Funkciós csoportok, reakcióik

II

CH_4

CH_3OH

CH_2O

$HCOOH$

CO_2

O_2

$R-H_2\mathbf{C-OH}$

$R-H_2\mathbf{C-O-C}H_2-R'$

$R-H\mathbf{C=O}$

ALKOHOLOK, ÉTEREK

Faszesz CH_3OH Toxikus 30ml vakság

LD_{50} értékek alkoholokra patkányokban

LD_{50} = A populáció 50%-ának elhullásához szükséges dózis [g/kg]

		LD50	
metanol	CH_3OH		
formaldehid	HCHO	0,07	
etanol		13,7	
1-propanol		1,87	
etilénglikol		8,54	édes
glicerol		31,5	édes

Alkoholok osztályozása

az OH-csoporthoz kapcsolódó szén alapján:
Primer, szekunder, tercier

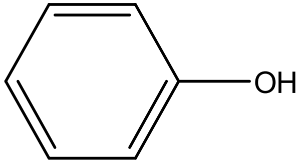
metil-alkohol
CH_3-OH

etil-alkohol
CH_3CH_2-OH (pr.)

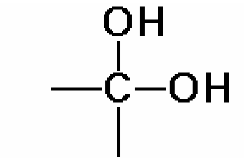
izopropil-alkohol
$(CH_3)_2CH$-OH (szek.)

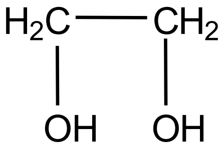
t-butil-alkohol
$(CH_3)_3C$-OH (terc.)

Alkoholok rendűsége

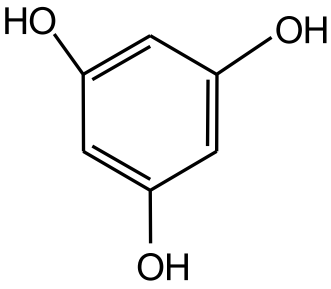
	pKs		pKs
CH_3-CH_3	40	CH_3-OH	16
CH_3-OH	16	CH_3CH_2OH	17
H-OH	15,7	$(CH_3)_2CH$-OH	~18
	10	$(CH_3)_3$-C-OH	19
H_2SO_4	-3		

Nomenklatúra
(Geminális, vicinális, diszjunkt)





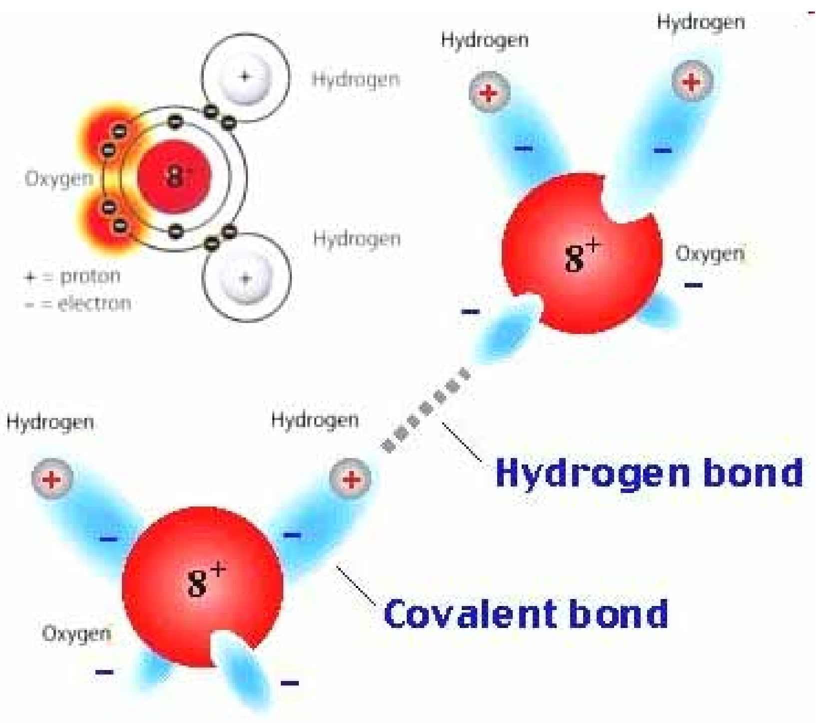
1,2 eténdiol
glikol



floroglucin

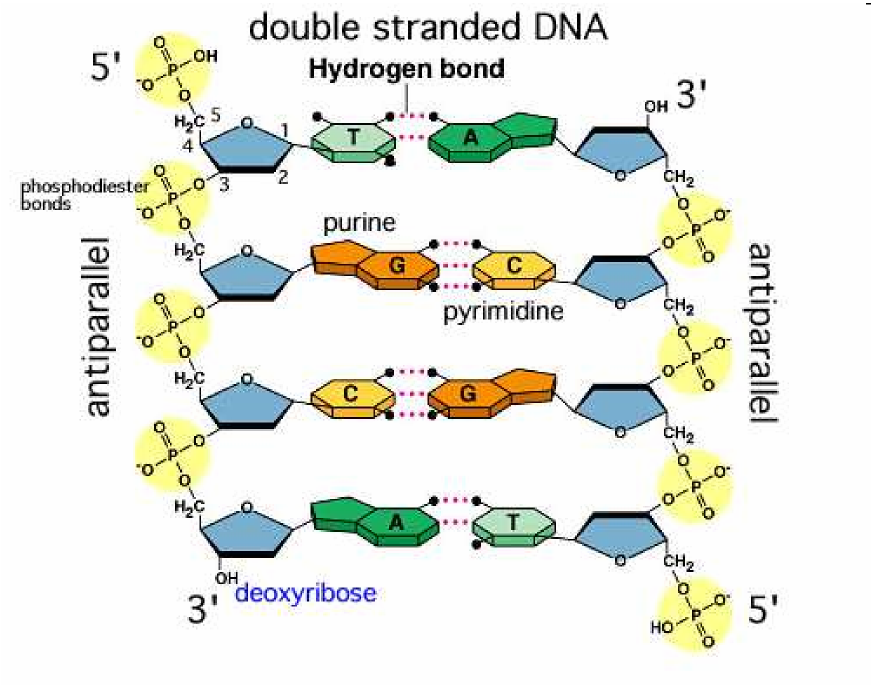
Hidrogénkötés

- az sp3 „O” két kovalens kötéssel és két magános elektronpárral rendelkezik
- az O magános párjai vonzzák a poláros H-kötéseket
- a kovalens O-H kötés ~ 100 kcal/mól
- O···H : ~ 5 kcal/mól



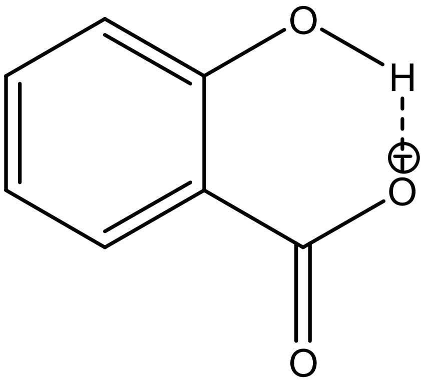
A hidrogénkötés hatása

- az alkoholok forráspontja magasabb, mint az alkánoké (apoláros) vagy az alkil-halogenideké (poláros, de H-kötés nélkül)
- az éterek polárosak, de nincs H-kötés (mind a pentán, mind a dietil-éter kb. 35°C-on forr)
- H-kötés tartja össze a DNS száljait ("tépőzár" effektus)

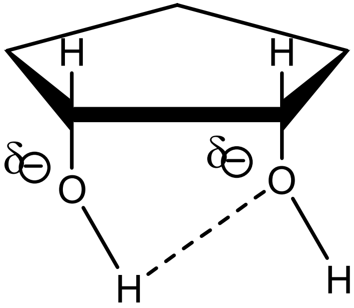


Típusai:

intramolekuláris

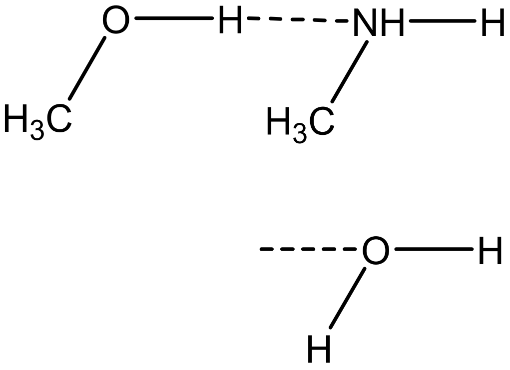


szalicilsav



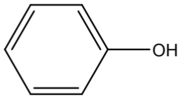
cisz-1,2-ciklopentándiol

intermolekuláris



DNS

Olvadáspont, forráspont

	Op [^{o}C]	Fp[^{o}C]	oldékonyság [g/100ml víz]
CH_3OH	- 98	65	∞
CH_3CH_3	-172	-89	-
	43	182	8,2
CH_3CH_2OH	-117	78	∞
CH_3-O-CH_3	-138	-24	~∞
CH_3-CH_2-CH_3	-190	-42	-
$H_3C-(CH_2)_3-OH$	-90	118	0,6
C_2H_5-O-C_2H_5	-116	35	7,5
$H_3C-CH_2-CH_3$	-129	36	-
$HOCH_2$-CH_2OH		200	∞
$HOCH_2$-CH(OH)-CH_2OH		290	∞

Sav-bázis reakciók

reakció bázisként:

$H_2O + H^+ \Longleftrightarrow H_3O^+$
$ROH + H^+ \Longleftrightarrow ROH_2^+$ (alkoxóniumion)

reakció savként:

$H_2O + B^- \Longleftrightarrow B\text{-}H + OH^-$
$ROH + B^- \Longleftrightarrow B\text{-}H + RO^-$ (alkoxid-ion)

- Az alkoholok kb. annyira savasak, mint a víz
  a MeOH savasabb, az EtOH kevésbé
- a harmadrendû (terc) alkoholok sokkal gyengébb savak
- pKa értékek: terc. > szek. > prim. > MeOH
  18 , 17, 16, 15.5 (H_2O: pKa = 15.7)

Oxigéntartalmú funkciós csoportok

- az alkoholok csak az elsők a több lehetséges oxigéntartalmú funkciós csoportból
- az **oxidáció** növeli az oxigénhez kapcsolódó kötések számát
  (alkán —> alkohol —> karbonil —> karboxil —> CO_2)

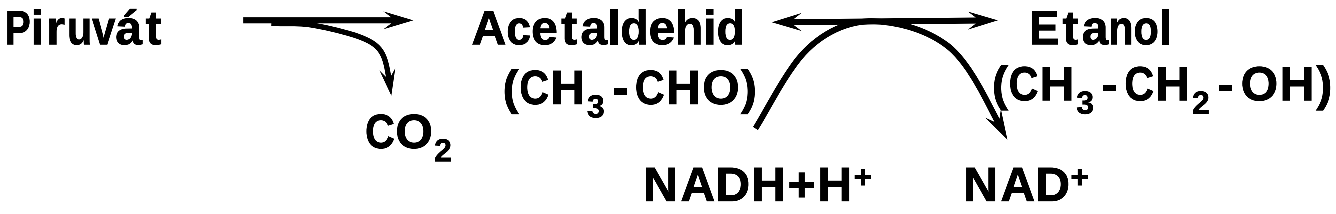
- a **redukció** csökkenti az oxigénhez kapcsolódó kötések számát
  (CO_2 —> karboxil —> karbonil —> alkohol —> alkán)

CH_4 CH_3OH CH_2O $HCOOH$ CO_2

Metanol szintézise

$$CO_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{Cu/ZnO/Al_2O_3} CH_3OH + H_2O$$

Etanol szintézise



Piruvát

CO_2

Acetaldehid

(CH_3-CHO)

NADH+H^+

NAD^+

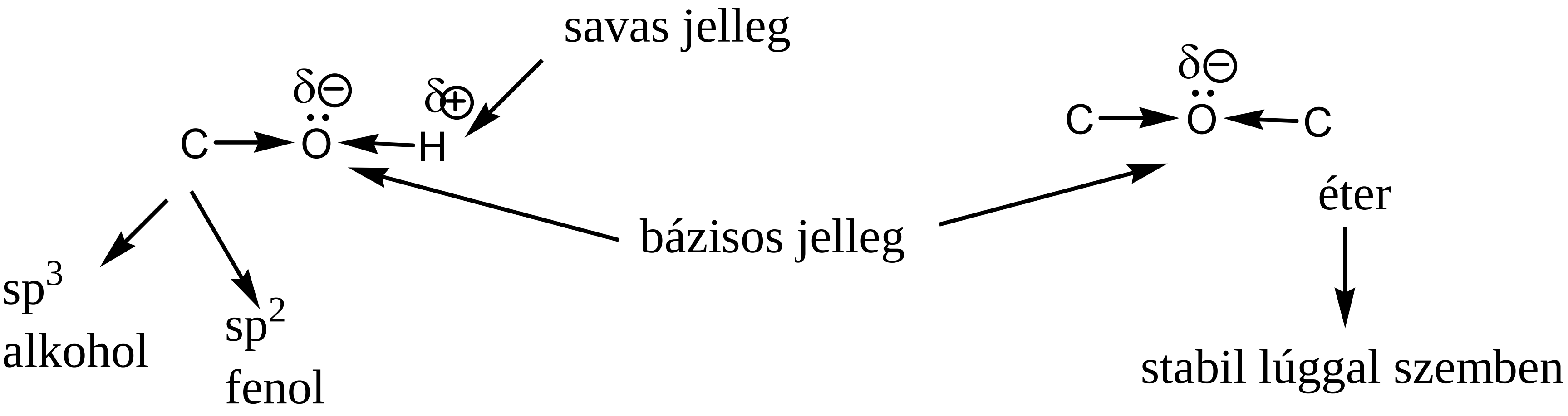
Etanol

(CH_3-CH_2-OH)

KÉMIAI REAKCIÓK

1. Sav-bázis reakciók
2. Oxidáció
3. Szubsztitúciós reakciók
4. Eliminációs reakciók

1. Sav-bázis reakciók



savas jelleg

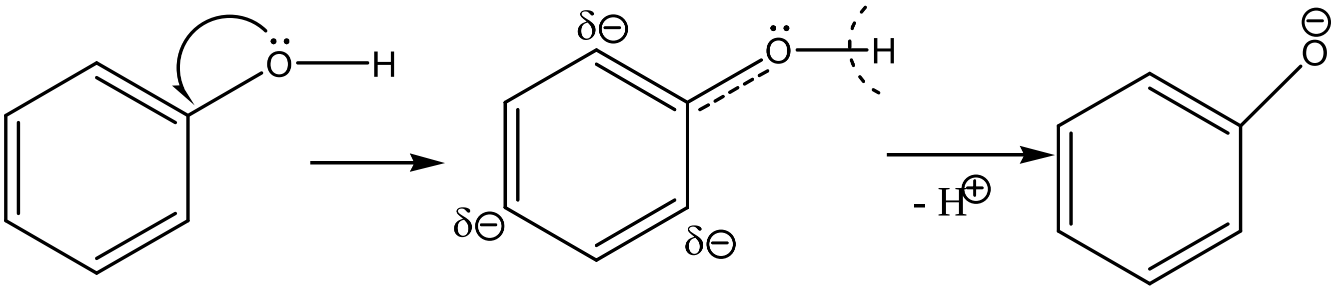
bázisos jelleg

sp^3
alkohol

sp^2
fenol

éter

stabil lúggal szemben

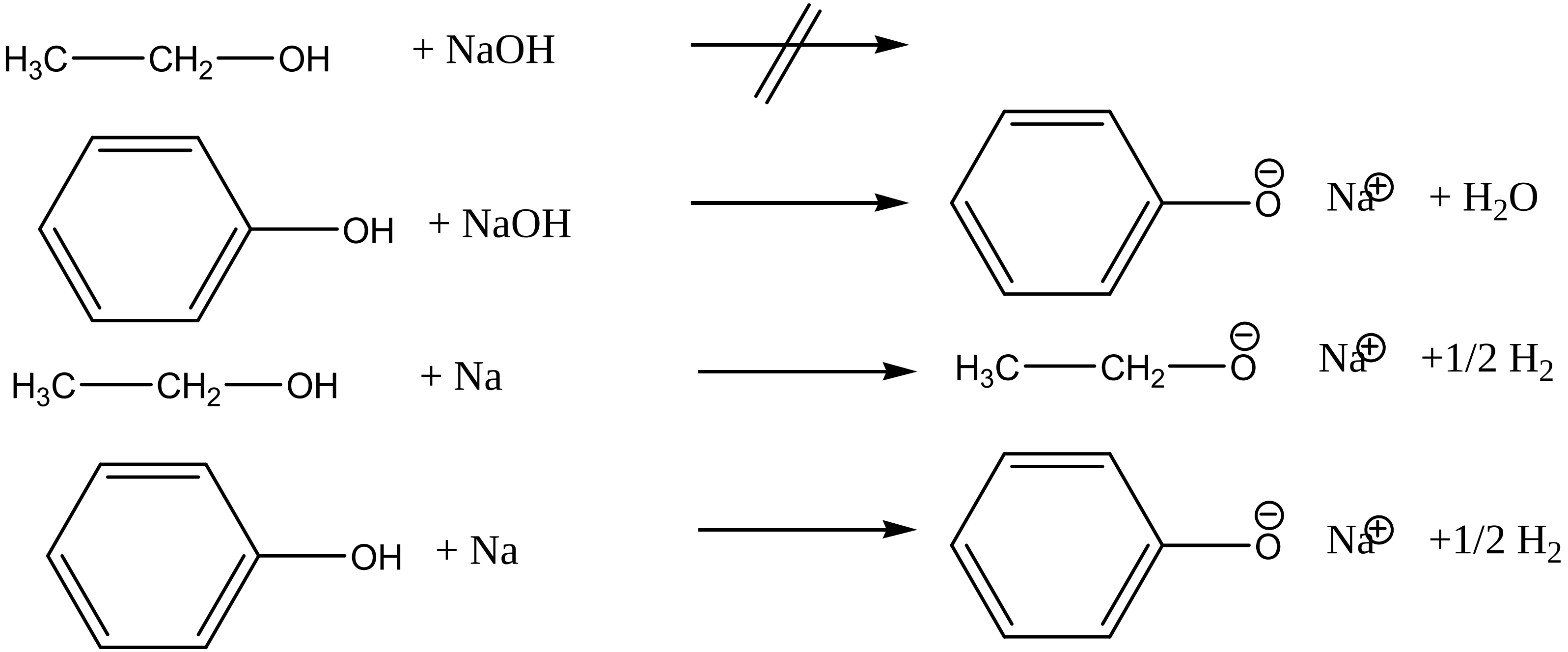


-I effektus
+K effektus

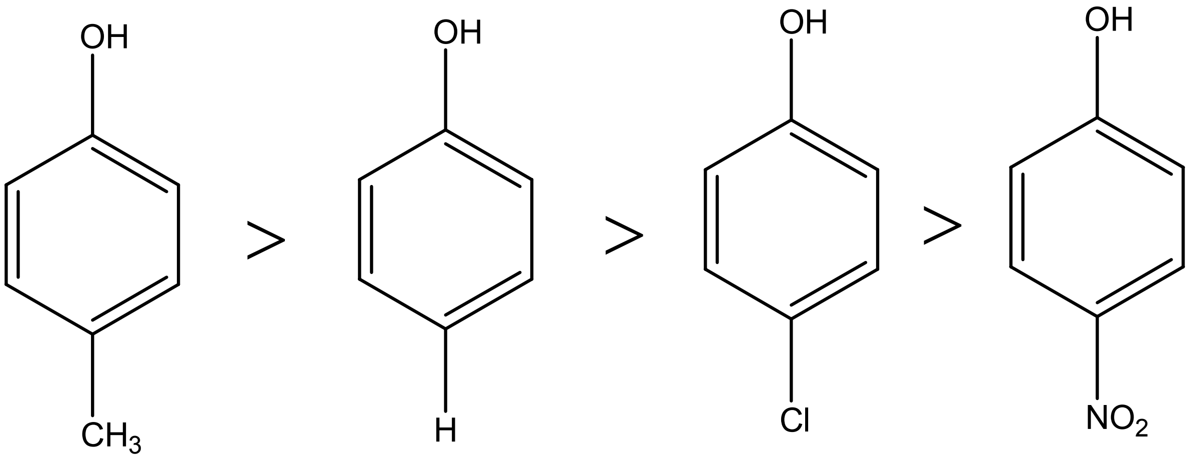
fenolát

1. Sav-bázis reakciók

Savi jelleg:



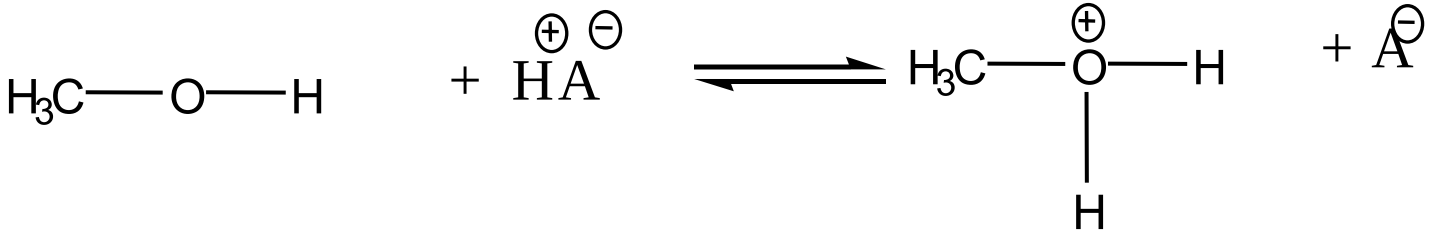
Szubsztituens hatás



10,2 10 9,4 7,2

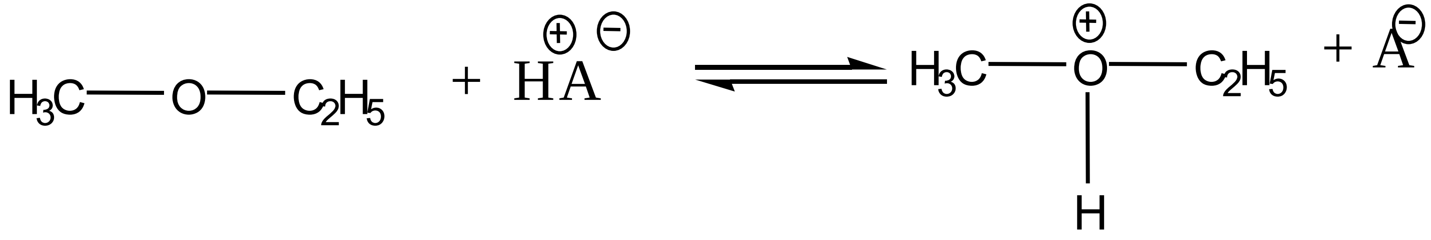
elektronküldõ elektronszívó

Bázikus sajátság:



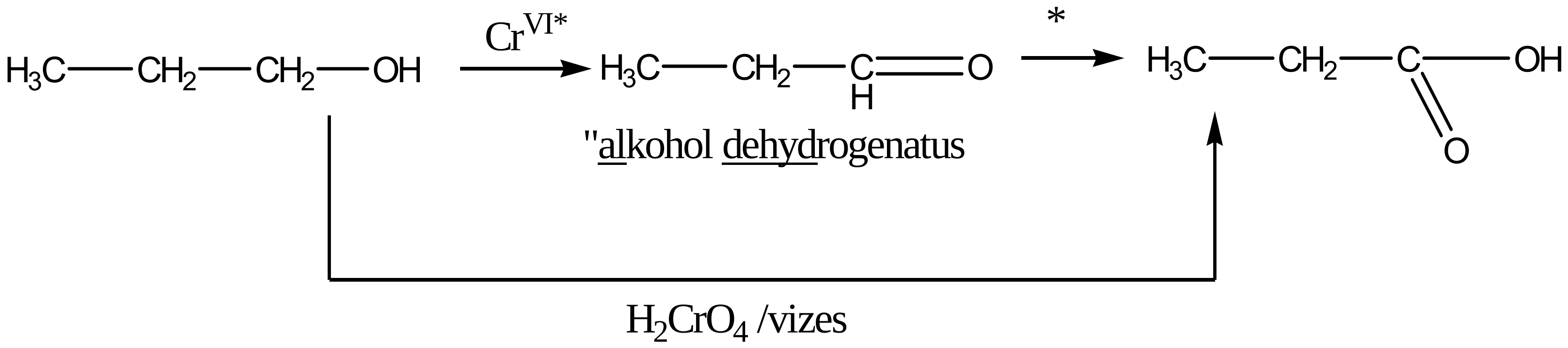
$$H_3C-O-H + \overset{\oplus}{H}\overset{\ominus}{A} \rightleftharpoons H_3C-\underset{H}{\overset{\oplus}{O}}-H + A^{\ominus}$$

alkoxónium ion



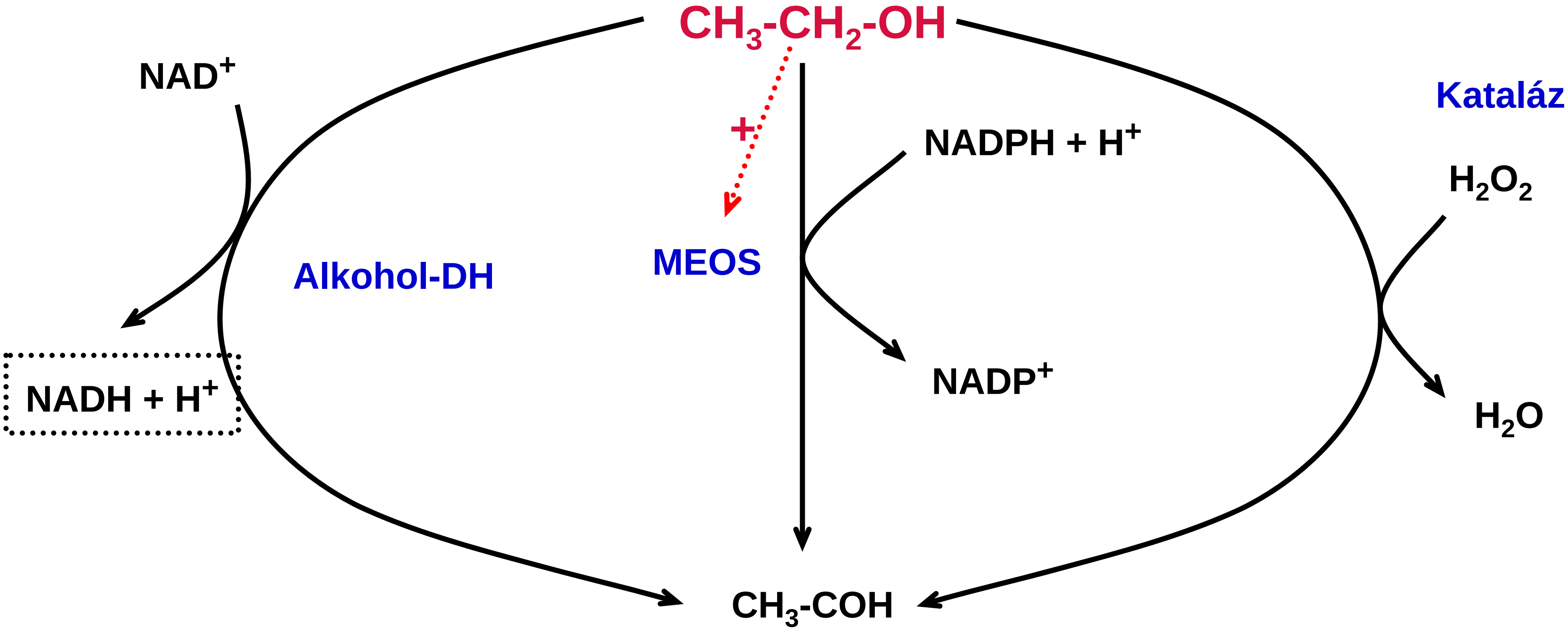
$$H_3C-O-C_2H_5 + \overset{\oplus}{H}\overset{\ominus}{A} \rightleftharpoons H_3C-\underset{H}{\overset{\oplus}{O}}-C_2H_5 + A^{\ominus}$$

2. Oxidáció



* Collins reagens: $CrO_3(C_5H_5N)_2$ [piridin] / CH_2Cl_2 vízmentes

Biológiai oxidáció



CH_3-CH_2-OH

NAD^+

$NADH + H^+$

Alkohol-DH

+

MEOS

$NADPH + H^+$

$NADP^+$

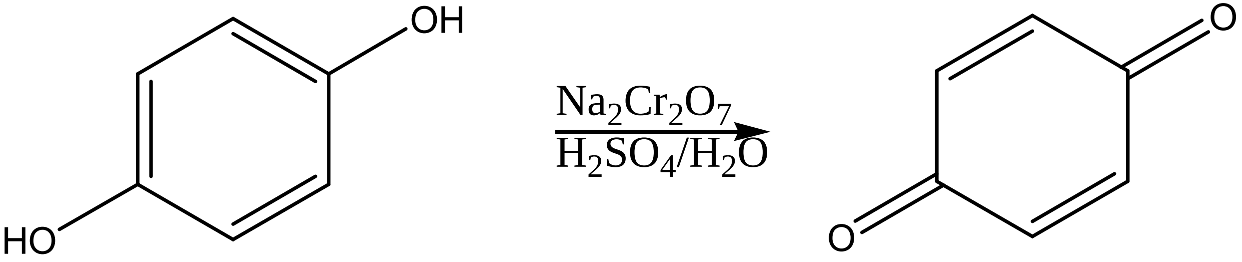
Kataláz

H_2O_2

H_2O

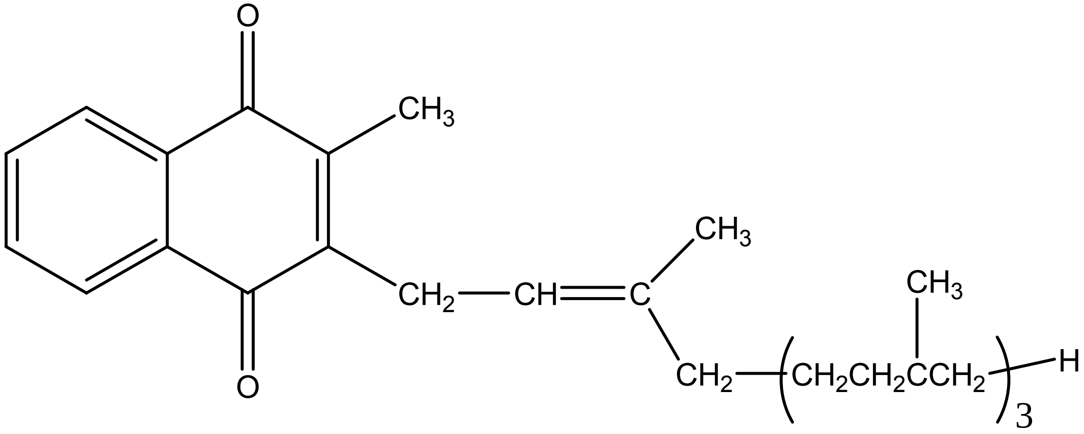
CH_3-COH

Fenolok

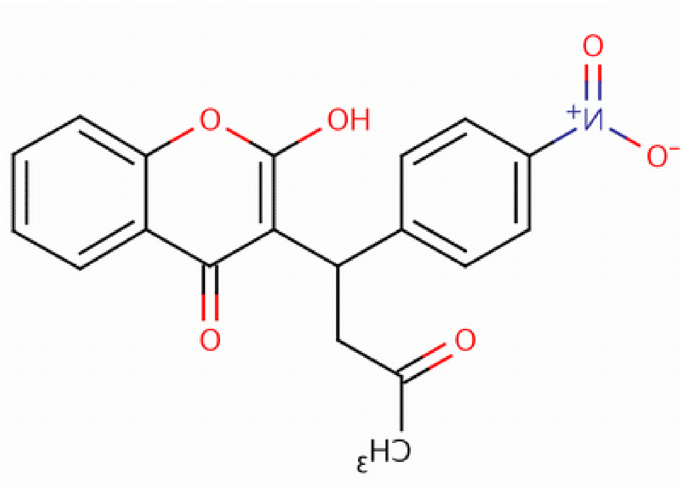


hidrokinon

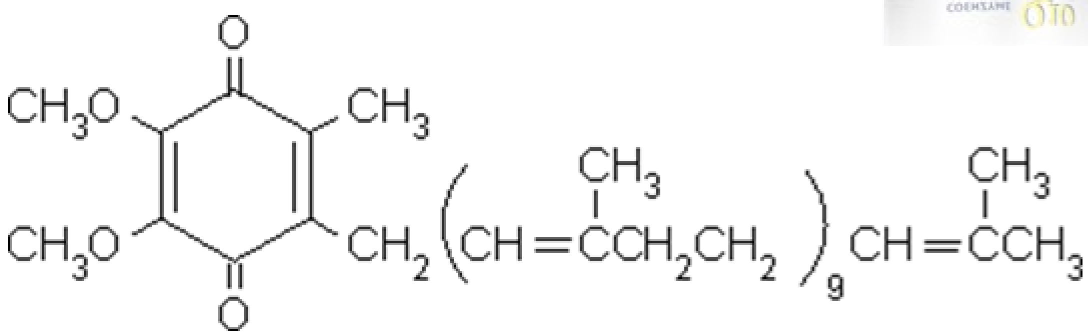
p-benzokinon



K (koagulation) vitamin



Fenolok



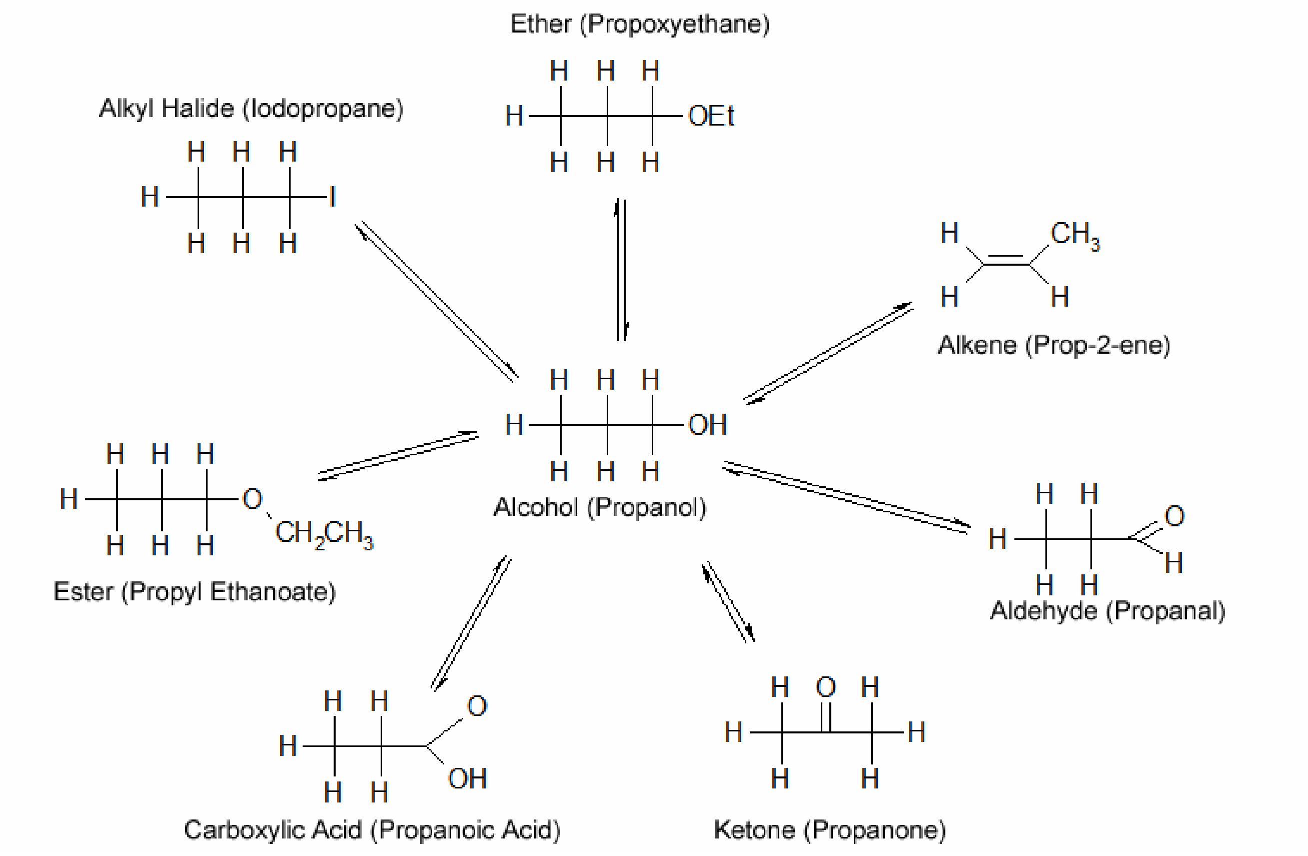
Ubikinon (koenzim Q; alias Q10)

Szubsztitúciós reakciók

szubsztitúció (és elimináció)

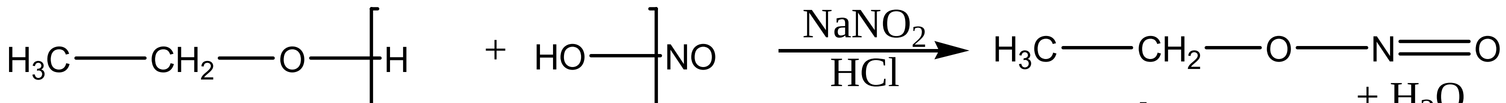
- az OH rossz távozó csoport, de protonálva jó távozó csoport keletkezik (H_2O)
- dehidratálás (E1 mechanizmus)
- halogén-szubsztitúció (SN1)

tBuOH + HBr —> tBuOH2+ —> tBu+ —> tBuBr



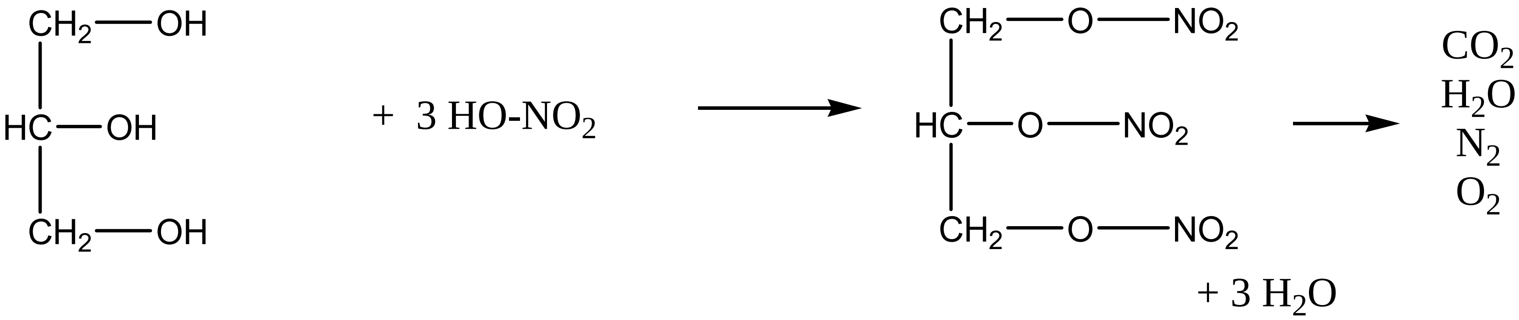
3. Szubsztitúció

Reakció anorganikus savakkal:

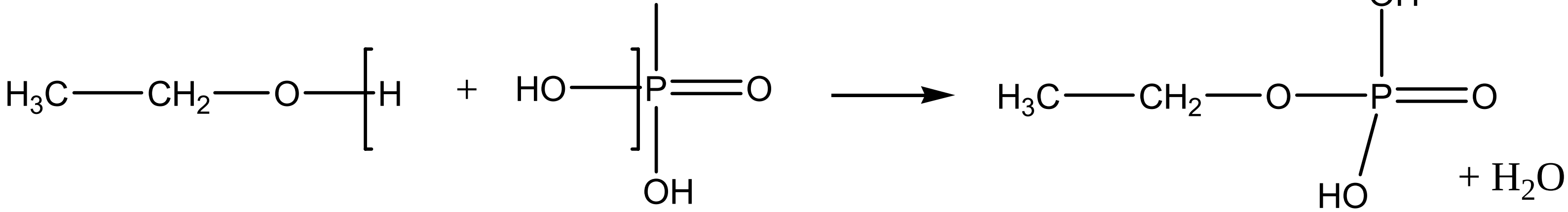


+ H_2O

etil-nitrit



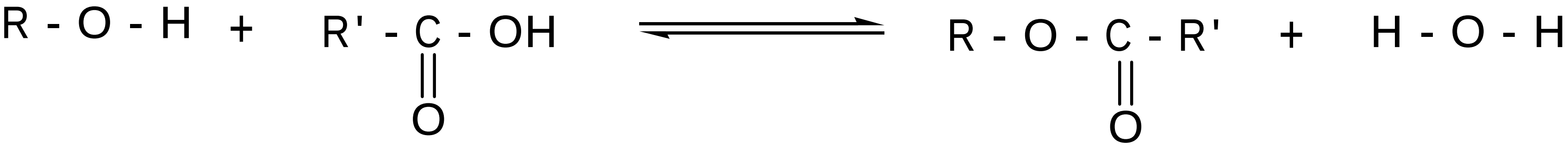
glicerin-trinitrát



+ H_2O

etil-monofoszfát

Reakció karbonsavval (alkoholok acilezése)

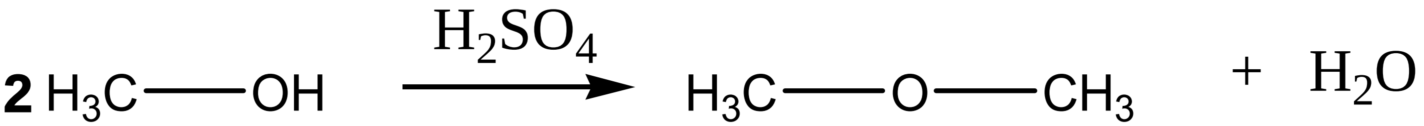


$$R-O-H + R'-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-OH \rightleftharpoons R-O-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-R' + H-O-H$$

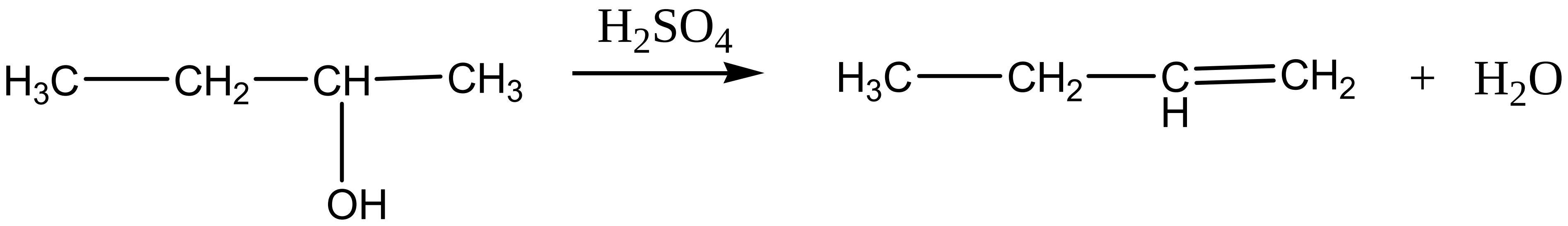
példa

$$CH_3OH + C_2H_5COOH \rightleftharpoons C_2H_5COOCH_3 + H_2O$$

4. ELIMINÁCIÓ / Dehidratálás



$$2\,H_3C-OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_3C-O-CH_3 + H_2O$$



$$H_3C-CH_2-CH(OH)-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} H_3C-CH_2-CH=CH_2 + H_2O$$

2-butanol

2-butén

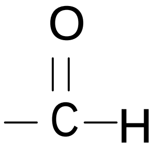
Oxovegyületek

Nomenklatura

Tipusnév:

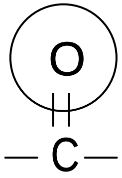
Alkánal Alkénal Alkinal   Alkánon Alkénon Alkinon

Csoport név:



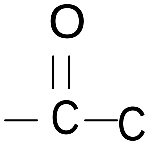
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$

Formil



$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$

Oxo



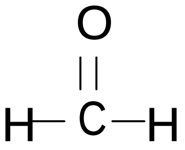
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C$

Acil

„Karbonilcsoport”

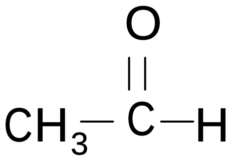
Nomenklatura

Példák:



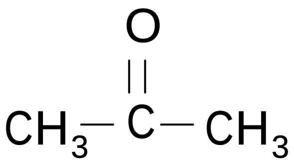
$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$

metanal



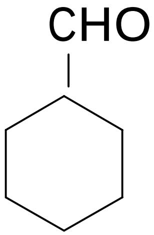
$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$

acetaldehid*

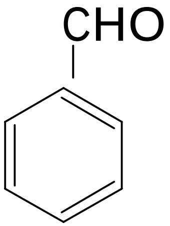


$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$

propanon,
dimetil keton,
aceton*



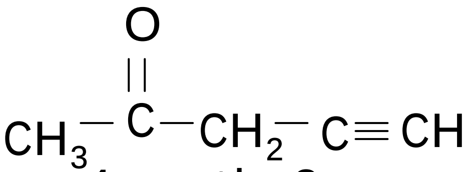
ciklohexén
karbaldehid



benzaldehid

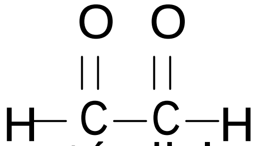
$CH_2=CH-CH_2-CHO$

3-buténal



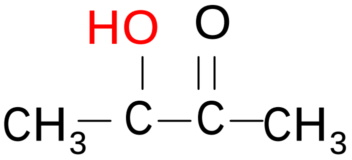
$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2-C\equiv CH$

4-pentin-2-on



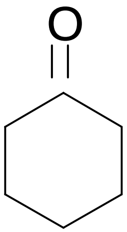
$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$

etándial,
glioxál*



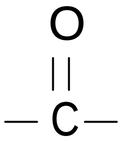
$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle HO}{|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$

3-hidroxi-2-butanon



ciklo-
hexanon

Fizikai tulajdonságok

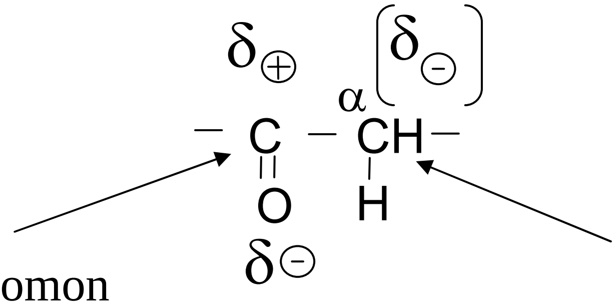


$$\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{-C-}}$$

Moláris tömeg	(g/mol)	**Forráspont** (°C)
Formaldehid	*30*	*-21*
Metanol	32	65
Acetaldehid	*44*	*20*
Etanol	46	78
Aceton	*58*	*56*
i-Propil-alkohol	60	97

Oldékonyság	g / 100 ml H_2O	Fp (^oC)
CH_3-CH_2-CH = CH_2	-	-6
CH_3-CH_2-CH = O	20	49
CH_3-CH_2-CH_2-OH	∞	97

Kémiai reakciók



Reakció a
karbonil C-atomon

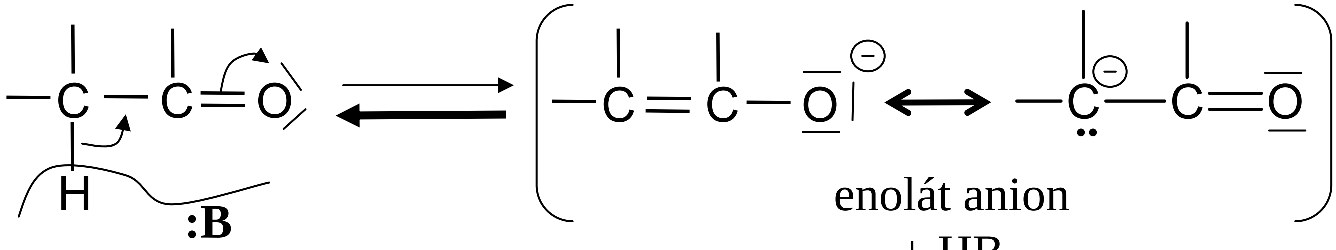
1. Bázikus jelleg
2. Oxidáció-redukció
3. Addició (Ad_N)

Reakció az
α–C-atomon

1. Savas jelleg
2. Halogénezés
3. Aldol addició (Ad_N)

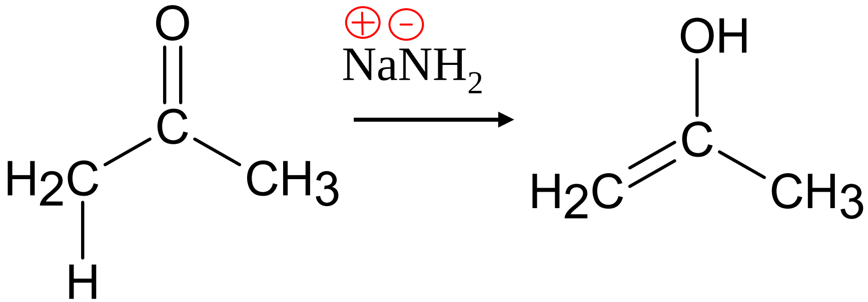
Reakció az α–C-atomon

1. Savi jelleg [C-H sav]



enolát anion
+ HB

Példa



aceton
[keto]

propen-2-ol
[enol]

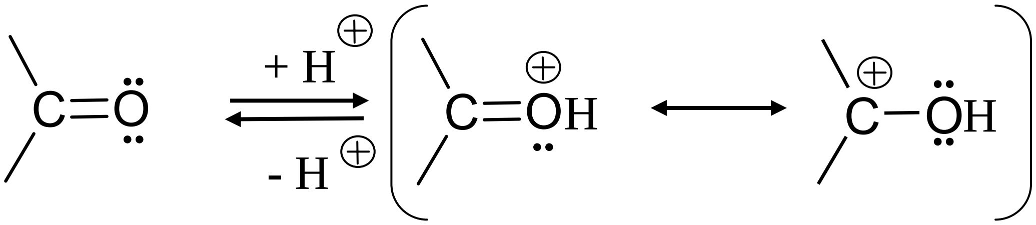
pK$_a$ (oxo) =20
99,99975 %

pK$_a$ (enol) =14,4
0,00025 %

Lásd még:
keto-enol tautoméria

Reakció a karbonil C-atomon

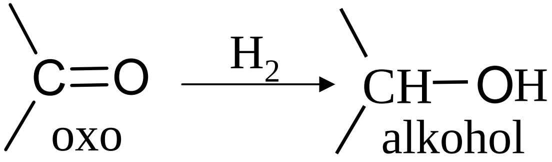
1. Bázikus jelleg (O protonálódás)



Az alkoholoknál gyengébb bázisok.

2. Redukció-oxidáció

a) <u>Redukció:</u>



b) Oxidáció

$$\underset{\text{aldehid}}{CH_3\text{-}CHO} \xrightarrow[\text{v. krómsav}]{KMnO_4} \underset{\text{karbonsav}}{CH_3\text{-}COOH}$$

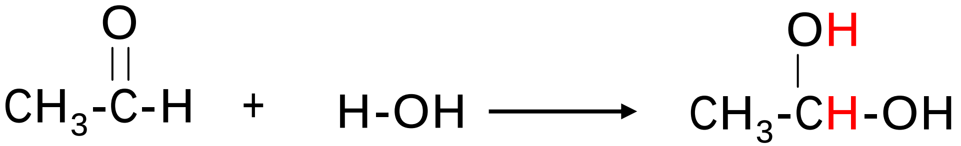
Tollens-próba

$$CH_3\text{-}CHO + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3COO^{\ominus}\,NH_4^{\oplus} + 3\,NH_3 \\ + H_2O + \underline{\mathbf{Ag}}$$

Fehling-próba

$$CH_3\text{-}CHO + 2Cu^{2+} + NaOH \\ + H_2O + \text{tartarát} \longrightarrow CH_3COO^{\ominus}\,Na^{\oplus} + 4\,H^{+} \\ + \underline{\mathbf{Cu_2O}}$$

Reakció O-nukleofilekkel

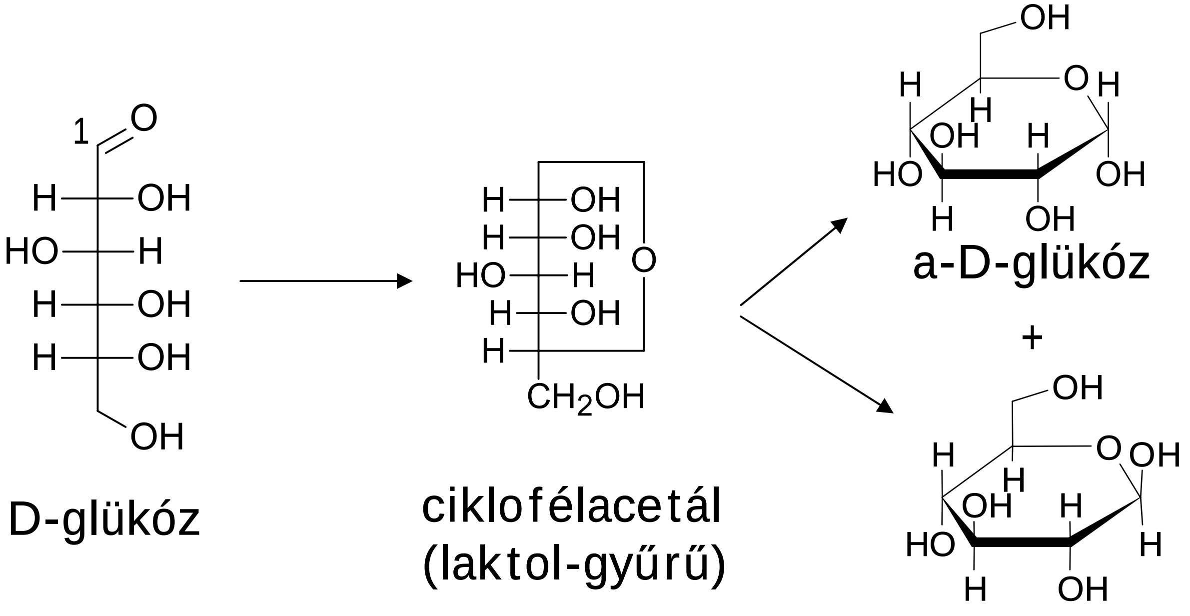


$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \;+\; H-OH \longrightarrow CH_3-\overset{OH}{\overset{|}{C}}H-OH$$

geminális diol

Speciális esetben:

Sztöchiometrikus mennyiségű alkohol hatására:
félacetál keletkezik



D-glükóz

ciklofélacetál
(laktol-gyűrű)

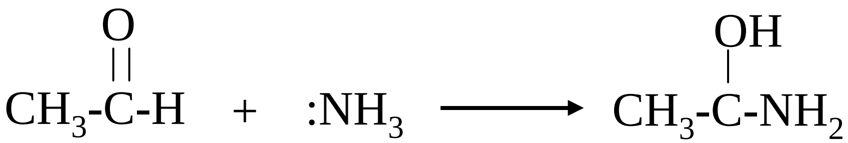
a-D-glükóz

+

b-D-glükóz

Reakció N-nukleofilekkel

1.



$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}H \quad + \quad :NH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}\text{-}NH_2$$

α-hidroxiamin

<u>Példa</u>

$4\ NH_3 + 6\ HCHO \longrightarrow C_6H_{12}N_4 + 6\ H_2O$

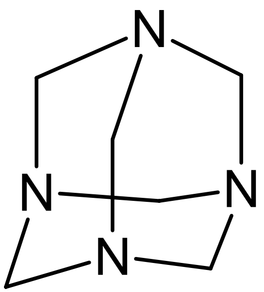
N-atom piramis

CNC < 109 °

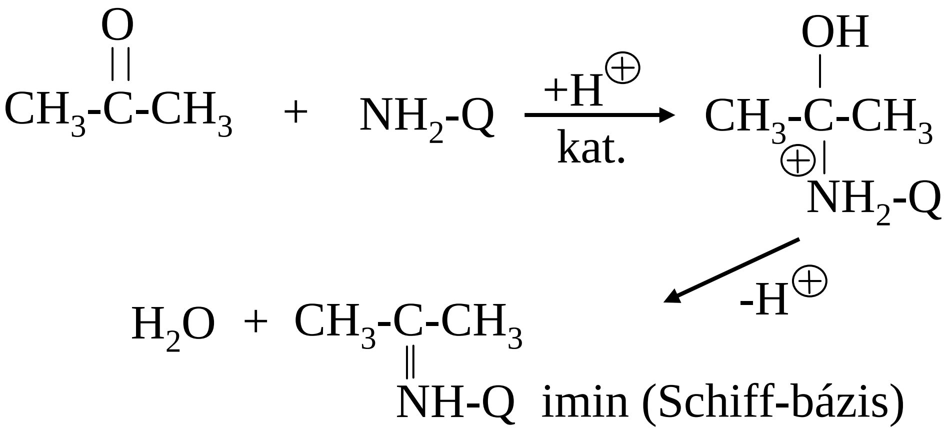
<u>Felhasználás</u>:

műanyagipar

(urotropin)



2.



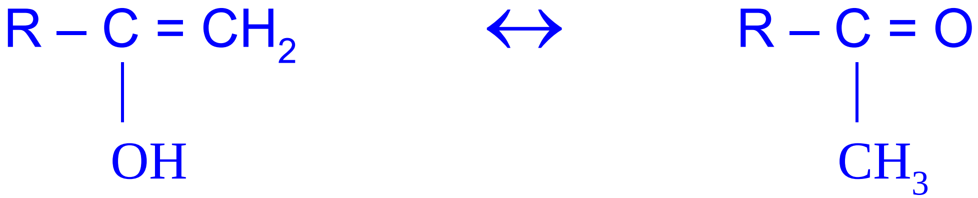
$$CH_3\text{-}\overset{\overset{O}{||}}{C}\text{-}CH_3 \quad + \quad NH_2\text{-}Q \xrightarrow[\text{kat.}]{+H^{\oplus}} CH_3\text{-}\underset{\underset{NH_2\text{-}Q}{\oplus|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H^{\oplus}} H_2O \; + \; CH_3\text{-}\underset{\underset{NH\text{-}Q}{||}}{C}\text{-}CH_3$$

imin (Schiff-bázis)

Oxo – enol tautoméria

Izomerek egymásba átalakulása (gyorsan):

pl.: oxo-enol tautomerizáció

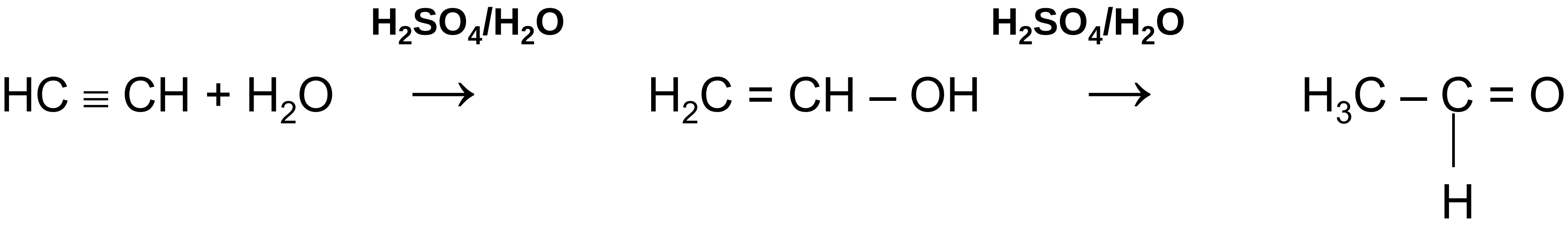


$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2 \quad\leftrightarrow\quad R-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=O$$

enol-forma

oxo- vagy keto-forma

- **A víz-addíciója** híg kénsavas közegben:

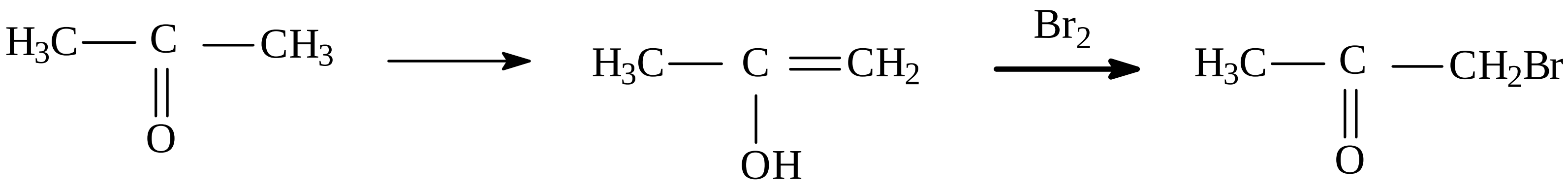


$$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4/H_2O} H_2C=CH-OH \xrightarrow{H_2SO_4/H_2O} H_3C-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O$$

vinilalkohol

acetaldehid

- A vinil-alkohol-acetaldehid átalakulás **az oxo-enol tautoméria** egyik példája.
- A **tautomerizáció (T)** az izomer átalakulásnak az esete, amikor a kettős kötés és egy H-atom helyet cserél.



$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow{Br_2} H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br$$