

I. ALKOHOLOK, FENOLOK, ÉS KÉNORGANIKUS SZÁRMAZÉKOK.

Levezetés és elnevezés

(Triviális és racionális név) példákkal, csoportosítással

Nyíltláncú, telített alkoholok; Gyűrűs szénhidrogénekből levezethető alkoholok; Telítetlen alkoholok; Aromás szénhidrogének hidroxil-származékai (fenolok); Többértékű alkoholok; Származékok (tejsav); Csoportnevek (alkoxi-); sók (alkoxid); Éterek, félacetál, acetál, hidroperoxid, peroxid

Szerkezet (hidroxil-csoport, kapcsolódó szénatom polaritása)

Elektron- és térszerkezet

Fizikai tulajdonságok

Forráspont – molekulatömeg – hidroxil-csoportok száma

Hidrogénkötés (Intermolekuláris kölcsönhatások). Olvadáspont

Kémiai tulajdonságok

Az alkoholok sav-bázis tulajdonságai

Aciditási sorrend (metanol, víz, etanol, *tert*-butil-alkohol, fenol és szubsztituens hatás)

Konjugált bázisok erőssége (alkanoid-, amid-, hidrid-, acetilénid-, alkoxid-, hidroxid-)

Alkoholok és éterek bázicitása (Lewis)

Az alkoholok kémiai reakciói

Alkoholok alkilezése, Williamson éterszintézis (1° és 3° QX)

Alkoholok acilezése, közvetlen észterezés (1° és 3°ROH, acil-O és alkil-O kapcsolat)

Egyéb acilező-reagensek (savklorid, savanhidrid)

Szulfonsav-észterek (metánszulfonsav-, toluolszulfonsav-észterek)

Szulfonsav-észterek felhasználása S_N2 reakciókban

Alkoholok szerves savakkal képzett észterei (salétromosav-, salétromsav-, kénsav- [alkil-hidrogén-szulfát és dialkil-szulfát], és foszforsav-észterek)

Alkil-halogenidek előállítása alkoholokból hidrogén-halidokkal (H-X, X = I, Br, Cl);

Egyéb halogénező reagensek (PBr₃, SOCl₂, cc. aq-HCl + ZnCl₂)

Alkoholok dehidratálása (alkén-, vagy éter-képződés; átrendeződés)

Az alkoholok oxidációja (CrO₃ oxidáció mechanizmusa)

Az éterképzés hasítása

Epoxidok képződése *vic*-halohidrinek átalakításával és azok reakciói

Nukleofil- és savkatalizált gyűrűfelnyílás. Regioszelektivitás. Koronaéterek

Fenolok reakciói: S_EAr ; Acilezés; Fenolok karboxilezése (Kolbe-Schmitt reakció)

Alkoholok képződéséhez vezető reakciók (emlékeztető; ld. Szerves kémia 1.)

- (a) Alkének savkatalizált hidratálása (Markovnyikov-szabály)
- (b) Alkének hidrobórlása – oxidációval követve (a H és OH addíciója regiószelektíven játszódik le, anti-Markovnyikov)
- (c) Alkil-halogenidek hidrolízise (pl. 2,4,6-trimetil-benzil-klorid).
- (d) Grignard-reagensok reakciója aldehidekkel és ketonokkal alkalmas $1^\circ, 2^\circ$ és 3° R-OH.
- (e) Organolitium reagensok reakciója aldehidekkel és ketonokkal.
- (f) Grignard-reagensok és észterek reakciója: 3° R-OH képződnek.

Alkoholok képződéséhez vezető további eljárások:

- (a) Aldehidek és ketonok redukciója: (RCOR + $H_2/Pt, Pd, Ni$; $NaBH_4, LiAlH_4, BH_3$)
- (b) Karbonsavak és karbonsav-észterek redukciója
- (c) Alkoholok epoxidok gyűrűfelnyitásával - Grignard-reagens addíciója
- (d) Diolok előállítása, *vicinális*-diolok: olefinek oxidációja ($OsO_4, KMnO_4$)

Fenolok, kinonok és kénorganikus vegyületek képződése

- (e) Fenolok előállítása és oxidációja kinonokká (szerkezet és oxidációs készség)
- (f) Tiolok és szulfidok előállítása
- (g) Tiolok és szulfidok oxidálása: diszulfidok, szulfoxidok és szulfonok képződése
- (h) Szulfidok alkilezése szulfónium-sókká

Alkoholok reakciói (emlékeztető; ld. Szerves kémia 1):

HX; $SOCl_2$; PX_3 ; savkatalizált dehidratálás; p-toluolszulfonsav-észterek előállítása; éterképződés; észter-képződés; szervesetlen savak észterei; oxidáció.

Éterek képződése

Ld. Alkoholok reakciói (Williamson éterszintézis, alkoholok addíciója olefinekre)

Aril-alkil-éterek képződése és hasítása hidrogén-halidokkal

Kiegészítő ismeretek (emlékeztető; ld. Szerves kémia 1)

Reakciók és mechanizmusok

Spektroszkópiai adatok (IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR)

II. AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK ÉS SZÁRMAZÉKAIK

Benzol.

A benzol szerkezetére vonatkozó korábbi elméletek.

A benzol molekulaszervezete, elektronszerkezete (VB és MO leírás) és stabilitása.

A benzol hidrogénezési szabadentalpiája

Az aromás stabilizációs-energia fogalma

Az aromás jelleg és kémia reaktivitás: tipikus reakció szubsztitúció addíció helyett.

Aromás jelleg általánosítása

Monociklusos aromás rendszerek

Hückel-szabály: ciklopropénium-, ciklopentadienát és tropilium-ion.

Az aromás köráram és $^1\text{H-NMR}$ eltolódások

A benzilgyök, a benzilkation és a benzil anion szerkezete és relatív stabilitása.

Kondenzált policiklusos aromás szénhidrogének.

Kémiai tulajdonságok. Addíciós és oxidációs reakciók.

Az aromás elektrofil szubsztitúciós reakció mechanizmusa

Deuterálás, halogénezés, nitrálás, szulfonálás, Friedel-Crafts-alkilezés (alkilezés alkénnel) és alkoholokkal) és acilezés (savanhidridekkel és savkloridokkal).

A benzol elektrofil szubsztitúciói: reaktivitás és irányítás.

Irányítási szabályok: I. (Ia. és Ib.) osztályú és II. osztályú szubsztituensek

Szubsztituensek hatása a szigma-komplex stabilitására (I-effektus és M-effektus)

Több szubsztituens együttes hatása.

Kondenzált szénhidrogének

A naftalin szerkezete és kémiai tulajdonságai.

Reakcióképesség és irányító hatás (monoszubsztitúció: irányítás 1-es helyzetbe).

Naftalin-1- és 2-szulfonsav képződése: kinetikai és termodinamikai kontrol.

Arilhalogenidek (Ar-X) nukleofil szubsztitúciós reakciói.

Ar-X A-E mechanizmusú nukleofil szubsztitúciós reakciója (Meisenheimer-komplex).

Az aril-halogenidek eliminációs-addíciós mechanizmusú nukleofil reakciója.

Oldalláncban lejátszódó reakciók.

Halogénezés; Oxidáció; Dehidrogénezés: sztirol, polisztirol.

Redukció

A benzol, naftalin és antracén redukciója katalitikus hidrogénezéssel.

III. AMINOK; NITROGÉNTARTALMÚ SZÁRMAZÉKOK

Osztályozás, elnevezés, fizikai tulajdonságok.

Aminok.

Az aminok bázicitása. Az aminok, mint nukleofil reagensek.

Alkilezés és arilezés.

Aminok előállítása: Gabriel-szintézis, szulfonamidok N-alkilezése.

Hofmann-lebontás; Curtius-lebontás

Hofmann-féle kimerítő metilezés és elimináció (izocianát-köztitermék).

Az aril-aminok elektrofil szubsztitúciója az aromás gyűrűn.

Primer-, szekunder- és tercier-aminok reakciója salétromossavval.

Fontosabb aminok.

Az aromás diazóniumsók és azovegyületek.

A diazotálás.

Szubsztitúciós reakciók.

Kapcsolási reakciók.

Azidok.

Azidok előállítása és katalitikus hidrogénezése primer aminná.

Diazovegyületek.

A diazometán előállítása és reakciói.

Nitrogyületek és nitrozovegyületek.

Kémiai tulajdonságok.

Oximok.

Beckmann-átrendeződés.

Nitrilek.

Kémiai tulajdonságok (acetonitril, adiponitril, akrilnitril, benzonitril).

Foszfánok (trifenil-foszfán).

Wittig-reakció. Mitsunobu-reakció.

IV. OXOVEGYÜLETEK

Levezetésük szénhidrogénekből, csoportosításuk, nomenklatúrájuk.

Oxovegyületek kötésrendszere.

Térszerkezet, kötési energia, polaritás

Oxovegyületek jellemző IR- és ¹³C-NMR spektroszkópiai adatai

Oxo-enol tautomeria: aldehidek, ketonok és 1,3-dioxo-vegyületek.

Oxovegyületek előállítása.

Alkoholok oxidációja. Aldehidek előállítása olefinek hidroformilezésével. Aldehidek előállítása karbonsavkloridok redukív dehalogénezésével. Oxovegyületek előállítása Grignard-reakcióval. Oxovegyületek előállítása olefinek oxidációjával ill. ozonolízisével. Oxovegyületek előállítása vicinális glikolok oxidációjával. Acetaldehid és ketonok előállítása acetilén szénhidrogének hidratálásával.

Oxovegyületek fizikai sajátságai.

Oxovegyületek redukciós és oxidációs reakciói.

Redukció alkohollá. Redukció szénhidrogénné (CLEMMENSEN). Aldehidek oxidációja karbonsavvá (FEHLING és TOLLENS-próba).

Oxovegyületek addíciós reakciói.

A_N addíciók. Sav-bázis katalízis. Térbeli gátlás. Vízaddíció. Geminális diolok. Stablis hidratok. Alkohol addíció. Acetálok és ciklofélacetálok. Ammónia és aminok reakciója oxovegyületekkel. Biszulfít-addíció (SO₃H⁻) Hidrogéncianid addíció. Grignard-reagens addíciója. Addíció alfa,béta-telítetlen oxovegyületeken.

Oxovegyületek kondenzációs reakciói.

Az oxo-csoport megvédése acetál ill. ketálképzéssel. Oxovegyületek reakciója merkaptánokkal. Oxovegyületek és QNH₂ típusú vegyületek reakciója. Reakció primer aminokkal: Schiff-bázis redukciója szekunder aminná. Reakció hidroxil-aminnal (oxim-képzés). Reakció aril hidrazinnal (arilhidrazonok képződése).

Oxovegyületek dimerizációs, polimerizációs és autokondenzációs reakciói.

Dimerizáció híg lúgok hatására: aldodimerizáció. A formaldehid aciloin típusú dimerizációja ill. polimerizációja. A CANNIZZARO-reakció. A ketonok reakciói: aceton + HCl; aceton + cc. H₂SO₄. A formaldehid és acetaldehid gyűrűs trimerizálódása sav hatására, ill. a formaldehid polimerizációja.

Oxovegyületek elektrofil szubsztitúciós reakciói.

Oxovegyületek izonitrozálása. MANNICH-reakció. Oxovegyületek halogénezése.

V. KARBONSAVAK ÉS SZÁRMAZÉKOK

KARBONSAVAK - Osztályozás, elnevezés, kémiai tulajdonságok.

Hangyasav, ecetsav, propionsav, vajsavak, zsírsavak (C₁₂ - C₁₈), akrilsav, metakrilsav, olajsav, benzoésav, fenil-ecetsav, fahéjsav, oxálsav, malonsav, borostyánkősav, maleinsav, ftálsav, izoftálsav, tereftálsav, klórecetsav, trifluorecetsav, triklórecetsav, glikolsav, *tejsav*, *almasav*, *borkősav*, citromsav, szalicilsav, galluszsav, glioxilsav, piroszólósav, acetecetsav, oxálecetsav.

Karbonsavak szerkezete és fizikai tulajdonságai

Karbonsavak reaktivitása

Savi jelleg, szubsztitúció karbonil-szénatomon és alfa-szénatomon, dekarboxileződés.

Karbonsavak átalakítása savhalogénidekké (SOCl₂, PCl₃, PCl₅) és savanhidridekké.

Karbonsavak szubsztitúciós halogénezése α-szénatomon

α-Halogénezett karbonsavak reakciókészsége (I⁻, OH⁻, NH₂⁻ és CN⁻ ionokkal)

Karbonsavak előállítás

Oxidációs reakciók, karbonsavszármazékok hidrolízise, malonészter-szintézis, Grignard-reagensek (RMgX) karboxilezése.

KARBONSAVSZÁRMAZÉKOK - Levezetés, kémiai rokonság, típusok, elnevezés

Acetil-klorid, benzoil-klorid, ftaloil-klorid, ecetsavanhidrid, maleinsav-anhidrid, metil-acetát, γ-butirolakton, δ-valerolakton, ftálsavanhidrid, formamid, *N,N*-dimetil-formamid, acetamid, acetanilid, ε-kaprolaktám, szukcinimid, *N*-bróm-szukcinimid.

Karbonsavszármazékok reaktivitása

Szubsztitúció karbonil-szénatomon (RCO-X), reaktivitási sorrend/ H-X savi-erőssége.
Reakciótypusok (hidrolízis, alkoholízis, acidolízis, ammonolízis)

Karbonsavszármazékok hidrolízise

Észterek savas hidrolízise, térgátlás; észterek, laktonok és gliceridek lúgos hidrolízise

Amidok és nitrilek savas hidrolízise.

Karbonsavszármazékok alkoholízise, ammonolízise

Savanhidridek előállítás

Savszármazékok redukciója

Acetecetészter és malonészter szintézisek – C₂H savas észterek

Szénsavszármazékok

Karbonil-fluorid, karbonil-klorid („foszgén”), dimetil-karbonát, karbamid, guanidin, izocianátok, ciánamid, dialkil-karbodiimid.

VI. HETEROAROMÁS VEGYÜLETEK

Elnevezés

(Triviális és racionális név) példákkal, csoportosítással

Gyűrűméret (pirrol, piridin)

Heteroatomok száma (imidazol, tiazol, 1,3,5-triazin)

Heteroatomok száma (oxirán, oxetan, kinuklidin, 1,2,3-triazol, 18-korona-6)

Heteroatomok minősége (furán, tiofén, pirrol)

Telített gyűrűk (THF, tetrahidropirán, tetrahidrotiofén, pirrolidin, piperidin)

Kondenzált heterociklusok, benzológok (indol, karbazol, kinolin, izokinolin)

Egyéb példák: kinin, nikotin, szerotonin, gramin, heteroauxin, lizergsav, LSD.

Egy heteroatomos öt- és hattagú gyűrűs heteroaromás vegyületek

Furán, pirrol, tiofén és piridin jellemzése:

Szerkezet (Hückel MO) - Elektron-dús és elektronhiányos heteroaromás vegyületek

Fizikai tulajdonságaik

Kémiai reaktivitásuk:

Bázicitás

Savas karakter (pirrol, indol)

Litiálás α -helyzetben (tiofén)

Szubsztitúciós reakcióik (S_E):

S_E reaktivitás: pirrol > furán > tiofén > benzol >> piridin)

Speciális eljárások:

Pirrol és furán savra érzékeny: szulfonálás py-SO₃ komplexszel

Piridin-*N*-oxid előállítás, S_E és S_N reakciói.

Diels-Alder reakció (dién-jelleg: furán)

Csicsibabin-reakció (2-aminopiridin szintézise)

Kondenzált policiklusos heteroaromás vegyületek

Indol, kinolin, izokinolin és purin jellemzése

Heteroaromás vegyületek tautomériája

Imidazol, benzimidazol (virtuális tautomeria)

2-Piridon/2-piridinol (savamid-iminohidrin tautomeria)

Citozin, uracil, timin, guanin és adenin (heteroaromás vs savamid-szerkezet)

Heteroaromás vegyületek szintézise - alapelvek

Paal-Knorr-szintézis; Piridin Hantzsch-féle szintézise; Barbitursav szintézise;

1,3,5-Triazin szintézise; *mezo*-Tetrakisz(alkil)porfirinek előállítása.