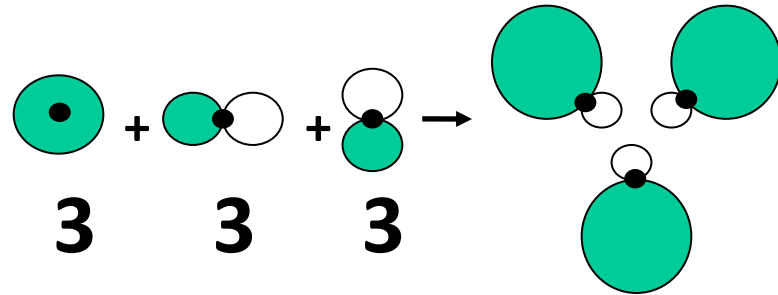


# Addíció (bevezető gondolatok)

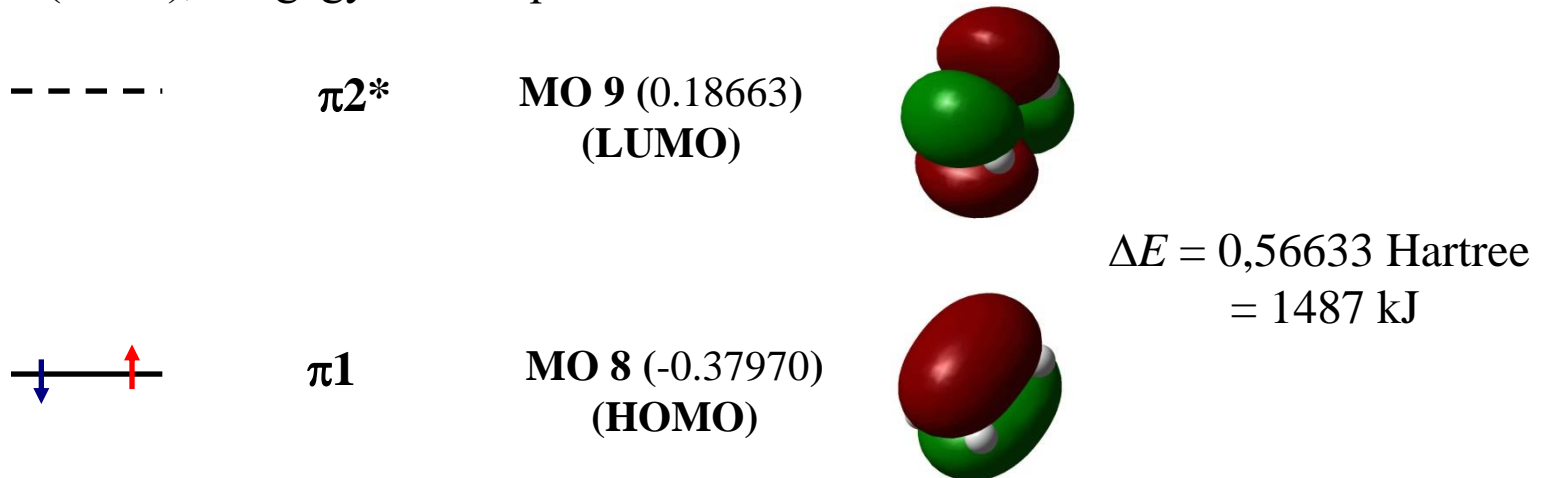
**megfigyelés:** Mivel addíció, ezért akár elektrofil ( $E^+$ ), akár nukleofil ( $Nu^-$ ), de minden esetben **elektronban gazdag** molekularészen következik be.

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



A reaktivitás szempontjából a lazábban kötött és delokalizált 2db  $\pi$ -elektron számít (etén, karbonil csoport stb.)

Az etén (etilén), a legegyszerűbb példa a  $\pi$ -elektron rendszerre:



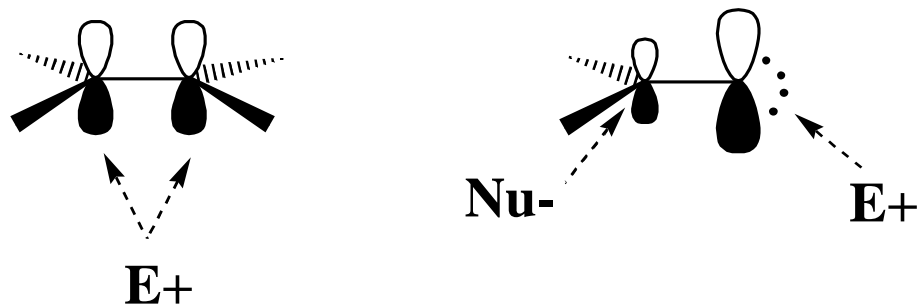


**TD**  
 $\rho = 0.0004 \text{ a.u.}$



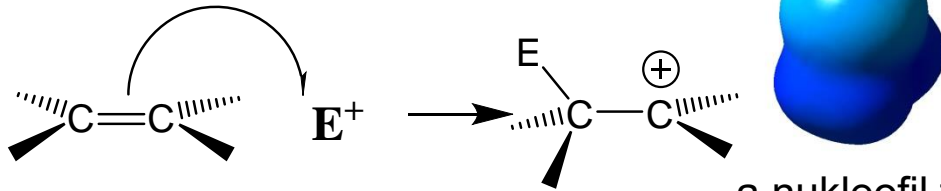
Az oxigén jobban viseli a negatív parciális töltést, mint a szénatom az azonos nagyságú, de ellentétes előjelű parciális töltést.

A szénatom így válik a molekula „gyenge láncszemévé”.

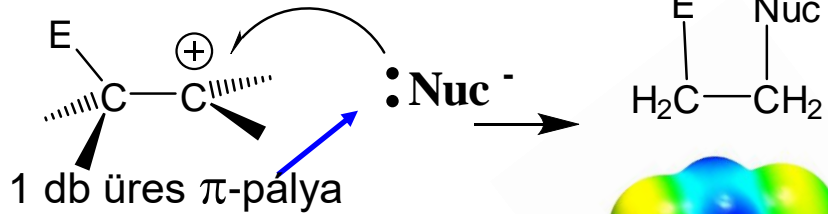


# Elektrofil addíció

a  $\pi$ -kötés támad az elektrofilra



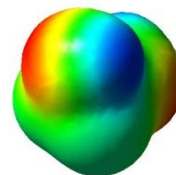
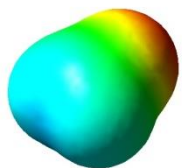
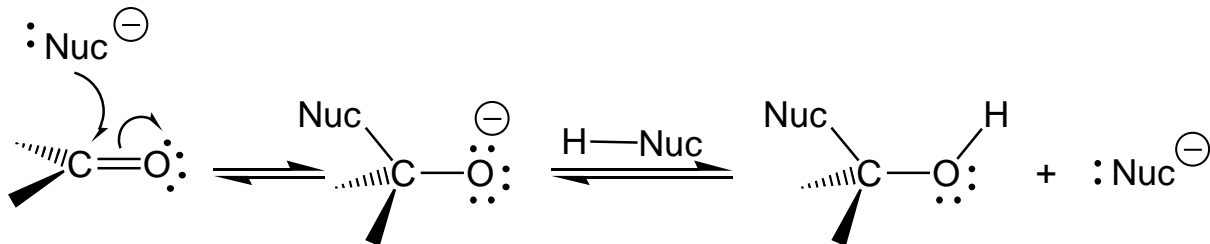
a nukleofil támad a karbokationra



1 db üres  $\pi$ -pálya

$\text{E}^+ = \text{Br}^+$  és  $\text{Nuc}^- = \text{Br}^-$

# Nukleofil addíció

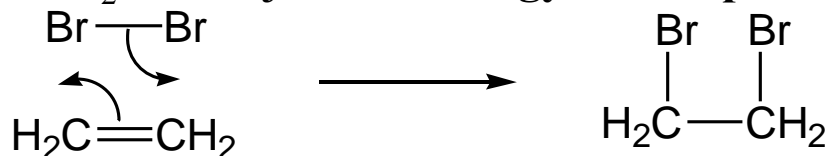


$\text{H}-\text{Nuc} = \text{H}-\text{OH}$

# IV. Elektrofil addíció

**memo:** Szerves molekulákban a kettős kötés kimutatására ismert analitikai módszer a  $\text{Br}_2$ -os vagy a  $\text{KMnO}_4$ -os reakció.

**kérdés:** Vajon a  $\text{Br}_2$  addíciója az alábbi **egyszerű lépéssel** magyarázható-e?

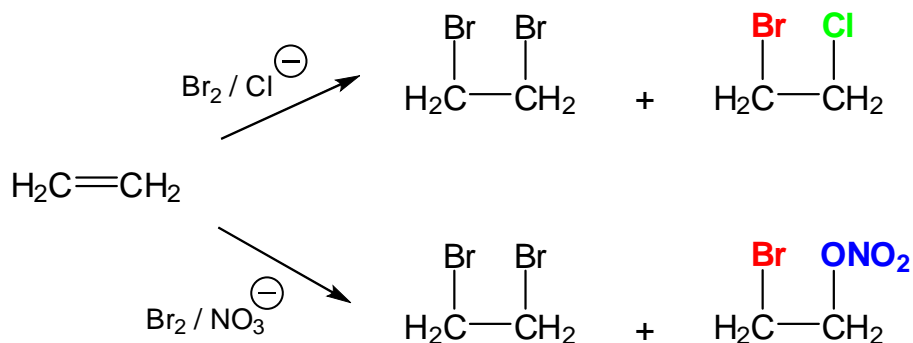


**válasz:** nem!



**magyarázat:** nem ilyen egyszerű a mechanizmus!

ha ugyanis a reakció során a brómból lehasadó bromid anion mellett **további nukleofilt** (aniont) is tartalmaz a reakcióelegy (pl.  $\text{Cl}^-$  vagy  $\text{NO}_3^-$ ), akkor az alábbi „vegyes” terméket kapjuk:

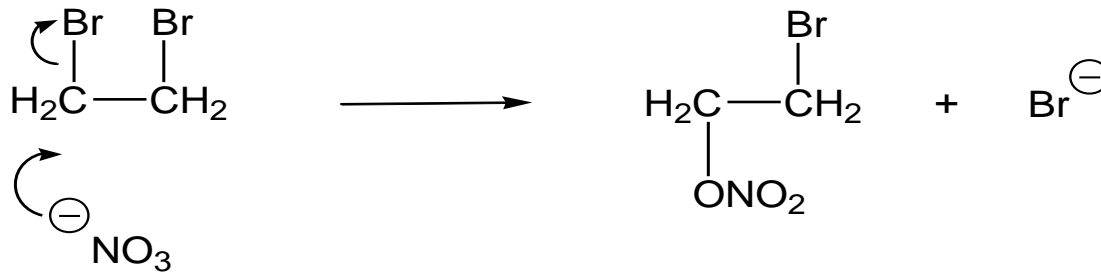


Tehát **nem egyetlen** lépés az addíció, s a  $\text{Br}_2$  vélhetőleg **heterolitikusan** bomlik.

**kérdés:** akkor tehát az  $A_E$  kétlépéses mechanizmus szerint megy?

**válasz:** igen

**megjegyzés:** elvileg ugyan elképzelhető volna az alábbi brómozást követő második (kísérő) lépés:

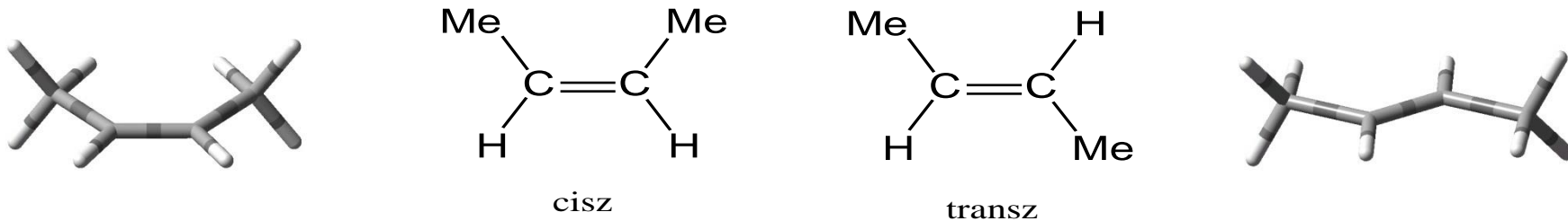


**de nem** ez az eset áll fenn,  
**nem** ez a magyarázat,  
**nem** ez a tényleges mechanizmus!

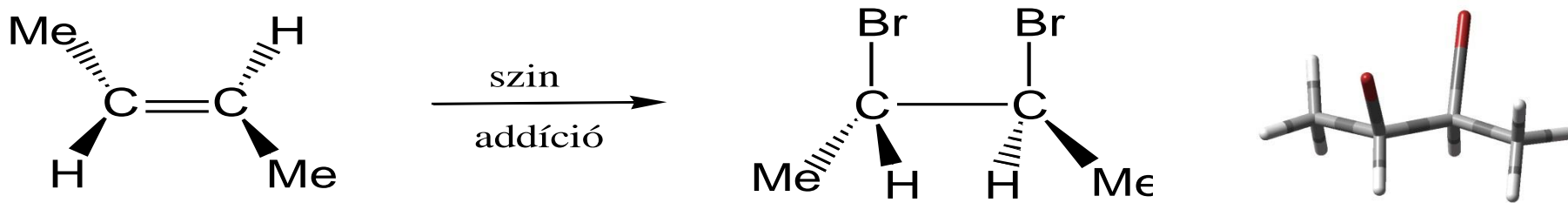
(a megoldást alább megtalálhatjuk majd.)

**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 Br<sub>2</sub> **egy lépésben** addicionálnádna, ám ekkor mindkét brómatom a szénhidrogén **egyazon oldalára** kell hogy kerüljön: ez a sztereokémiájú reakció a **szin-addíció**.



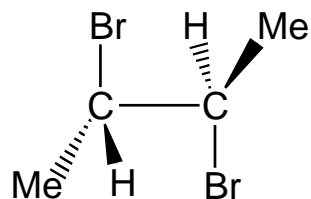
**szin-addíció esetén a várt termék konfigurációja:**

(2*S*,3*S*)-2,3-dibrómbután, vagy  
(2*R*,3*R*)-2,3-dibrómbután.

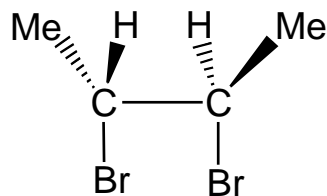
**tapasztalat:** De **nem** ezt az (2*S*,3*S*), **hanem** a „váratlan” (2*R*,3*S*) terméket kapjuk!

(A ténylegesen kapott termékben, ha a két brómatomot fedőállásba hozzuk, akkor az iménti feltételezéstől eltérően a két Me-csoportot a molekula egyazon térfelére esik.)

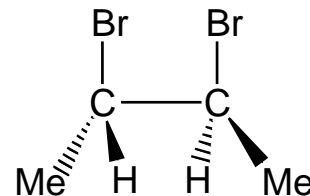
**megfigyelés:** Tehát **nem** az imént várt ( $2S,3S$ ), **hanem** a „váratlan” ( $2R,3S$ ) terméket kapjuk! A kapott termékben, ha a két brómatomot fedőállásba hozzuk, akkor a feltételezéstől eltérően a két Me-csoportot a molekula egyazon térfelén található.



a kapott, de **nem várt termék**  
 $2R,3S$

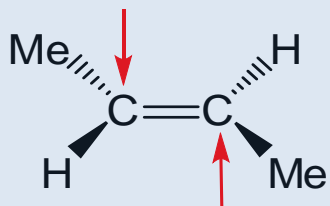


a várt, de nem kapott termékek  
 $2R,3R$  és  $2S,3S$

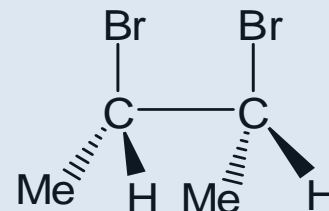
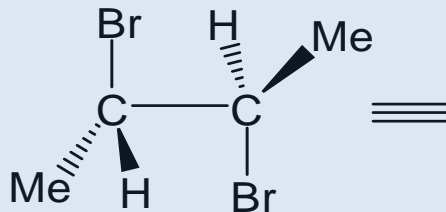


**következtetés:** Tehát **nem** a feltételezett *szin*-addíciós mechanizmus szerint megy a reakció!  
**kérdés:** De akkor hogyan?

**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.



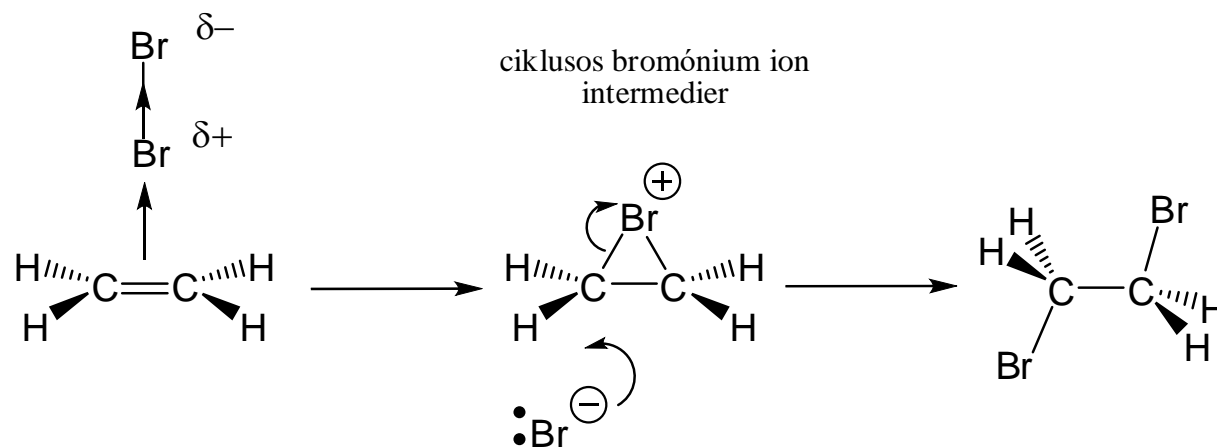
anti  
addíció



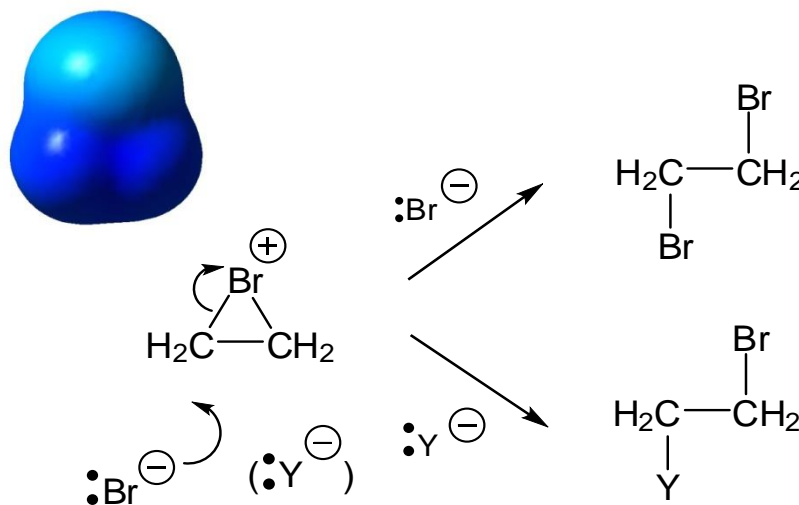
belső szimmetriával  
rendelkező termék

**kérdés:** Mi történik tehát a brómmolekula addíciója során?

**válasz:**



1. A  $\text{Br}_2$  molekula külső (N-) héján összesen 14 közös elektron van, ezért az **elektronhiányosnak** tekintendő.
2. Koordinálódik a  $\pi$ -elektronhoz, ami polarizálja a  $\text{Br}_2$  molekulát.
3. A  $\text{Br}_2$  **heterolitikusan hasad**, s így kialakul a bróm kation, amely mint elektrofil addicionálódik a  $\pi$ -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 (**szterikus gátlás**).



**memo:** ez egy valódi  $\text{S}_{\text{N}}2$  lépés azaz hátoldali támadás

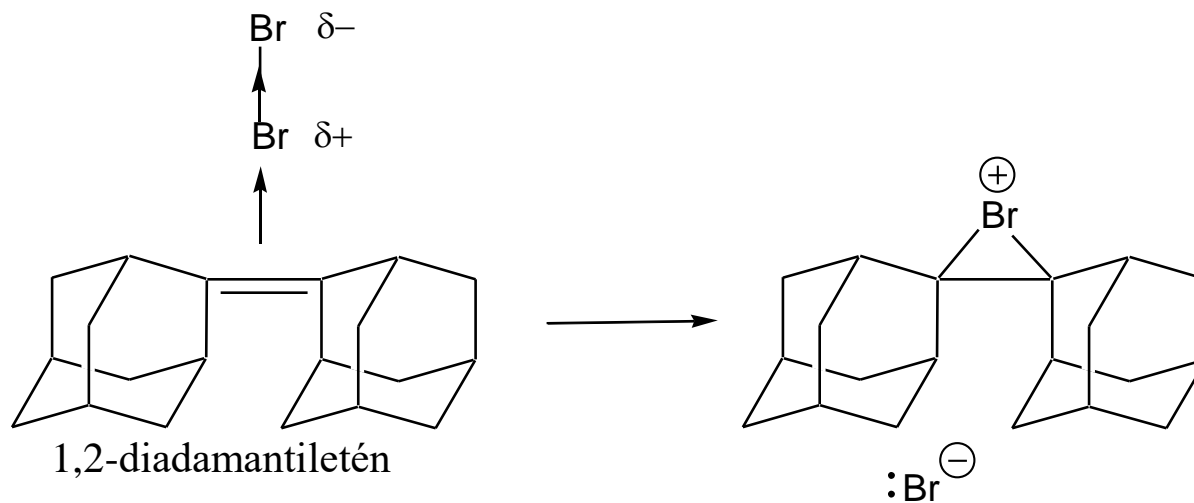
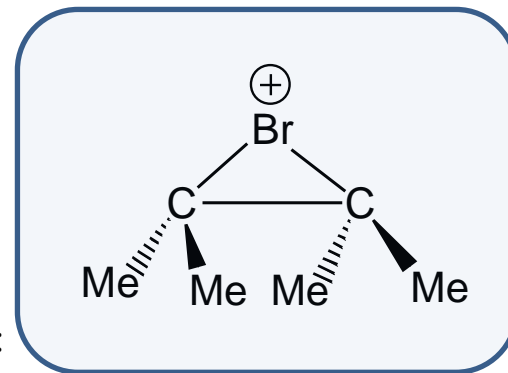


**kérdés:** Lehet-e bizonyítani a ciklusos bromónium kation (**köztitermék**) létét?

**válasz:** *igen*

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

2. valamint **izolálták** az alábbi addíció köztitermékét:



**memo:** a 2 db. adamantil csoport elektronküldő hatása miatt a köztitermék stabilitása megnő és izolálhatóvá válik.

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

**válasz:** igen, de

- F<sub>2</sub> esetén túl **heves** a reakció!

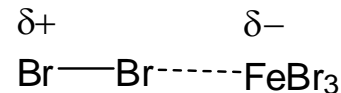
- Cl<sub>2</sub> esetén a ciklusos klorónium vegyület nem alakul ki, mert a klór elektronegativitása nagyobb mint a brómé és ezért nem „osztózik” az elektronpáron a szénnel:



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

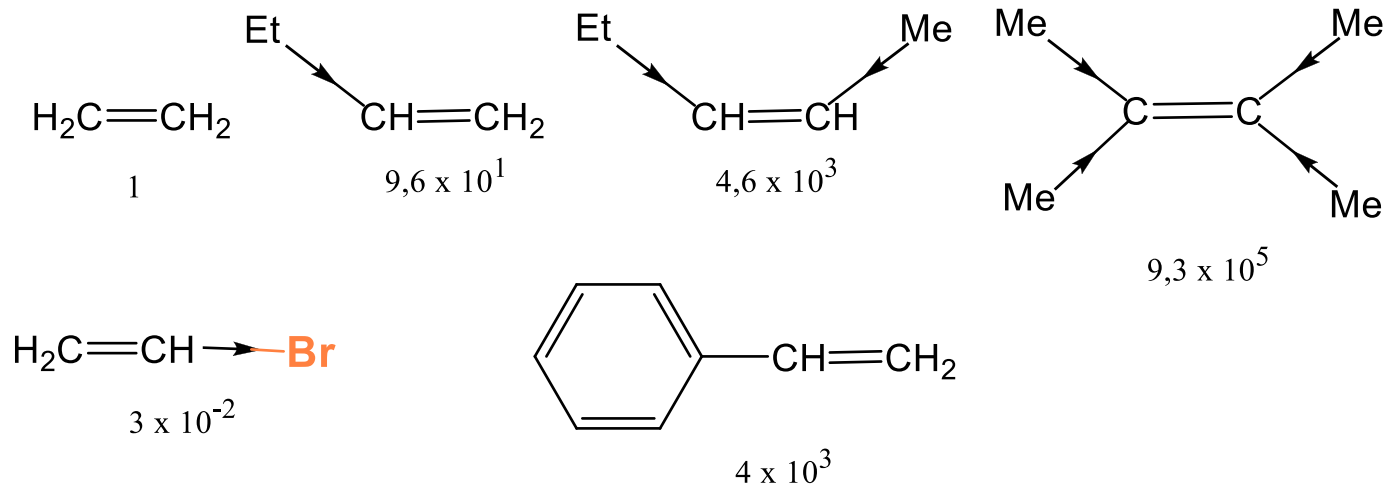
- I<sub>2</sub> esetén olyan a mechanizmus mint a brómnál megfigyelt csak a reakció **lomhább**.

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



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

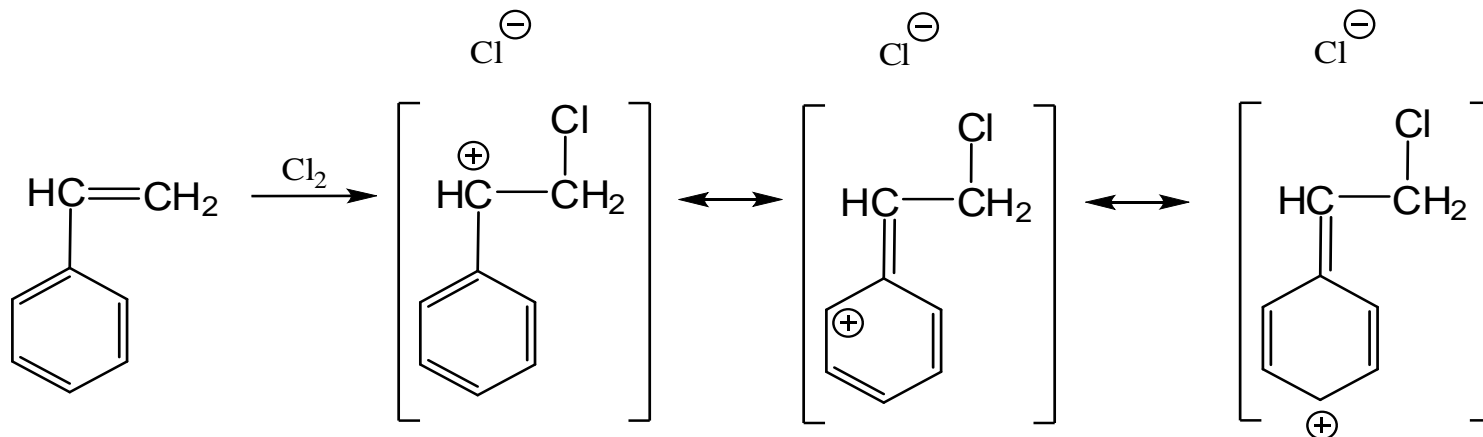
**tapasztalat:** a relatív sebességi együtthatók ( $k$ ) a következő módon alakulnak:



- elektronküldő csoportok **fokozzák** (a Me- csoportok **szterikus gátlása** másodlagos),
- **elektronvonzó** csoportok **csökkentik** a reakciósebességet.

**kérdés:** A sztirolban a fenilcsoport hogyan gyorsítja a reakciót?

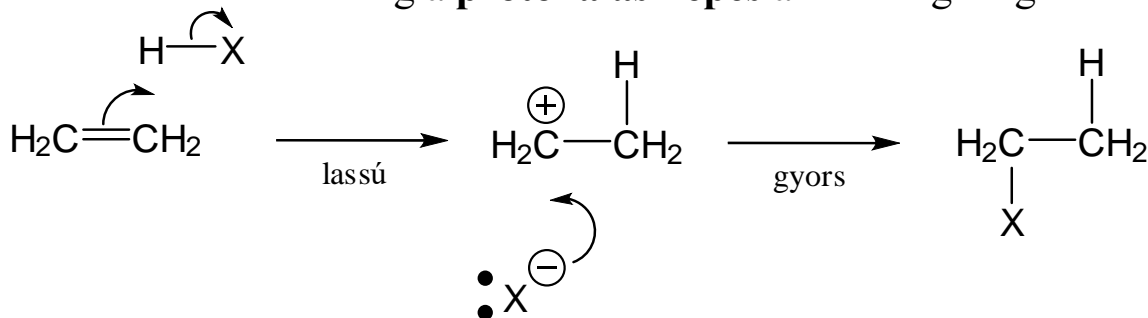
**magyarázat:** a reakció első lépését követően kialakuló **karbokation** intermedier a fenilcsoport révén **delokalizálódni tud**, s ezáltal csökkenti a köztitermék aktiválási szabadentalpiáját!



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

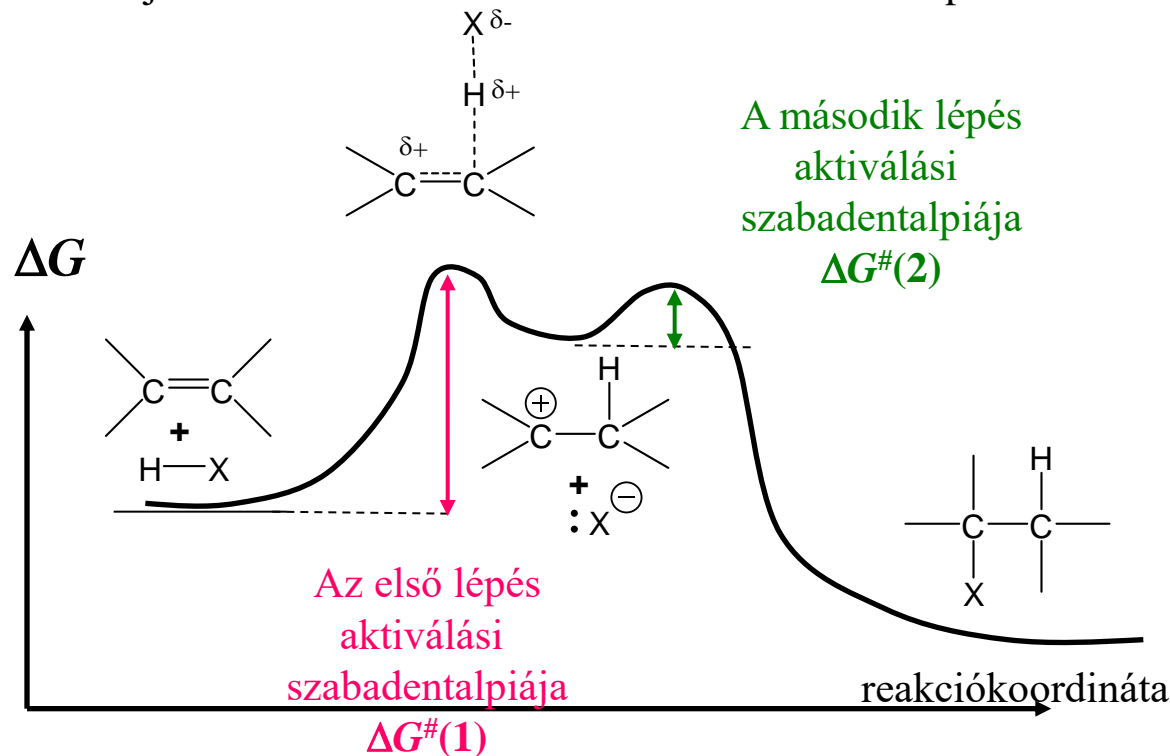
**válasz:** igen

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



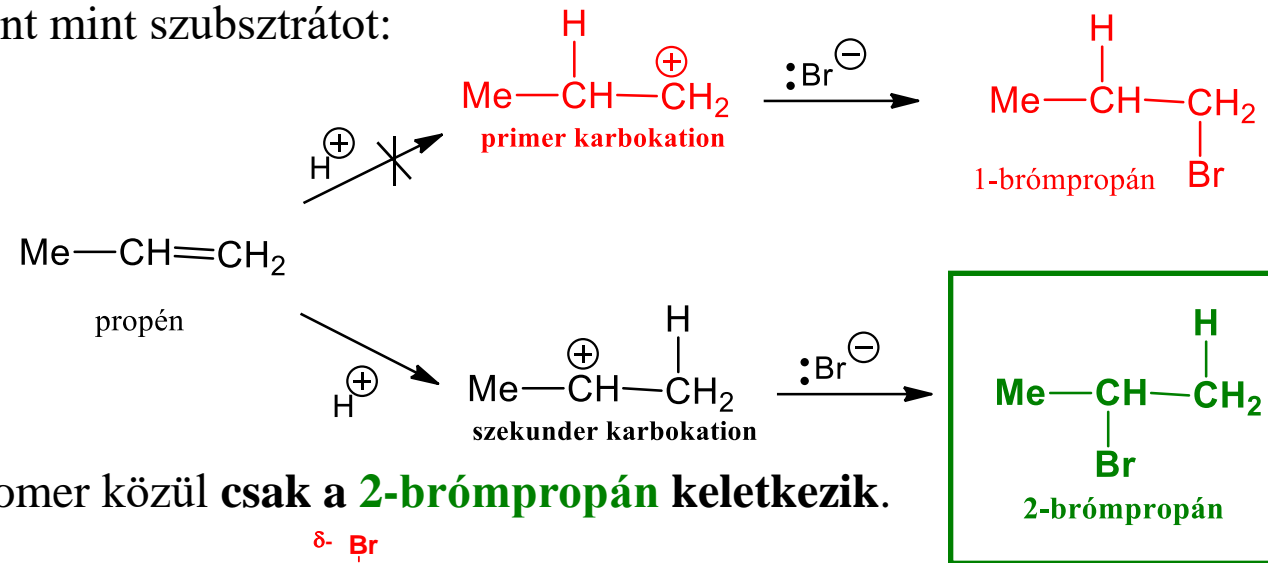
**memo:** Mivel a hidrogénnek nincs „elektronpárja” így a köztitermék a „nyílt” és nem a ciklusos karbokation.

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



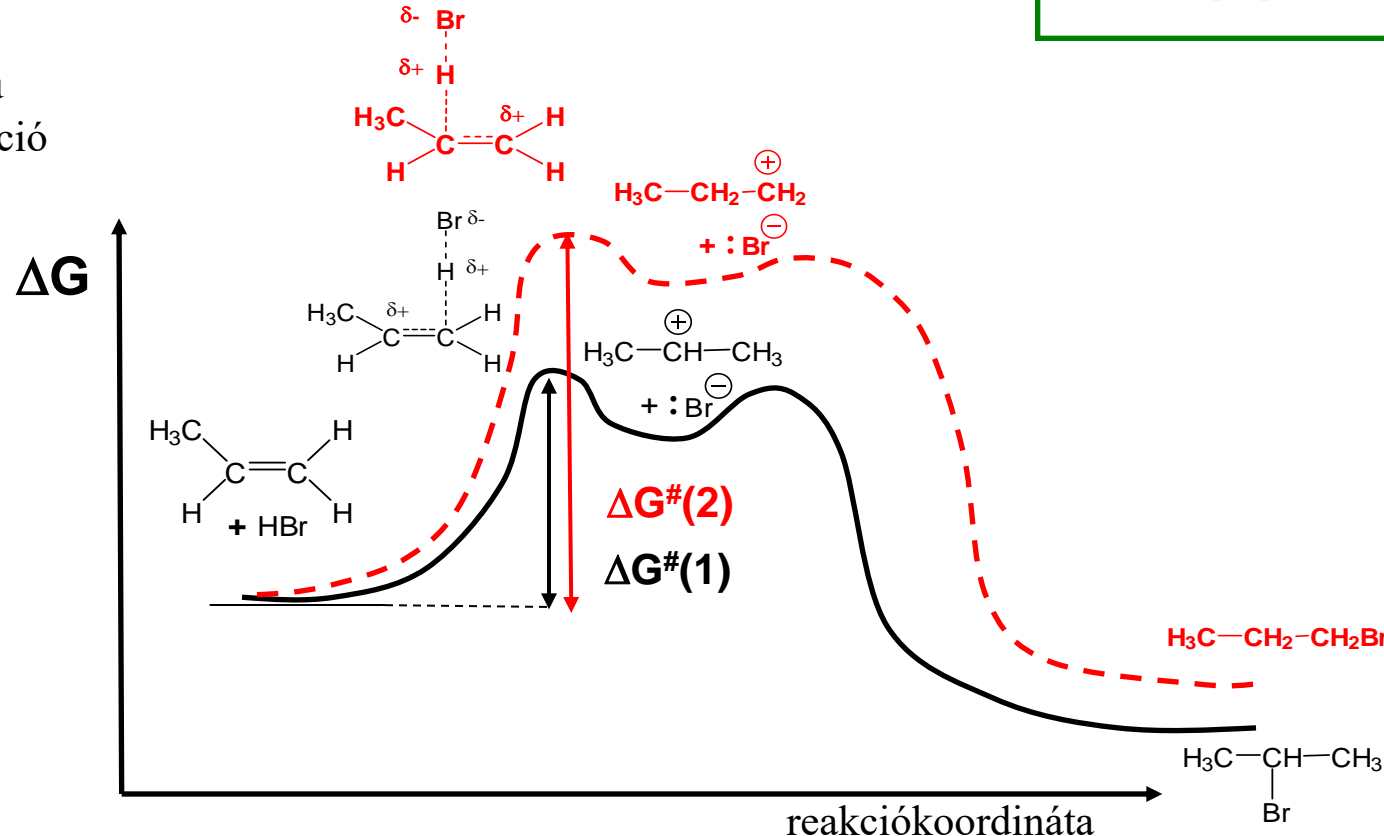
**kérdés:** Hogyan addicionálódik a HX egy **nem szimmetrikus** konstitúciójú szubsztrátra?

**tapasztalat:** tekintsük a propént mint szubsztrátot:

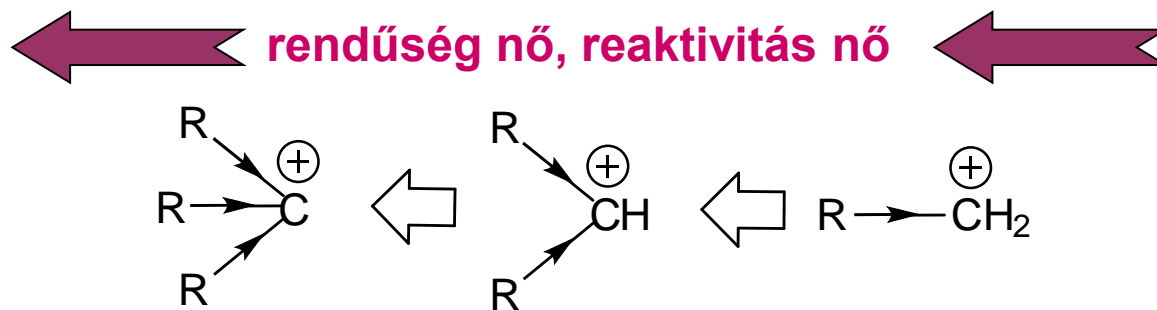


A két lehetséges izomer közül **csak a 2-brómpropán keletkezik.**

**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**

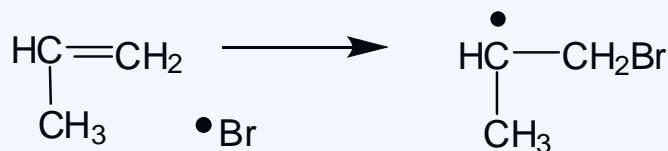


érthető, hogy miért nem képződik 1-brómpropán.

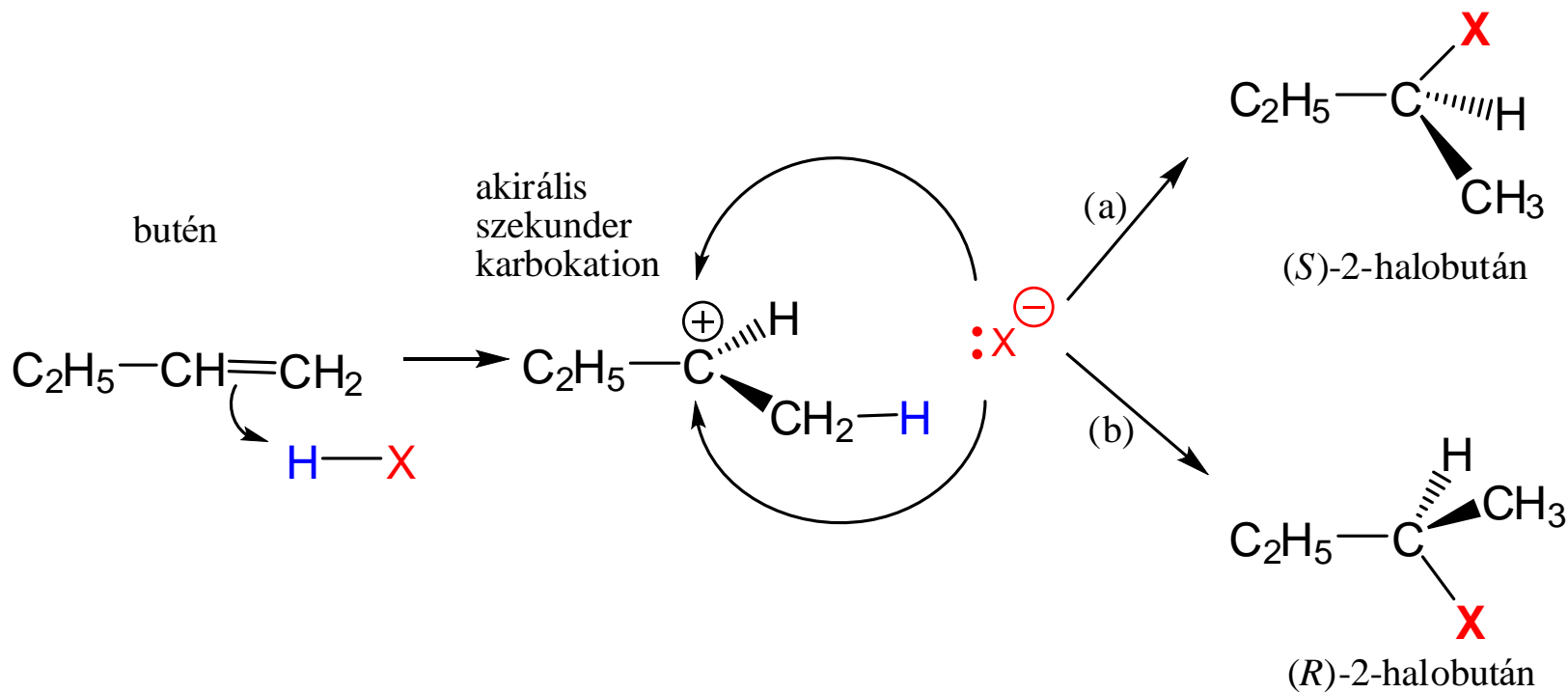
**Ez a Markovnyikov-szabály:**

- 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?

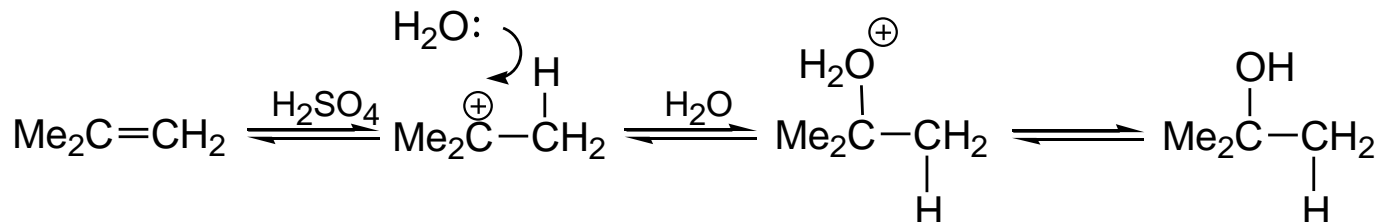


**tapasztalat:** Az akirális köztitermék trigonális planáris szerkezetű, így a halogenid egyenlő eséllyel lép be mind az (a) mind a (b) úton **racemátot** eredményezve.

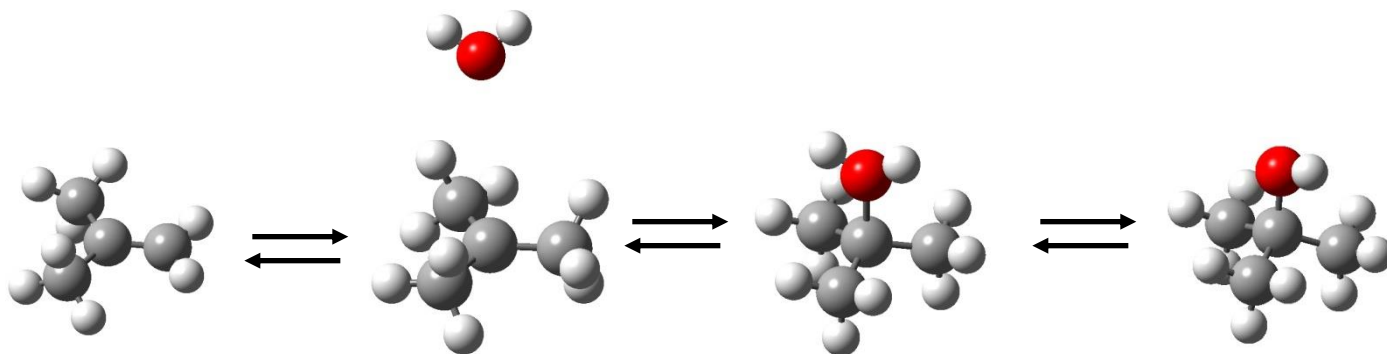
**válasz:** az addíció **nem sztereoszelektív**.

**kérdés:** Lehet-e H<sub>2</sub>O-t addicionálni?

**tapasztalat:** ha olyan sav van jelen, amelynek **anionja gyenge nukleofil** (pl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ⇒ HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) akkor a vízaddíció eredményes és a következő módon megy:

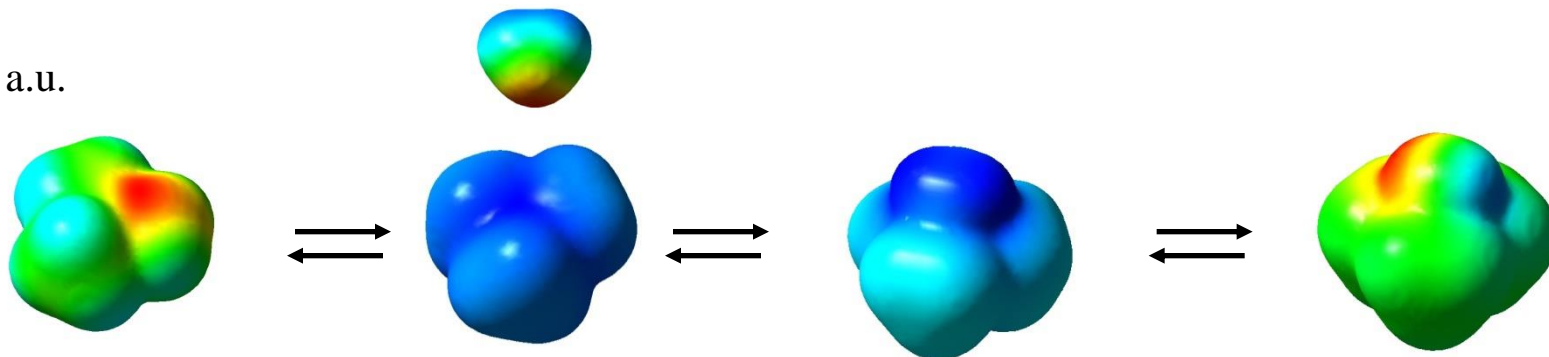


**magyarázat:** a víz a sav anionjánál (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) **erősebb**, de legalább is **eredményesebb** nukleofil. (Ez egy savkatalizált addíció.)



**TD**

$\rho = 0.0004$  a.u.



$-0.02 \leq \text{töltés.} \leq 0.02$

$-0.22 \leq \text{töltés.} \leq 0.22$

$-0.26 \leq \text{töltés.} \leq 0.26$

$-0.07 \leq \text{töltés.} \leq 0.07$

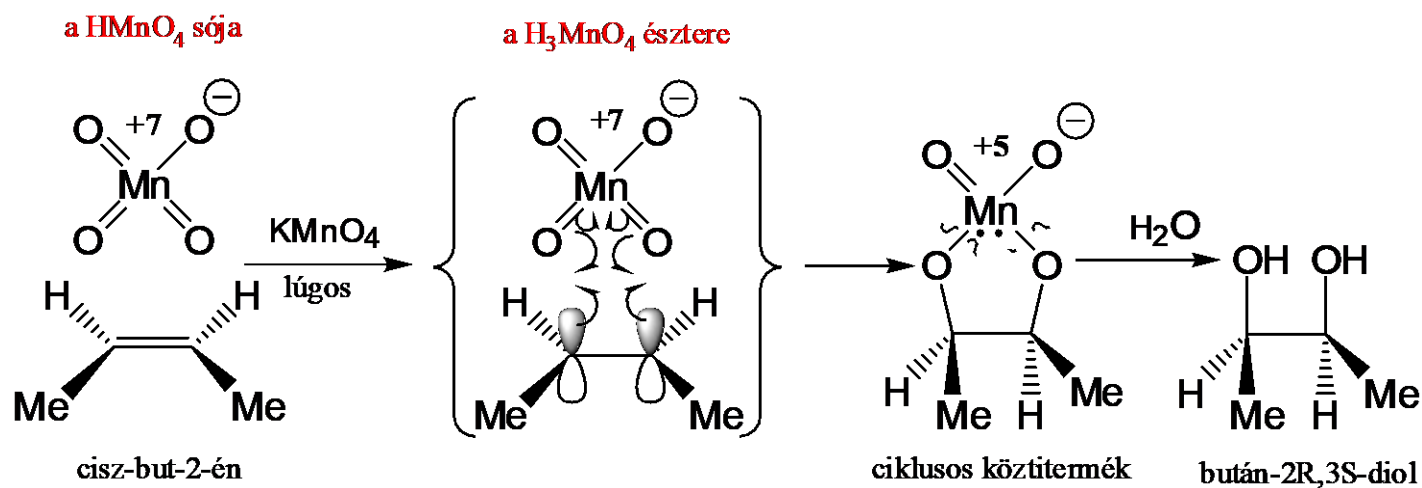
**EPS**



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

**memo:** ez a reakció a hidroxilezés

**tapasztalat:** az alábbi reakció jól megy:

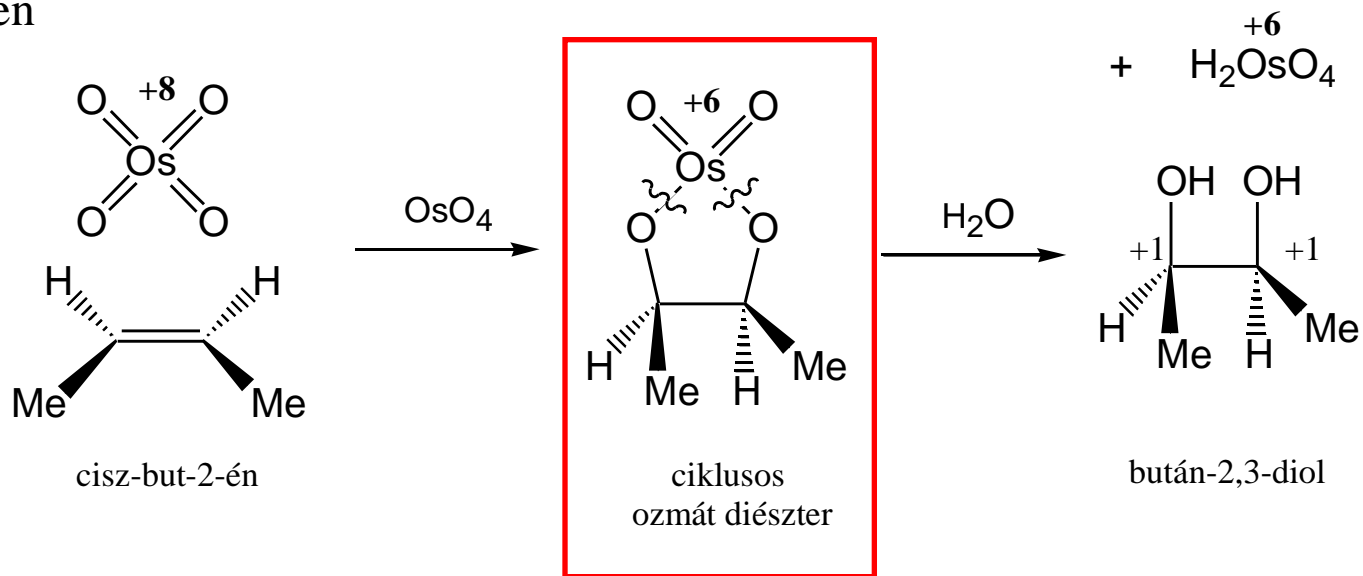


**leírás:** oxido-redukciós folyamat: a  $Mn^{+7}$ -ből lesz  $Mn^{+5}$  (redukálódik)  
azaz a  $Mn^{+7}$  az **elektrofil** és  $-1$ -es C-ből  $0$ -as C lesz: oxidálódik.

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

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

**válasz:** igen



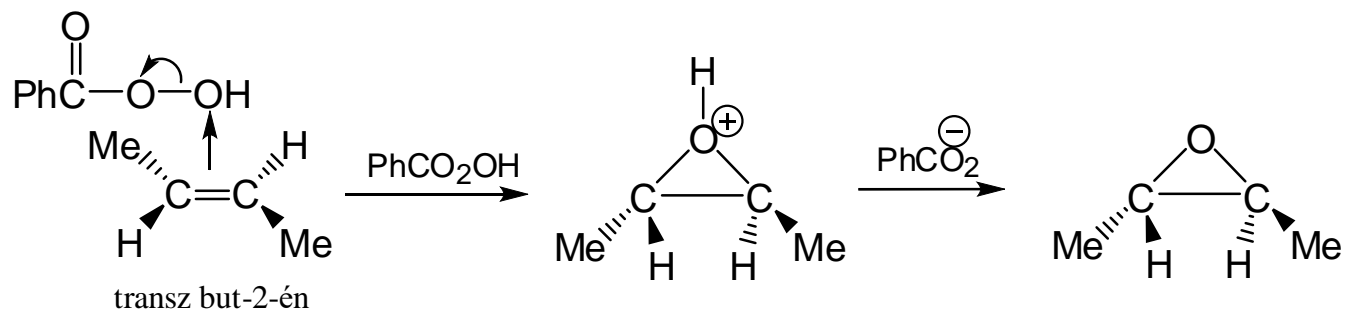
**memo:**

- a reakciókban a Mn<sup>+7</sup> és az Os<sup>+8</sup> mint elektroncsapdák szerepelnek
- mindkét reakció **szin-mechanizmusú addíció**,
- az OsO<sub>4</sub> felettébb drága és igen toxikus.

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

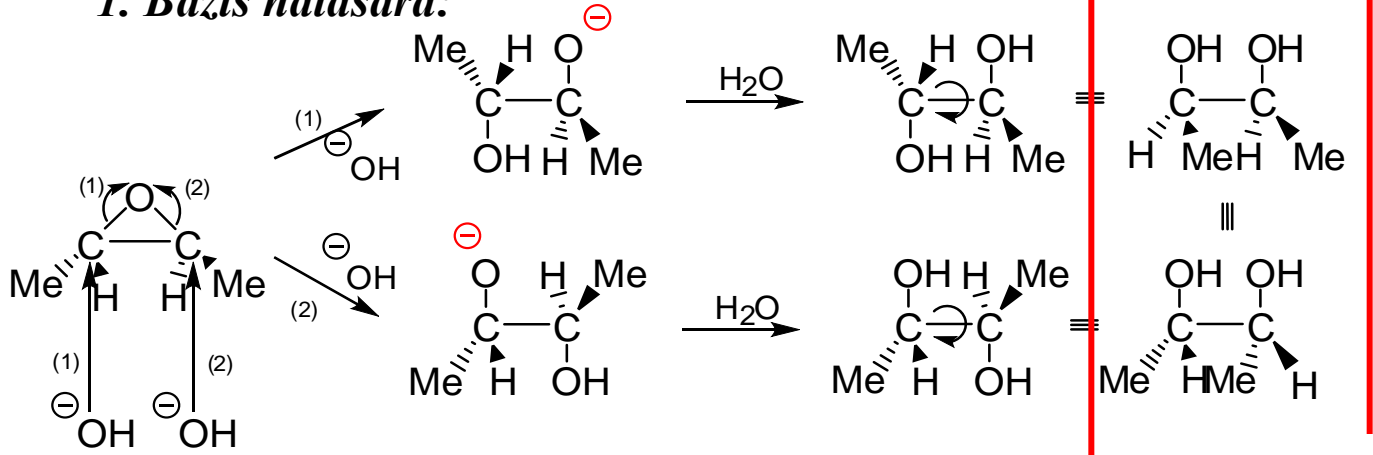
**válasz:** igen, peroxisavakkal:

Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

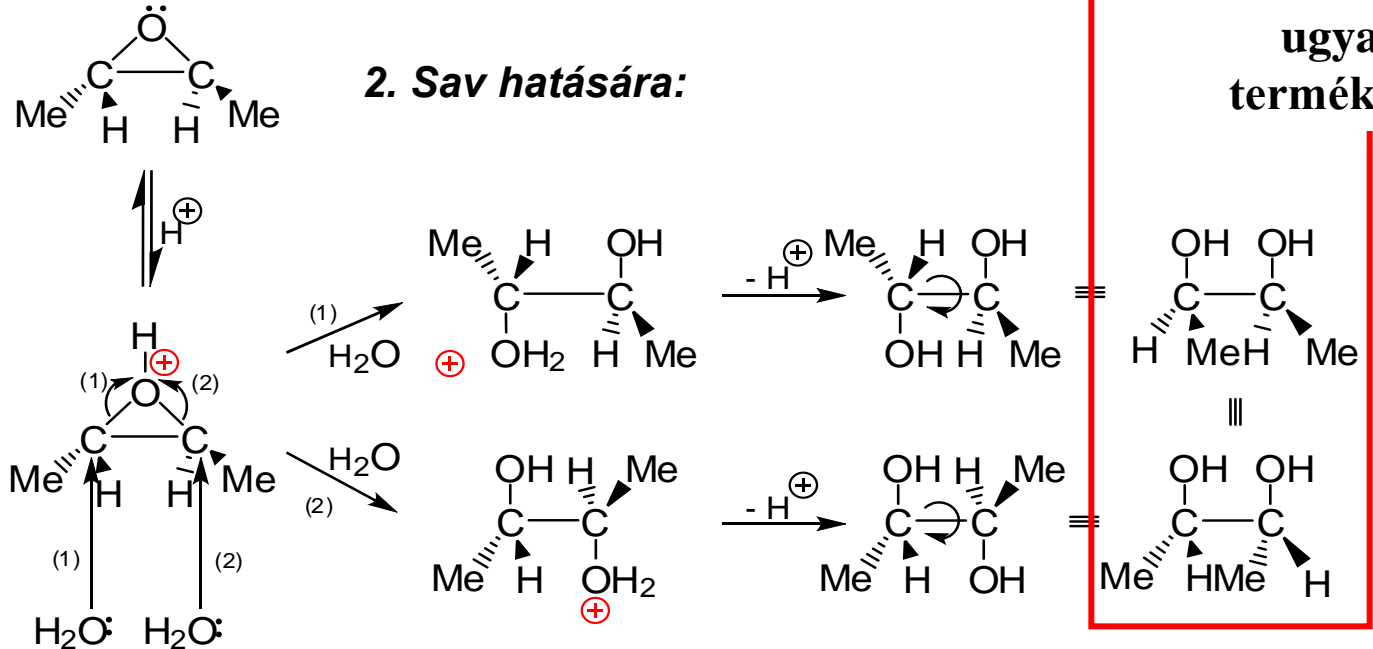


**tapasztalat:** epoxid képződésen keresztül megy a reakció, amely vegyület bár stabilis, azért „felnyitható”:

**1. Bázis hatására:**



**2. Sav hatására:**



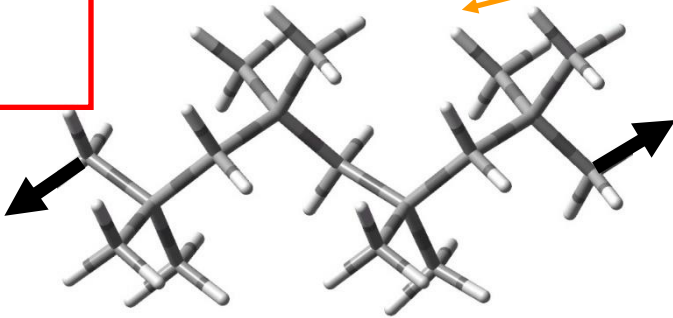
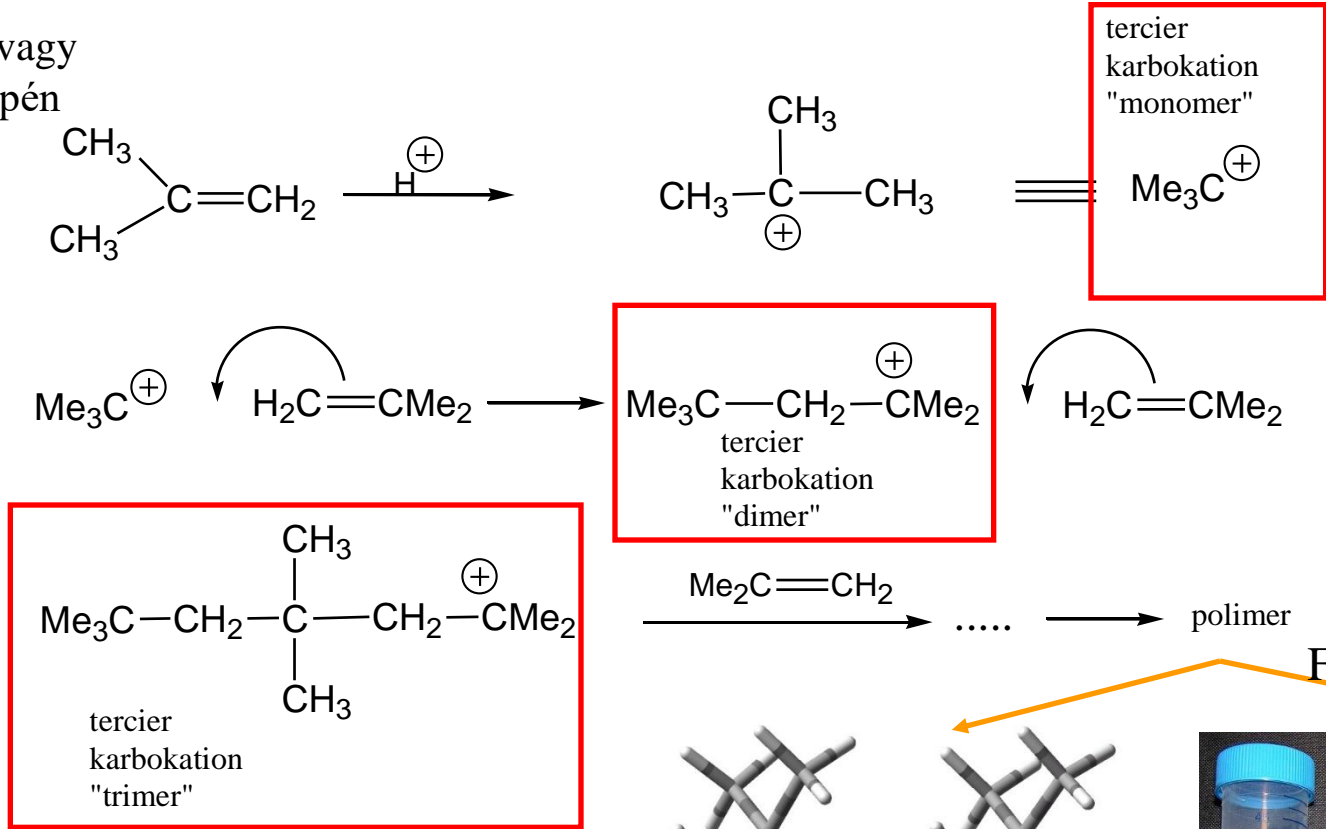
minden esetben  
**ugyanazt a**  
terméket kapjuk

**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 **karbokation** (<sup>t</sup>Bu kation) eredményez (láncreakció első lépése). Ez a molekula elektrofil, ahogy a folyamatot iniciáló H<sup>+</sup> is az volt. Megfelelő feltételek mellett egy következő 2-metilpropénre addicionálódva (Ad<sub>E</sub>) létrejön a „dimer” (2,2,4-trimetilpentil kation), amely szintén egy karbokation és így hatékony elektrofil.

*izobutilén* vagy  
2-metilpropén



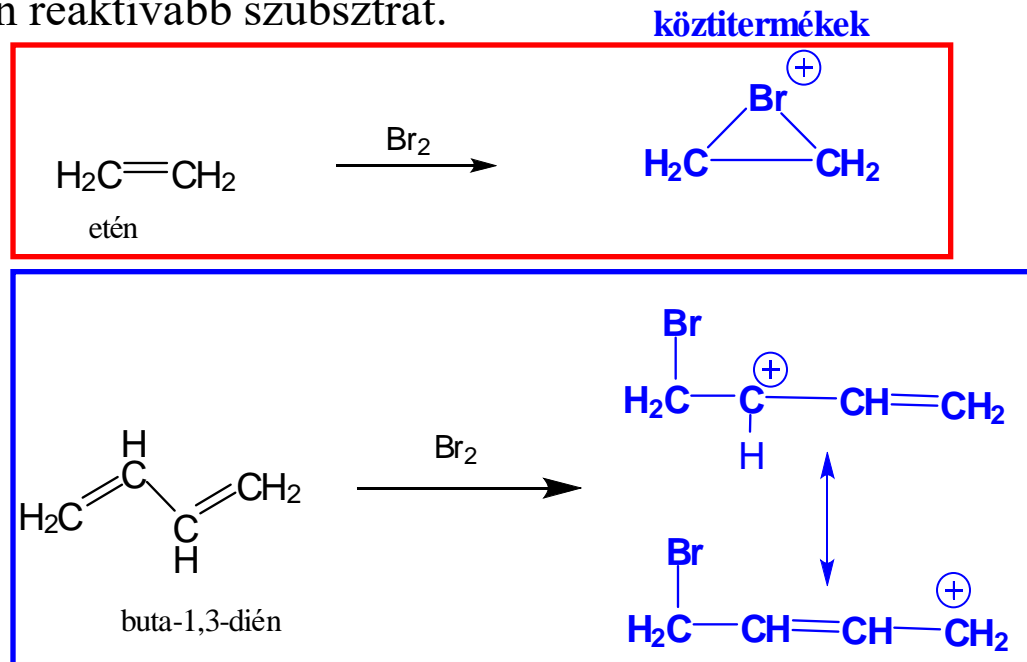
polimer **Polipropilén:**  
Falkon csövek, stb.



**kérdés:** Konjugált kettős kötések tartalmazó molekula hogyan vesz részt Ad<sub>E</sub>-reakcióban?

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

**tapasztalat:**

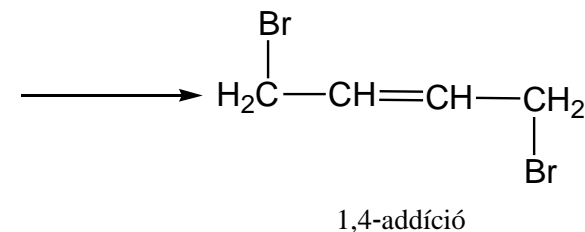
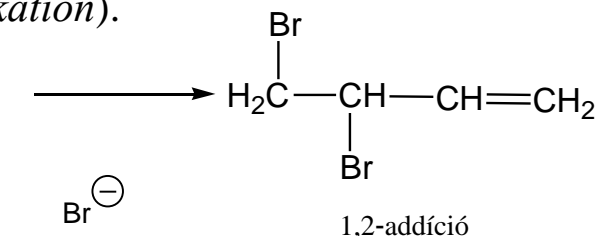


**memo:** a két **közti-termék** eltérő módon stabilizálódik:

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

**eredmény:** egy keverék:

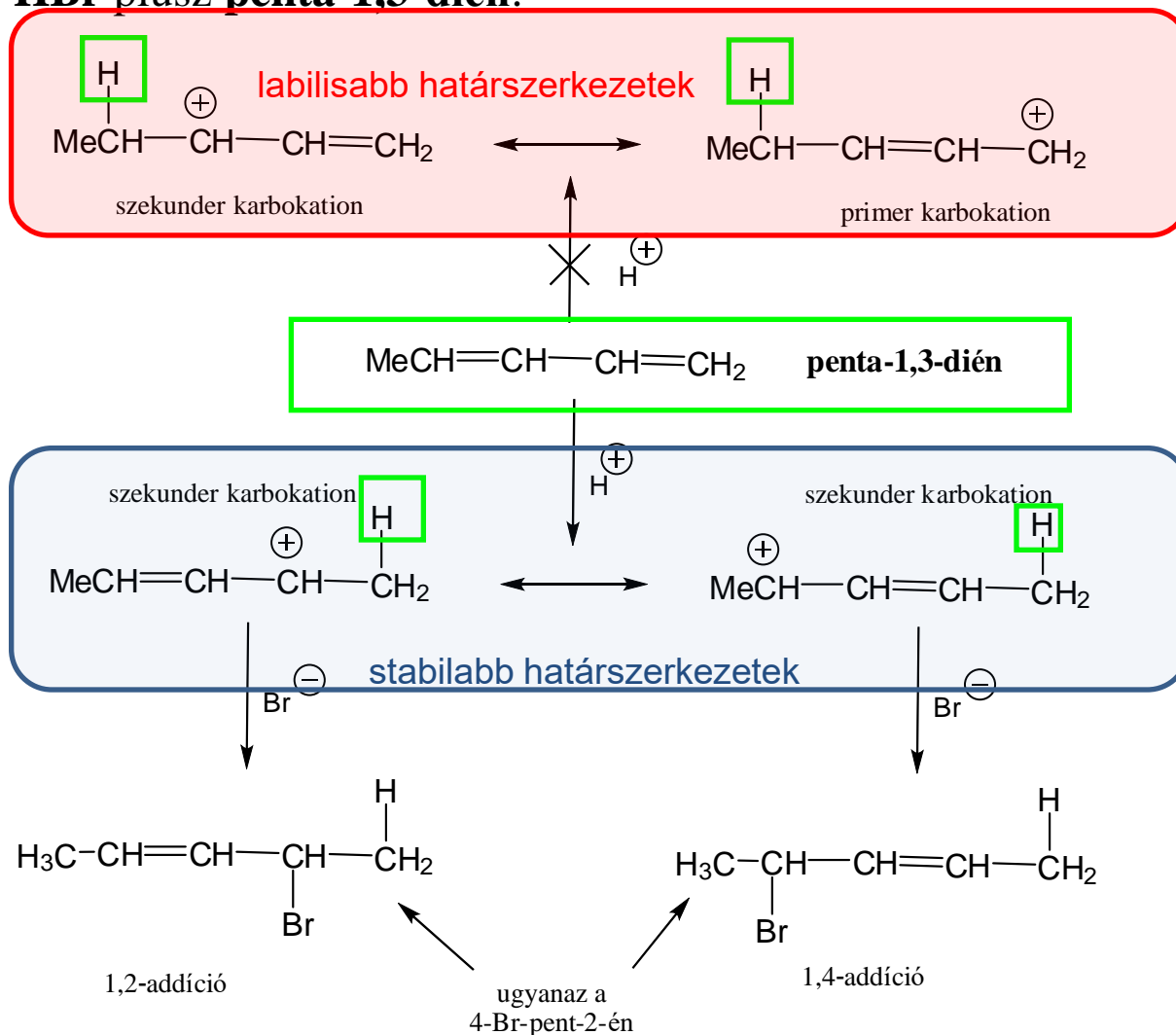
- a 3,4-dibrómbut-1-én
- a 1,4-dibómbut-2-én



**memo:** a termékarány befolyásolható pl. a hőmérséklettel

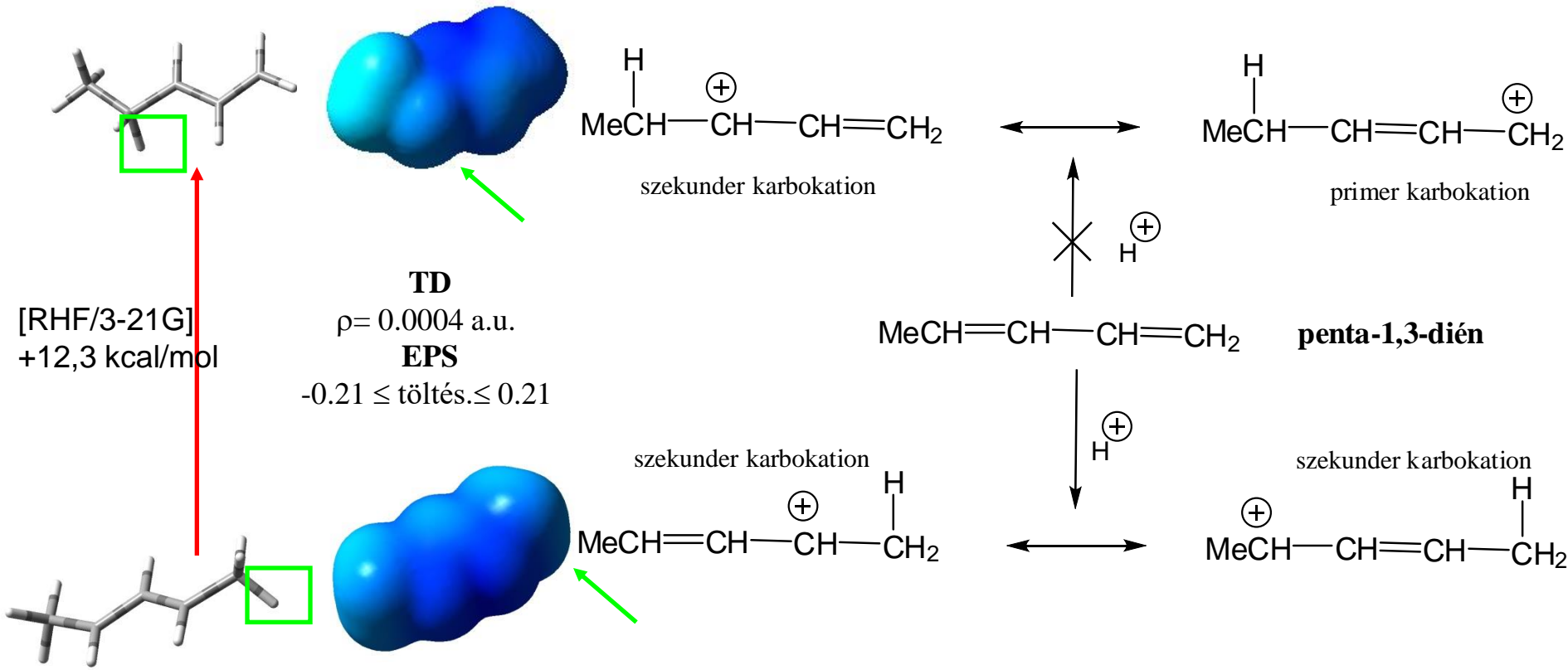
**kérdés:** Mit eredményez egy **nem szimmetrikus konjugált kettős** kötések tartalmazó molekula  $\text{Ad}_E$ -reakciója egy nem szimmetrikus reagenssel?

**kivitelezés:** **HBr plusz penta-1,3-dién:**

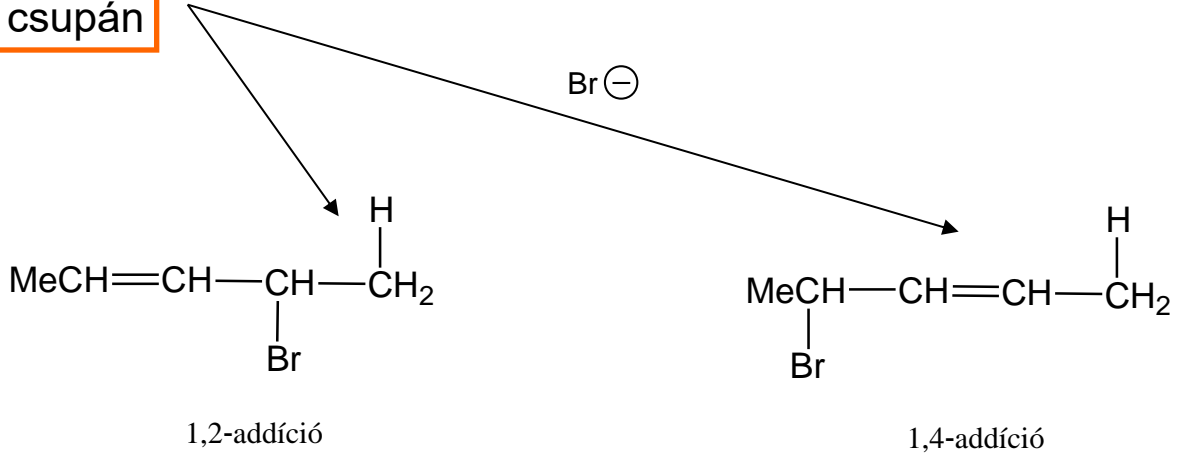


**memo:** A stabilabb közttermék az amelynek a képződését magyarázó határszerkezetben a karbokation rendűsége magasabb.

A *Markovnyikov*-szabály itt is érvényes: a  $\text{H}^+$  oda megy ahol több a H.



az alacsonyabb energiájú köztitermék képződik csupán

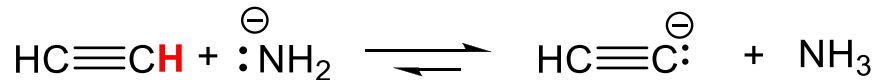


**kérdés:** Megfigyelhetünk-e Ad<sub>E</sub>-reakciót **alkin szubsztrátok** esetén?

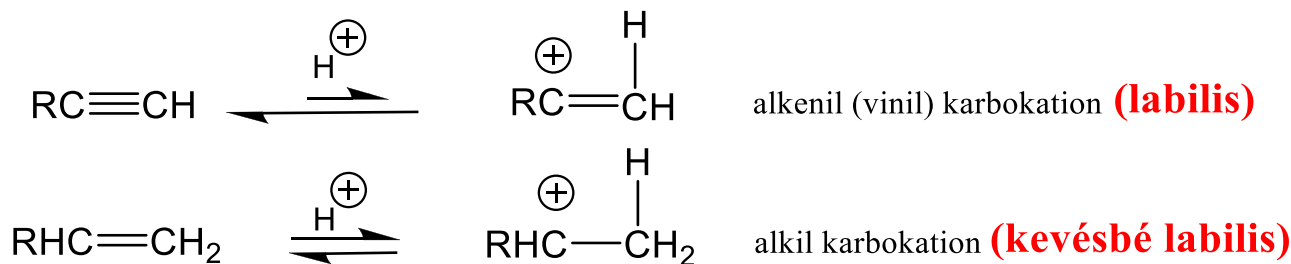
**válasz:** **igen**, bár látszólag furcsa módon **a reakció lomhább** mint az alkének esetében. **Miért?**

**tapasztalatok:**

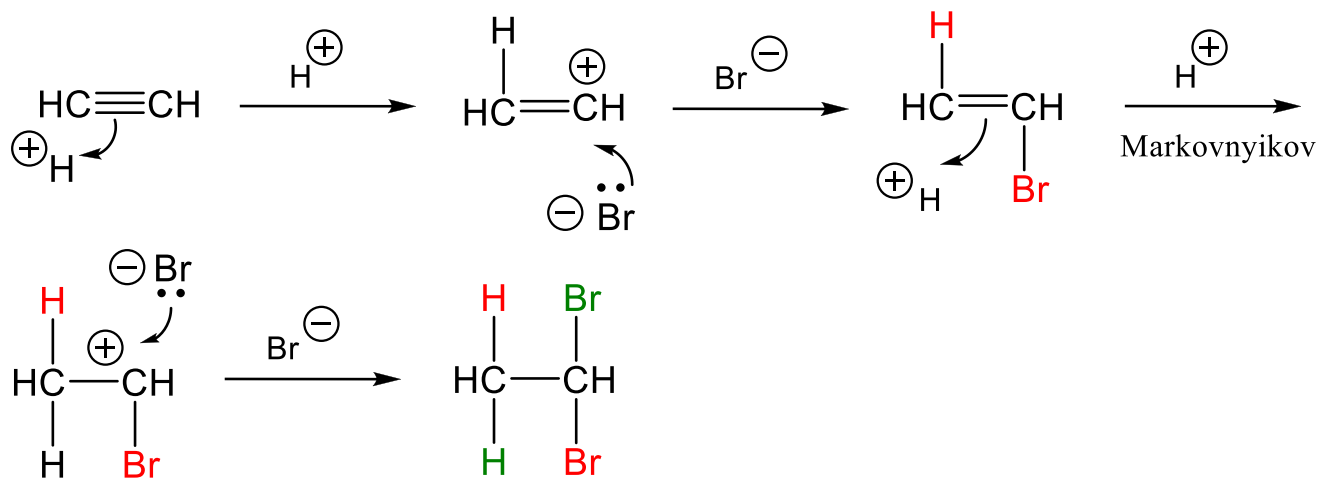
- **egyrészt** az alkinek viszonylag **erős savak**, s ezért a proton átadás lesz az uralkodó pl:



- **másrészt** a keletkező telítetlen karbokation (pl. vinil kation CH<sub>2</sub>=CR<sup>+</sup>) sokkal kevésbé stabilis mint telített analógja, s ezért nem megy az Ad<sub>E</sub> reakció olyan könnyen:



- továbbá, pl. a HBr addíció akár félúton leállítható, mivel a második HBr addíciója elektronszerkezeti és sztérikus (térbeli) okok miatt lassabb.





# IV. Nukleofil addíció

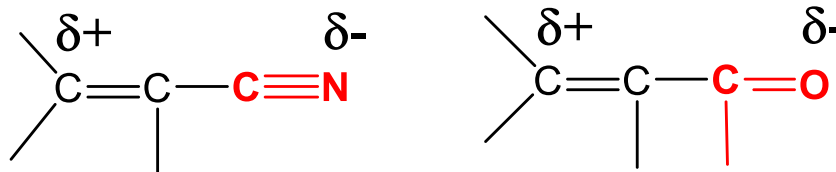
## I) Addíció C=C kettős kötésre

**memo:** a C=C rendszerek **jellegzetesen Ad<sub>E</sub>** reakcióban vesznek részt.

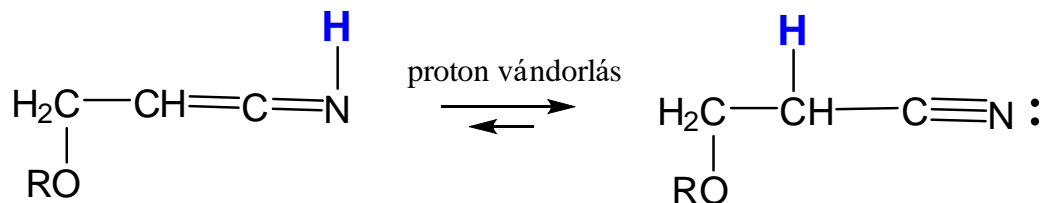
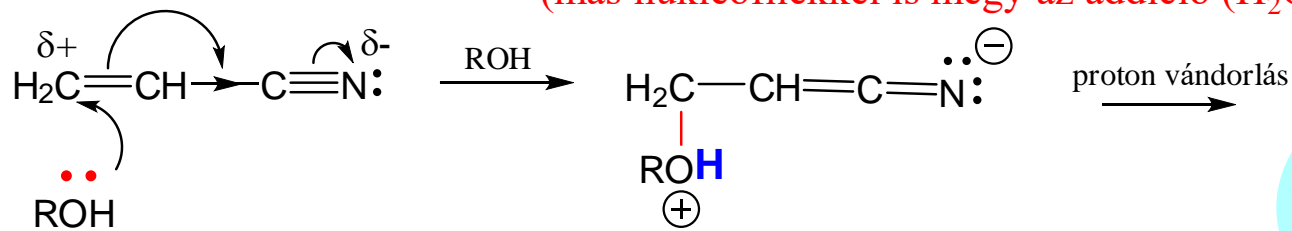
**kérdés:** Megfigyelhetünk-e Ad<sub>N</sub>-reakciót alkének esetében?

**válasz:** igen, ha például a C=C alaprendszer tartalmaz **konjugált helyzetben** egy **elektronszívó** csoportot, pl: C=O C≡N

Az így kapott, cianoetilén illetve karboniletilén szerkezetek pozitív polaritású etilén része Ad<sub>N</sub> reakcióban vehet részt, pl.:



**1. példa:** akrilnitril alkoholízise (más nukleofilekkel is megy az addíció (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, RNH<sub>2</sub>))



a keletkező bipoláris köztitermék egy O⇒N vagy N⇒C intramolekuláris protontranszferrel stabilizálódik.

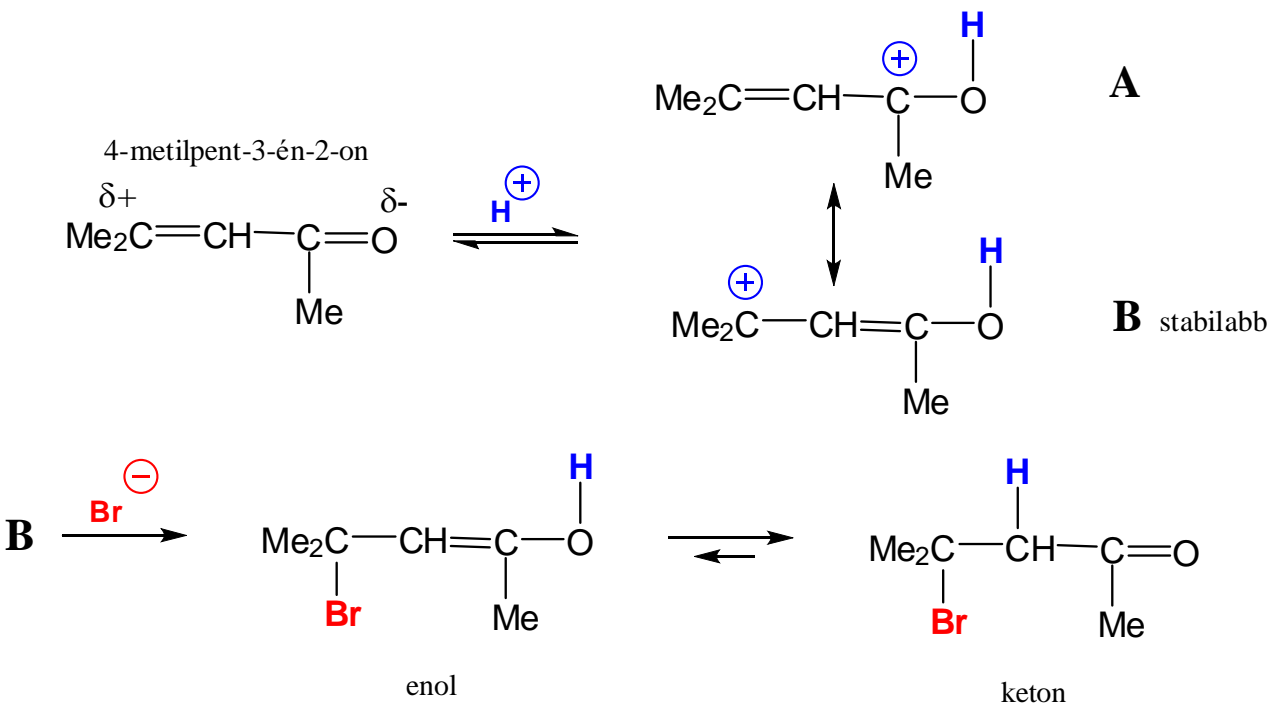
**memo:** - a nukleofil a **pozitívabb** (a szubsztituátlan sp<sup>2</sup>-es) szénatomra támad,  
- a **nitrilcsoport** látszólag nem vesz részt a reakcióban,  
- ha bázis van jelen, akkor a reakció gyorsabban megy, mivel a bázis hatására az ROH-ból a lényegesen jobb RO<sup>-</sup> (alkoxidanion) nukleofil képződik.

## 2. példa: karboniletilén rendszer $Ad_N$ -reakciói :

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

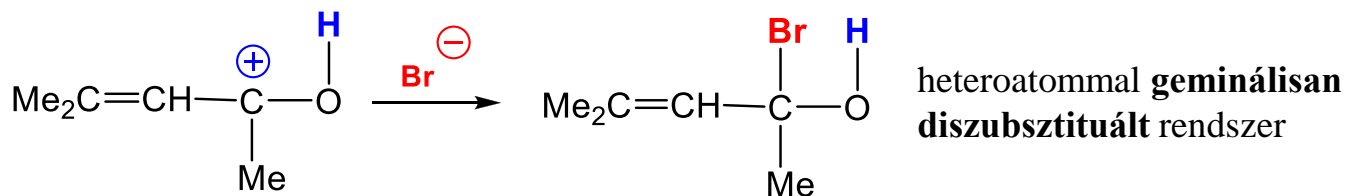
**memo:** több nukleofil is szóba jöhet pl. HBr-ből a bromidion, Grignard-reagensből az alkil- vagy aril-rész:

### 2.1. példa alkil-alkenil-keton 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, ám az így kapott termék labilisabb és ezért visszaalakul:

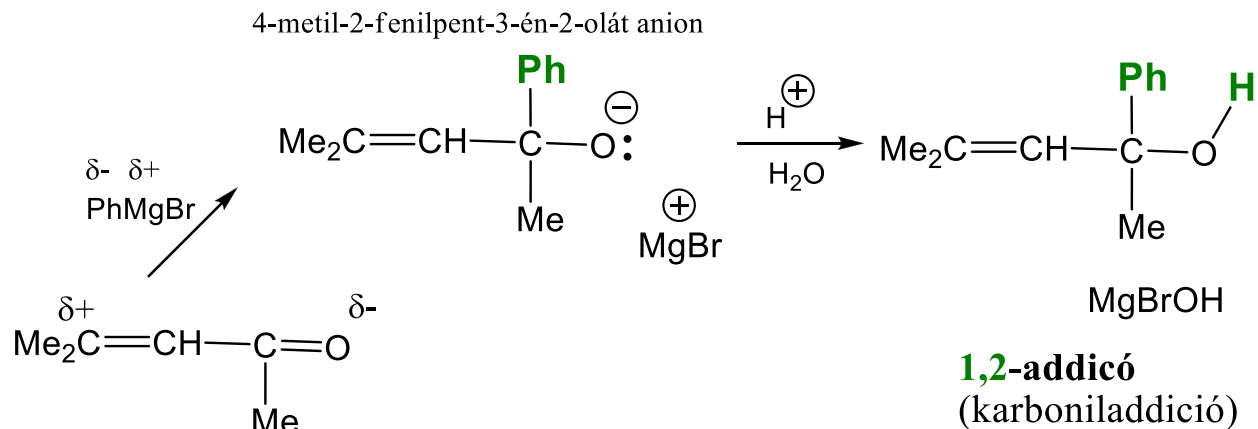


**kérdés:** mi a helyzet ha a kiindulási keton helyett **aldehid** vagy **karbonsav** szerepel?

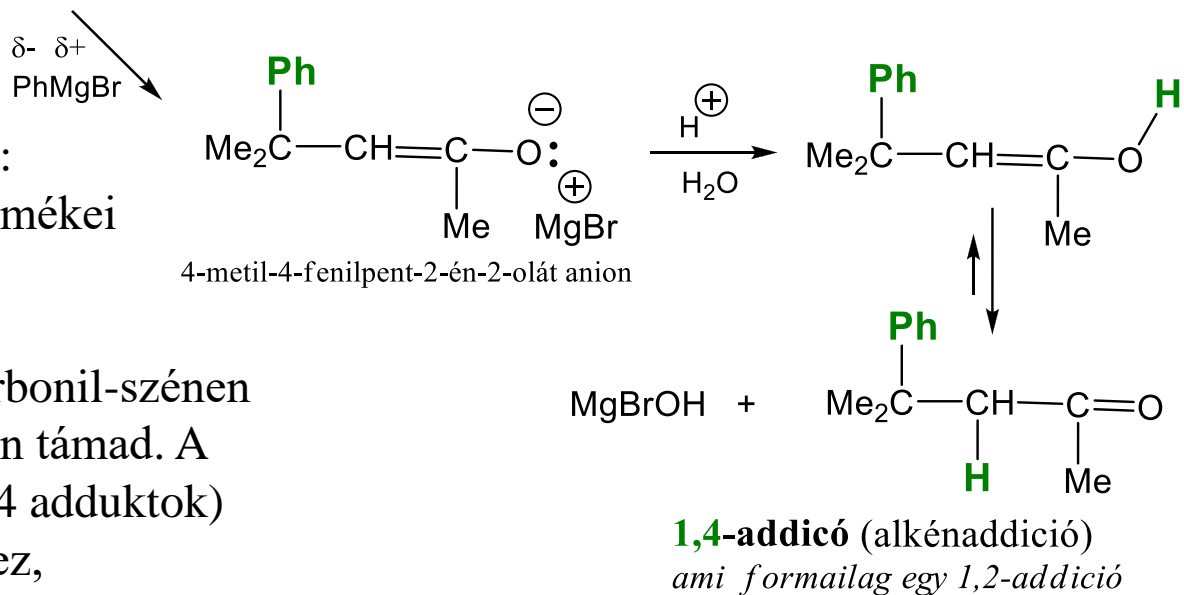
**válasz:** a reakció így is megy, de karbonsav esetén lomhább a reakció.

## 2.2. példa alkil-alkenil-ke-ton reakciója Grignard reagenssel:

**memo:** más fémorganikus reagenssel is megy az addíció (RLi, R<sub>2</sub>CuLi, ..)



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



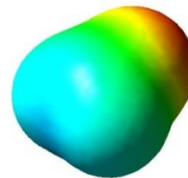
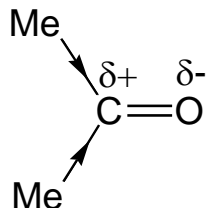
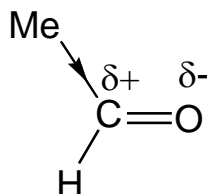
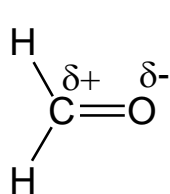
**leírás:** a nukleofil (Ph<sup>δ-</sup>) vagy a karbonil-szénen vagy az alkén („stabilisabb”) szénén támad. A kapott ionos termékek (1,2 vagy 1,4 adduktok) protikus közegben enolt eredményez, amely 1,4 addukt esetében tautomerizálódhat.

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

## II) Addíció C=O (karbonil) csoportra

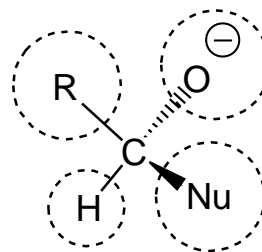
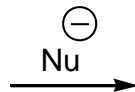
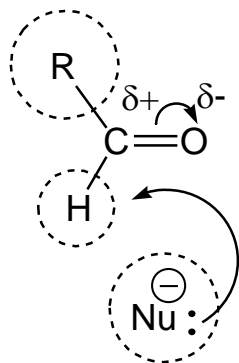
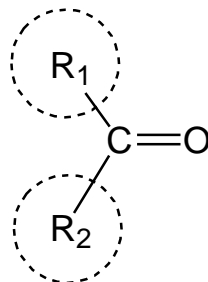
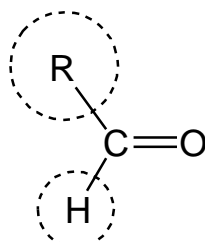
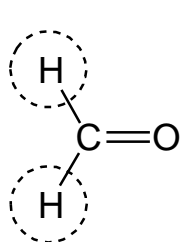
**kérdés:** milyen szerepe van az  $R_1R_2C=O$  molekula reaktivitásában az  $R_1$  és  $R_2$  csoportnak?

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



**EPS**  
 $-0.06 \leq \text{töltés} \leq 0.06$

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

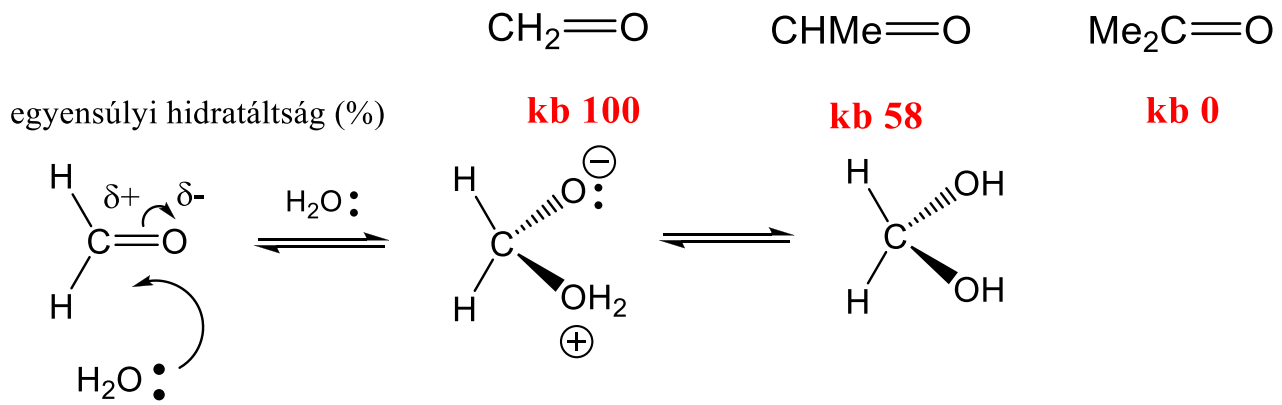


planáris

tetraéderez

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

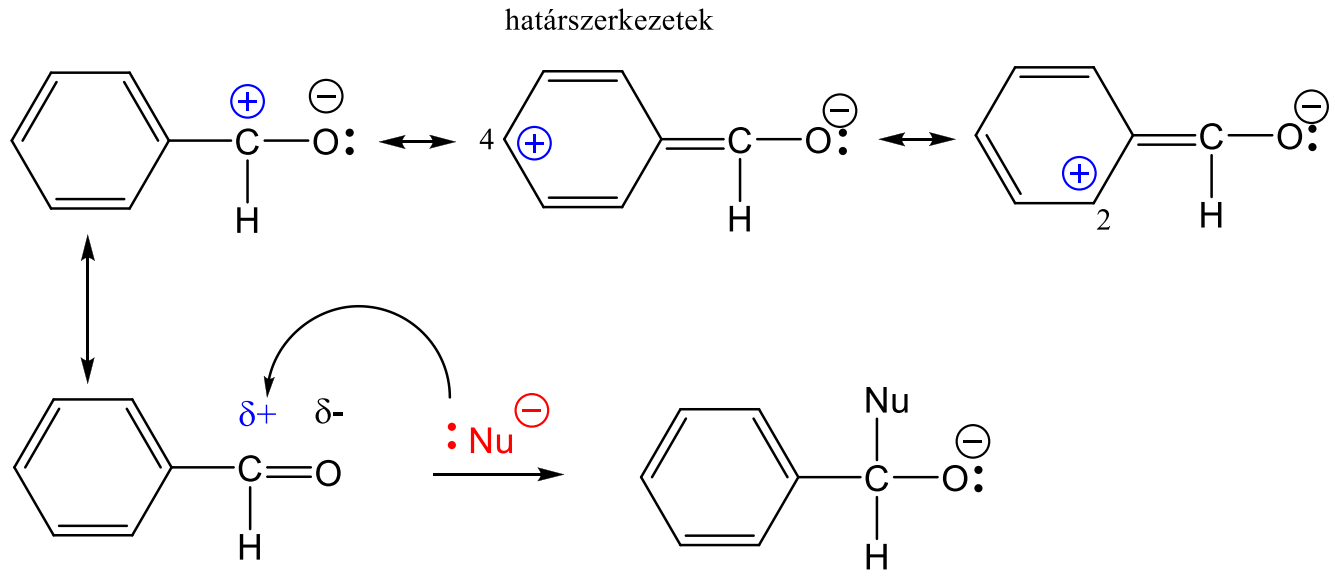
**1. példa:** víz addíciója formaldehidre, acetaldehidre, dimetil-kezonra (aceton)



**tapasztalat:** míg formaldehid esetében tökéletesen megy a  $\text{Ad}_\text{N}$  reakció, aceton esetében egyáltalán nem.

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

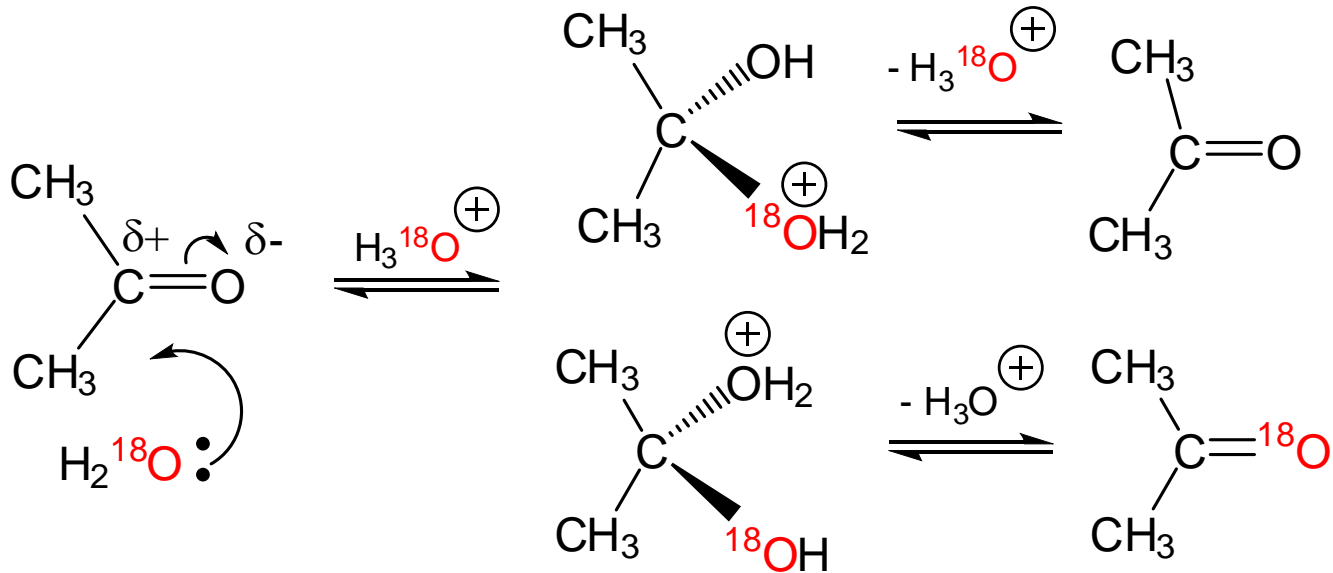
**magyarázat:** az aromás csoport további **delokalizációs** lehetőséget biztosít a karbonil szén pozitív töltésének (nehezítve ezzel a Nu helyzetét):



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

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

**módszer:**  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -ban vizsgáljuk az egyensúlyt



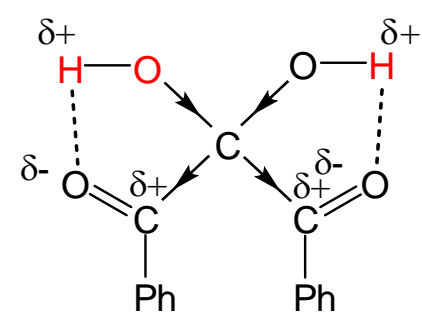
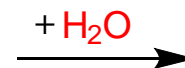
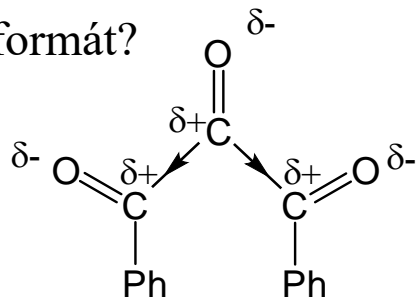
**válasz:** a geminális diol (hidrát) bomlása során közel azonos valószínűséggel távozik az  $^{18}\text{OH}_2^+$  vagy az  $^{16}\text{OH}_2^+$  szubsztituens. Lévén hogy molárisan sokkal több víz, mint aceton van a rendszerben a  $\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$  feldúsul, amely tény az egyensúly egyértelmű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

**memo:** a dúsulás  $\text{pH}=7$  esetén lassú, ám savas  $\text{pH}$ -n pillanatszerű

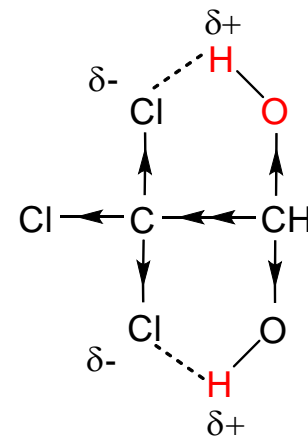
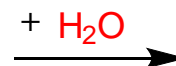
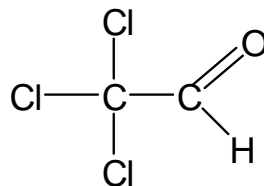
**kérdés:** hogyan bizonyítjuk a hidrát formát?

**válasz:** tipikusan IR spektroszkópiával  
(pl. acetaldehid)

**memo:** speciális esetben akár izolálható  
is a hidrát forma:



1,3-difenilpropán-1,2,3-trion

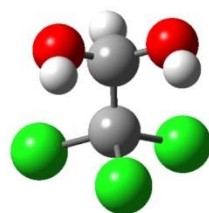


triklóracetaldehid  
*klorál*  
(olaj)

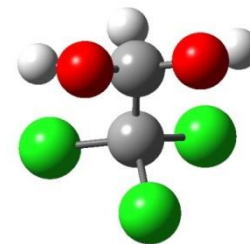
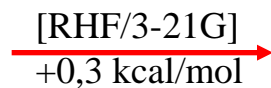
triklóracetaldehid-hidrát  
*klorálhidrát*  
(kristályos anyag)

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

**memo:** kloralhidrát konformációs tulajdonságai:



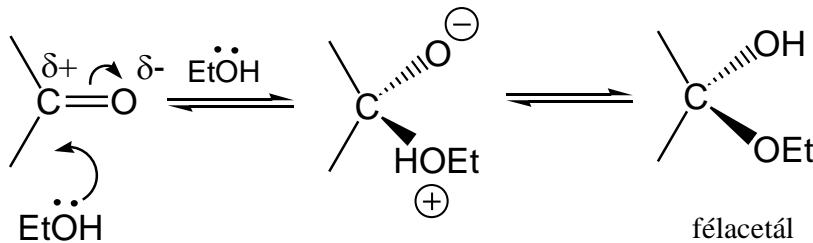
bifurkációs H-híd



két független H-híd

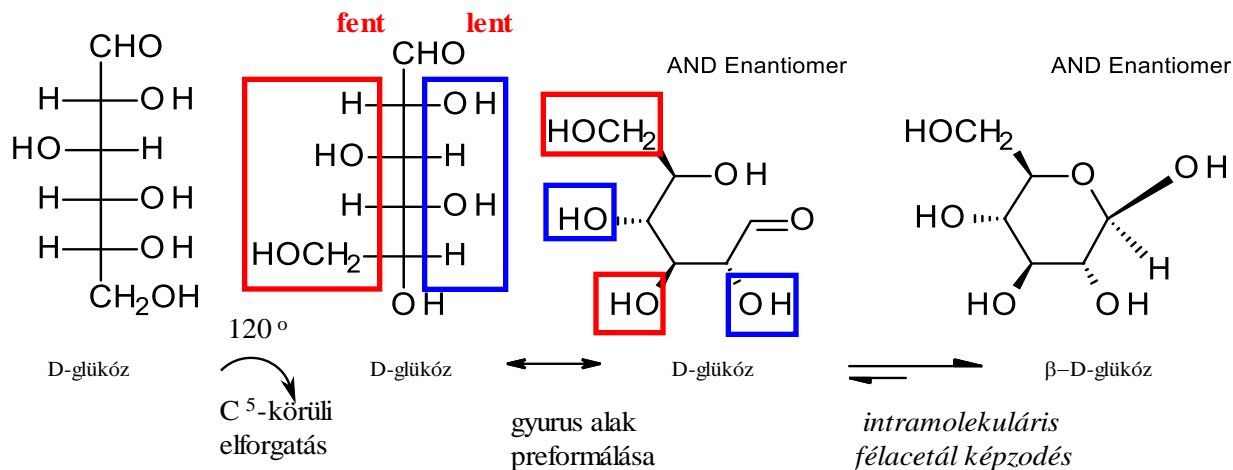
## 2. példa: alkoholok addíciója C=O karbonilra

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



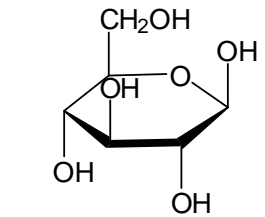
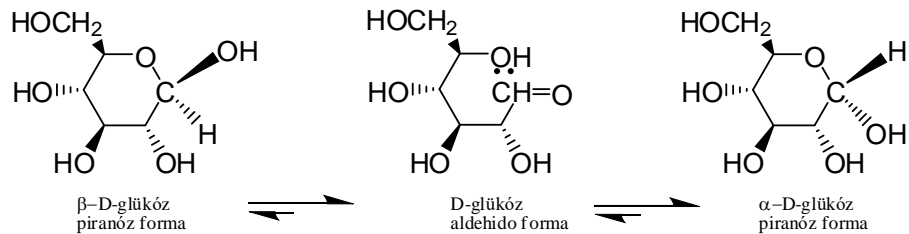
	pK <sub>b</sub>
H <sub>2</sub> O	15,7
MeOH	16,0
EtOH	16,4

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

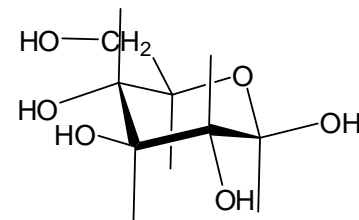


**memo:** gyűrűs és a nyílt forma egyensúlyáról van szó: **mutarotáció**

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



Haworth Böeseken képlet  
síkkalkat impresszió

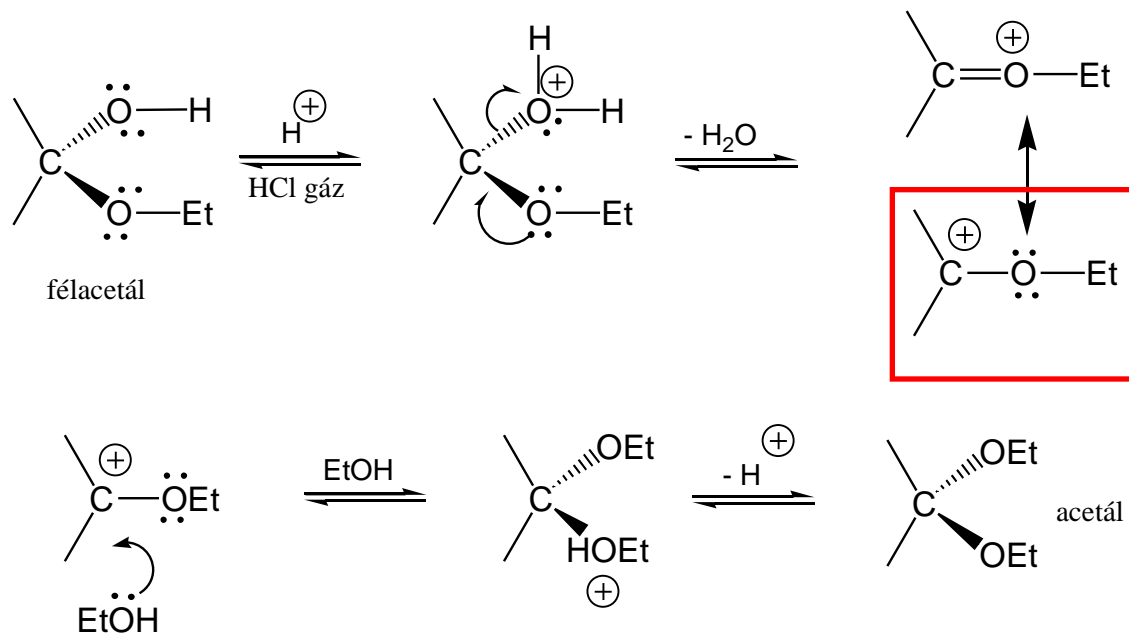


Reeves képlet



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

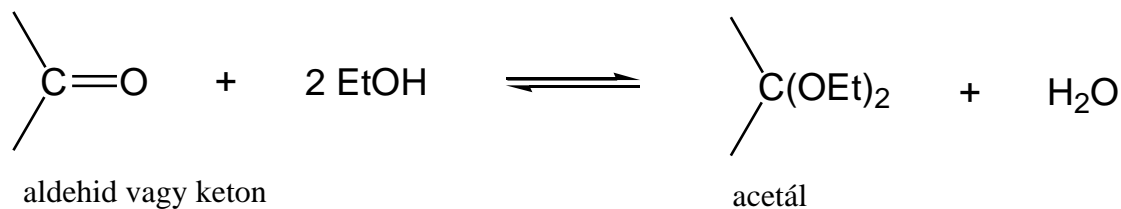
**válasz:** nem, savas (HCl gáz) és vízmentes közegben a félacetálból acetál lesz:



**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:**

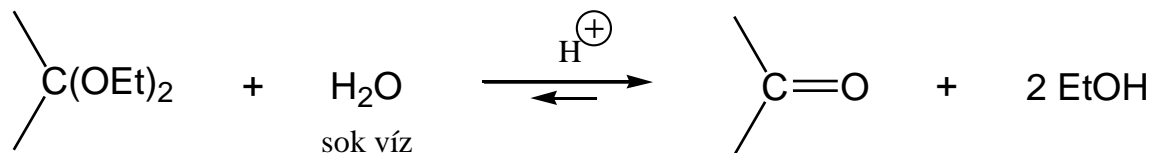


**memo:** az **egyensúly eltolható** az acetál irányba, ha nagy moláris feleslegben használjuk az alkoholt (pl. oldószerként), vagy **kidesztilláljuk a vizet**.

**kérdés: mire használható** az acetál képződés reverzibilis volta?

**válasz: védőcsoportként** való alkalmazásra.

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

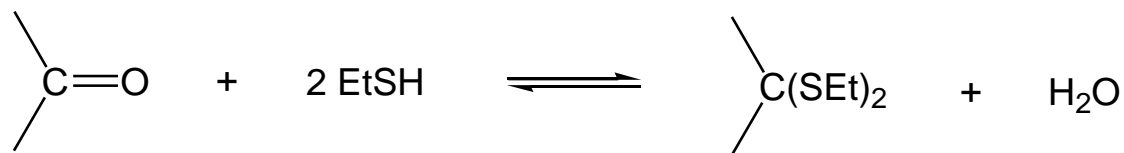


**megoldás:** elkészítjük az acetált, majd elhidrolizáljuk enyhén savas közegben.

**memo:** az acetálok bázisos közegben viszont stabilak.

### 3. példa: tiolok addíciója C=O csoportra

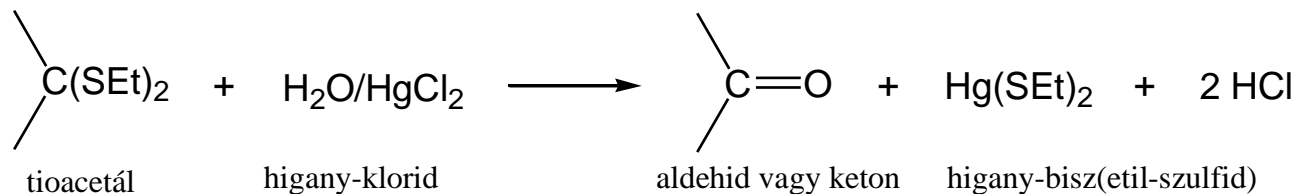
**memo:** mivel a tiol (-SH) **erősebb nukleofil** mint a megfelelő alkohol, ezért a tiofélacetál és tioacetál képződés **gyorsabb**:



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

**2. megjegyzés:** nehezebben hidrolizálnak a tioacetálok mint az acetálok

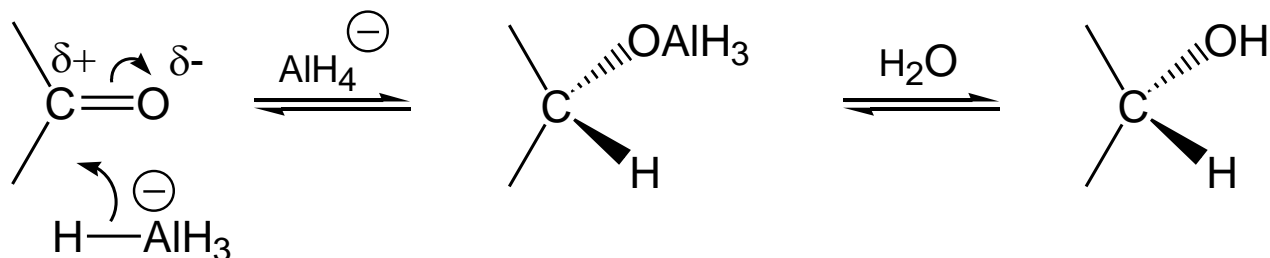
**megoldás:** nem egyensúlyi reakcióval távolítjuk el a védőcsoportot:



#### 4. példa: hidrogén addíciója C=O csoportra

(aldehidek és ketonok redukciója)

**memo: hidridion** ( $\text{H}^-$ ) -on keresztül megy a reakció. ( $\text{H}^-$  a  $\text{H}_2$  heterolitikus bomlásából levezethető anion, amely jó nukleofil.) Egyszerű hidridek (pl.  $\text{Na}^+\text{H}^-$ ) **túl reaktívak** ezért helyettük komplex hidridek (pl.  $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{Na}^+\text{BH}_4^-$  használandók.)



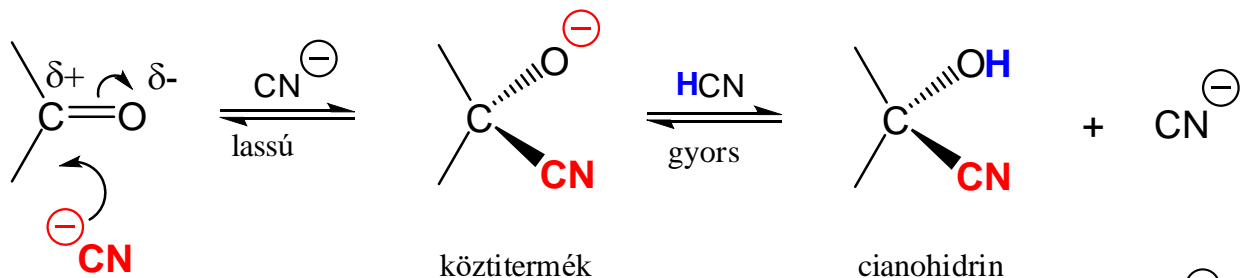
**memo:** A  $\text{Li}^+\text{AlH}_4^-$  mind a négy hidrogénje aktívan redukál: 1/4 mol is elég!

A komplex hidridek reaktivitása és mechanizmusa igen eltérő és így különböző típusú vegyületek redukciójára kitűnően használhatók .

**memo2:** vizsgáljuk meg a reakciót oxidációs számok segítségével.

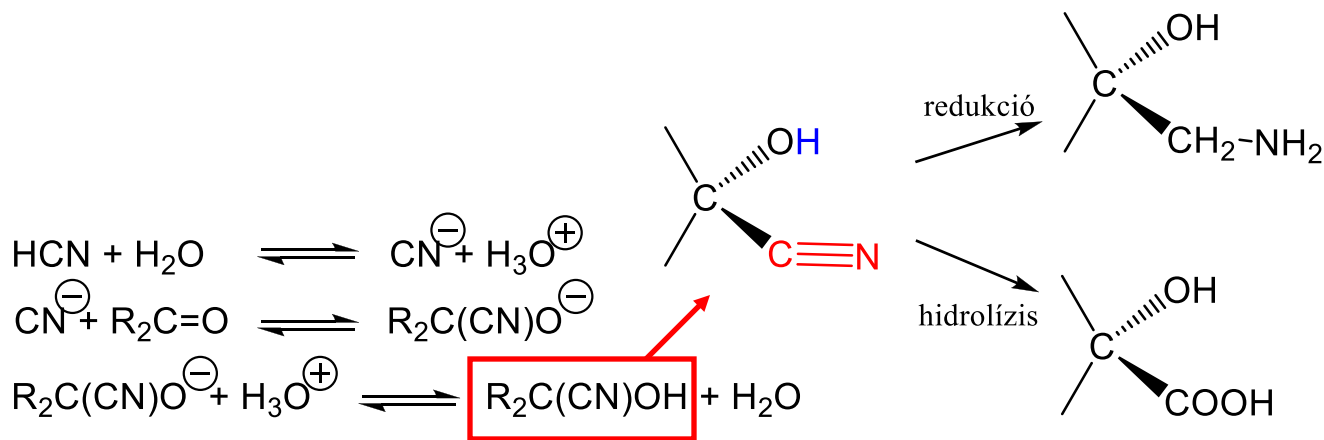
## 5. példa: hidrogén-cianid (HCN) addíciója C=O csoportra

- memo:**
- ez volt a legelső szerves reakció amelynek mechanizmusát kinetikai módszerekkel derítették fel (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!!**

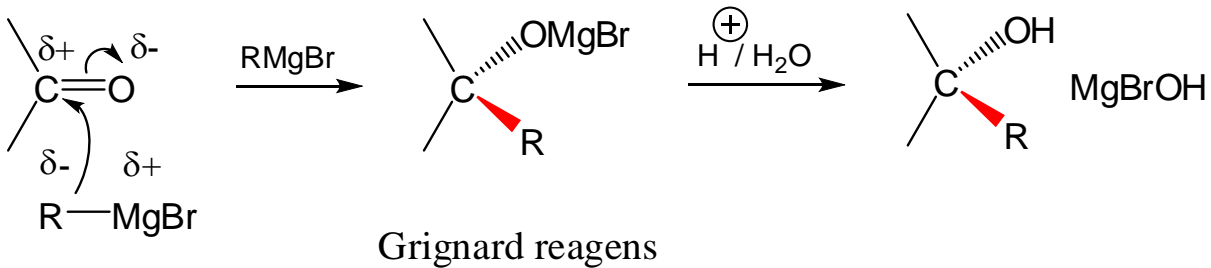
**felhasználás: a cianohidrin tovább alakítható:**



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

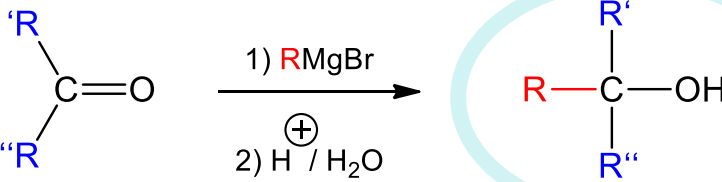
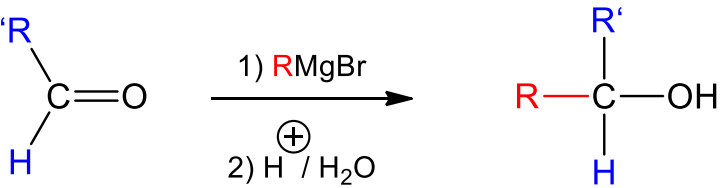
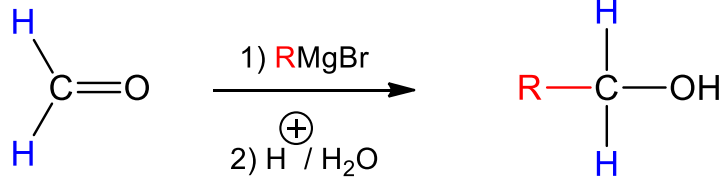
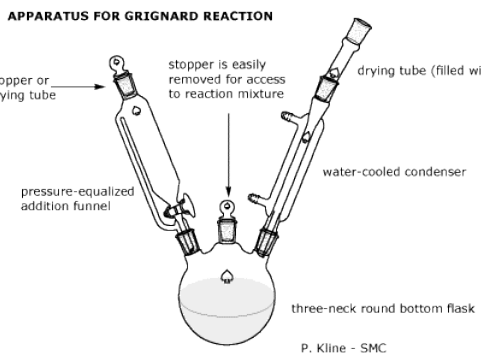
cél: új szén-szén kötés kialakítása

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

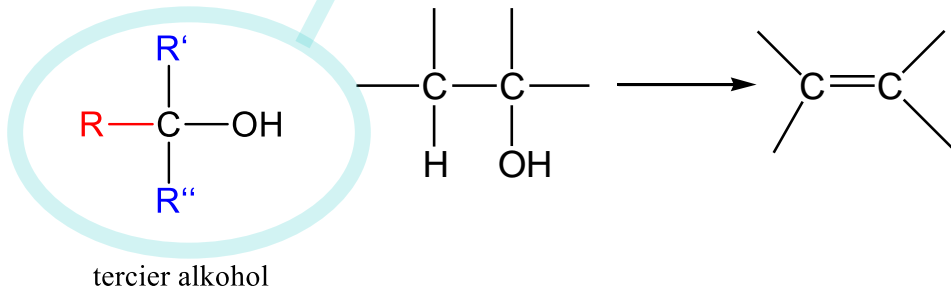


François Auguste Victor Grignard (1871-1935) Kémiai Nobeldíj: 1912

### A reakció felhasználása:

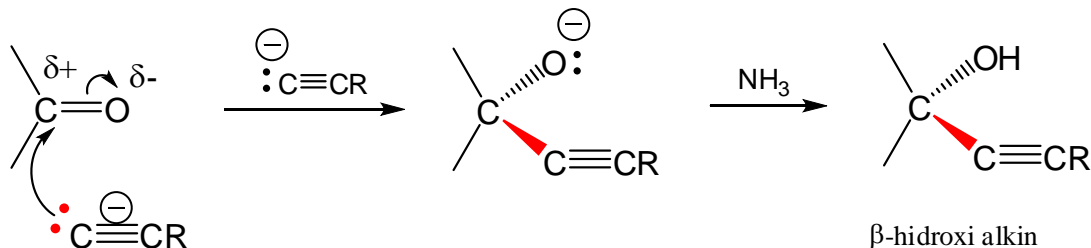


**memo:** az alkoholok tovább alakíthatók: S<sub>N</sub> reakcióval halogénszármazékká, vagy vízvesztéssel az alkoholból (lsd később) alkén állítható elő:



## 2. megoldás: **karbanion** acetilén származékokból

a megfelelő **alkin** (RCCH) erős bázis ( $\text{NH}_2^-$ ) hatására **deprotonálódik** és visszamarad a **szén nukleofil** ( $\text{RCC}^-$ )

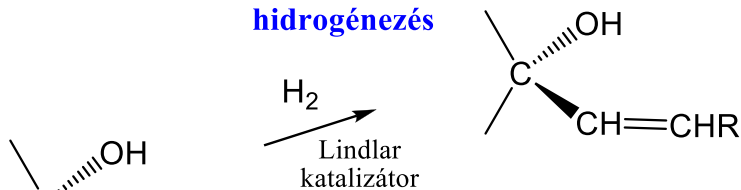


*Liquid ammonia is the best-known and most widely studied nonaqueous ionising solvent.*

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

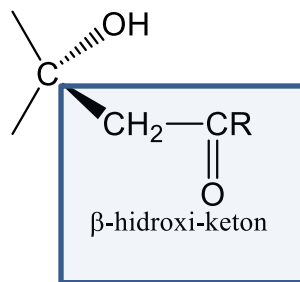
**felhasználás:** továbbalakítás

**hidrogénezés**

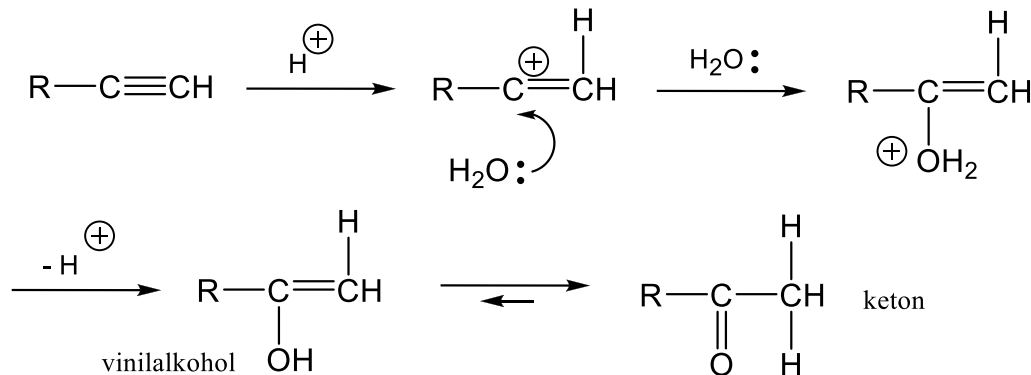


$\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{Hg}^{2+}$  sók

**hidratálás**

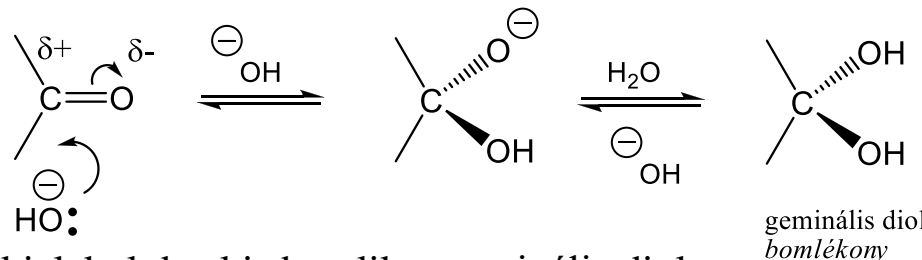


**részletek:** a **hidratáció** mint elektrofil addíció ( $\text{Ad}_\text{E}$ ) nyitólépés után a Markovnyikov szabály szerint megy a reakció, majd egy keto-enol tautomerizáció zárja a sort:



**3. megoldás: karbainion** karbonilvegyületekből

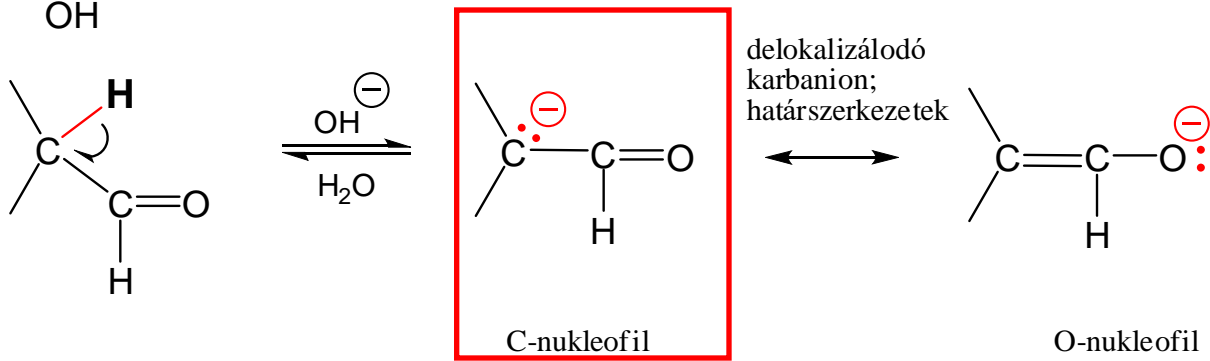
**kérdés:** **híg lúgos/vizes** oldatban ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), szobahőmérsékleten mi történik?



**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

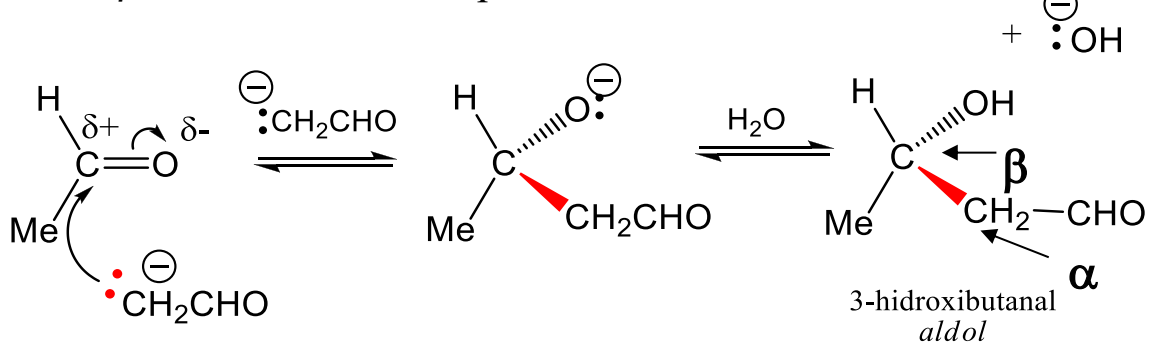
disszociálabilis (C-sav) és az alábbiit tapasztaljuk:



**memo:** tehát van már nukleofilunk egy  $\text{Ad}_N$  reakcióhoz

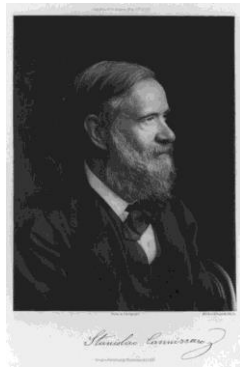
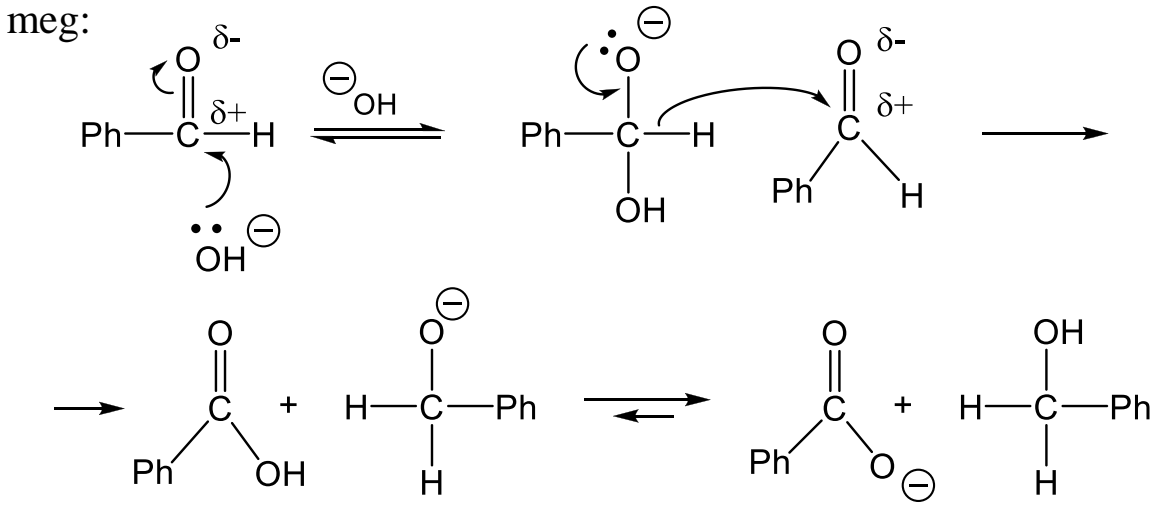
**kérdés:** mit tapasztalunk például az **acetaldehyd** esetében?

**válasz:**  $\beta$ -hidroxi-aldehyd képződik **aldoldimerizáció** révén:



**memo:** ismét létrhoztunk 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:



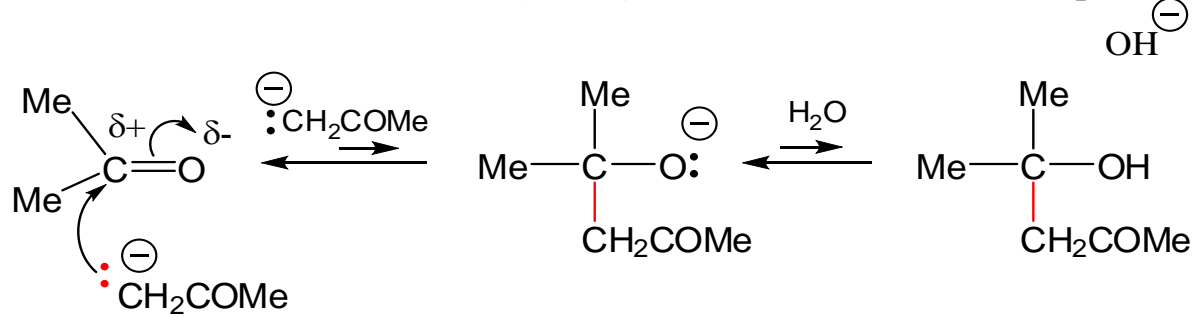
Stanislao Cannizzaro (1826-1910)

**leírás:** az O-nukleofillel kiváltott Ad<sub>N</sub> nyitó lépés után kialakuló geminális diolát, egy **hidridion** (H<sup>-</sup>) átadásával stabilizálódik. A H<sup>-</sup> egy Ad<sub>N</sub> lépésben egy másik aldehid karboniljára megy, s így kialakul az alkohol, és a karbonsav anion végtermék.

**memo:** az O-nukleofil (OH<sup>-</sup>) oxidált, a H-nukleofil (H<sup>-</sup>) 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) ([CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>3</sub>], s ezek is disszociálhílsak (C-sav), ezért aldoldimerizáció típusú reakciót észlelünk:



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



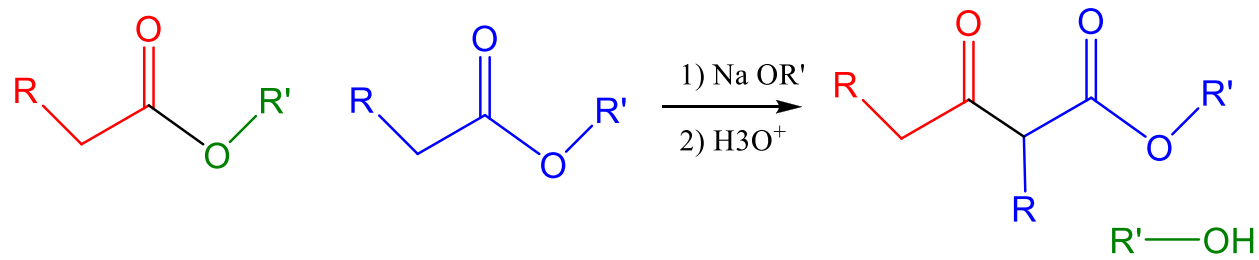
**kérdés:** mit tapasztalunk a karbonilcsoportot tartalmazó **észter** esetében ?

(pl. alkoholos oldatban, bázis jelenlétében Na<sup>+</sup> EtO<sup>-</sup>)

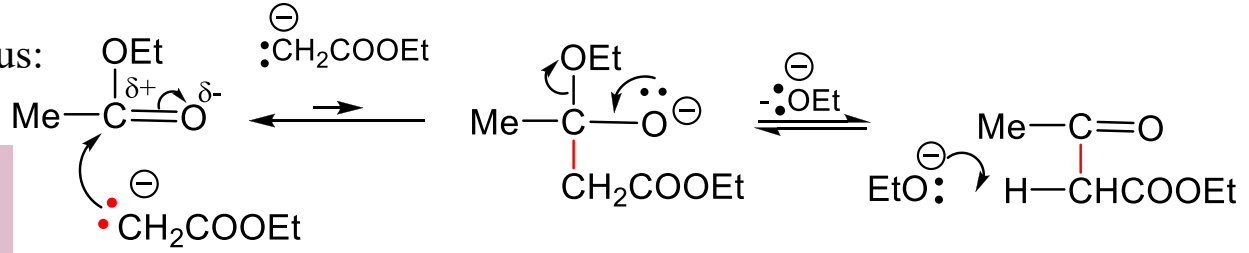
**válasz:** a reakció megy (**Claisen-kondenzáció**)

**magyarázat:** mivel a karbonilcsoporthoz kapcsolódó szén itt is tartalmaz **hidrogént** (3 darabot) ([CH<sub>3</sub>-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], s ezek is disszociálhatsz (C-sav), ezért az aldoldimerizációhoz hasonló reakciót észlelünk:

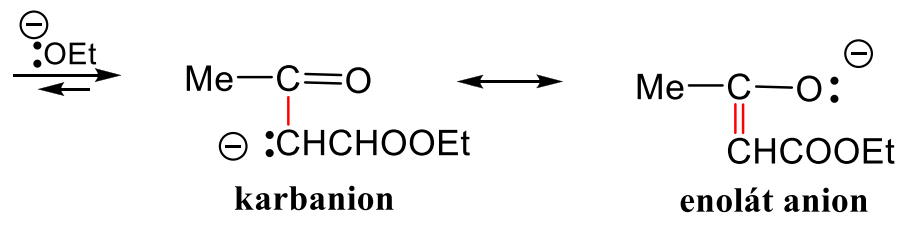
Bruttó reakció:



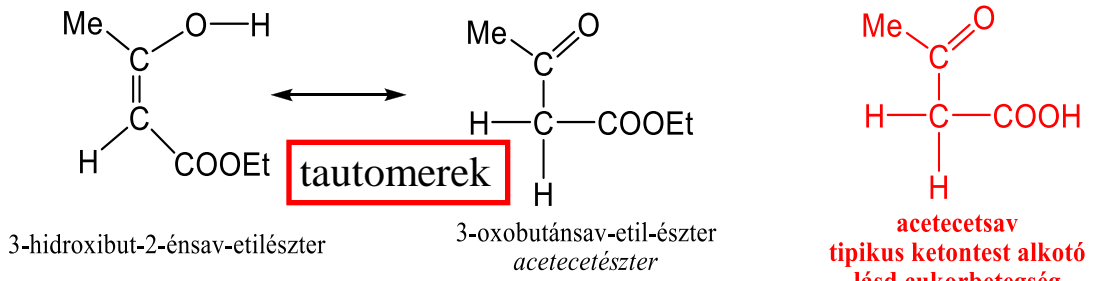
Részletes mechanizmus:



**leírás:** a C-nukleofillal kezdeményezett Ad<sub>N</sub> nyitó lépés után az EtO<sup>-</sup> (jó távozó csoport) lehasad az sp<sup>3</sup>-as szénről. Az így kialakuló β-ketoészter savanyú hidrogénje is lehasad és megkapjuk az acetecetészter anionját, amely enolát formában stabilis.

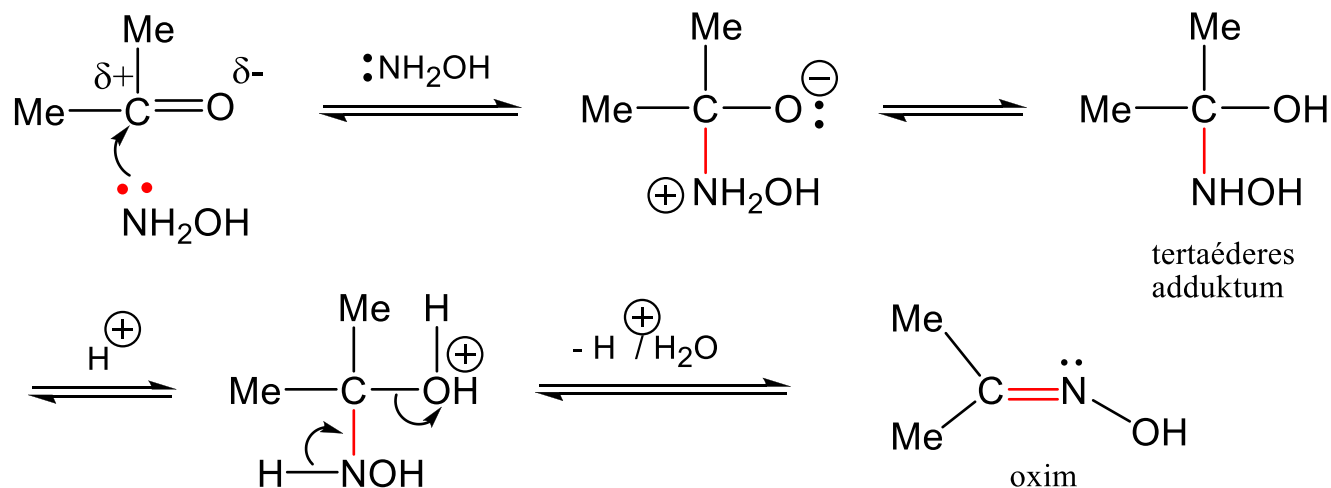


**memo:** savanyítás után acetecetészter keletkezik:



## 7. példa: nitrogén nukleofilok addíciója C=O csoportra

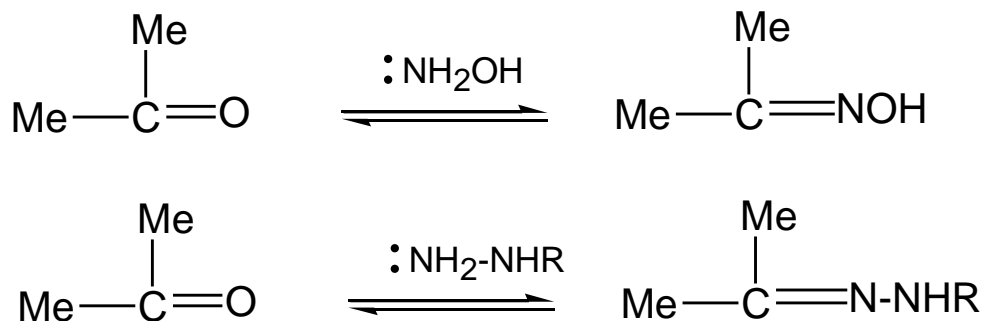
**kivitelezés:** aceton és hidroxilamin reakciója enyhén savas közegben (pH 4-5)



**leírás:** az N-nukleofillal kezdeményezett Ad<sub>N</sub> nyitólépés **ikerion**hoz 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:



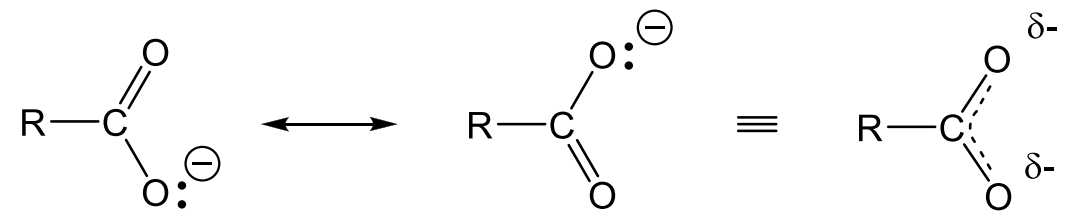
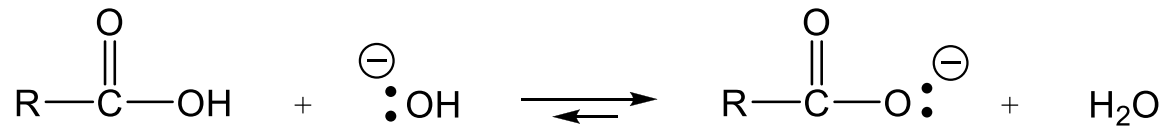
**memo:**

hidrazin helyett fenilhidrazint (R=Ph), vagy 2,4-dinitrofenilhidrazint (R=C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) használtak, a kapott szilárd termék azonosításra alkalmas.

# Addíció RCOX (karbonsavszármazékokra)

**kérdés:** megy-e az Ad<sub>N</sub> típusú reakció lúgos közegben **karbonsavakkal?**

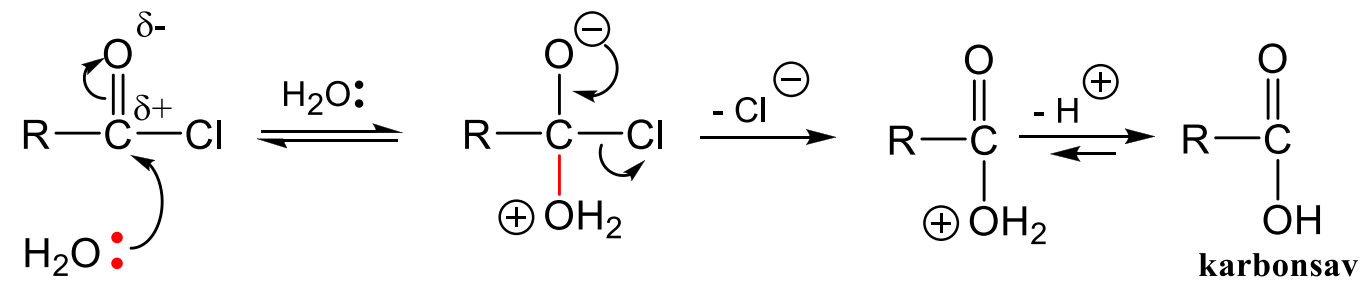
**válasz:** a reakció **nem megy!**



**magyarázat:** az O-nukleofil **egyben bázis is** (HO: <sup>-</sup>), amely deprotonálja a karbonsavat. A karboxilát anion (-COO <sup>-</sup>) viszont taszítja a nukleofilt!

**kérdés:** megy-e az Ad<sub>N</sub> típusú reakció **karbonsav-halogenidekkel: RCOCl**, **karbonsav-észterekkel RCOOQ**, **karbonsav-anhidridekkel RCOOCOQ**?

**válasz:** a reakció végbemegy már akár a gyenge H<sub>2</sub>O nukleofillal is:

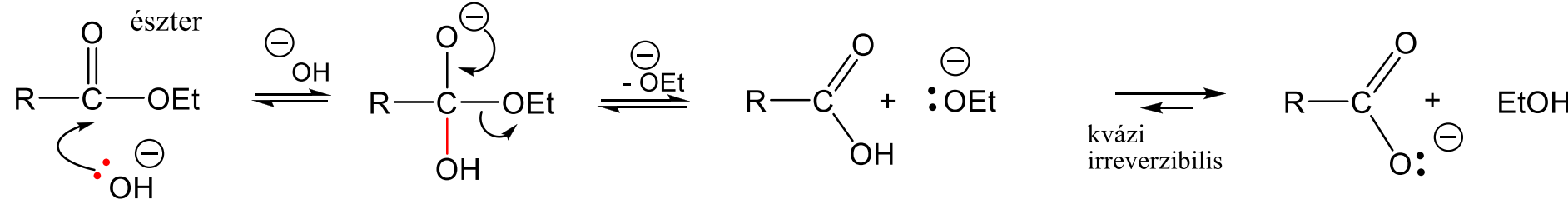


**leírás:** az O-nukleofillal kiváltott Ad<sub>N</sub> nyitólépés után sp<sup>3</sup>-as szénatomot tartalmazó tetraédres adduktum keletkezik, amelyről a kloridion mint jó távozó csoport lehasad. Protonvesztés után karbonsavat kapunk, amely viszont már nem reagál ilyen körülmények között (lásd fent).

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

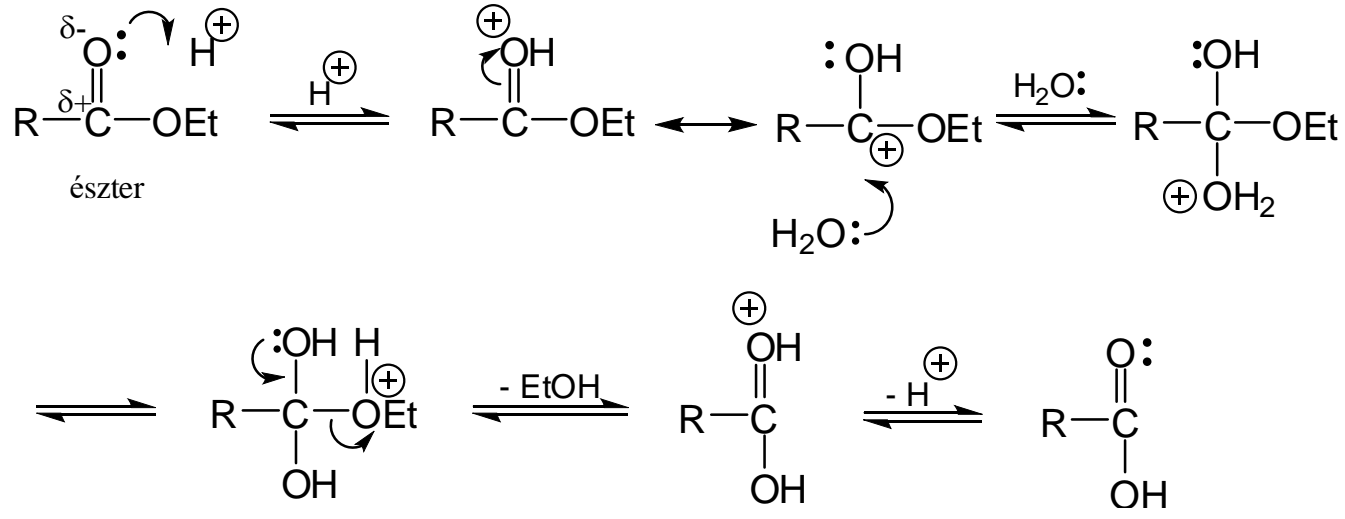
**kérdés:** elég jó távozó csoport-e lúgos közegben az alkoholt (EtO<sup>-</sup>)?

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



**leírás:** Az alkoxid és 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<sub>N</sub> reakció útján kialakul az sp<sup>3</sup>-as szénatomot tartalmazó addukt. A belső protontranszfert követően távozik az alkohol (EtOH), majd protonvesztés után kapjuk a karbonsavat.

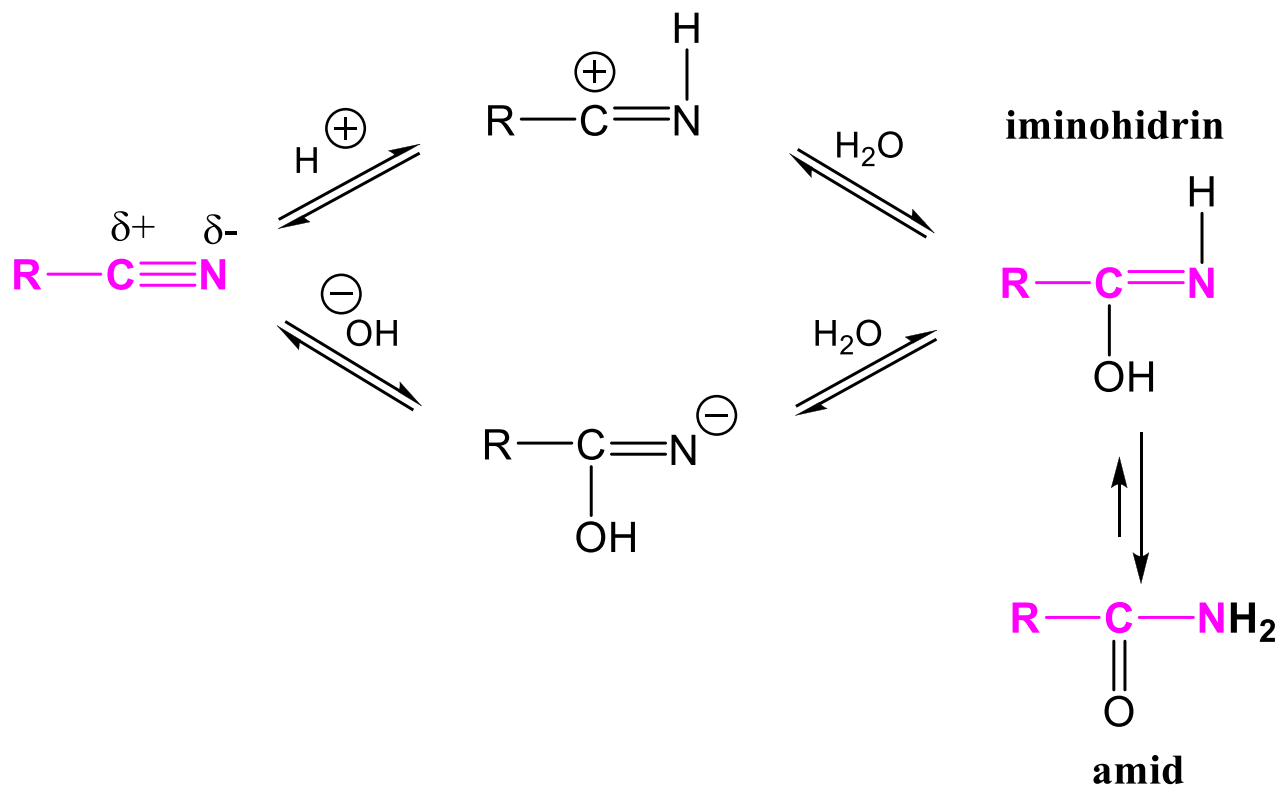
**memo:** a visszafele reakció a közvetlen észteresítés.

# Addíció nem CO hanem -CN (ciano) csoportra

**kérdés:** megy-e az Ad<sub>N</sub> 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<sub>N</sub>-reakció keretében. Az iminohidrin tautomer alakon keresztül savamid képződik.

**Báziskatalízis** során az O-nukleofil Ad<sub>N</sub> nyitólépést kezdeményez. A kialakuló anion vízfelvétele eredményezi a karbonsav-amidot.

# Gyökös mechanizmusú reakciók

- biológia -

szervezetben előforduló gyökök:

•NO, HO•, O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, (triplet állapotú O<sub>2</sub>)

**PRO:**

baktériumok elleni harc: granulociták,  
makrofágok (reaktív oxigén tartalmú  
toxinok)

**KONTRA:**

Sejthalál...öregedés, rák, Parkinson-kór,  
infarktus, cukorbetegség

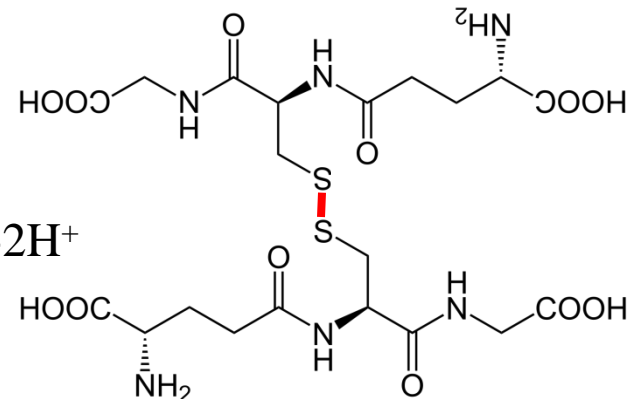
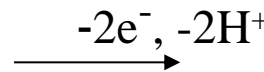
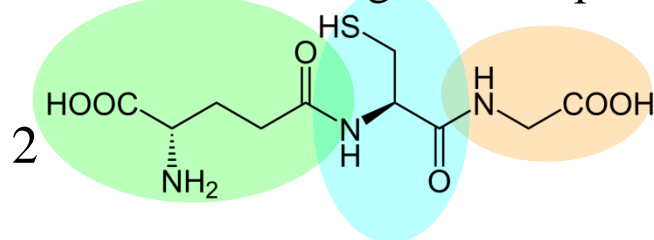
jelátviteli folyamatok (NO: másodlagos

**Védekezés:**      hírvivő)

Szuperoxid-dizmutáz – Mn, Cu, Fe, Ni centrumok :  $2\text{H}^+ + 2\text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$

Kataláz :  $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Glutathion reduktáz, glutathion peroxidáz :

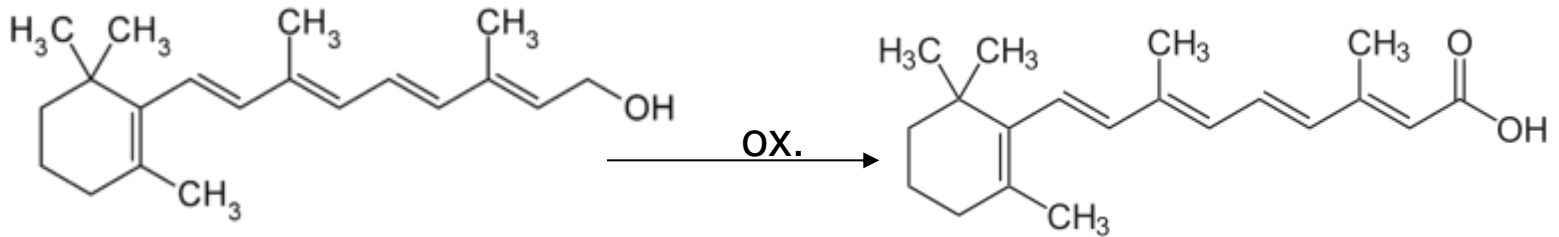


# Gyökös mechanizmusú reakciók

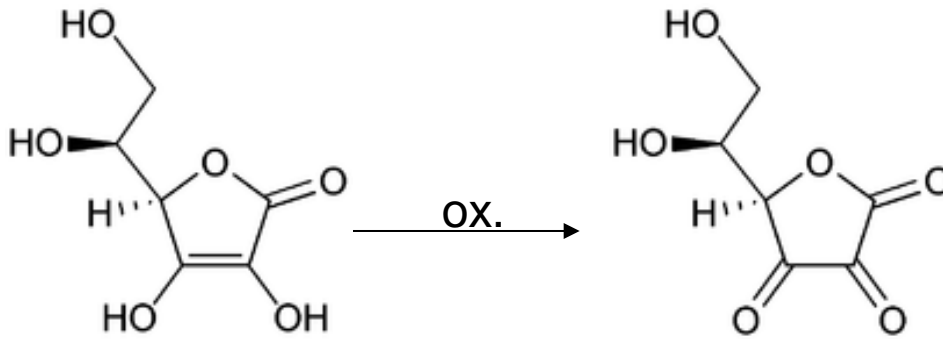
- biológia -

Védekezés:

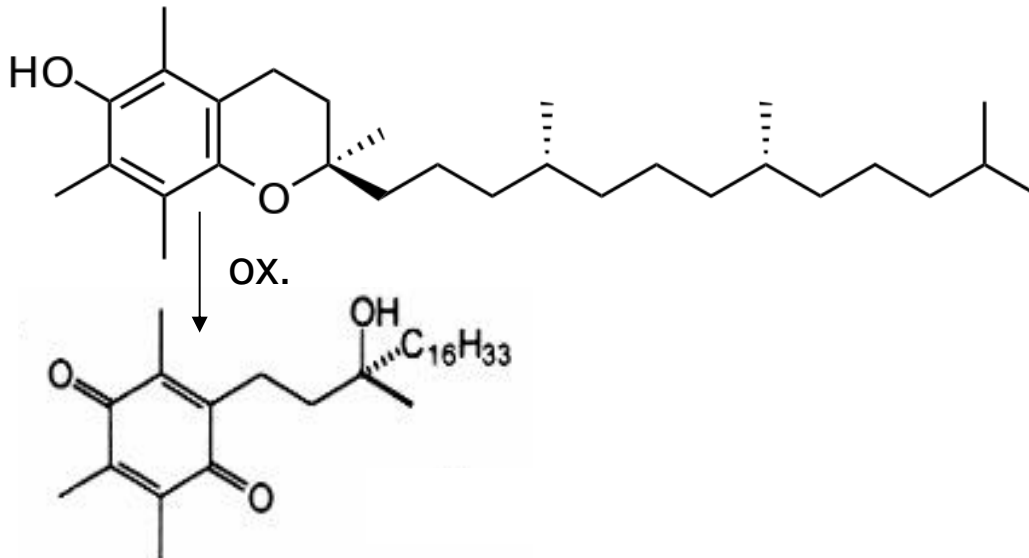
A-vitamin :



C-vitamin :



E-vitamin :

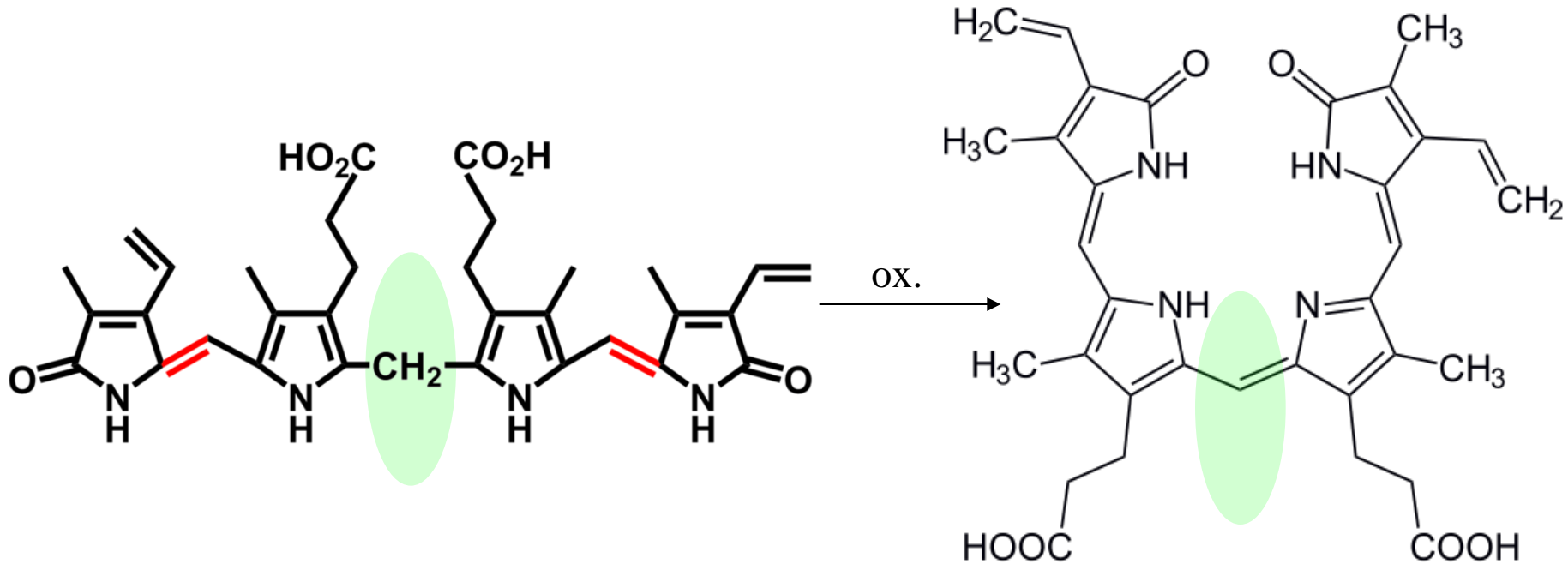


# Gyökös mechanizmusú reakciók

- biológia -

Védekezés:

Bilverdin ↔ Bilirubin :





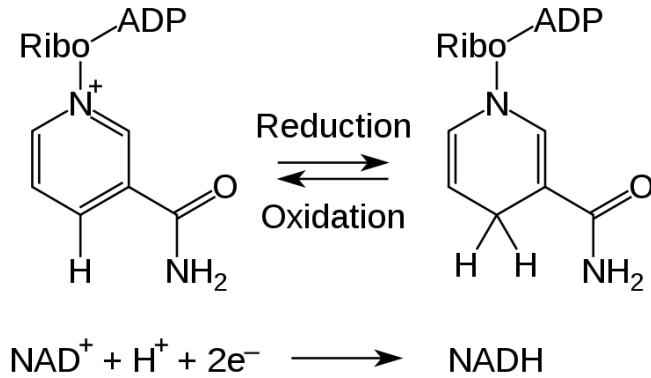
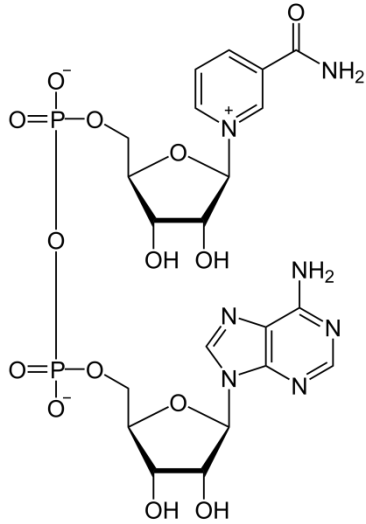
# Gyökös mechanizmusú reakciók

- biológia -

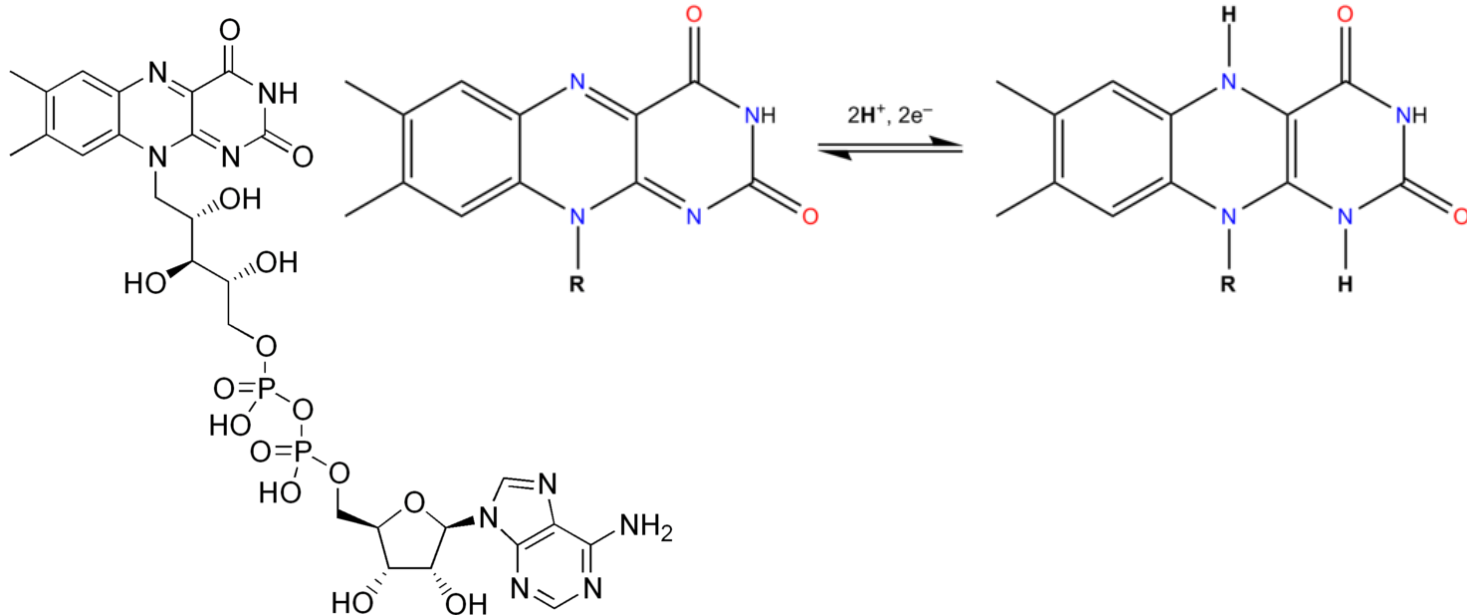
Védekezés:

Kofaktorok: 2 elektronos redukció/oxidáció

$\text{NAD}^+ \leftrightarrow \text{NADH}$



$\text{FAD}^+ \leftrightarrow \text{FADH}$



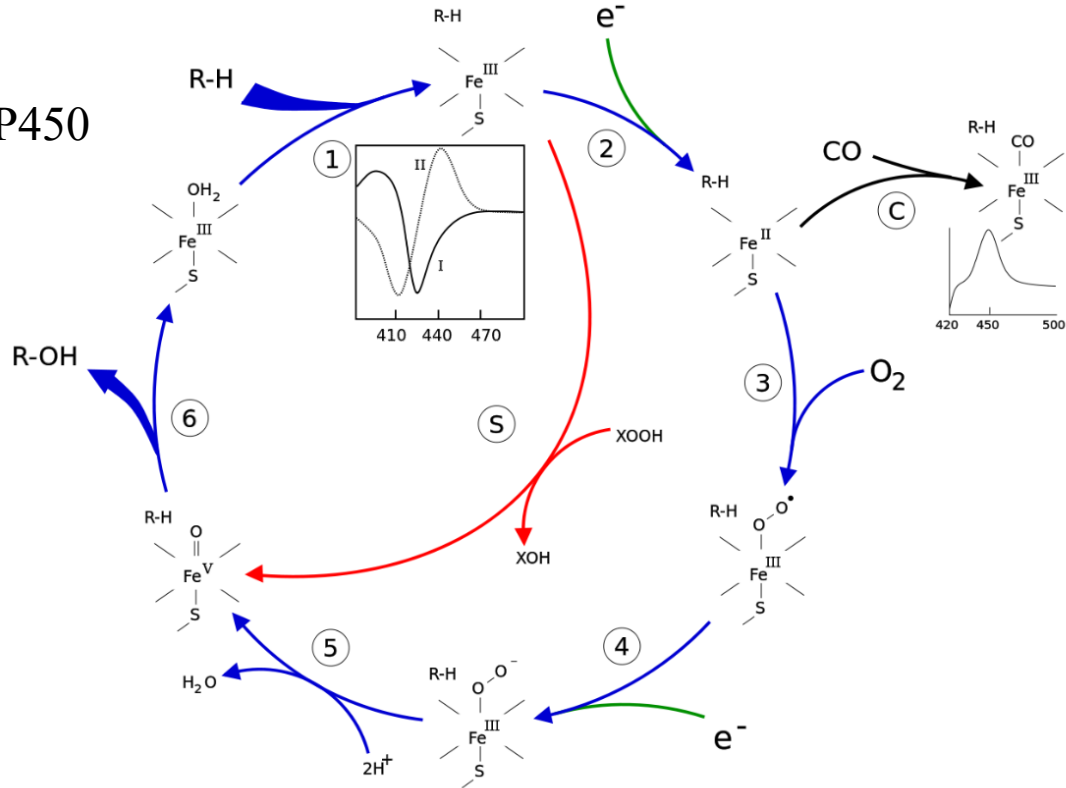
# Gyökös mechanizmusú reakciók

- biológia -

Védekezés:

Elrejtett reakciócentrumok:

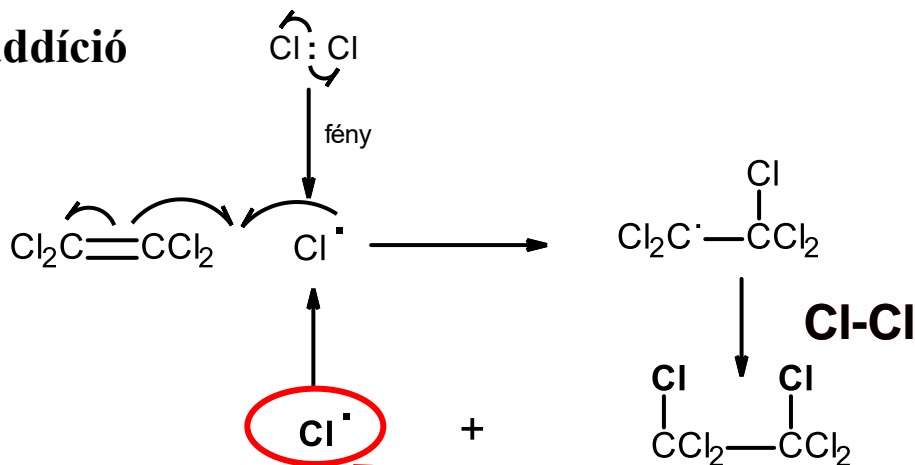
Citokróm P450



# Gyökös mechanizmusú addíciós reakciók

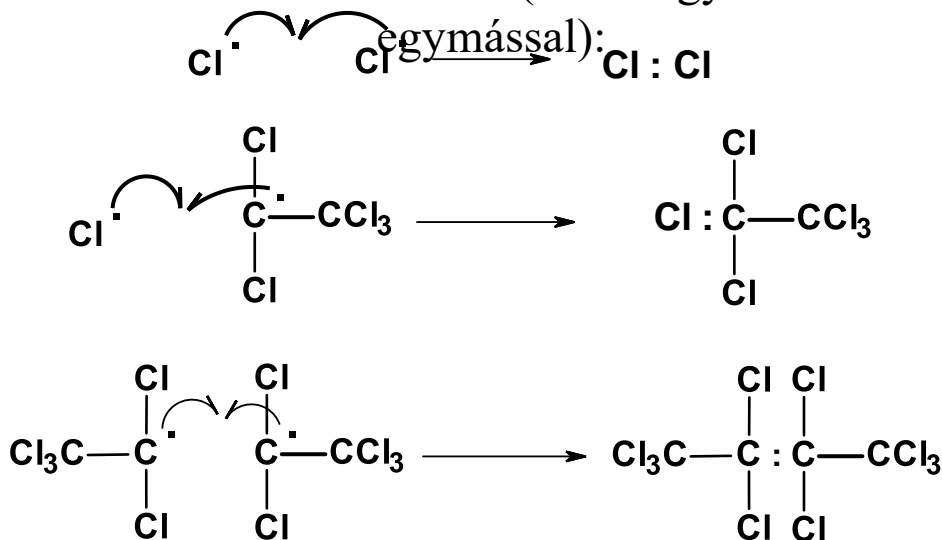
## Addíció C=C kettős kötésre

### 1. Halogén addíció

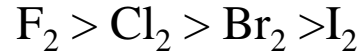


**Láncreakció:** reaktív gyökök zárt héjú/nem-gyök molekulákkal reagálva újabb gyök-centrumokat szabadítanak fel

**Lánczáródás / Termináció** (szabad gyökök reakciója)

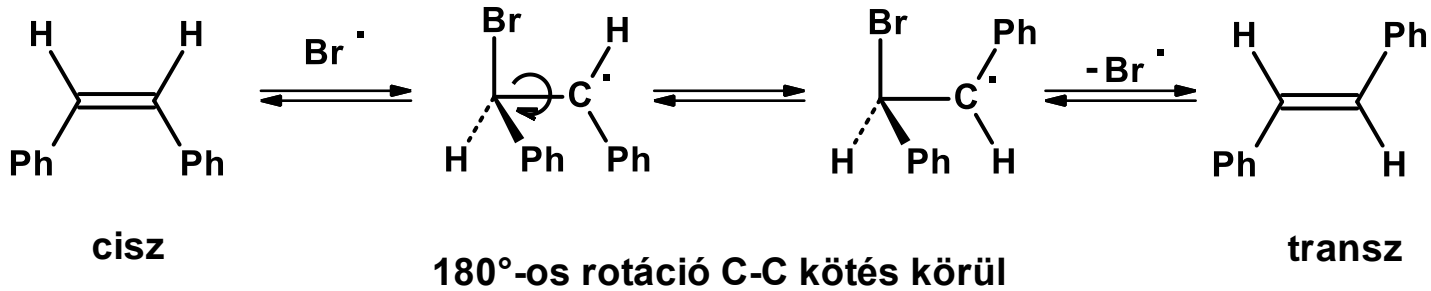


Halogének reaktivitása:



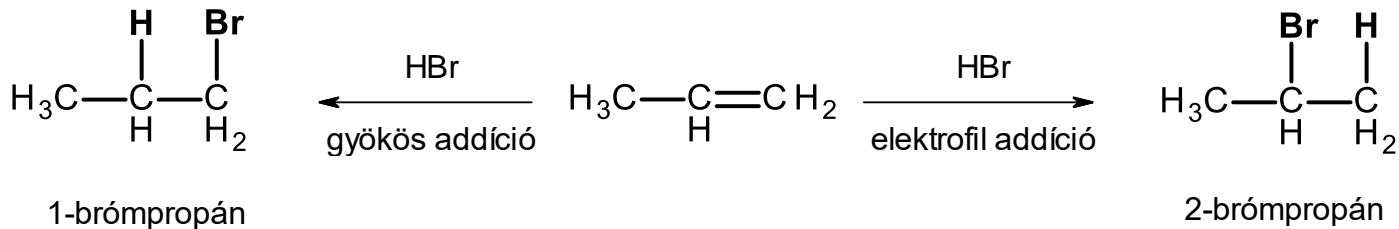
(nukleofilicitási sorrenddel megegyező)

$F_2 \rightarrow$  túl heves,  $Cl_2 \rightarrow$  fényvel aktiválható,  $Br_2 \rightarrow$  rövidebb láncreakció, reverzibilis addíció:



## 2. Hidrogén-halogenid addíció

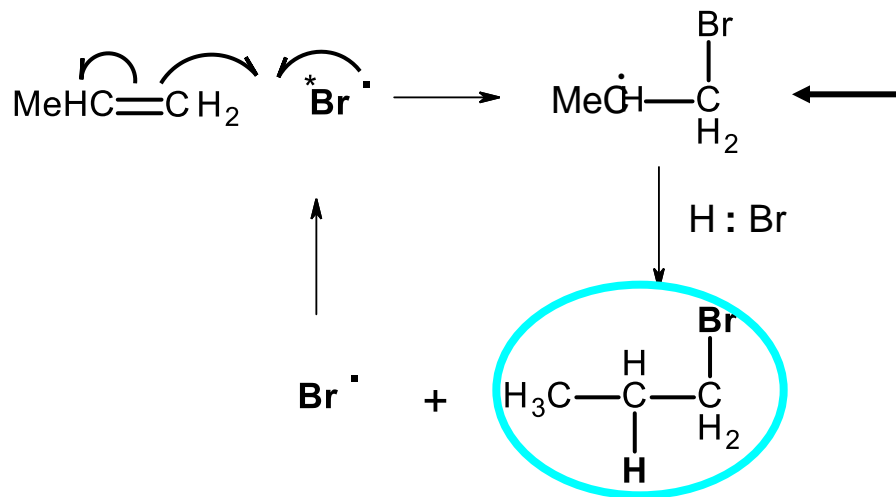
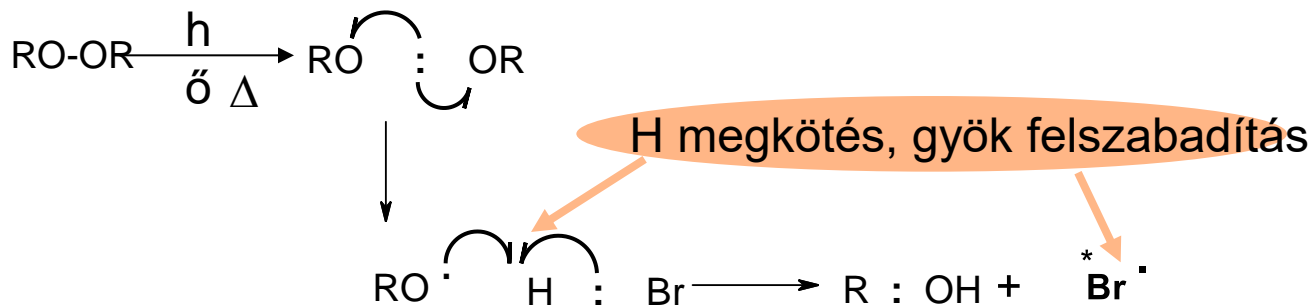
Hidrogén-halogenidek közül, csak a HBr gyökös addíciója kedvező energetikailag



HBr gyökös addíciója az elektrofil addícióval ellentétes orientációban játszódik le; a reakció termék-elegyhez vezet (szimultán játszódik le mindkét folyamat).

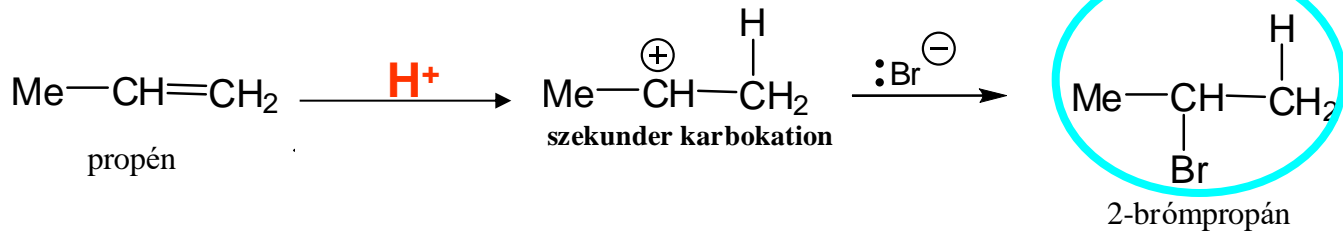
Gyökös mechanizmusú addíciót „**gyök-iniciátorok**” hozzáadásával lehet elősegíteni, ilyenek pl. a peroxidok.

# Gyök-iniciátor molekula működési mechanizmusa:



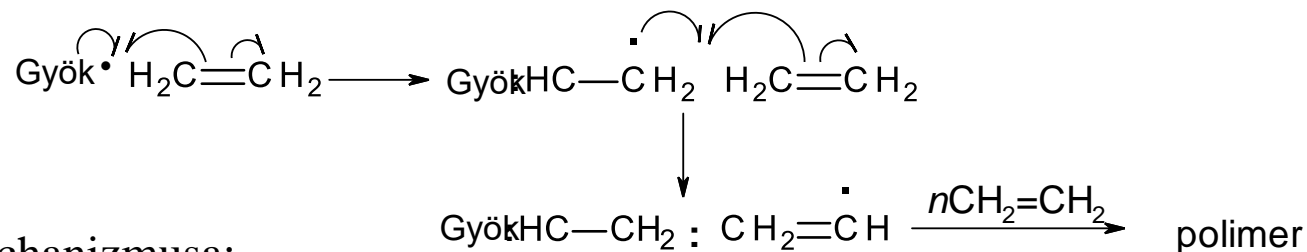
Emlékeztetőül: 1-brómpropán

Az elektrofil addíció során is a szekunder kation képződése favorizált, de ott a H<sup>+</sup> addíciója játszódik le először és így eredményez ez a mechanizmus fordított elrendezésű terméket:



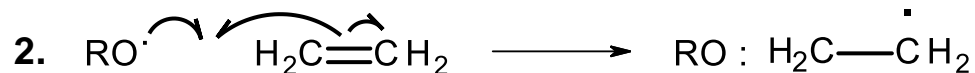
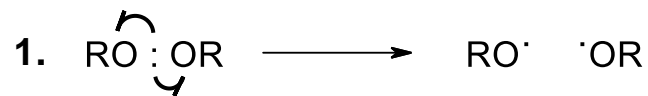
Markovnyikov termék

### 3. Vinil-polimerizáció

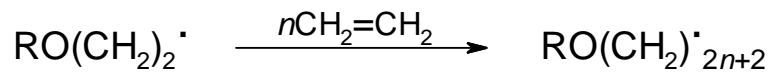


mechanizmusa:

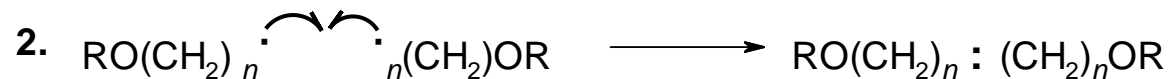
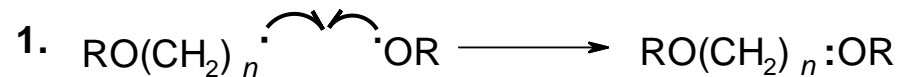
**Iniciálás:**



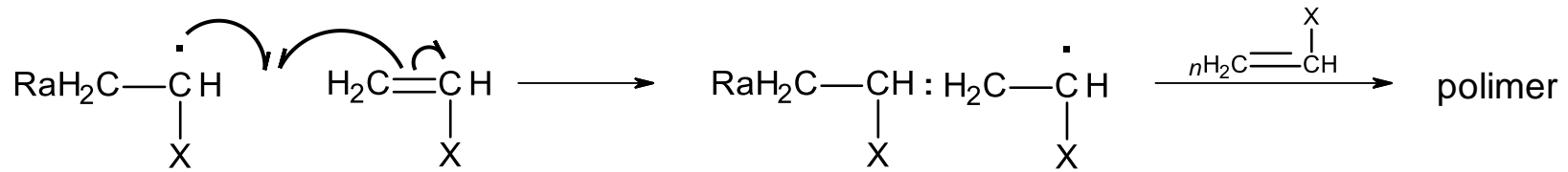
**Láncnövekedés:**



**Lánczáródás:**



## Láncnövekedési lépés:



„Fej-láb” szerkezet alakul ki leggyakrabban:  $-\text{CH}_2$  csoport könnyebben megközelíthető (XCH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>X típusú diszubsztituált alkének nem csak igen nehezen polimerizálhatók)

## Katalizátor: Ziegler-Natta (heterogén/homogén, Ti, Zr, Hf vegyületek és komplexek)

Elérhető láncossz függ:

- az alkalmazott monomertől,

- reakciókörülmények változtatásával befolyásolható (nyomás, hőmérséklet, iniciátor, katalizátor, közeg (gázfázisú, oldószeres, szuszpenziós vagy tömb fázisú)).

Láncossz fontos tényező (ipari jelentőség):

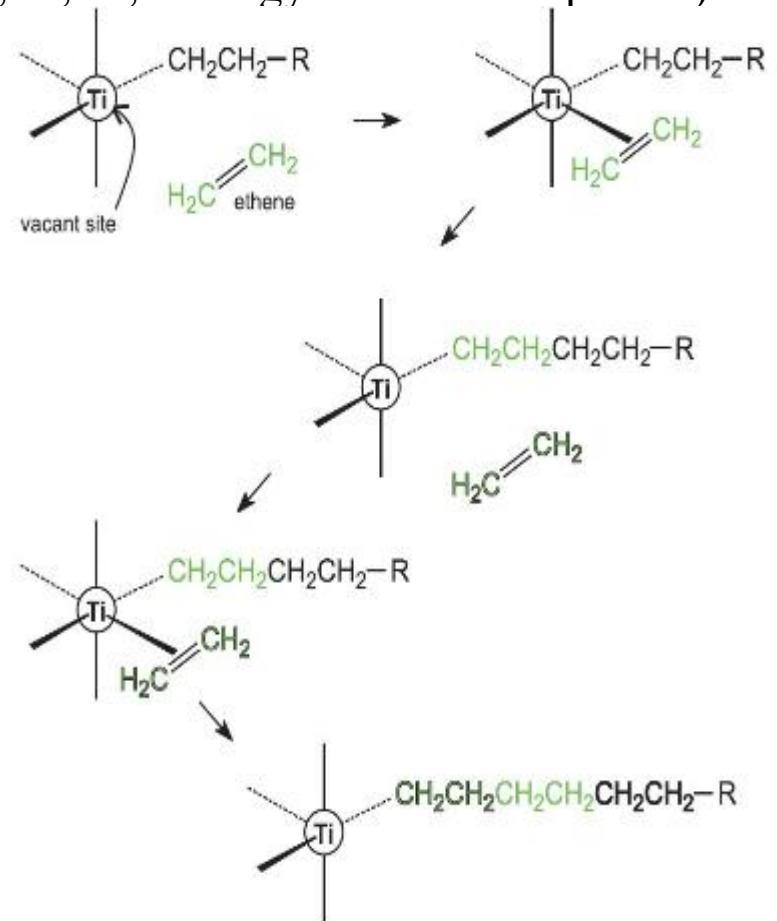
Eltérő láncosszágú polimerek eltérő fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek.

Két azonos átlagos láncosszágú polimernek is lehetnek eltérők a tulajdonságai, ha az egyikben egyforma hosszúságú polimerláncok vannak, míg a másikban rövid és hosszú láncolatok keveréke)

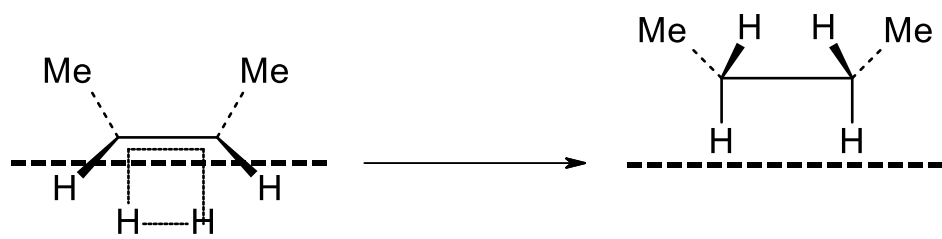
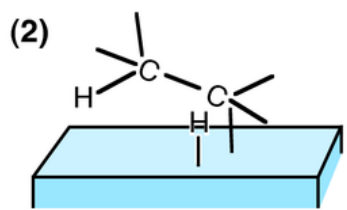
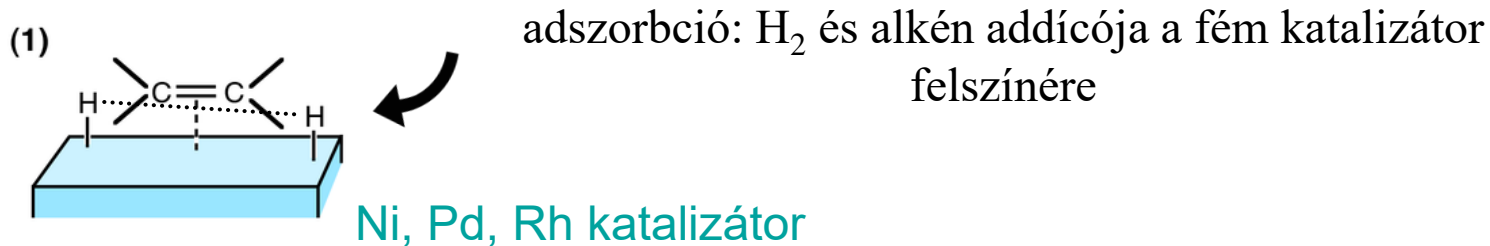
Ko-polimerizáció:

Eltérő monomerek alkalmazása (pl. szintetikus gumi gyártás: sztirén (CH<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) és butadién (CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub>) monomerekből)

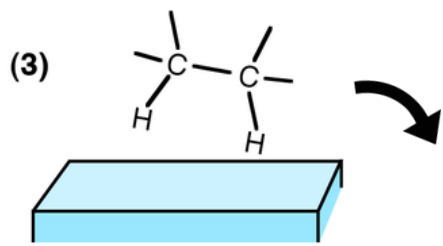
Termék lehet random(statisztikus), alternáló, blokk illetve ág eloszlású.



## 4. Katalitikus hidrogén (H<sub>2</sub>) addíció



SZIN addíciós mechanizmus: hidrogének azonos oldalról kötődnek



deszorbción: alkán nem rendelkezik a fém felülettel könnyen kölcsönhatást létesítő, polarizálható elektronfelhővel (pl.  $\pi$ -kötés)

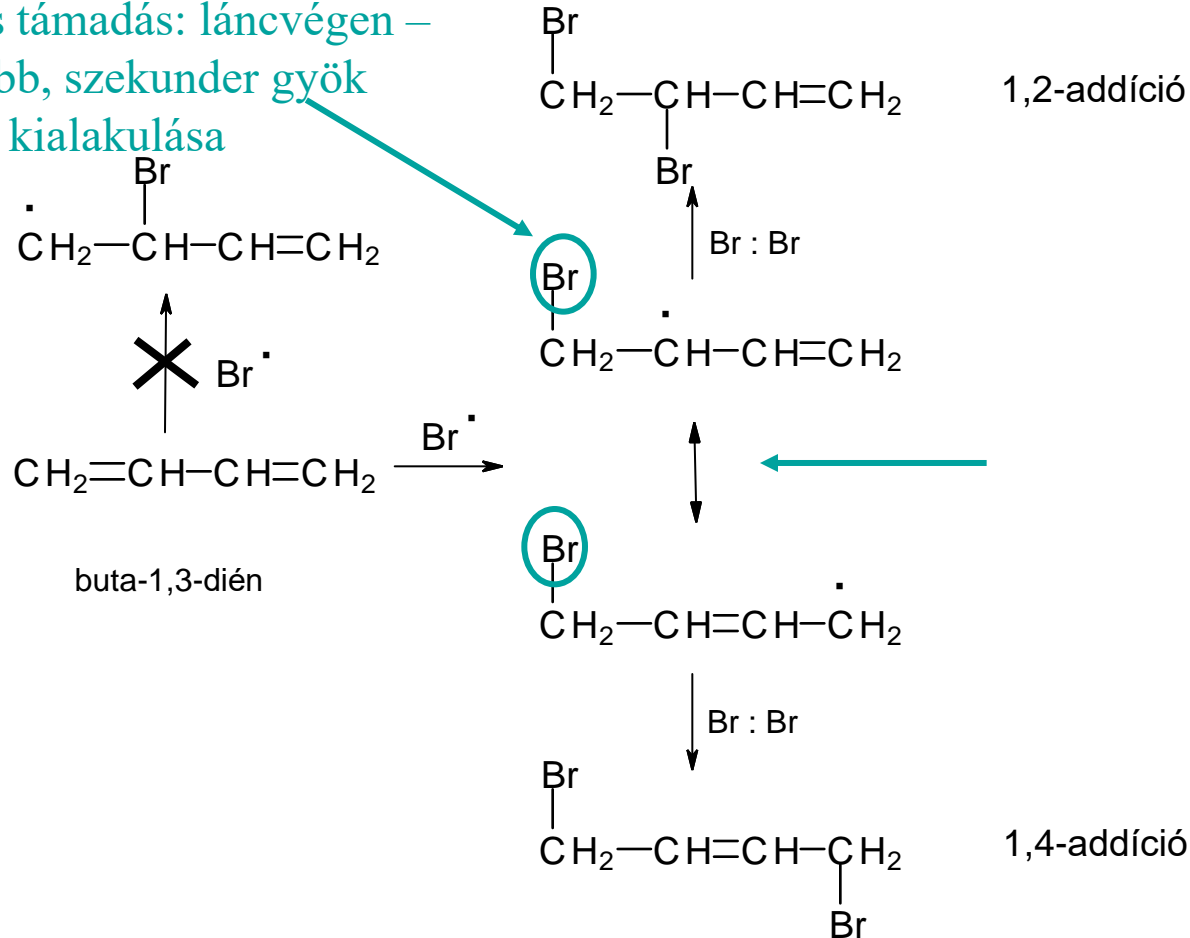
Hasonló reakcióba vihetők a C=O, C=N, C $\equiv$ C csoportok is.



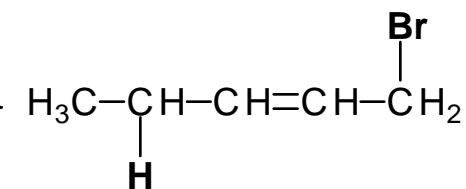
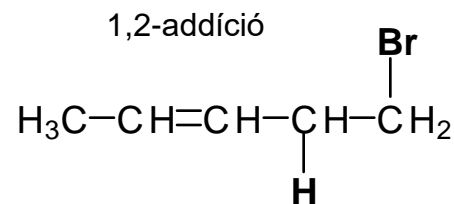
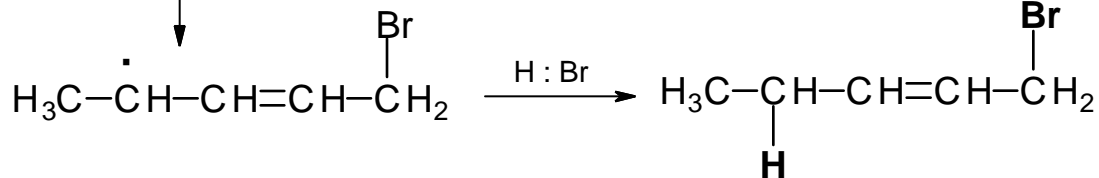
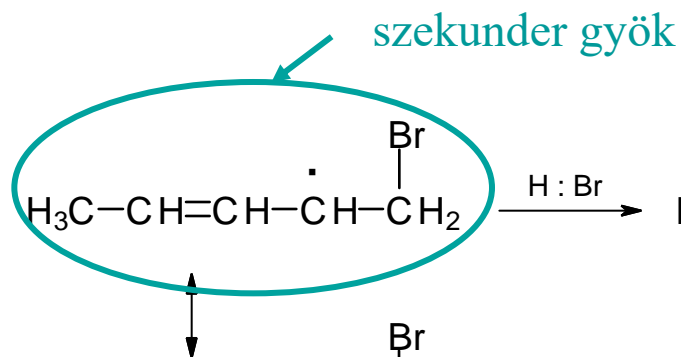
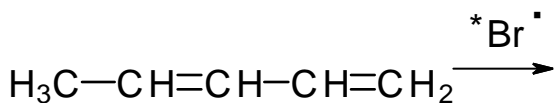
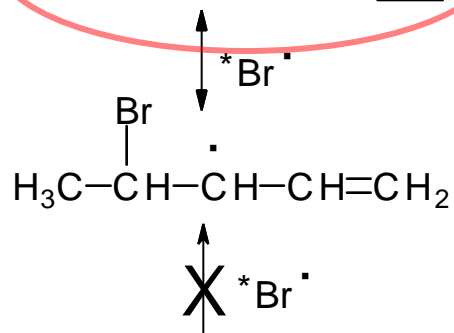
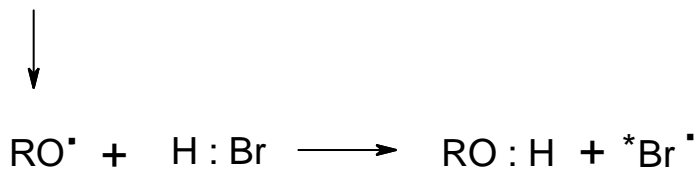
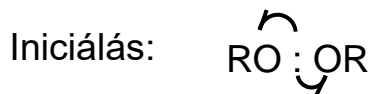
# Butadién (konjugált diének) gyökös addíciós reakciói

## 1. Halogén addíció

elsődleges támadás: láncvégen –  
stabilabb, szekunder gyök  
kialakulása

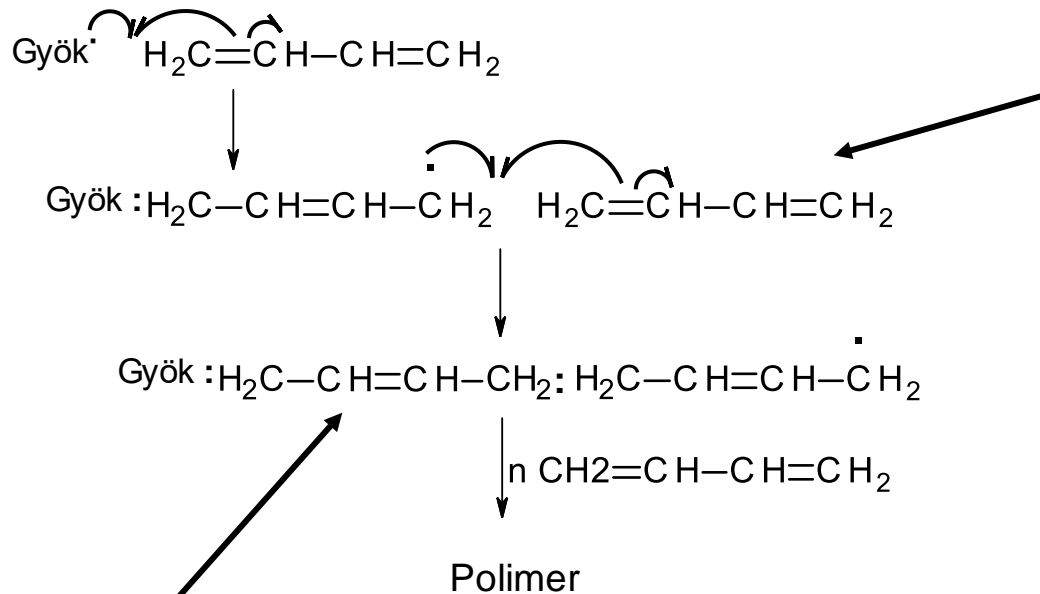


## 2. HBr addíció



**anti-Markovnyikov termékek**

### 3. Polimerizáció

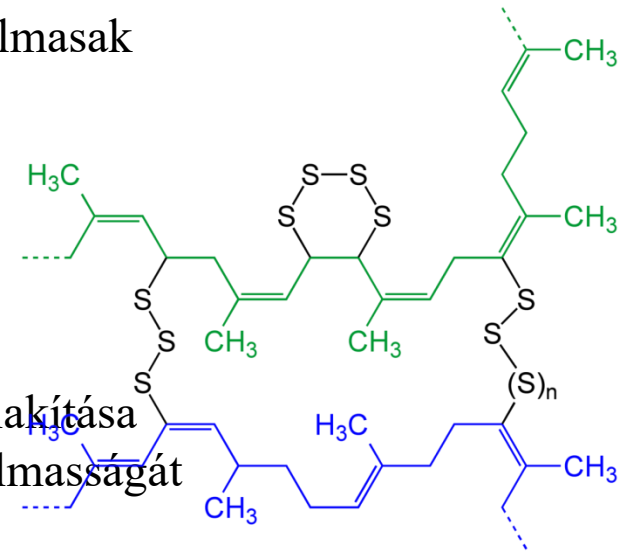


1,4 addíció  
(sterikus okokból  
kedvezőbb)

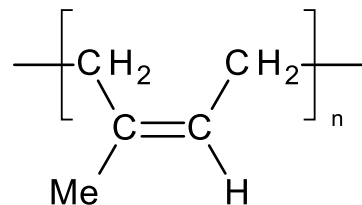
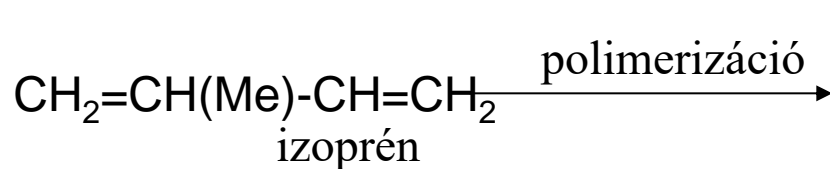
Kettős kötések maradnak a polimer-láncolatban:  
ezek keresztkötések kialakítására alkalmasak

Természetes gumi vulkanizációja:

elemi S felhasználásával –S-S- (diszulfid) keresztkötések kialakítása  
nyers gumiban jelentősen megnöveli annak szilárdságát és rugalmasságát

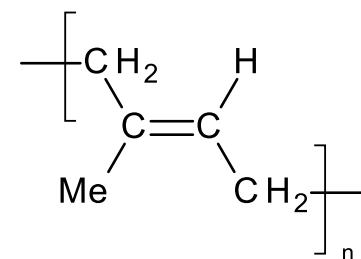


megmaradó kettős kötések mentén cisz-transz izoméria alakulhat ki:



*cisz*

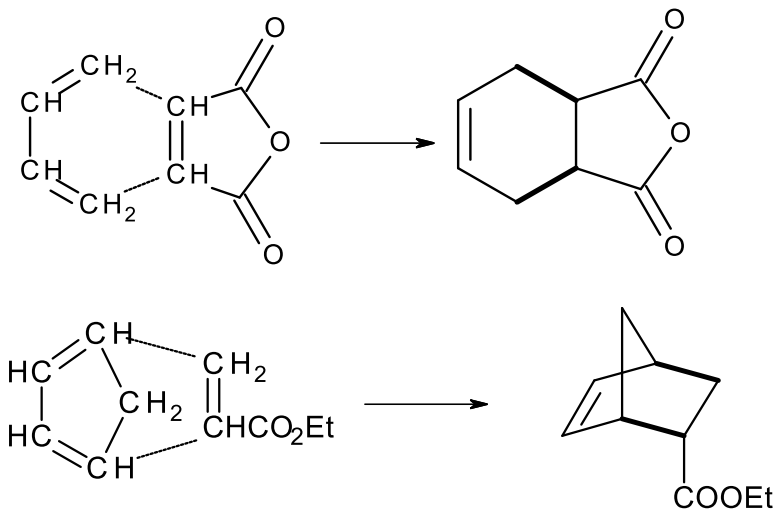
„csak cisz”:  
**nyers gumi** –  
 ragacsos,  
 képlékeny



*transz*

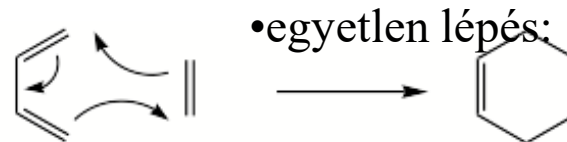
„csak transz”:  
**guttapercha** - kemény,  
 jól megmunkálható  
 anyag

#### ( 4. Diels-Alder reakció – nem gyökös mechanizmus!)



#### Jellemzői:

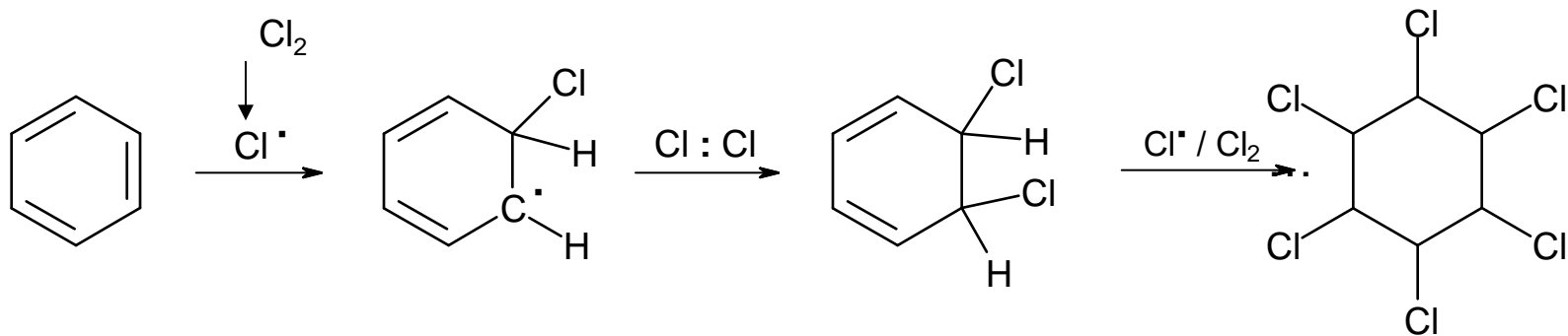
- termális aktiváció: melegíteni kell
- hattagú gyűrűk alakulnak ki
- $3\pi$  kötés bomlik fel,  $2\sigma + 1\pi$  képződik



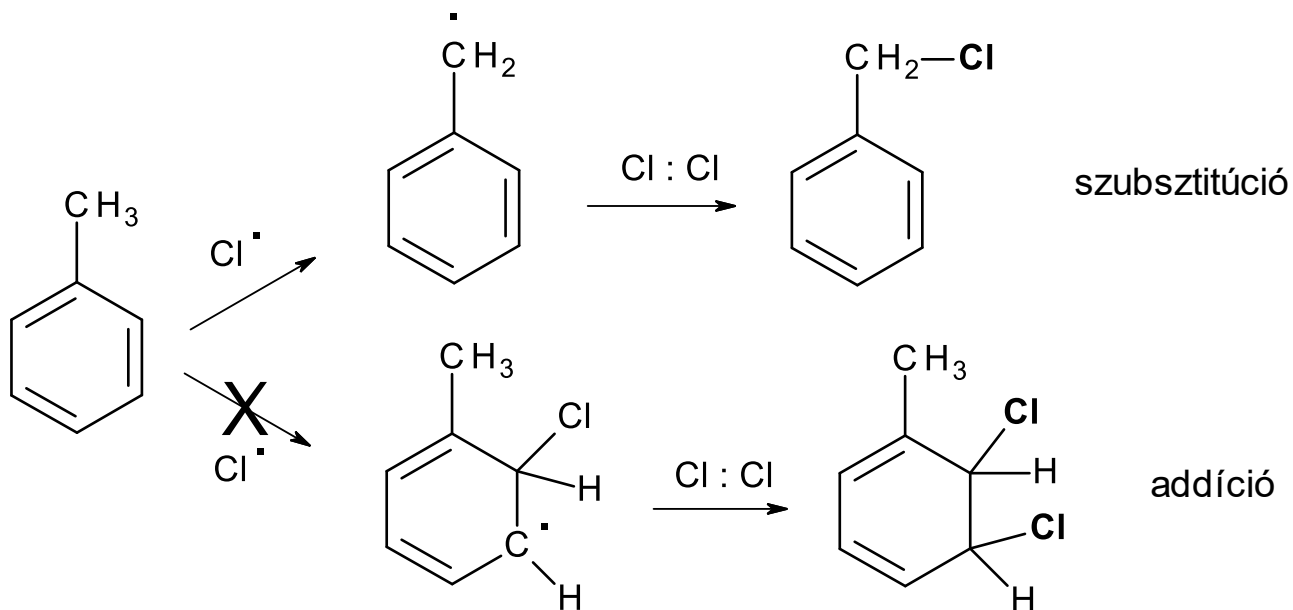
dién + dienofil

# Halogén addíció aromás kötésre

Fény, peroxidok jelenlétének hatására (az elektrofil addíciónál könnyebben):



Szubsztituens jelenlétében:

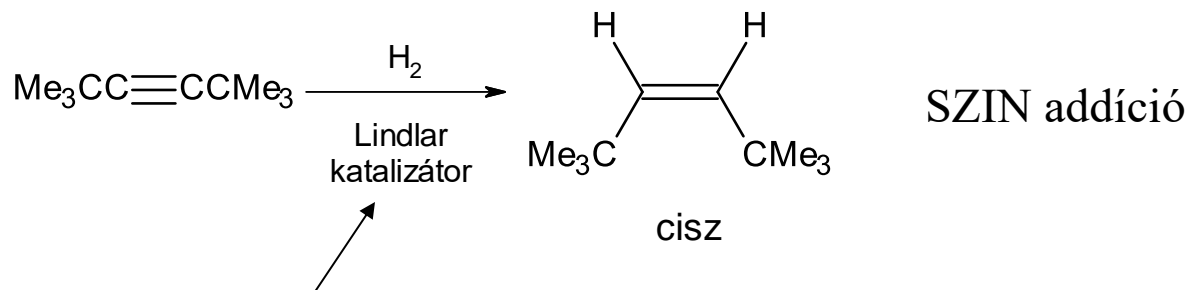


kedvezőbb mert a reakció során nem sérül az aromás jelleg

## Addíció $C\equiv C$ hármas kötésre

(gyökökkel szembeni reaktivitása a  $C=C$  kötéshez hasonló: hasonló reakciók)

Részleges hidrogénezése szterikusan zsúfolt, nehezen előállítható cisz alkének szintézisére ad módot:



Pb-sókkal részlegesen „mérgezett” Pd katalizátor  
(csökkentett hatékonyságú)

Egyszerű Pd katalizátoron a reakció  $\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CMe}_3$  terméket adja.