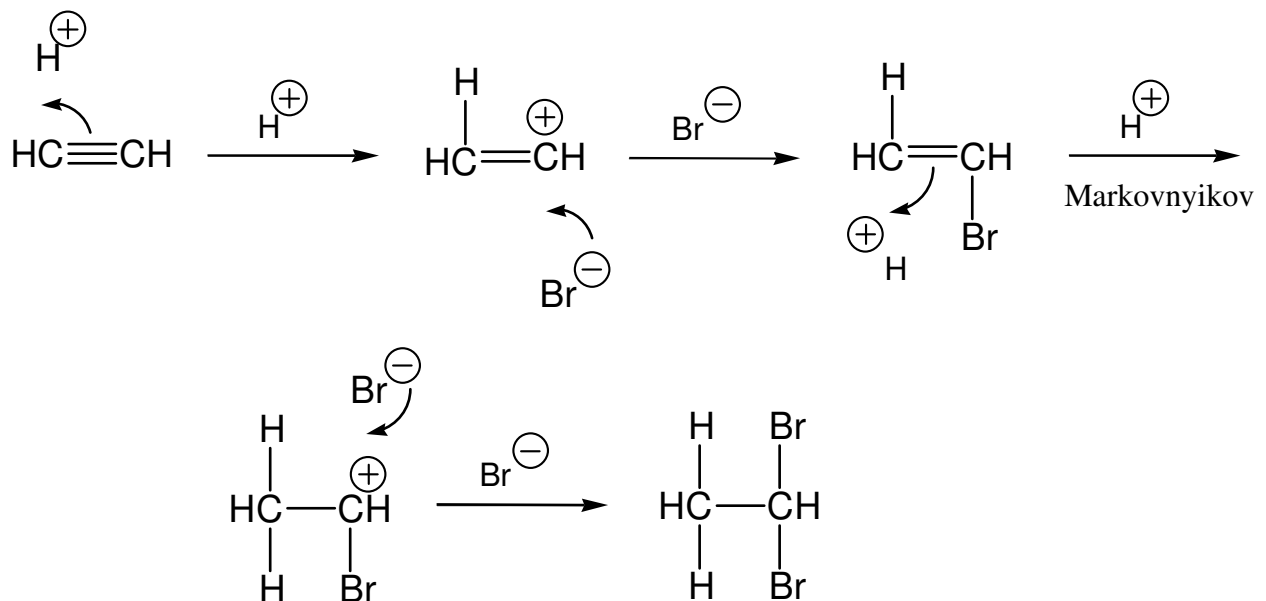


- **másrészt** a keletkező karbokation

(pl. vinil kation $\text{CH}_2=\text{CR}^+$) sokkal kevésbé stabilis mint telített analógja:



- a HBr addíció akár félúton leállítható, mivel a második HBr addíciója elektronszerkezeti és térbeli okok miatt lassabb.



IV. Nukleofil addíció

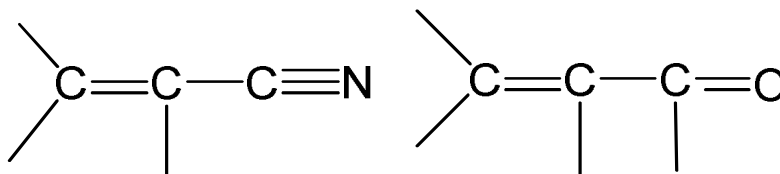
Addíció C=C kettős kötésre

memo: a C=C rendszerek **jellegetesen Ad_E** reakcióban vesznek részt.

kérdés: Megfigyelhetünk-e Ad_N-reakciót alkének esetében?

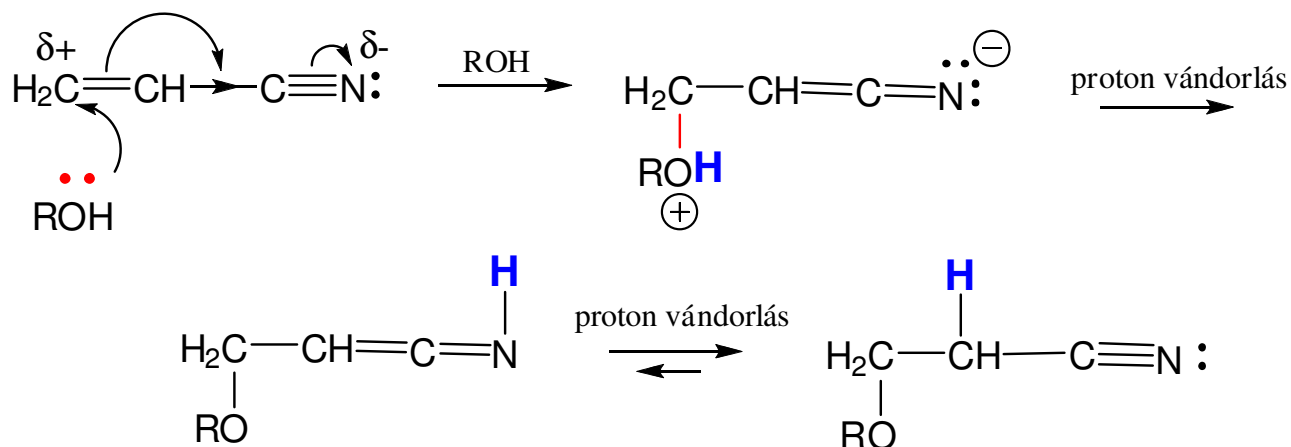
válasz: igen, ha például a C=C rendszer tartalmaz konjugált helyzetben egy **elektronszívó** csoportot, pl:

Az így kapott, cianoetilén illetve karbonoetilén szerkezetek pozitív polaritású etilén része Ad_N reakcióban vehet részt.



1. példa: akrilnitril alkoholízise:

memo: más nukleofilekkel is megy az addíció (H₂O, H₂S, RNH₂)



megjegyzés: a keletkező bipoláris köztitermék egy O \Rightarrow N vagy N \Rightarrow C intramolekuláris **protontranszferrel** stabilizálódik.

memo: -a nukleofil a **pozitívabb** (a szubsztituátlan sp²-es) szénatomra támad.

-a **nitrilcsoport** látszólag nem vesz részt a reakcióban.

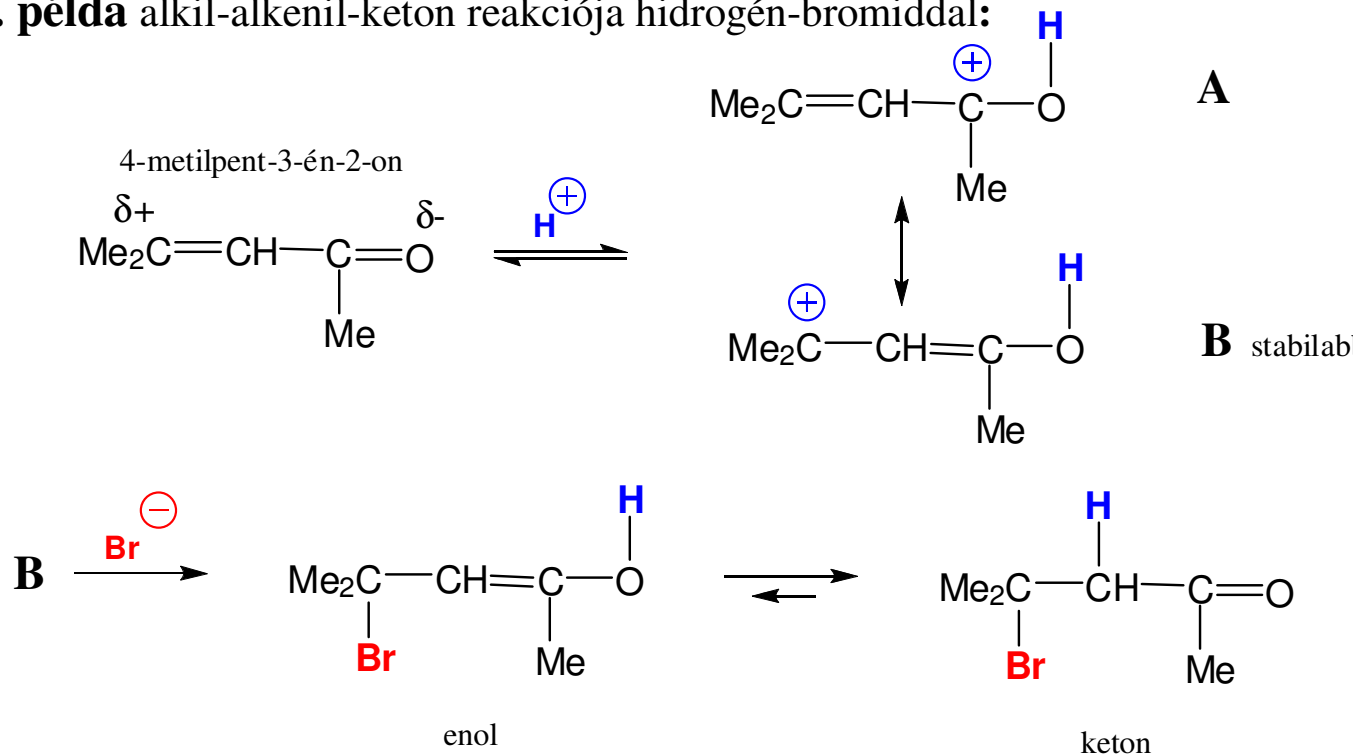
-ha bázis van jelen akkor a reakció gyorsabb, mivel az ROH-ból a lényegesen jobb RO⁻ nukleofil képződik.

2. példa: karboniletilén rendszer Ad_N -reakciói :

memo: a karbonil csoport közvetlenül is reagál nukleofilekkel (lásd később) most viszont mint elektronszívó csoportot tárgyaljuk.

memo: több nukleofil is szóba jöhet (pl. HBr-ből a bromidion, Grignard-reagensből az alkil- vagy aril-rész:

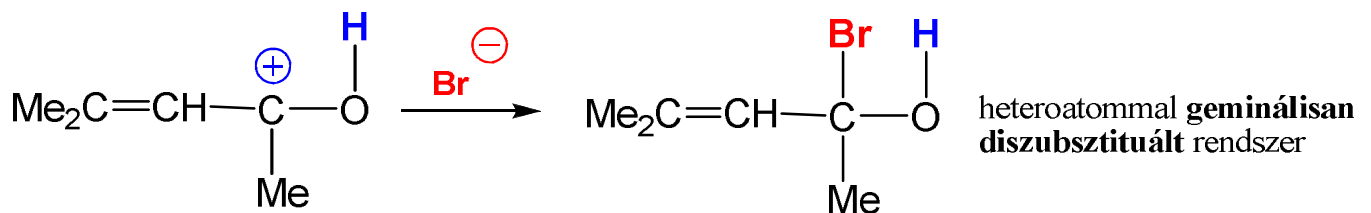
2.1. példa alkil-alkenil-ke-ton reakciója hidrogén-bromiddal:



megjegyzés: a nyitó protonálódási lépés során (amely tekinthető akár Ad_E -nak is) kialakul az alkenil-enol kation. A kation két felírt határszerkezete közül a **B a stabilisabb** a két Me-csoport elektronküldő hatása miatt. Ezért az utóbbin mutatjuk be a nukleofil (Br^-) hatását.

A záró lépés egy **keto-enol tautomerizáció**.

memo: a Br^- nukleofil a karbonil szénre is támadhat, de az így kapott termék labilisabb és visszaalakul



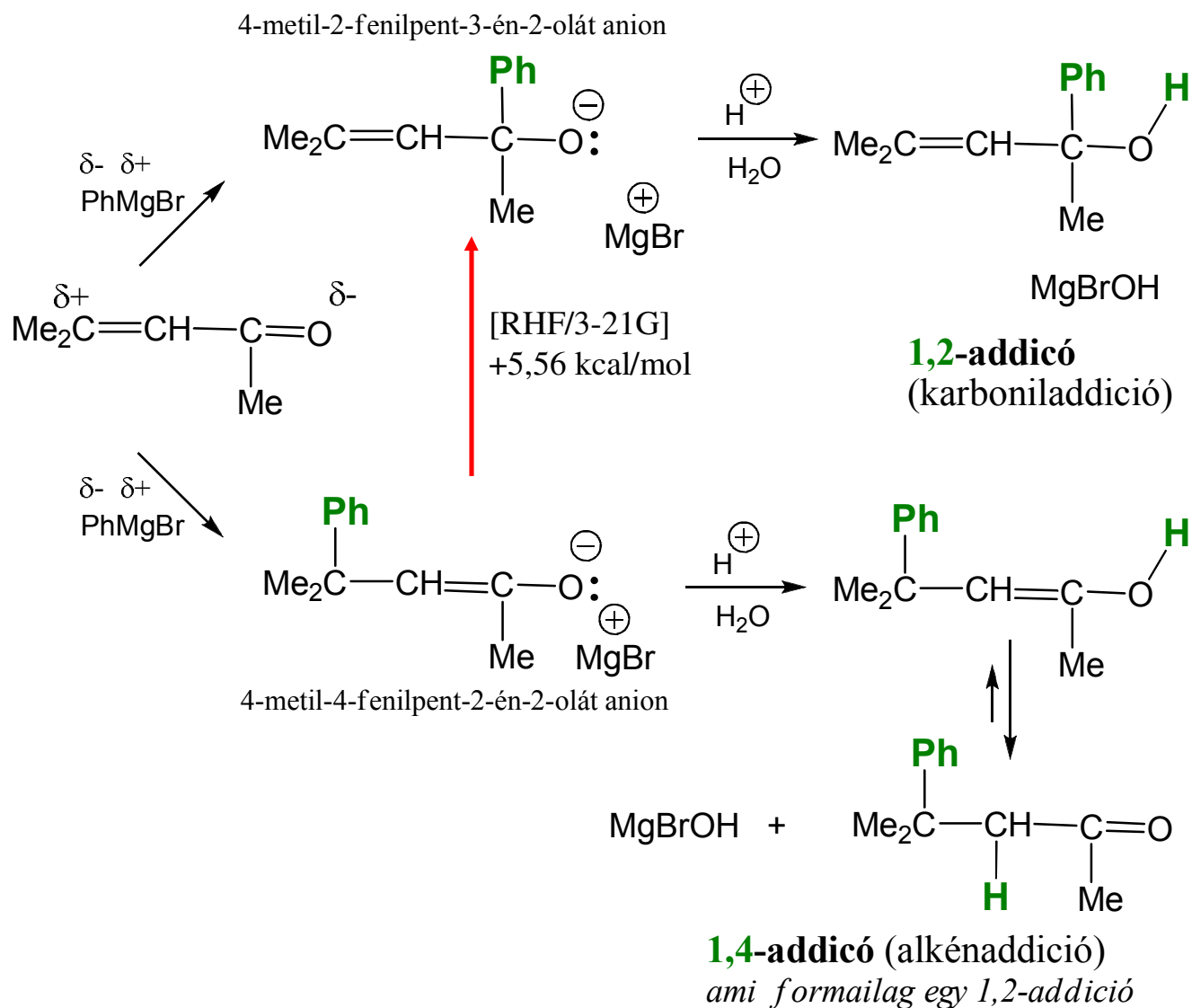
kérdés: mi a helyzet ha a kiindulási ke-ton helyett **aldehid** vagy **karbonsav** szerepel?

válasz: a reakció így is megy, de karbonsav esetén lomhább a reakció

2.2. példa alkil-alkenil-keon reakciója Grignard reagenssel:

memo: más fémorganikus reagenssel is megy az addíció

(RLi, R₂CuLi, ..)



megjegyzés: két termék lehetséges: az 1,2 addíció és az 1,4 addíció termékei

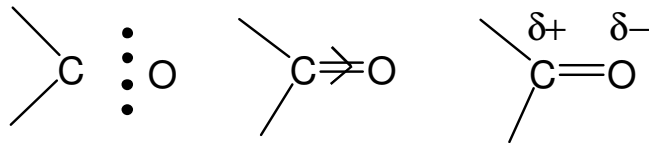
leírás: a nukleofil (Ph^{δ-}) vagy a karbonil-szénen vagy az alkén („stabilisabb”) szénen támad. A kapott ionos termékek (1,2 vagy 1,4 adduktok) protikus közegben enolt eredményez, amely 1,4 addukt esetében tautomerizálódhat.

fontos eredmény: egy C-C kötést hoztunk kíméletesen létre!

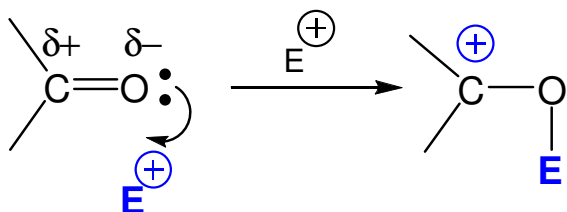
kérdés: Megfigyelhetünk-e Ad_N -reakciót $C=O$ szubsztrát esetén?

válasz: igen és ez a nukleofil addíció igen fontos (lásd később)!

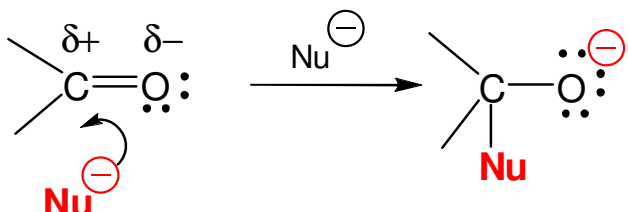
kérdés: Megfigyelhetünk Ad_E -reakciót $C=O$ szubsztrát esetén, ugyanis a kettős kötés polarizált:



lehetőségek:



elektrofil támadás
marginális jelentőségű

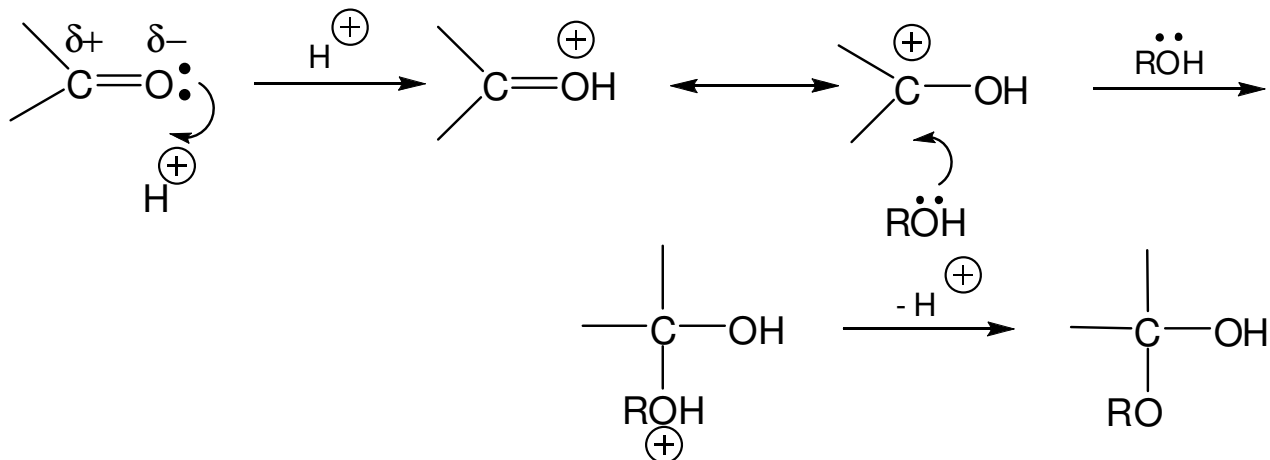


nukleofil támadás
nagyon fontos

egy fontos példa:

nukleofil addíció **savkatalízis** esetén:

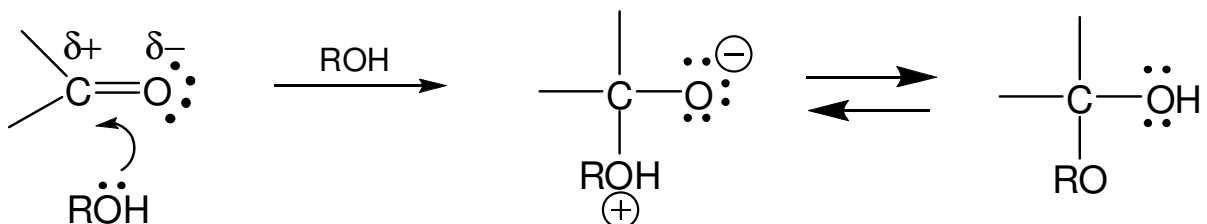
itt az **első lépés** az egy elektrofil addíció avagy protonálás:



még egy fontos példa:

nukleofil addíció enyhén savanyú közegben (**optimális pH-n**):

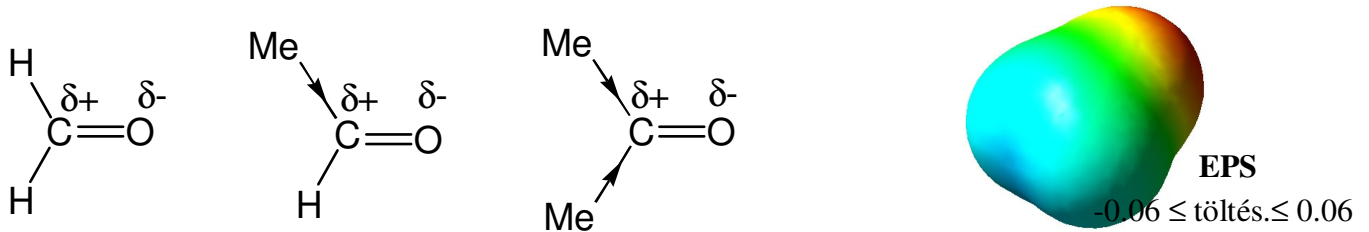
itt már az első lépés a nukleofil addíció



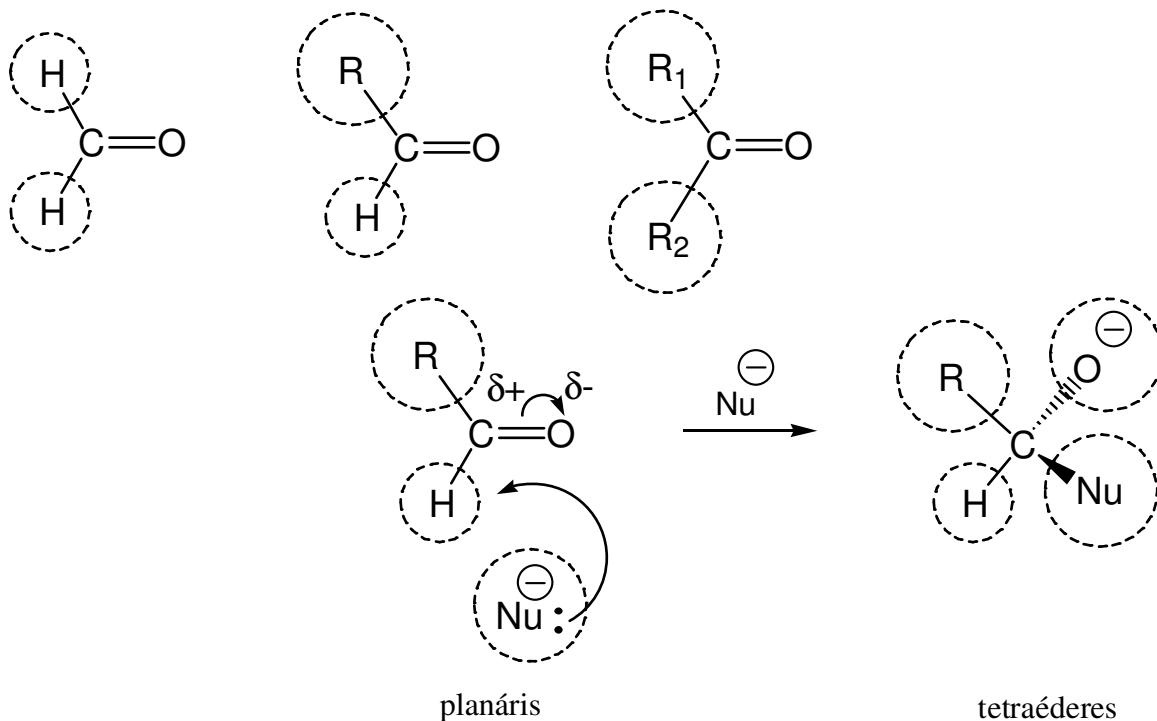
Addíció C=O (karbonil) csoportra

kérdés: milyen szerepe van az $R_1R_2C=O$ molekulában R_1 és R_2 méretének?

1. válasz: az **elektronikus hatás** jelentősen befolyásolja a reakciót

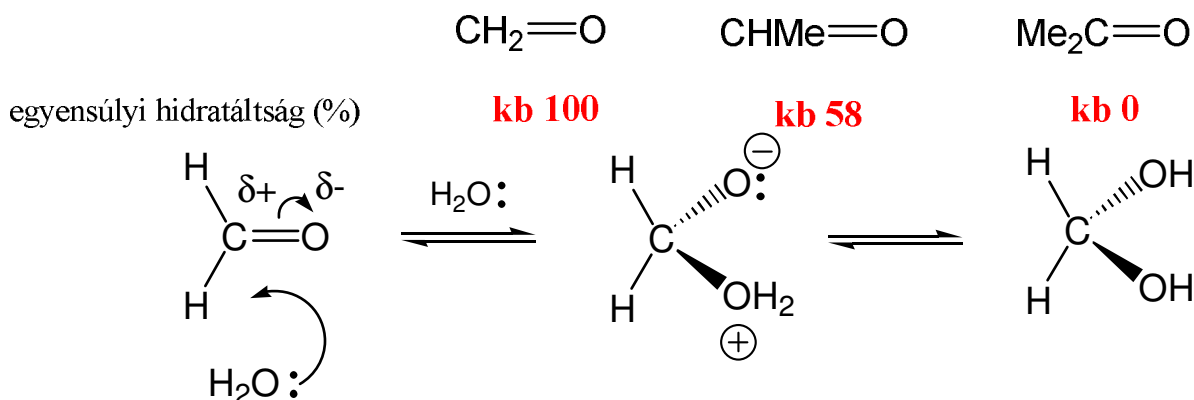


2. válasz: a **szterikus hatás** jelentősen befolyásolja a reakciót



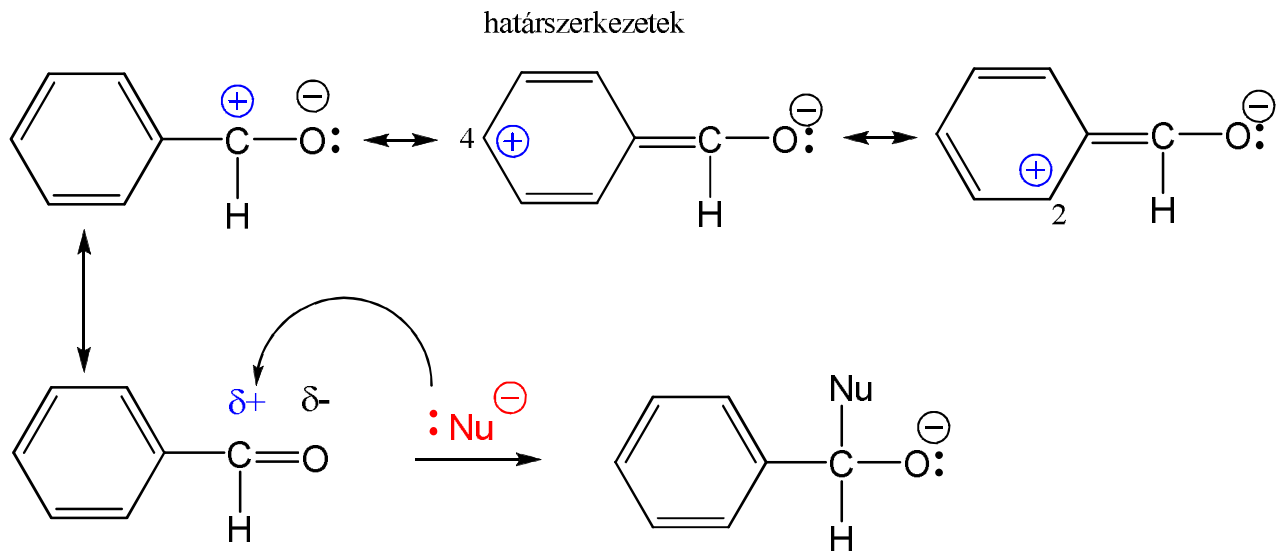
következmény: több és nagyobb alkilcsoport **nehezíti a nukleofil hozzáférést** valamint **csökkenti** a karbonil szén pozitivitását, azaz nehezedik a reakció.

1. példa: **víz addíciója** formaldehidre, acetaldehidre, dimetil-ketonra (aceton)



megjegyzés: Ha R aromás, akkor tovább lassul a reakció
 pl: benzaldehid lomhább mint az acetaldehid

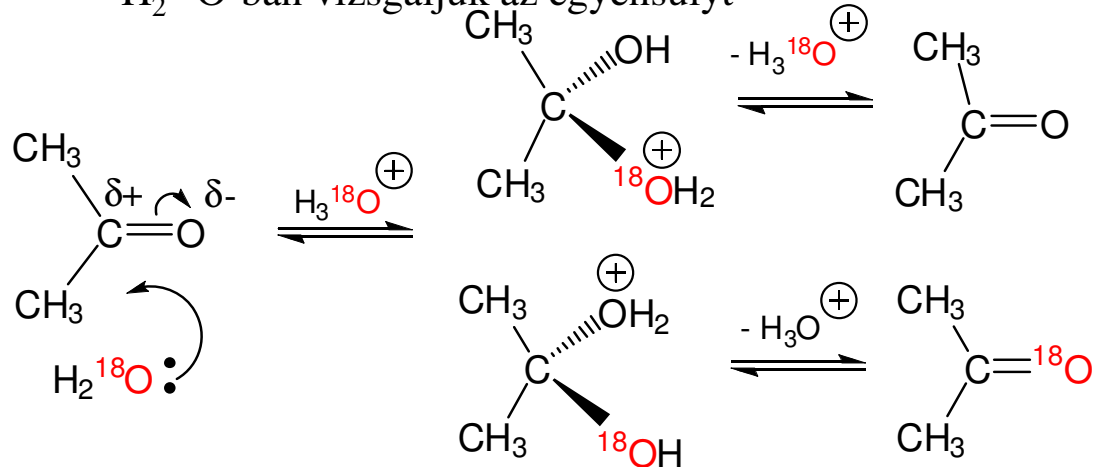
magyarázat: az aromás csoport további **delokalizációs** lehetőséget biztosít
 a karbonil szén pozitív töltésének (nehezítve ezzel a Nu helyzetét):



memo: 2,4- helyzetben elektronszívó csoport tovább fokozza a delokalizációt,
 s így **tovább lassítja az eredeti reakciót.**

kérdés: hogyan bizonyítható hogy még az aceton esetében is egy egyensúlyi
 reakcióról van szó, noha látszólag nem is történik reakció?

módszer: H_2^{18}O -ban vizsgáljuk az egyensúlyt



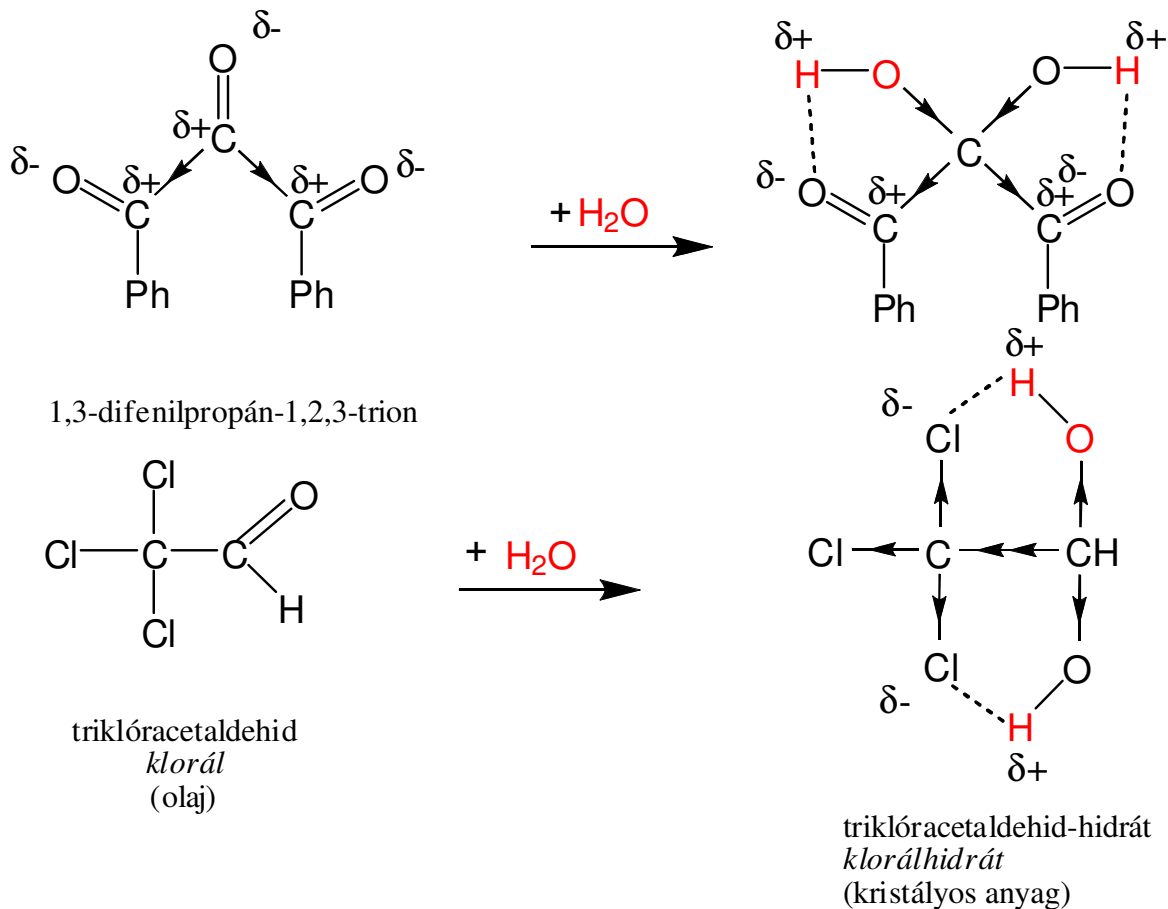
válasz: a geminális diol (hidrát) bomlása során közel azonos valószínűséggel
 távozik az $^{18}\text{OH}_2^+$ vagy az $^{16}\text{OH}_2^+$ szubsztituens. Lévéen hogy molárisan
 sokkal több víz, mint aceton van a rendszerben a $\text{Me}_2\text{C}=\text{}^{18}\text{O}$ feldúsul,
 amely az egyensúly bizonyítéka.

memo: a dúsulás pH=7 esetén lassú, ám savas pH-n pillanatszerű.

kérdés: hogyan bizonyítjuk a hidrát formát?

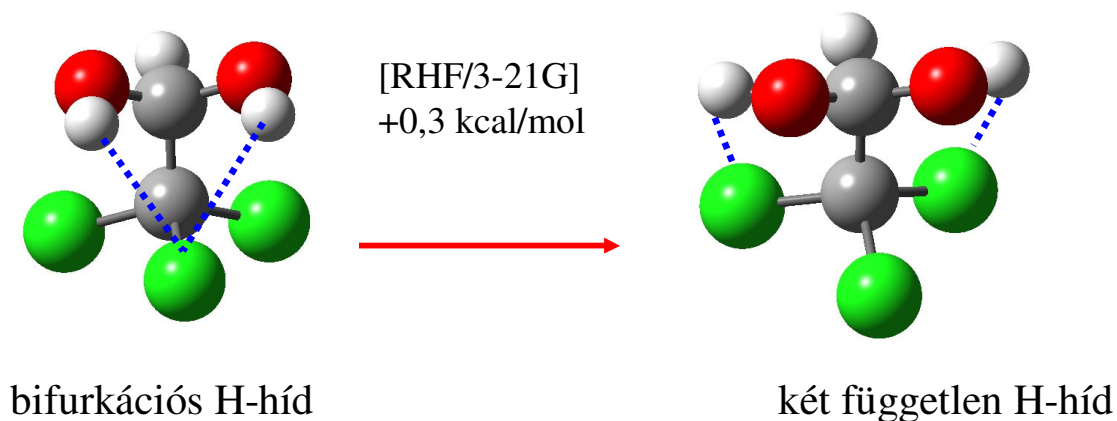
válasz: tipikusan IR spektroszkópiával (pl. acetaldehid)

memo: speciális esetben akár izolálható is a hidrát forma:



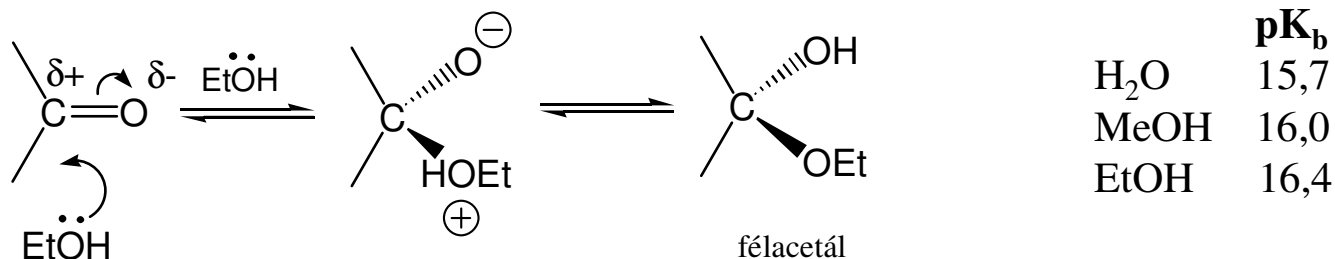
magyarázat: az extra stabilitás szerkezeti magyarázata
a **hidrogén kötésben** rejlik

memo: kloralhidrát konformációs tulajdonságai:

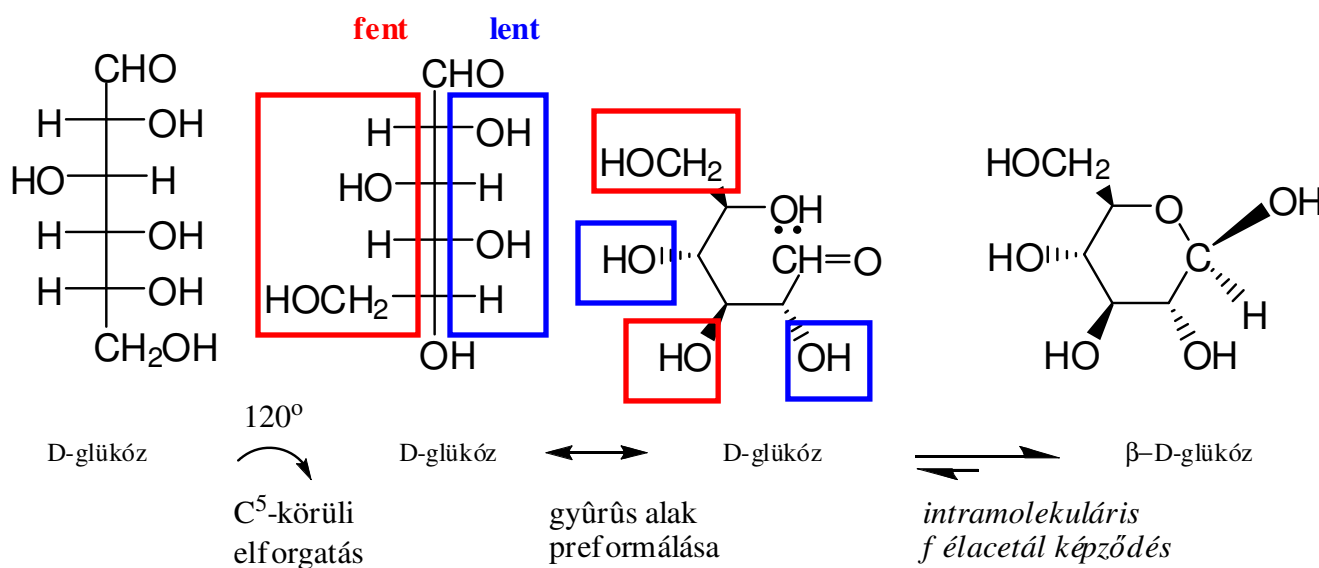


2. példa: alkoholok addíciója C=O karbonilra

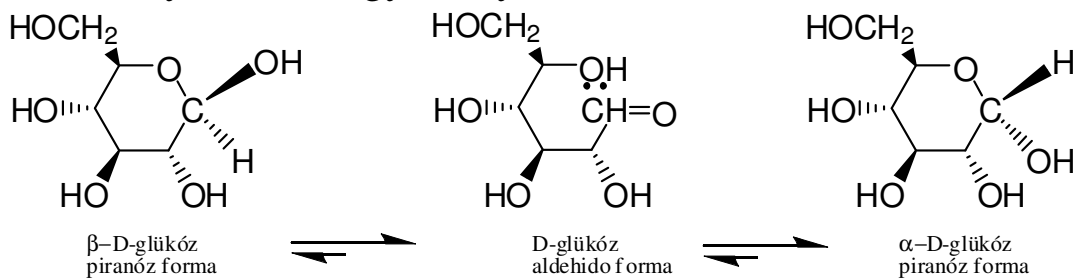
memo: mivel az alkoholok gyengébb nukleofilek (bázisok) mint a víz, ezért lomhább a reakció:



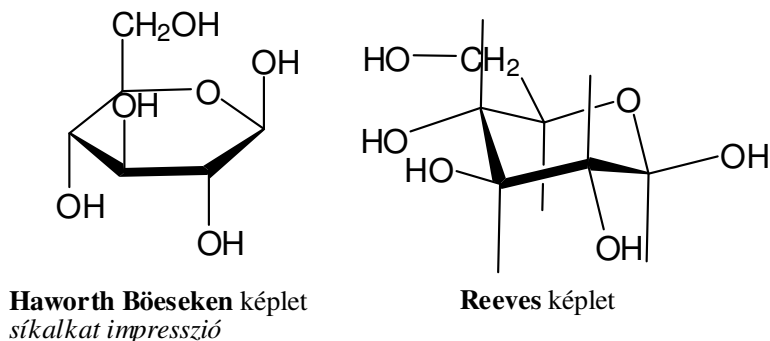
memo: gyűrűs félacetálok (aldózok és ketózok piranóz és furanóz gyűrűi)



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

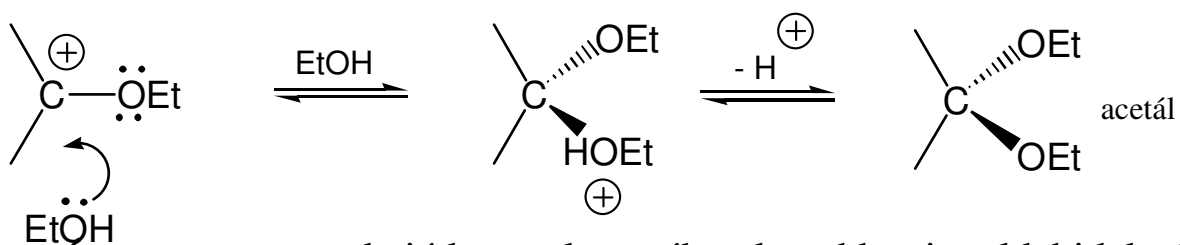
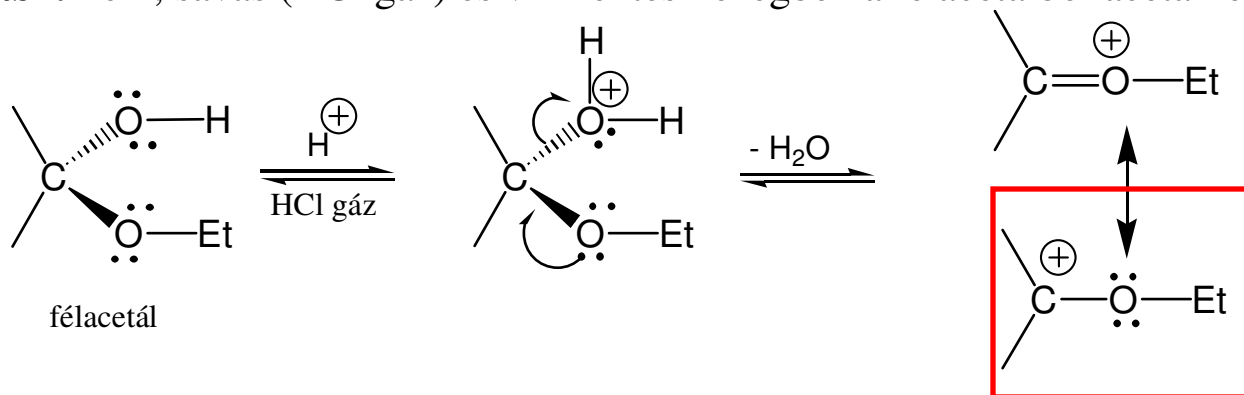


memo: a β -D-glükóz piranóz gyűrűs szerkezetének különböző ábrázolása



kérdés: csak egy molekula **alkohol** tud a C=O csoportra addicionálódni?

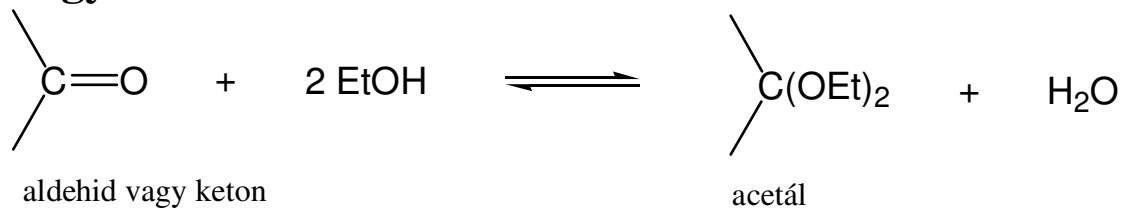
válasz: nem, savas (HCl gáz) és vízmentes közegben a félacetálból acetál lesz:



megjegyzés: ugyanez a reakció ketonok esetében lassabb mint aldehideknél.

magyarázat: a kulcsfontosságú határszerkezetben a karbokation ketonok esetében kevésbé pozitív az alkil csoportok elektronküldő hatása miatt.

összefoglaló egyenlet:

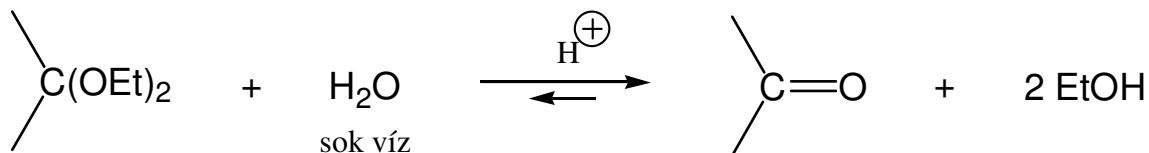


memo: az egyensúly eltolható az acetál irányba ha nagy moláris feleslegben használjuk az alkoholt (pl. oldószerként), vagy kidesztilláljuk a vizet.

kérdés: mire használható az acetál képződés reverzibilis volta?

válasz: védőcsoportként való alkalmazásra.

memo: egy aldehyd érzékeny pl. oxidációra redukcióra, míg az acetál nem!

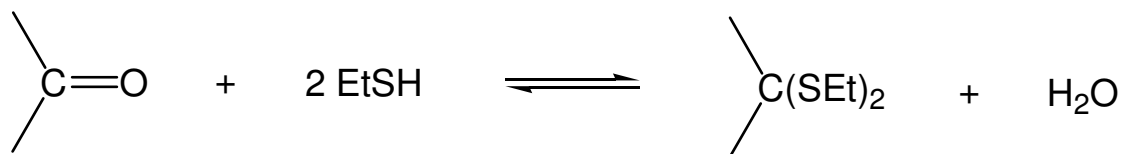


megoldás: elkészítjük az acetált, majd elhidrolizáljuk enyhén savas közegben.

memo: az acetálok bázisos közegben stabilak.

3. példa: tiolok addíciója C=O csoportra

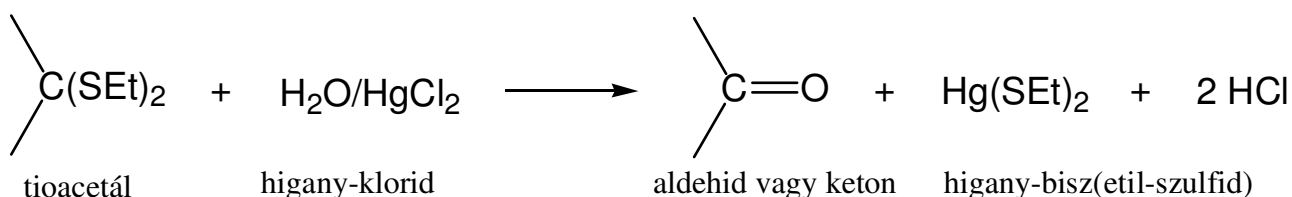
memo: mivel a tiol erősebb nukleofil mint a megfelelő alkohol a tiofélacetál és tioacetál képződés gyorsabb



1. megjegyzés: a jobb nukleofil jelleg miatt jól megy ketonokkal is a reakció

2. megjegyzés: nehezebben hidrolizálnak a tioacetálok mint az acetálok

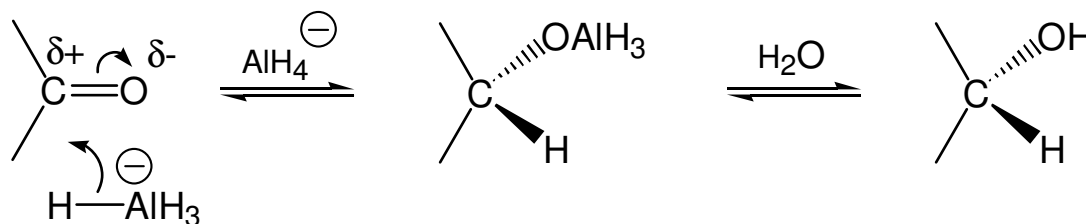
megoldás: nem egyensúlyi reakcióval távolítjuk el a védőcsoportot:



4. példa: hidrogén addíciója C=O csoportra

memo: **hidridion** (H^-) -on keresztül megy a reakció. (H^- a H_2 heterolitikus bomlásából levezethető anion, amely jó nukleofil.

Egyszerű hidridek [pl. Na^+H^-] **túl reaktívak** ezért helyettük komplex hidridek [pl. $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$, Na^+BH_4^-] használandók.)

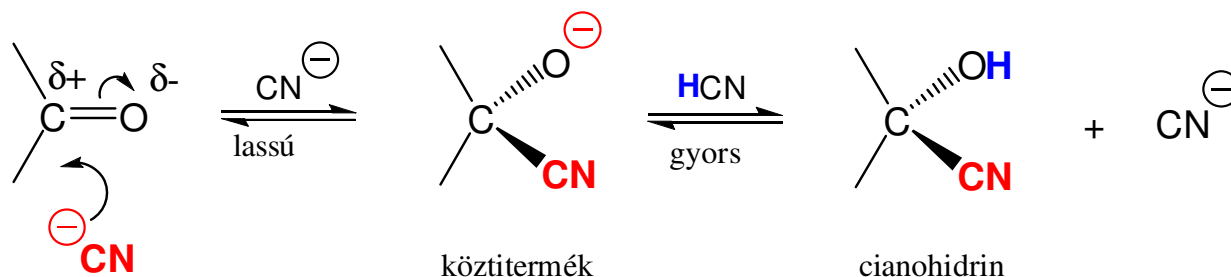


memo: A $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$ mind a négy hidrogénje aktívan redukál: 1/4 mol is elég!
A komplex hidridek reaktivitása és mechanizmusa igen eltérő és így különböző típusú vegyületek redukációjára kitűnően használhatók .

5. példa: hidrogén-cianid (HCN) addíciója C=O csoportra

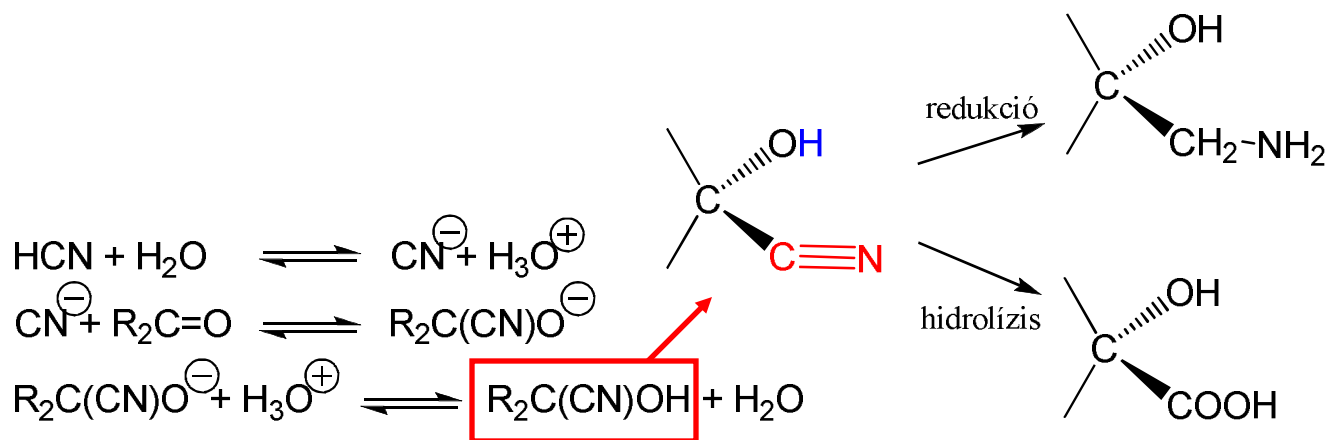
memo: ez volt a legelső szerves reakció amelynek mechanizmusát kinetikai módszerekkel felderítették (Lapworth 1903) Bruckner I/1 526

HCN (kéksav, megtalálható pl. keserűmandulában
a benzaldehidcianohidrin $C_6H_5CH(OH)CN$ formájában
[ennek hidrolizátuma a mandulasav $C_6H_5CH(OH)COOH$]



kivitelezés: nem HCN-t használunk mert az gyenge sav (és kicsi a $-CN^-$ nukleofil koncentrációja), hanem valamilyen só (pl. NaCN, KCN) !!ne savanyítsuk meg!!

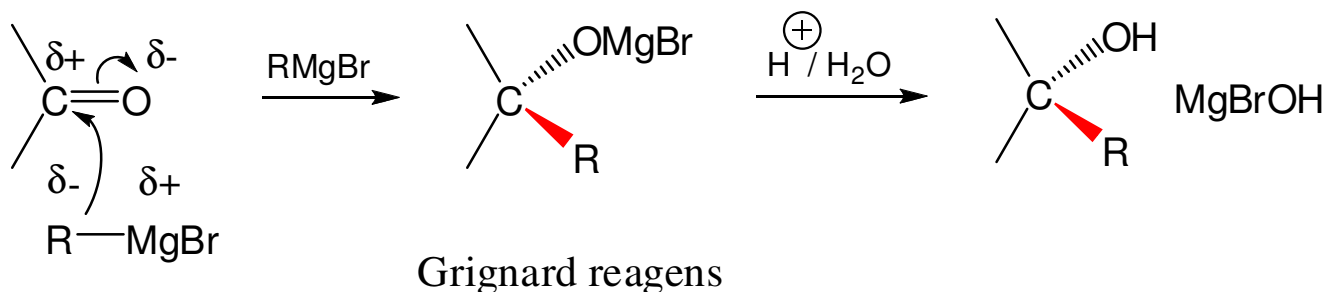
felhasználás: a cianohidrin tovább alakítható:



6. példa: szén-nukleofilok addíciója C=O rendszerekre

cél: új szén-szén kötés kialakítása

1. megoldás: karbanion **fémorganikus-**, Grignard-vegyületekből **R-MgX**



A reakció felhasználása:

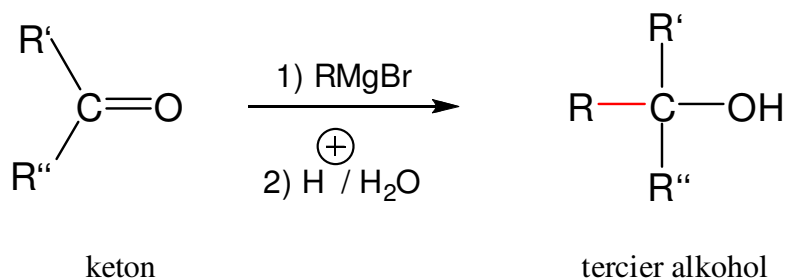
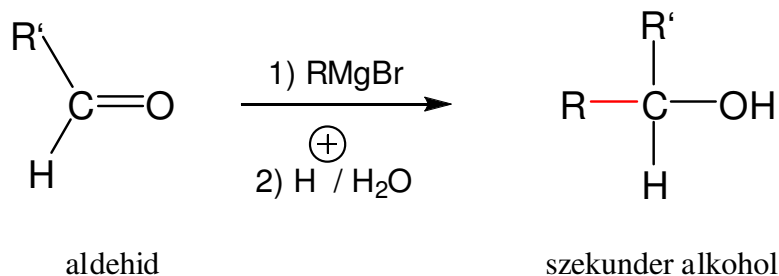
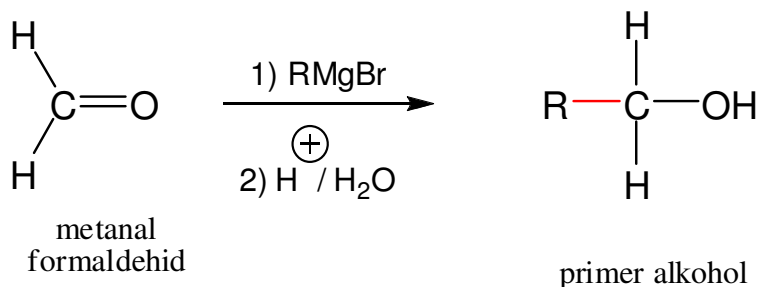


François Auguste

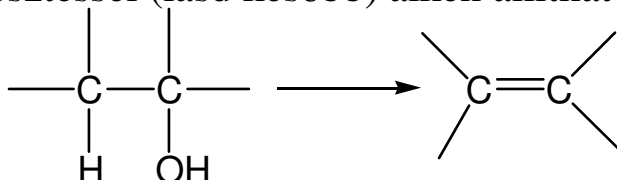
Victor Grignard

(1871-1935)

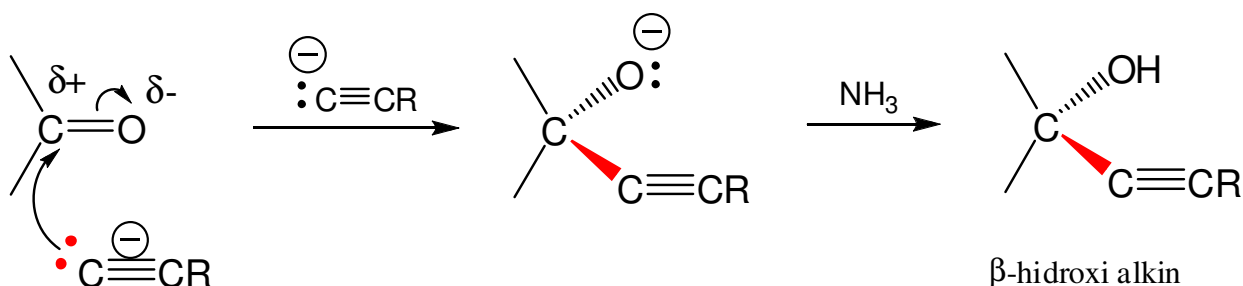
Kémiai Nobeldíj: 1912



memo: az alkoholok tovább alakíthatók: S_N reakcióval halogénszármazékká az alkoholokból vízvesztéssel (lásd később) alkén állítható elő:

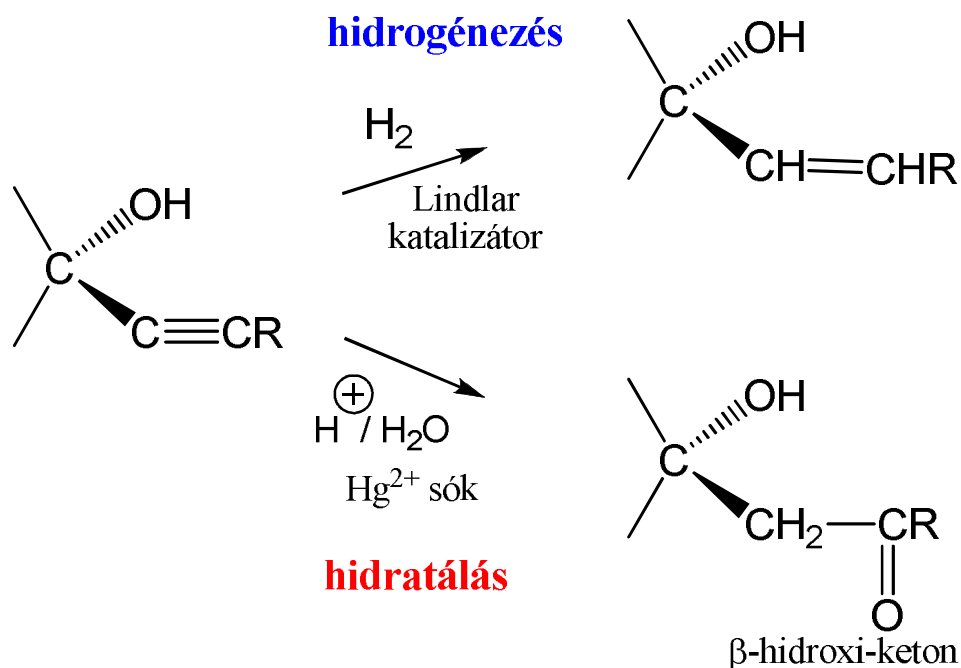


2. megoldás: karbanion acetilén származékokból a megfelelő **alkin** (RCCH) erős bázis (NH_2^-) hatására **deprotonálódik** és visszamarad a **szén nukleofil** (RCC^-)

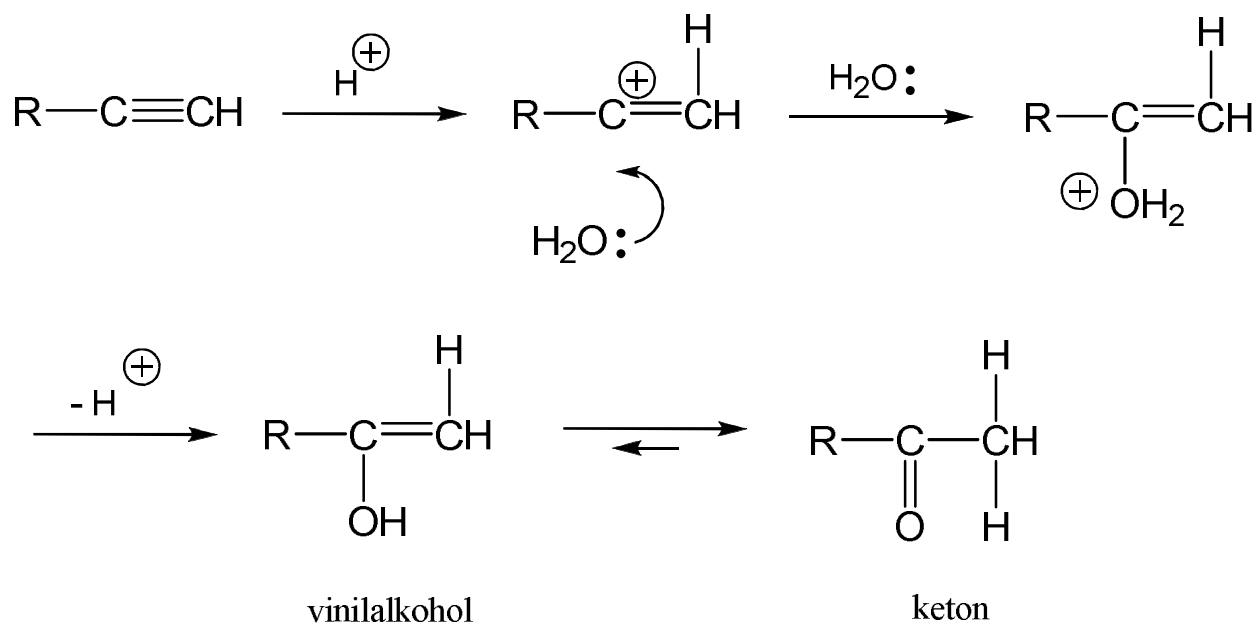


kivitelezés: cseppfolyós ammóniában (fp. $-33,4^\circ\text{C}$)

felhasználás: továbbalakítás

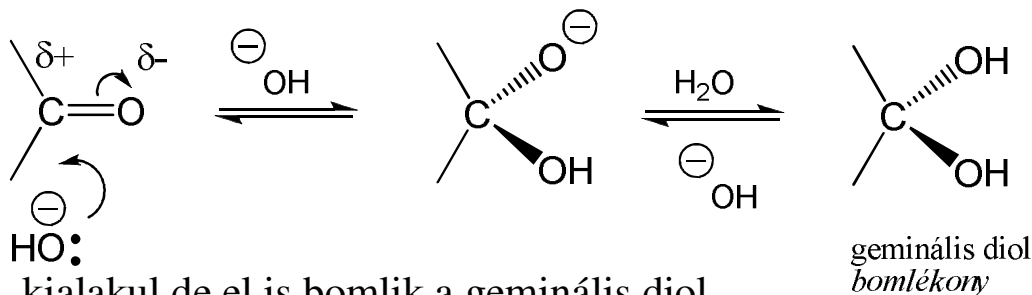


memo: a második eljárás részletei: elektrofil addíció (Ad_E) nyitólépés után a Markovnyikov szabály szerint megy a reakció, majd egy keto-enol tautomerizáció zárja a sort.

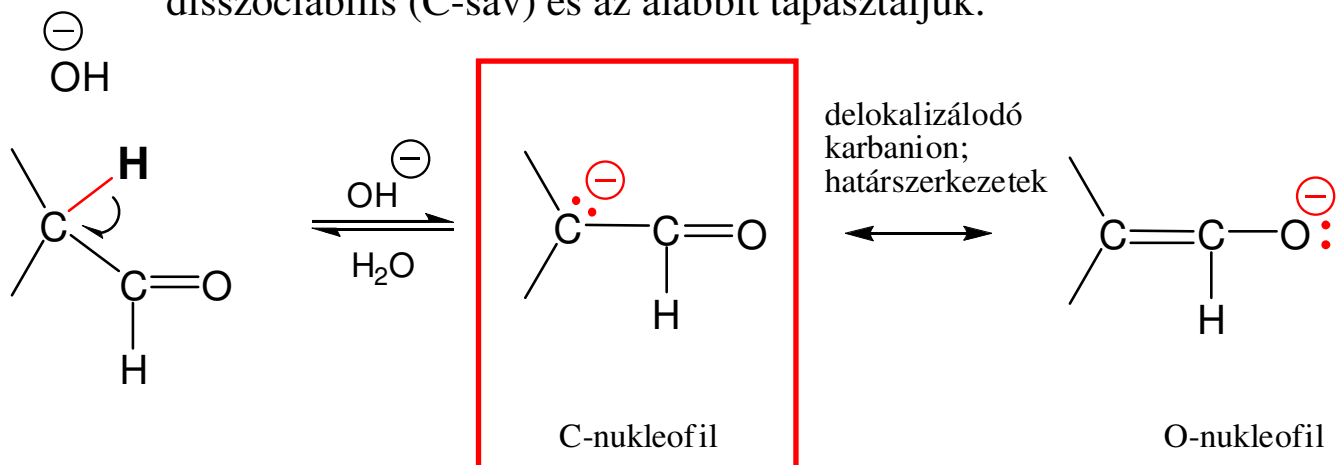


3. megoldás: karbanion karbonilvegyületekből

kérdés: **híg lúgos/vizes** oldatban (CaCO_3 , K_2CO_3), szobahőmérsékleten mi történik?

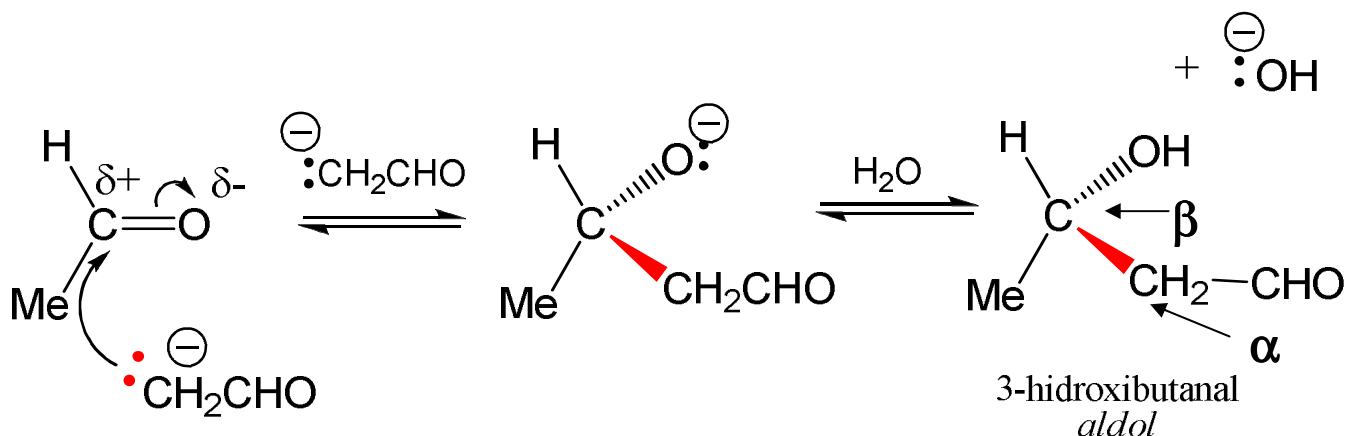


válasz: kialakul de el is bomlik a geminális diol,
ám ha a karbonil csoporthoz kapcsolódó szén **legalább egy hidrogént tartalmaz** ($[-\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{CH}-\text{COR}$, $-\text{CH}-\text{COOR}$] aldehyd, keton, karbonsavszármazék), **akkor** ez az enyhén savas proton disszociálabilis (C-sav) és az alábbiit tapasztaljuk:



kérdés: mit tapasztalunk például az **acetaldehid** esetében?

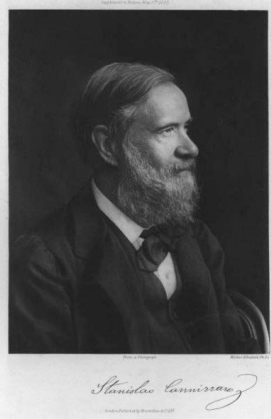
válasz: β -hidroxi-aldehyd képződik **aldoldimerizáció** révén:



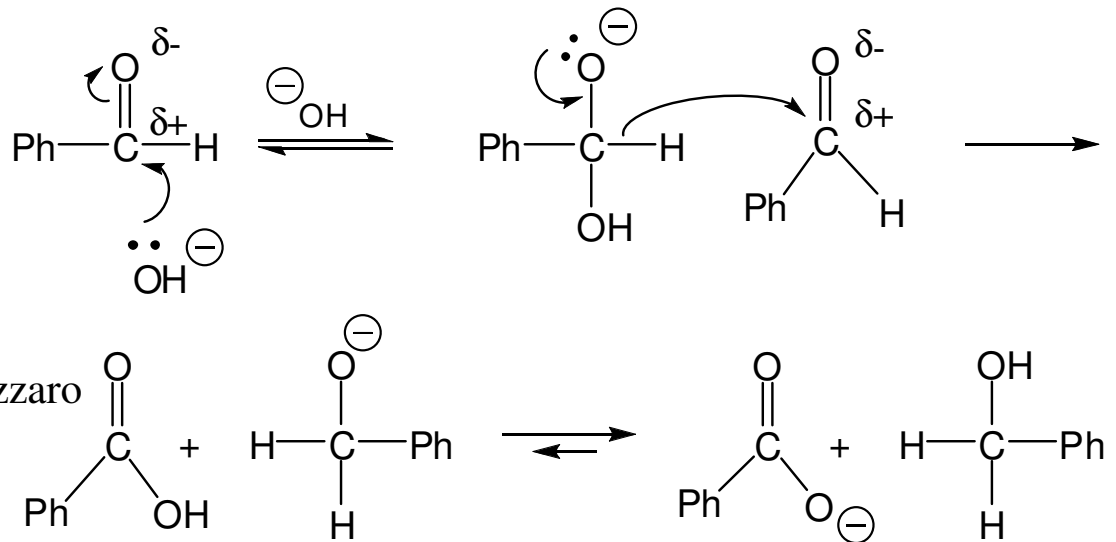
memo: ismét létrehoztunk egy C-C kötést

kérdés: mi történik ha **tömény (NaOH) lúgos/vizes** oldatban vezetjük a reakciót, és a karbonil csoporthoz kapcsolódó szénen **nincs egyetlen hidrogénatom sem** ([Ph-CH=O])?

válasz: más reakció megy végbe (Cannizzaro- reakció), amelynek során diszproporcionálódást figyelhetünk meg:



Stanislao Cannizzaro
(1826-1910)



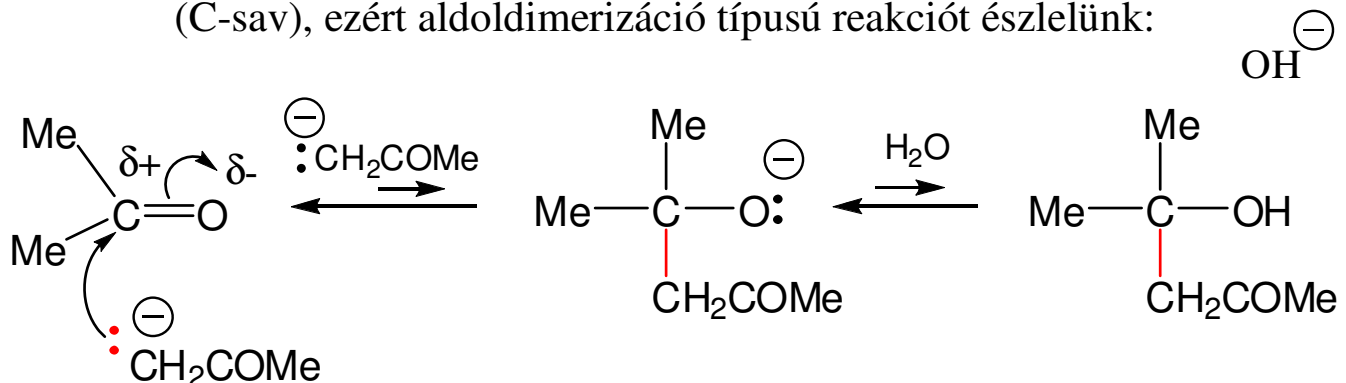
leírás: az O-nukleofillel kiváltott Ad_N nyitó lépés után kialakuló geminális diolát, egy **hidridion** (H⁻) átadásával stabilizálódik.

A H⁻ egy Ad_N lépésben egy másik aldehid karboniljára megy, s így kialakul az alkohol, és a karbonsav anion végtermék.

memo: az O-nukleofil (OH⁻) oxidált, a H-nukleofil (H⁻) redukált egy-egy aldehid molekulát: ez a **diszproporcionálódás**.

kérdés: mit tapasztalunk **ketonok** (pl. aceton) esetében (**híg** lúgos oldatban)?

válasz: mivel a karbonilcsoporthoz kapcsolódó szén itt is tartalmaz **hidrogént** (hat darabot) ([CH₃-CO-CH₃], s ezek is disszociálhílsak (C-sav), ezért aldoldimerizáció típusú reakciót észlelünk:



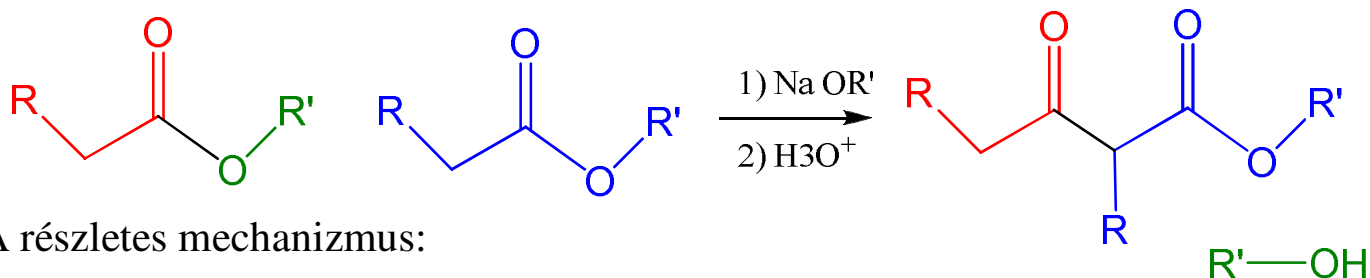
memo: a reakció jóval lassabb mint a megfelelő aldehid esetében!!

kérdés: mit tapasztalunk a karbonilcsoportot tartalmazó **észter** esetében ?
(pl. alkoholos oldatban bázis jelenlétében $\text{Na}^+ \text{EtO}^-$)

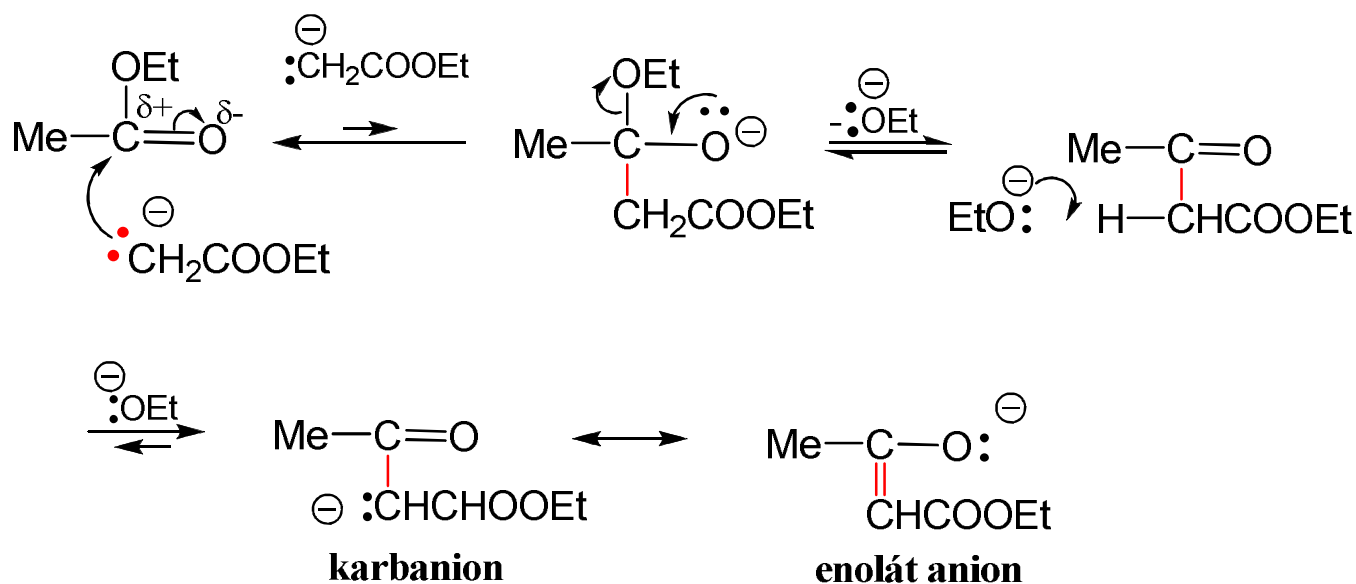
válasz: a reakció megy (**Claisen-kondenzáció**)

magyarázat: mivel a karbonilcsoporthoz kapcsolódó szén itt is tartalmaz **hidrogént** (3 darabot) ($[\text{CH}_3\text{-COO-C}_2\text{H}_5]$, s ezek is disszociálhatsz (C-sav), ezért az aldoldimerizációhoz hasonló reakciót észlelünk:

Bruttó reakció:

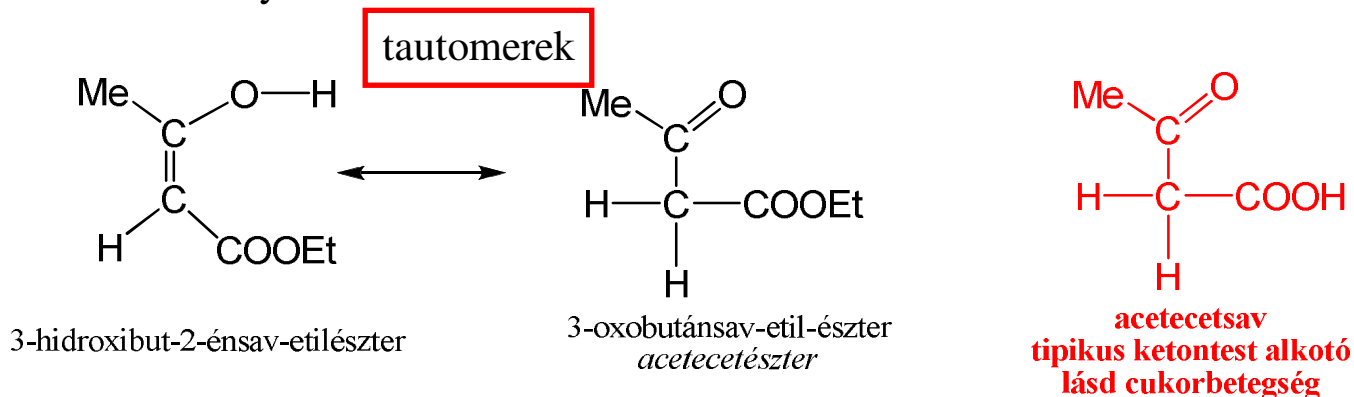


A részletes mechanizmus:



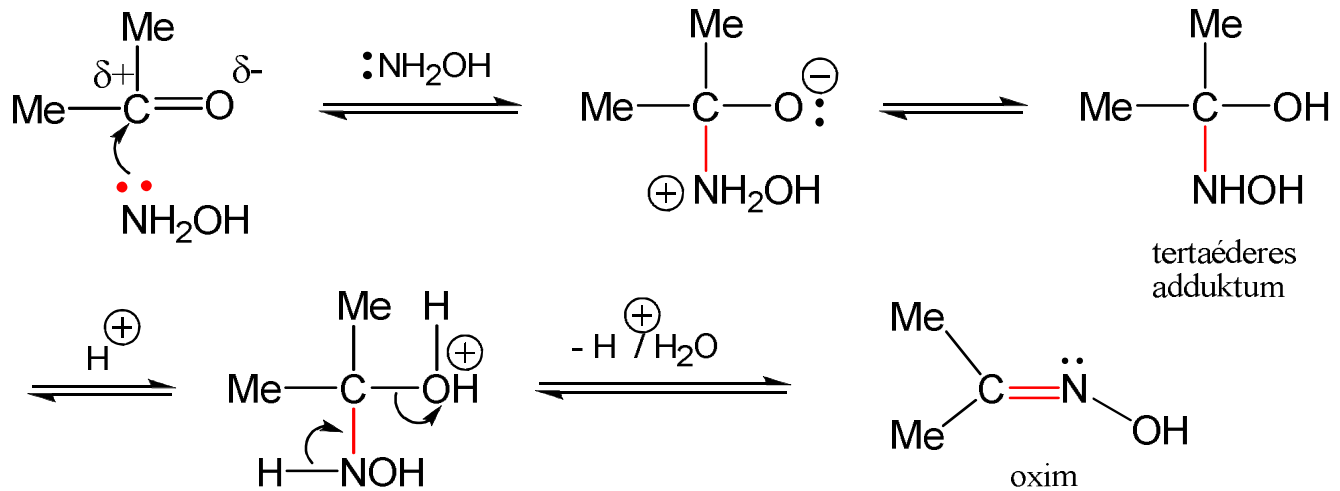
leírás: a C-nukleofillal kezdeményezett A_{N} nyitó lépés után az EtO^- (jó távozó csoport) lehasad az sp^3 -as szénről. Az így kialakuló β -ketoészter savanyú hidrogénje is lehasad és megkapjuk a acetecetészter anionját, amely enolát formában stabilis.

memo: savanyítás után acetecetészter keletkezik.



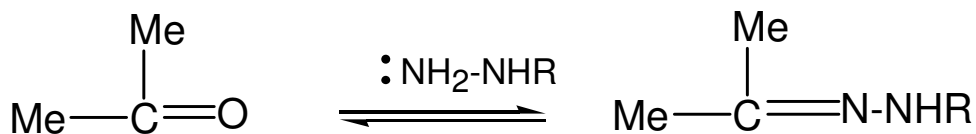
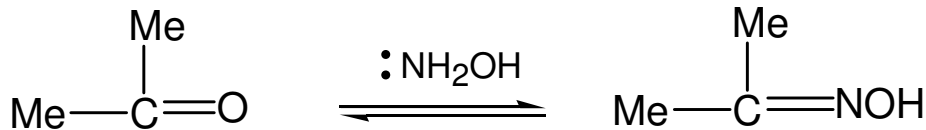
7. példa: nitrogén nukleofilok addíciója C=O csoportra

kivitelezés: acetone és hidroxilamin reakciója enyhén savas közegben (pH 4-5)



leírás: az N-nukleofillal kezdeményezett Ad_N nyitólépés ikerionhoz vezet, amelyből belső protontranszfer során kialakul a semleges addukt. Ennek OH-ja protonálódás után vízforgájában távozik és így kapjuk a megfelelő oximot.

memo: karbonilcsoportot tartalmazó természetes vegyületek (pl. cukrok) egy sorát izolálták oxim vagy hidrazon formában:

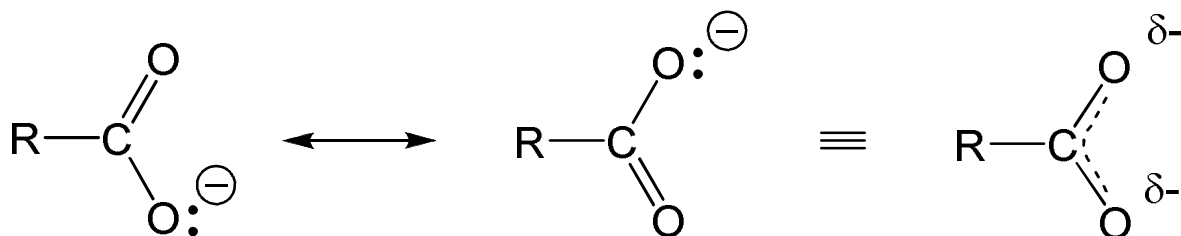
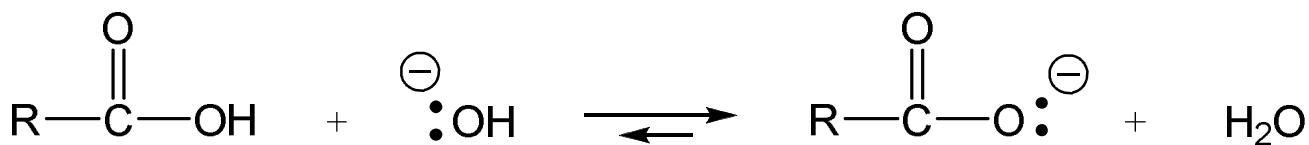


memo: hidrazin helyett fenilhidrazint (R=Ph), vagy 2,4-dinitrofenilhidrazint (R=C₆H₃(NO₂)₂) használtak, a kapott szilárd termék azonosításra alkalmas.

Addíció RCOX (karbonsavszármazékokra)

kérdés: megy-e az Ad_N típusú reakció lúgos közegben **karbonsavakkal?**

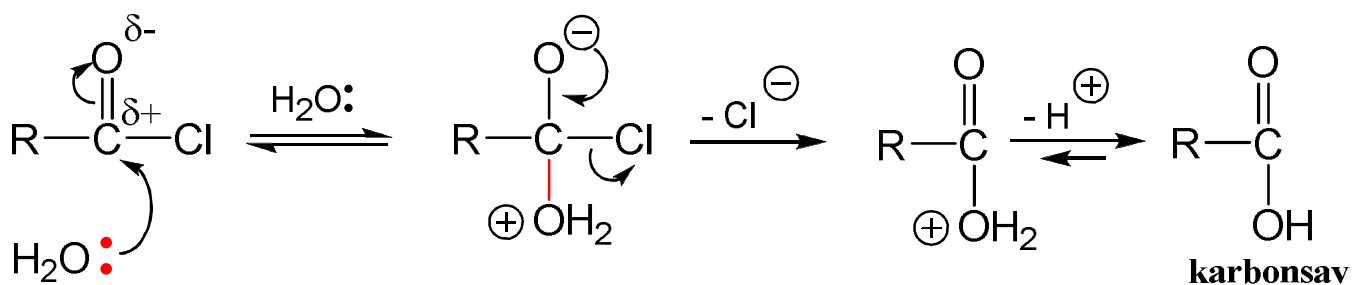
válasz: a reakció **nem megy!**



magyarázat: az O-nukleofil **egyben bázis is** (pl. OH), amely deprotonálja a karbonsavat. A karboxilát anion viszont taszítja a nukleofilt!

kérdés: megy-e az Ad_N típusú reakció **karbonsav-halogenidekkel: RCOCl,**
karbonsav-észterekkel RCOOQ, karbonsav-anhidridekkel(RCOOCOQ)?

válasz: a reakció végbemegy már **akár a gyenge H₂O nukleofillal is:**

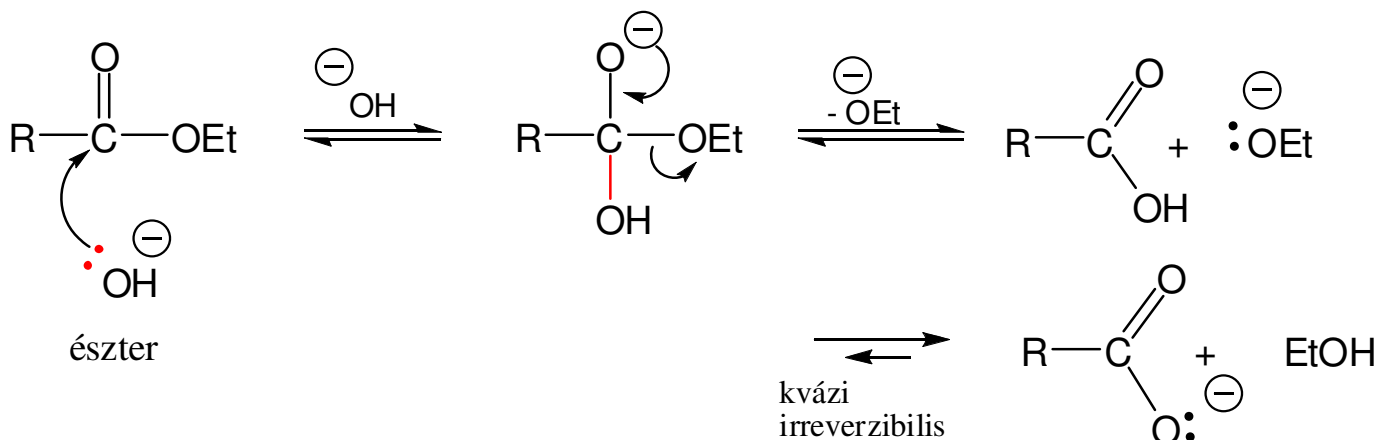


leírás: az O-nukleofillal kiváltott Ad_N nyitólépés után sp³-as szénatomot tartalmazó tetraédes adduktum keletkezik, amelyről a kloridion mint jó távozó csoport lehasad. Protonvesztés után karbonsavat kapunk, amely viszont már nem reagál ilyen körülmények között (lásd fent).

memo: minden azon áll vagy bukik, **hogyan milyen jó a távozó csoport!**

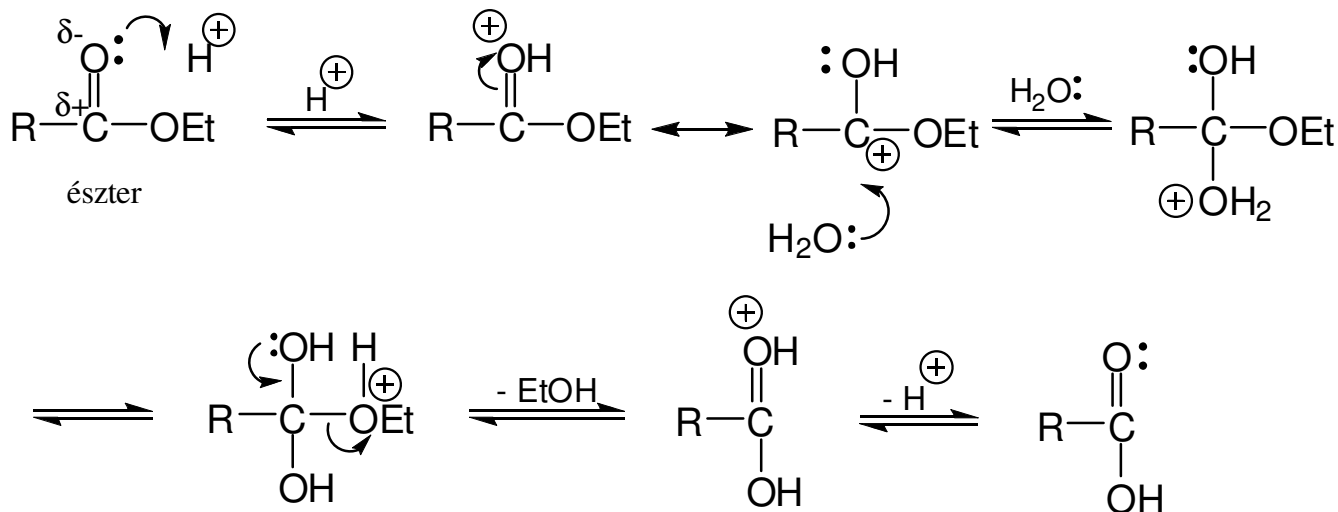
kérdés: elég jó távozó csoport-e lúgos közegben az alkoholát?

válasz: **nem, de** az észterek lúgos hidrolízise **mégis** végbemegy:



leírás: Az alkoxid-karbonsav egyensúly el van tolva az alkohol-karboxilát irányba.

memo: karbonsav-észterek **savban is hidrolizálnak:**



leírás: proton felvétellel kialakul az oxokation, amelynek a karbokation határszerkezete a stabilisabb. Egy vízmolekula megkötése során az Ad_N reakció útján kialakul az sp³-as szénatomot tartalmazó „addukt”. A belső protontranszfert követően távozik az alkohol (EtOH), majd protonvesztés után kapjuk a karbonsavat.

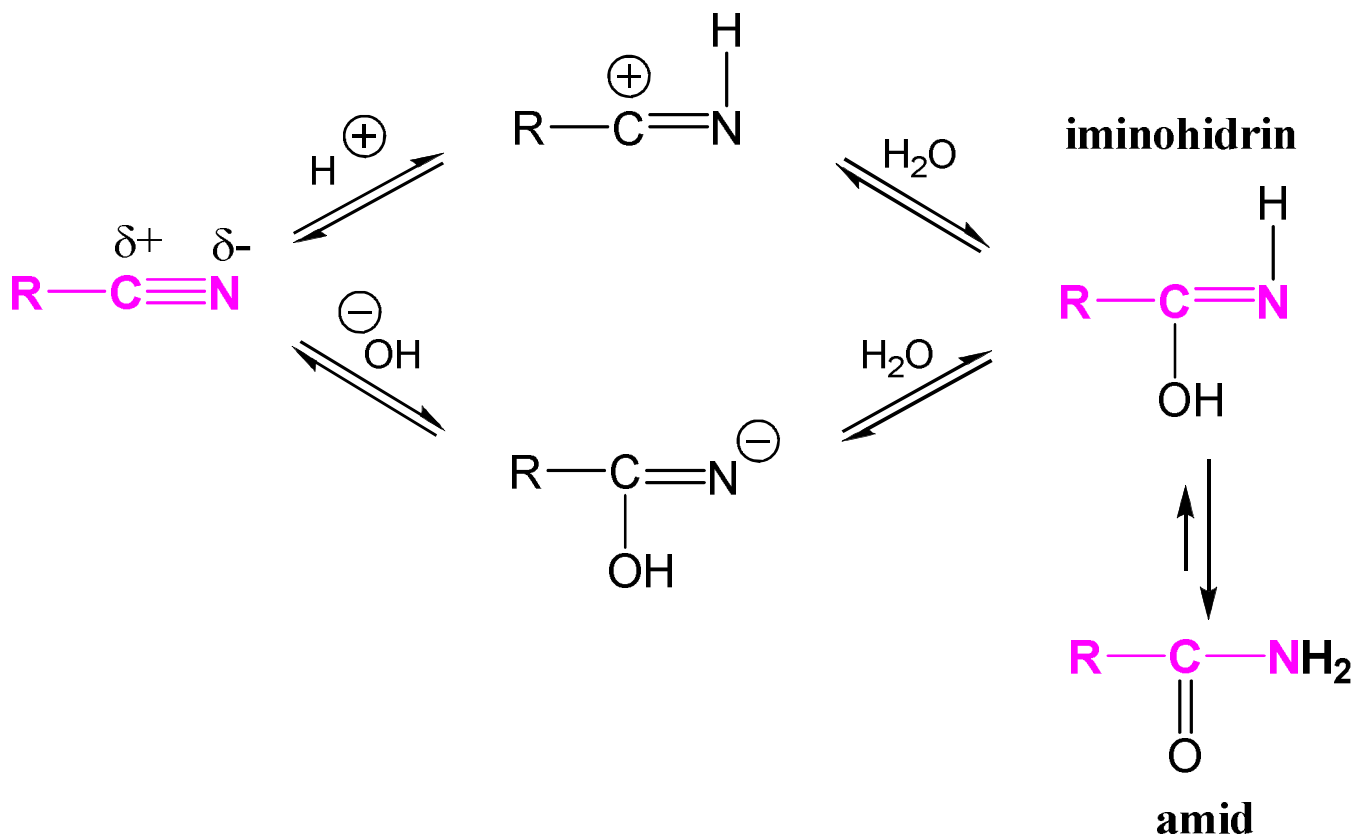
memo: a visszafele reakció a közvetlen észteresítés.

Addíció nem CO hanem -CN (ciano) csoportra

kérdés: megy-e az Ad_N típusú reakció **karbonsav-nitrilekkel**: RCN?

válasz: igen, mivel a karbonil- és a cianocsoportok polaritása hasonló.

Az alábbi példa a savas és a lúgos hidrolízist szemlélteti:



leírás: **savkatalízis** esetén protonfelvétellel egy karbokation keletkezik, amelynek szénatomját víz támadja meg egy Ad_N-reakció keretében.

Az iminohidrin tautomer alakon keresztül savamid képződik.

Báziskatalízis során az O-nukleofil Ad_N nyitólépést kezdeményez.

A kialakuló anion vízfelvétele eredményezi a karbonsav-amidot.