

I. Alkohokok

Levezetés

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 tul.

Az alkoholok sav-bázis tulajdonságai

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

ld. Jalsovszky: Sav-bázis reakciók: A protontranszfer (= protonátadás) mechanizmusa

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 szervesen savakkal képzett észterei (salétromossav-, 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 reagensok (PBr_3 , $SOCl_2$, cc. aq-HCl + $ZnCl_2$)

[ld. Jalsovszky: Karbokationok szerkezete és stabilitása](#)

Az alkoholok dehidratálása (alkén-, ill. éter-képződés; átrendeződés), mechanizmus

[ld. Jalsovszky: Karbokationok szerkezete és stabilitása](#)

Az alkoholok oxidációja (CrO_3 oxidáció mechanizmusa)

Biológiai oxidáció (EtOH)

vic-Diolok oxidatív hasítása

Az éterkötés 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)

[ld. Jalsovszky: Elektrofil aromás szubsztitúció mechanizmusa](#)

Alkoholok képződéséhez vezető reakciók (korábbi fejezetekben ismertetett anyag)

[Az alkoholok előfordulása](#)

- (a) Alkének savkatalizált hidratálása (Markovnyikov-szabály)
- (b) Alkének hidroborálása – oxidációval követve (a H és OH addíciója régiószelektíven játszódik le, anti-Markovnyikov)
- (c) Alkil-halogenidek hidrolízise (csak olyan szubsztitúciók esetén hasznos, melyeknél az $E2$ elimináció esélye kicsi. Ritkán használják alkoholok szintézisére készítik (pl. 2,4,6-trimetil-benzil-klorid), mivel a legtöbb esetben az alkil-halogenideket alkoholokból készítik.
- (d) Grignard-reagensok reakciója aldehidekkel és ketonokkal: ez a módszer az alkohol képződése során új C-C kötés kialakulásával jár, 1° , 2° és 3° alkoholok egyaránt előállíthatók.
- (e) Organolitium reagensok reakciója aldehidekkel és ketonokkal: a Grignard-módszerhez hasonlóan játszódik le
- (f) Grignard-reagensok és észterek reakciója: 3° alkoholok képződnek, melyekben a hidroxil csoportot viselő szénatomhoz kapcsolódó két alkil-csoport a Grignard-reagensből származik.

Alkoholok képződéséhez vezető reakciók (további eljárások):

- (a) Aldehydekek és ketonok redukciója: ($\text{RCOR} + \text{H}_2/\text{Pt, Pd, Ni}$ vagy Ru ; 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 szulfóniumsókká

Alkoholok reakciói (korábban bemutatott anyag):

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

Reakciók és mechanizmusok

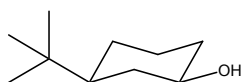
Spektroszkópiai adatok

Ld. Jalsovszky: IR, ^{13}C - és ^1H -NMR alapjai

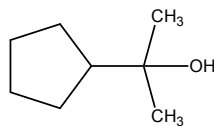
Gyakorló feladatok

- Írja fel valamennyi $C_4H_{10}O$ izomer alkohol szerkezeti képletét és nevezze el azokat csoportfunkciós és a szubsztitúciós nomenklatura szabályai szerint.
- Írja fel az izomer $C_4H_{10}O$ összegképletű alkoholok szerkezeti képletét és jelölje meg azok rendűségét.
- A dimetil-éter (CH_3OCH_3) gáz, míg konstitúciós izomere az etil-alkohol folyadék. Értelmezze ezt a megfigyelést.
- Írja fel a metil-alkohol és HCl között lejátszódó reakció egyenletét. Görbített nyilak segítségével ábrázolja az elektron-eltolódást, majd azonosítsa a sav, bázis, konjugált-sav és konjugált-bázis szereplőket.
- A hidrogén-cianid (HCN) $pK_s = 9.1$. Mi annak a K_s értéke? Erős vagy gyenge sav a hidrogén-cianid?
 - Írja fel az alábbi reagens párok között végbemenő reakciók egyenletét: 2-butanol és hidrogén-bromid
 - 3-etil-3-pentanol és hidrogén-bromid
 - 1-tetradekanol és hidrogén-bromid
- Melyik a legstabilisabb $C_5H_{11}^{(+)}$ összegképletű kation?
- Az 1-butanol és a 2-butanol hidrogén-bromiddal hevítve a megfelelő bróm-butánná alakul. Írja fel az előbbi reakciók lehetséges mechanizmusát és adja meg azok kinetikai rendűségét (S_N1/S_N2).
- Írja fel a következő alkoholok és alkil-halogenidek szerkezeti képletét:
 - Ciklobutanol;
 - szek*-Butanol;
 - 3-Heptanol;
 - transz*-2-Klórciklopentanol;
 - 2,6-Diklór-4-metil-4-oktanol;
 - transz*-4-*terc.*-butil-ciklohexanol;
 - 1-Ciklopropiletanol;
 - 2-Ciklopropiletanol.
- Nevezze el a következő vegyületeket a IUPAC szubsztitúciós nomenklatura szabályai szerint:
 - $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2Br$;
 - $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2OH$;
 - Cl_3CCH_2Br ;
 - $Cl_2CHCH(Cl)Br$;
 - CF_3CH_2OH ;

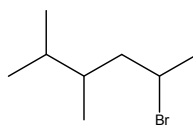
(f)



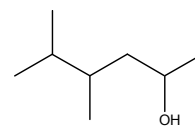
(g)



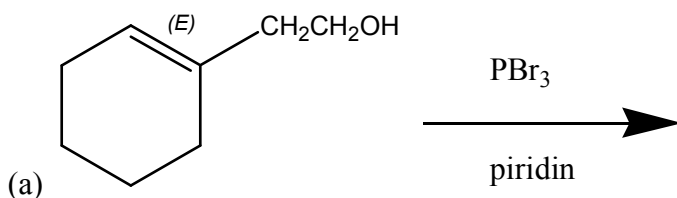
(h)

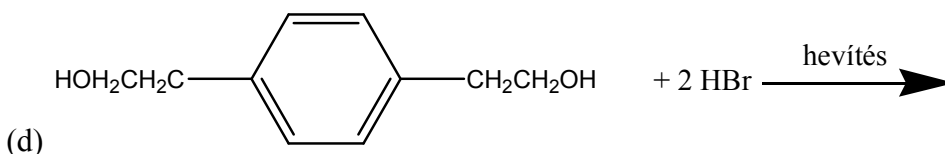
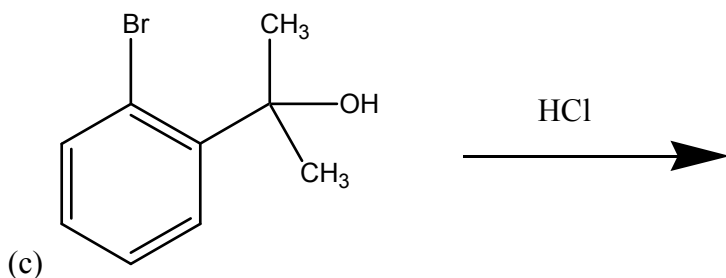
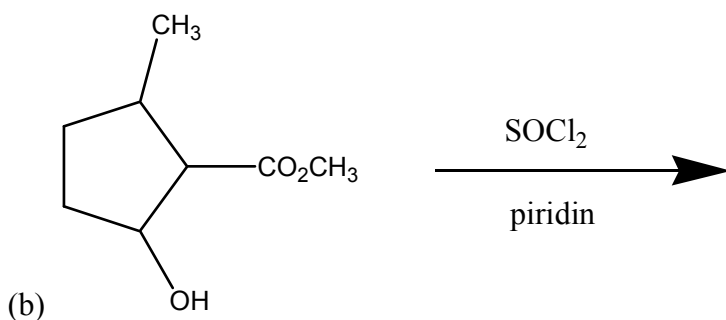


(i)

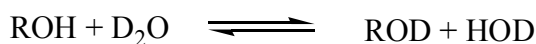


10. Írja fel a (konstitúciós) izomer $C_5H_{12}O$ alkoholok szerkezeti képletét. Nevezze el ezeket a csoportfunkciós és a szubsztitúciós nomenklatura szabályai szerint, továbbá jelölje meg rendőségüket (*prim*-, *szek*- és *terc*-).
11. A hidroxil-csoport valamennyivel „kisebb” térigényű szubsztituens egy hattagú gyűrűn, mint a metil-csoport. Következésképpen a hidroxil-csoport kevésbé „szeret” ekvatoriális helyzetben tartózkodni, mint a metil-csoport. Az előbbi információ birtokában szerkessze meg az izomer metil-ciklohexanolok legstabilisabb konformációinak térbeli modelljeit. Nevezze el az egyes izomereket a szubsztitúciós nomenklatura szabályai szerint.
12. (a) A *mentol* élelmiszer és dohány ízesítésére használatos természetes vegyület, a legstabilisabb a 2-izopropil-5-metil-ciklohexanol izomerek között. Rajzolja le, illetve szerkessze meg a legstabilisabb konformer modelljét. A hidroxil-csoport *cisz*- vagy *transz*-helyzetű-e az izopropil-csoporthoz képest? A metil-csoporthoz képest?
- (b) A *neomentol* a mentol sztereoizomerje: azaz a két vegyület konstitúciója azonos, viszont az atomok térbeli elrendeződése eltérő. A *neomentol* a 2-izopropil-5-metil-ciklohexanol második legstabilisabb sztereoizomerje. Írja fel a vegyület szerkezetét, vagy szerkessze meg molekulamodelljét annak legstabilisabb konformációjában.
13. A metanol és a metántiol (CH_3SH) pK_s értéke 16, illetve 11. Melyik az erősebb bázis, a $KOCH_3$ vagy a $KSCH_3$?
14. Írja fel az 1-butanol és az alábbi reagensek között lejátszódó reakciók egyenletét:
 (a) Nátrium-amid ($NaNH_2$); (b) Hidrogén-bromid, hevítés; (c) Nátrium-bromid, kénsav, hevítés; (d) Foszfor-tribromid (PBr_3); (e) Tionil-klorid ($SOCl_2$).
15. Az alább feltüntetett kémiai átalakulások a kémiai szakirodalomból ismeretesek és itt bonyolultabb kiindulási anyagok szerepelnek, mint amilyenek az eddigi tananyagban. Mindamellet a reakciók főterméke felderíthető a fejezetben közölt ismeretek alapján.





16. Jelölje meg, hogy az alábbi alkohol párok közül melyik reagál gyorsabban hidrogén-bromiddal a megfelelő alkil-bromid képződése mellett. Indokolja meg választását.
- (a) 1-Butanol vagy 2-butanol; (b) 2-Metil-1-butanol vagy 2-butanol; (c) 2-Metil-2-butanol vagy 2-butanol; (d) 1-Metil-ciklopentanol vagy ciklohexanol; (e) 1-Metil-ciklopentanol vagy *transz*-2-metil-ciklopentanol; (f) 1-Ciklopentil-etanol vagy 1-etil-ciklopentanol.
17. Feltételezve, hogy a ciklohexil-alkohol és HBr reakciója, mely ciklohexil-bromid képződéséhez vezet kinetikailag elsőrendű, írja fel a reakció lépéseit. Görbe nyilas jelöléssel mutassa meg az elektron-eltolódás irányát.
18. Deuterium-oxid (D_2O) olyan víz, amelyben a protonokat (1H) a súlyosabb hidrogén izotóp (2H) helyettesíti. Ez a vegyület könnyen hozzáférhető és gyakran használatos különféle szerves kémiai és biokémiai reakciómechanizmus vizsgálatokban. Ha deutérium-oxidot valamely alkoholhoz (ROH) adjuk, akkor a deutérium helyettesíti a hidroxil-csoport protonját.



A reakció rendkívül gyorsan végbemegy, és ha a D_2O feleslegben van, az összes alkohol izotópcserélt ROD vegyületté alakul át. Ez az izotópcseré-reakció savval és bázissal egyaránt katalizálható. Javasoljon reakció mechanizmust a fenti deuterálási

reakcióra, ha D_3O^+ illetve DO^- a katalizátor savas, illetve bázikus közegben, melynek eredményeképpen az ROH vegyület ROD vegyületté alakul, (a) savas, illetve (b) bázikus közegben.

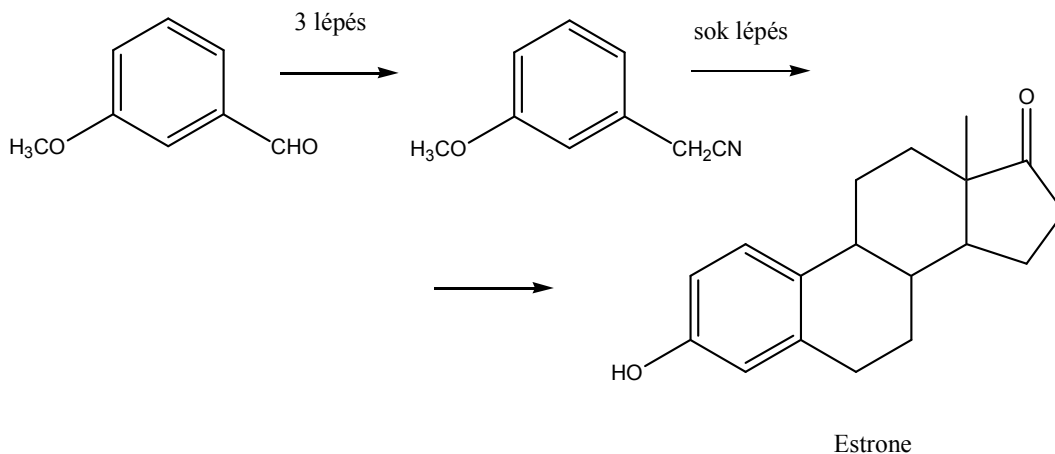
19. Írja fel az 1-butanol alábbi előállításainak reakcióegyenleteit és a szükséges reagenseket: (a) alkén-hidroborálás/oxidáció; (b) Grignard-reagens; (c) Grignard-reagens az előbbtől eltérő módon; (d) karbonsav redukciója; (e) metil-észter redukciója; (f) butilészter redukciója; (g) aldehid hidrogénezése; (h) redukció NaBH_4 felhasználásával.
20. Írja fel a reakció egyenleteket és reagenseket, melyek 2-butanol előállításához szükségesek az alábbi módszerek alkalmazásakor: (a) alkén hidroborálás/oxidáció; (b) Grignard-reagens (2x példa); (c) keton redukciója (3x példa).
21. Állítson elő *terc.*-butil-alkoholt (a) Grignard-reagens és keton; ill. (b) Grignard-reagens és RCO_2CH_3 típusú észter reakciójával.
22. Melyik $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ összegképletű izomer alkohol képződik a megfelelő (a) aldehid; (b) keton; (c) karbonsav; és (d) RCO_2CH_3 észter LiAlH_4 reagenssel történő redukciójakor?
23. Értékelje az $\text{RH} + \text{Br}_2/h\nu \rightarrow \text{R-Br}$; $\text{R-Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{R-OH}$ út alkalmazhatóságát az alábbi átalakítások során: (a) 1-butanol butánból; (b) 2-metil-2-propanol 2-metil-propánból; (c) benzil-alkohol toluolból; és (d) (*R*)-1-fenil-etil-alkohol etil-benzolból kiindulva.
24. Mi az (a) –(k) reagensek és 1-propanol között végbemenő reakciók főterméke? Írja fel azok képletét: (a) kénsav (katalitikus mennyiség), 140°C ; (b) H_2SO_4 (katalitikus mennyiség), 200°C ; (c) HNO_3 (kénsav katalizátor); (d) piridinium-klorokromát (PCC)/ CH_2Cl_2 ; (e) kálium-dikromát/($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) vizes kénsav; (f) nátrium-amid (NaNH_2); (g) ecetsav ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) oldott hidrogén-klorid jelenlétében; (h) *p*-toluol-szulfonsav-klorid (*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$) piridin jelenlétében; (i) *p*-metoxi-bezoil-klorid ($\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$) piridin jelenlétében (15.28).
25. Az 1,2,4-butánriol savkatalizátor jelenlétében hevítve egy $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ összegképletű gyűrűs éterré alakul. Mi a keletkezett vegyület (szerkezeti képlet)?
26. Állítson elő többlépéses szintézisben 3-metil-pentánt etil-alkoholból kiindulva. Milyen szervesetlen reagensekre van szüksége ehhez?
27. (a) A 3-hexen-1-ol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) *cisz*-izomere okozza a fű- és a zöld falevelek jellegzetes illatát. Javasoljon szintézist ennek a vegyületnek acetilénből

kiinduló előállítására! (Oxirán, etiljodid, és acetilén mellett rendelkezésre állnak: H_2 /katalizátor, és más szerves reagenták).

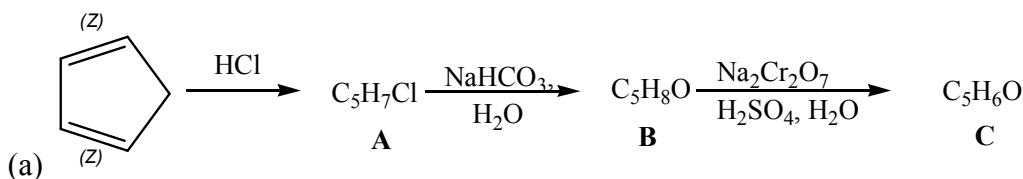
(b) Az érett paradicsom illatanyagainak egyik komponense a $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=O$ képletű telítetlen aldehid

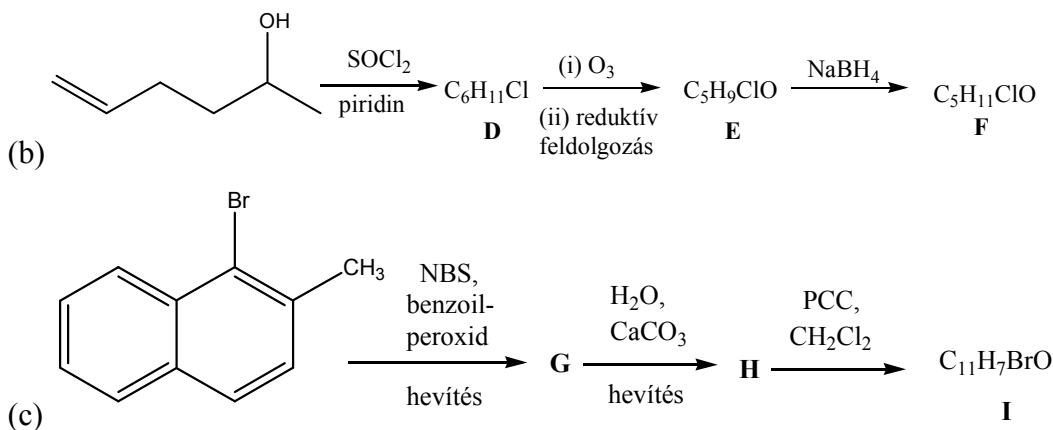
28. (b) Az érett paradicsom illatanyagainak egyik komponense a $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=O$ képletű telítetlen aldehid *cis*-izomerje. Hogyan állítaná elő ezt a vegyületet? Nevezze el a reakcióban szereplő szerves vegyületeket!

29. R. B. Woodward a XX. század közepének egyik kiemelkedő szerves kémikusa volt, aki elsősorban bonyolult természetes vegyületek szintézisével szerzett világhírnevet. Ő kapta a kémiai Nobel-díjat 1955-ben. Tanulmányait 1933-ban kezdte az MIT (Massachusetts Institute of Technology), ahol négy évvel később Ph.D. fokozatot szerzett. Még diákévei alatt kidolgozta az *estron* (női szexhormon) szintézisét. A Woodward-féle *estron* (ösztrom)-szintézis korai lépéseiben szükségessé vált a *m*-metoxi-benzaldehid átalakítása *m*-metoxi-benzilcianiddá. Ezt a feladatot három lépésben oldotta meg. Javasoljon egy lehetséges megoldást *m*-metoxi-benzaldehid *m*-metoxi-benzilcianiddá történő átalakítására. Tüntesse fel a szereplő reagentákat és reakció körülményeket is!

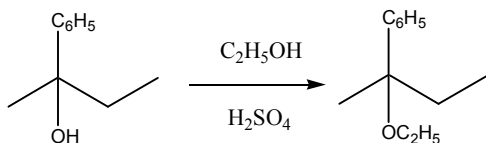


30. Írja fel az alábbi egyenletekben szereplő A, B, C, D, E, F, G, H, és I) vegyületek szerkezeti képletét!





31. Ha 2-fenil-2-butanol alkoholos oldatához néhány csepp (katalitikus mennyiségű) tömény kénsavat adnak, majd az oldatot szobahőmérsékleten állni hagyják, akkor az alábbi éter képződik: Javasoljon mechanizmust a következő tények alapján: (a) optikailag aktív alkoholból racém éter képződik; és (b) alkén intermedier nem mutatható ki az átalakulás során



32. Válassza ki a 2-butanol megfelelő enantiomerjét, melyből p-toluolszulfonsav-észteren át *R*-(2)-butántiol {CH₃CH(SH)CH₂CH₃} készíthető.
33. Egy C₈H₁₈O₂ összegképletű diol nem reagál perjódsavval. ¹H-NMR spektruma három singlett jelet mutat δ: 1.2 (12H), 1.6 (4H) és 2.0 (2H) kémiai eltolódásnál. Mi ennek a vegyületnek a szerkezete?
34. Egy C₃H₇ClO₂ összegképletű vegyület ¹³C NMR spektruma három jelet mutat δ 46.8 (CH₂), δ 63.5 (CH₂), és δ 72.0 (CH) kémiai eltolódásnál. Mi a vegyület szerkezete?
35. Szerkessze meg az 1,2-etándiol (etán-1,2-diol [újabb nómenklatúra]) *gauche*- és *anti*-konformerjeinek modelljét! Vizsgálja meg az intramolekuláris hidrogénkötés kialakulásának lehetőségét mindkét esetben!
36. Intramolekuláris hidrogénkötés figyelhető meg a 2,2,5,5-tetrametil-hexan-3,4-diol királis diasztereomerjében, míg annak *mezo*-diasztereomerjében erre nem nyílik lehetőség. Szerkessze meg ezek molekulamodelljét, és indokolja meg az előbbi különbséget a kettő diasztereomer között.