

**Dr. Hornyánszky Gábor**

egyetemi docens

BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

# Reakciótípusok

(szerves kémia)

---

Szubsztitúciós reakciók, sav-bázis reakciók



# Alapfogalmak

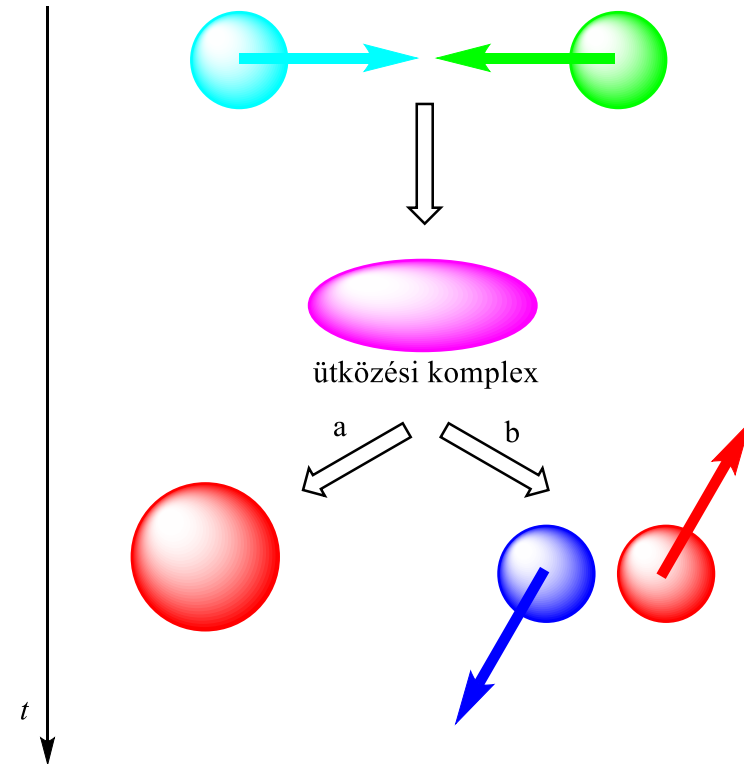
- **Szubsztrátumnak** nevezzük azt a szerves vegyületet, amelynek szerkezete a reakció következményeként megváltozik.
- **Reagens** az az általában szervetlen vegyület, amely hatására a szubsztrátumon a változás bekövetkezik, miközben maga is átalakul.
- **Katalizátornak** nevezzük azt az anyagot, amely szükséges a reakció végbemeneteléhez, részt vesz a reakcióban, akár időlegesen át is alakul, de a reakció végén változatlan formában van jelen.

# Alapfogalmak

- Egy kötés felbomlása történhet **homolízissel**, amikor az elektronpár felbomlik, és egy-egy elektron kerül mindkét atomhoz (gyökök keletkeznek).
- **Heterolízis**ről akkor beszélünk, ha az ionpár az egyik atom környezetében marad (ionok keletkeznek).
- **Molekularitás** alatt értjük a reakció sebességmeghatározó lépésében részt vevő részecskék számát. Ez alapján megkülönböztetünk **monomolekuláris** reakciót, ha csak egy molekula szenved kötésváltozást, illetve **bimolekuláris** reakciót, ha két részecske ütközése eredményez változást.

# Alapfogalmak

- Molekulák reakciót eredményező találkozási gázhalmazállapotban. ( $t$ : idő-tengely)
- Világoskék és zöld: találkozó molekulák, illetve mozgásirányuk. Rózsaszín: ütközési komplex.
- Kék és piros: termék molekulák. Az „a” úton az ütközési komplex nem hasad szét, molekulán belüli átrendeződéssel stabilizálódik. A „b” úton az ütközési komplex két, vagy több részre hasadva stabilizálódik.



# A reakciók csoportosítása

## 1) A szubsztrátumon végbemenő szerkezetváltozás alapján:

- szubsztitúció (S)
- addíció (Ad)
- elimináció (E)
- átrendeződés vagy izomerizáció (I)

## 2) A reakció mechanizmusa alapján:

- gyökös reakció (homolitikus bomlás esetén)
- ionos reakció (heterolitikus bomlás esetén)
  - *elektrofil (elektront kedvelő)*
  - *nukleofil (atommagot kedvelő)*
- összehangolt (koncertikus)

# A reakciók csoportosítása

## 3) A reakció elemi lépéseinek száma alapján:

- egylépéses, koncertikus
- többlépéses, összetett

A koncertikus (összehangolt) reakció egy elemi lépésből áll, a reakció során az összes elektronelmozdulás egyidejűleg egy átmeneti állapoton keresztül játszódik le.

Az összetett reakció több elemi lépésből áll, az egyes elemi lépések között nagyenergiájú, rövid élettartamú köztitermék állapotok jönnek létre.

# A reakciók csoportosítása

## 4) A reakció molekularitása alapján:

- monomolekuláris (a sebességmeghatározó lépésben csak egy molekula kötésállapota változik meg)
- bimolekuláris (a sebességmeghatározó lépésben két molekula kötésállapota változik meg)

A fenti csoportosítások egymástól függetlenek, egy-egy reakciót összetett módon betűjelzésekkel szoktak jellemezni. (Például:  $S_N1$  monomolekuláris nukleofil szubsztitúció vagy  $S_R$  gyökös szubsztitúció vagy  $Ad_E$  elektrofil addíció.)

## Jelen előadásban részletesen tárgyaljuk a szerves vegyületek szubsztitúciós reakcióit:

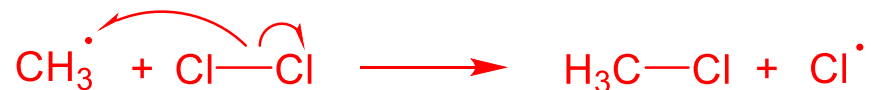
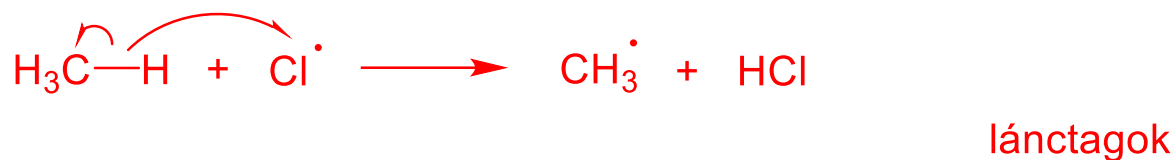
- a) Gyökös szubsztitúció ( $S_R$ )
- b) Nukleofil szubsztitúció ( $S_N$ )
- c) Aromás elektrofil szubsztitúció ( $S_EAr$ )

**valamint a szerves vegyületek sav-bázis reakcióit.**



# A gyökös szubsztitúció ( $S_R$ )

A metán klórozása (láncreakció):



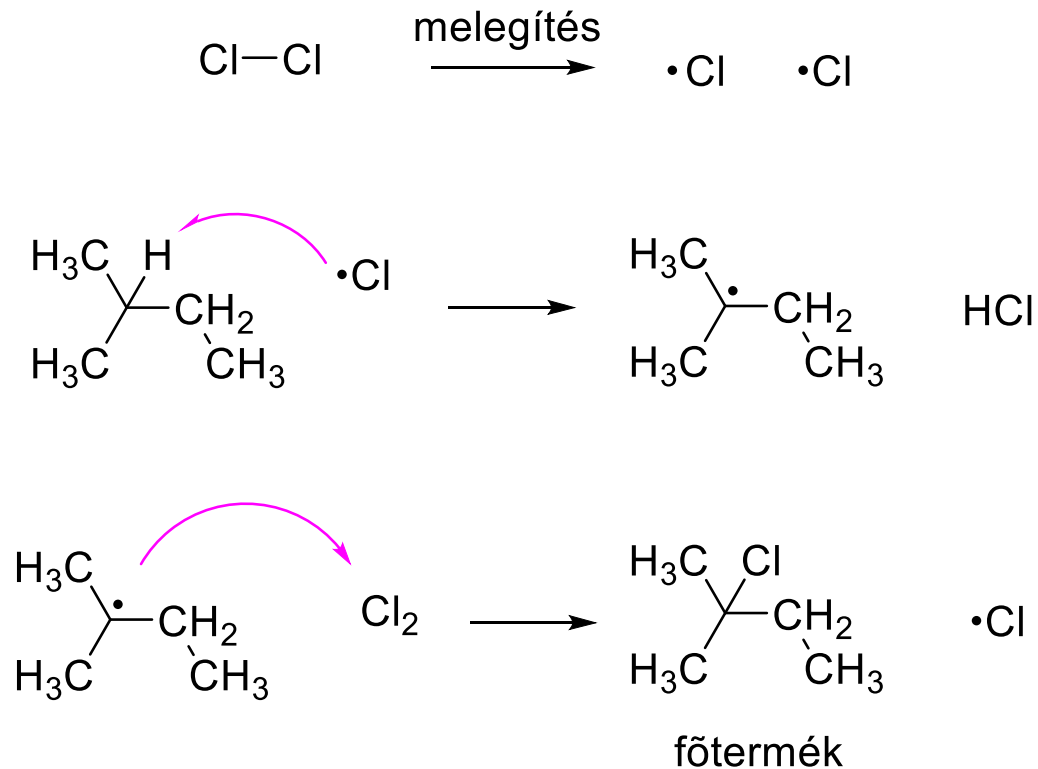
A reakció a klór molekula homolitikus bomlásával indul, majd gyökös láncreakcióban keletkezik a halogénezett szénhidrogén.

A reakcióban nem zárható ki a többszörösen halogénezett származékok megjelenése.

Általában igaz, hogy a gyökös reakciók nehezebben irányíthatóak.

# A gyökös szubsztitúció ( $S_R$ )

Izopentán klórozása:



Abban az esetben, ha több szénatomon is ki tud alakulni gyök, a folyamatban a legnagyobb rendű szénatomon alakul ki a legstabilabb gyök.

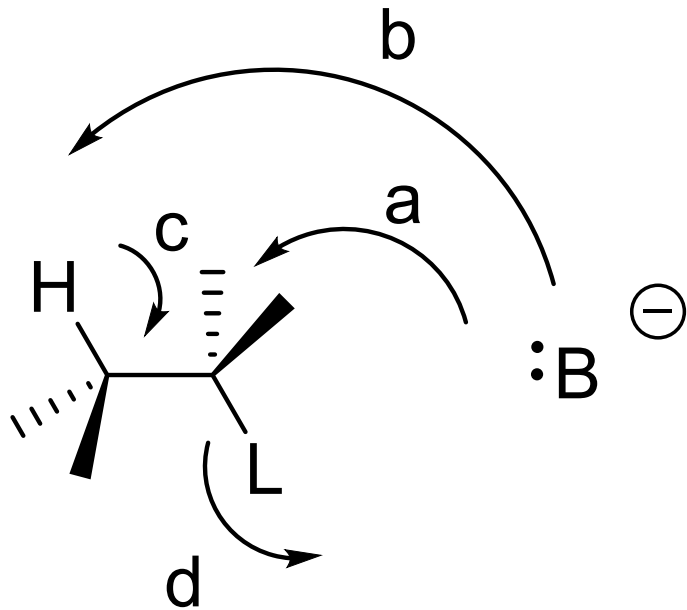
Ebből következően főtermékként az a termék keletkezik, ahol a halogén a legtöbb elágazást tartalmazó szénatomhoz kapcsolódik.

# A nukleofil szubsztitúció ( $S_N$ )

A szén-halogén kötés polarizáltsága:



L: leváló csoport    B: belépő csoport



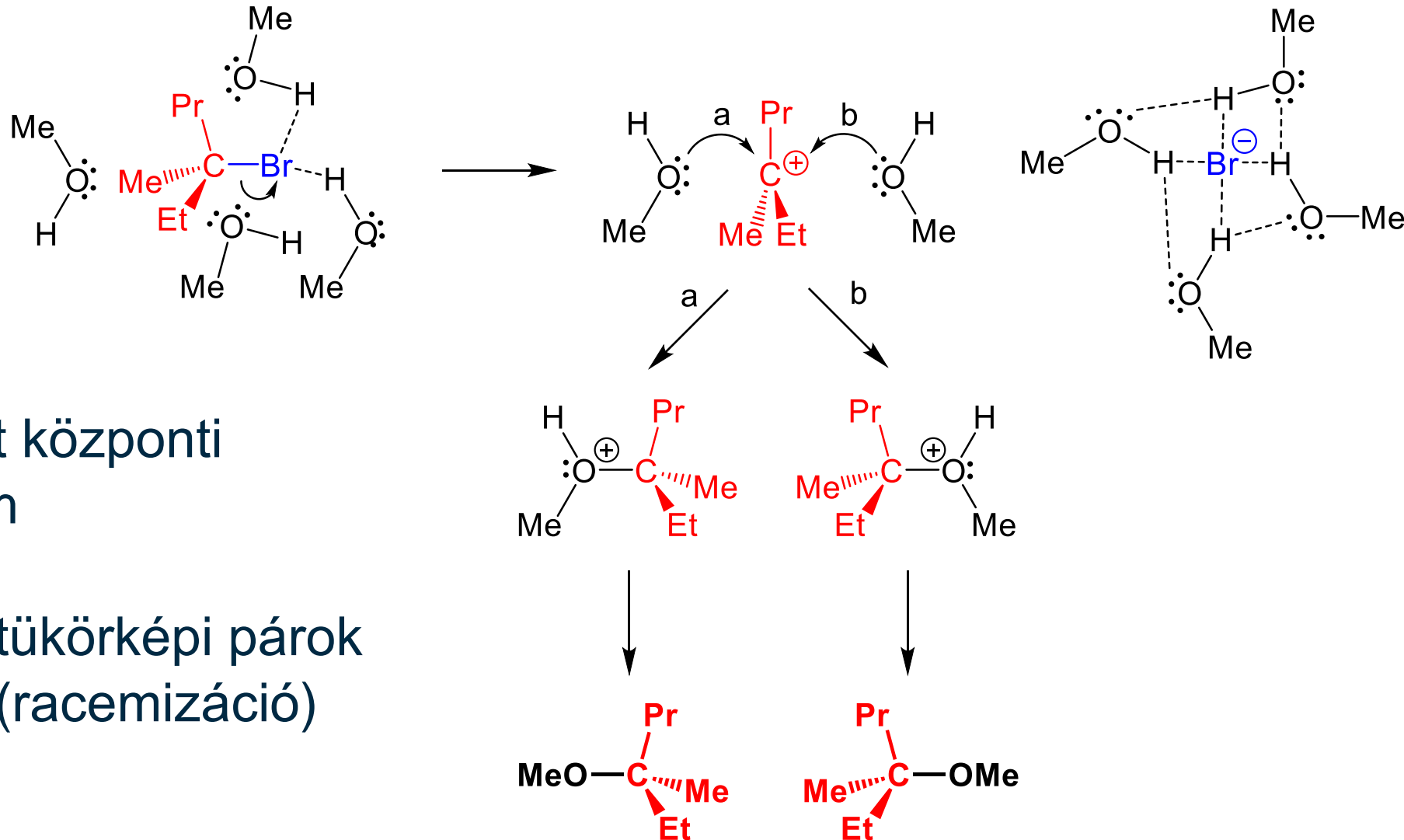
a: szubsztitúció

b: elimináció

bimolekuláris  $v = k [R-X] [Nu:-]$   $S_N2$

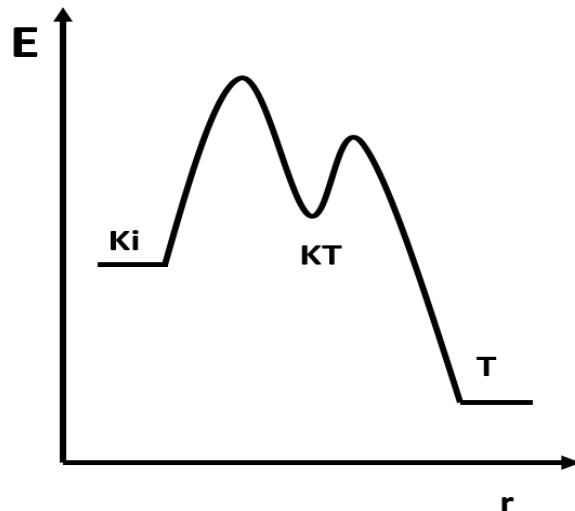
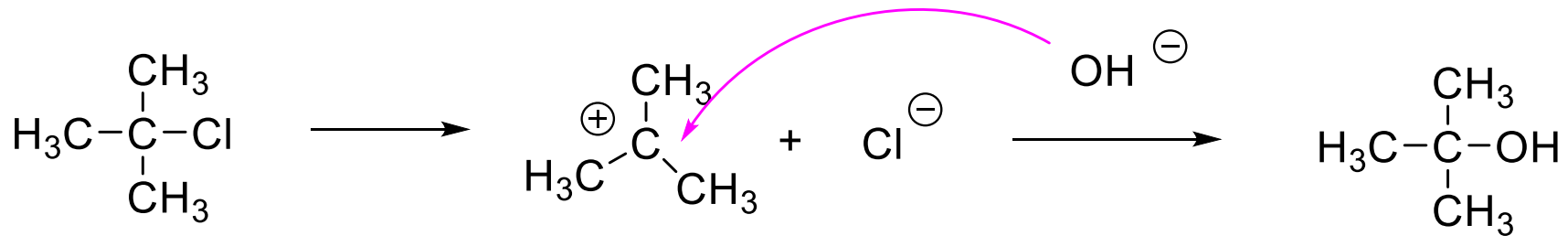
monomolekuláris  $v = k [R-X]$   $S_N1$

# Az S<sub>N</sub>1 reakció



# Az S<sub>N</sub>1 reakció

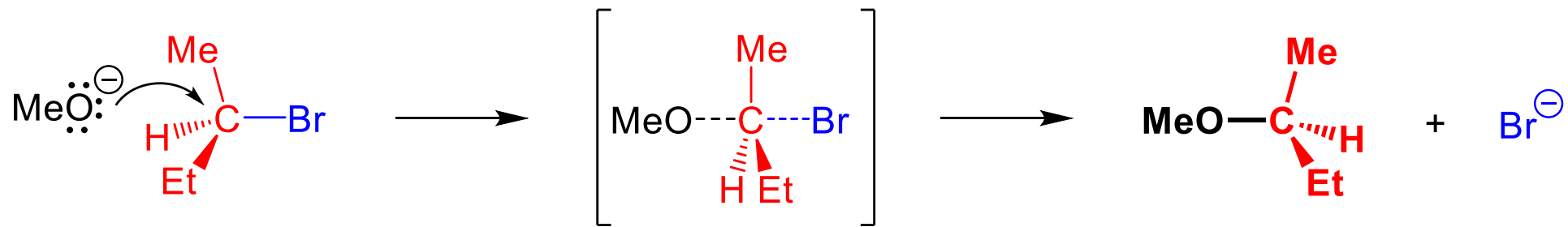
Terc-butil-klorid reakciója lúggal:



Jellemzők: stabil köztitermék  
protikus poláris oldószer (víz, alkohol)  
viszonylag alacsony hőmérséklet  
magasabb rendű halogenid

# Az S<sub>N</sub>2 reakció

Ha a központi szénatom könnyen megközelíthető:



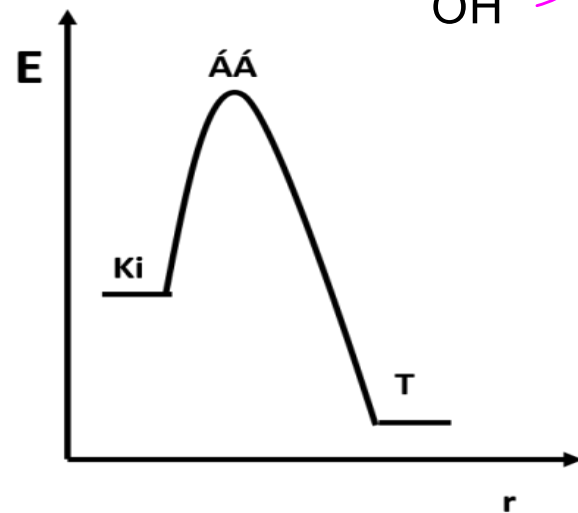
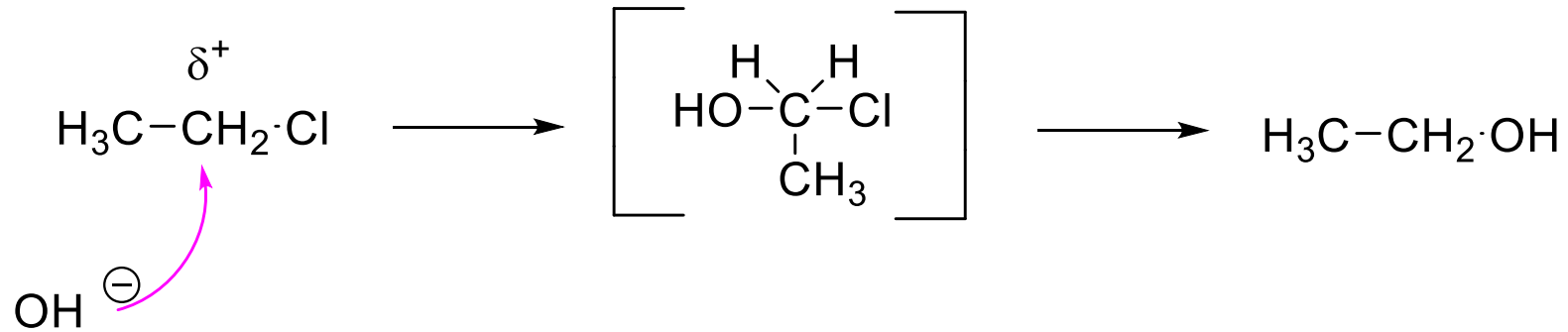
egylépéses reakció

halogénnel ellenkező oldali támadás

a sztereokémia megváltozása (inverzió)

# Az S<sub>N</sub>2 reakció

Etil-klorid reakciója lúggal:



Jellemzők:

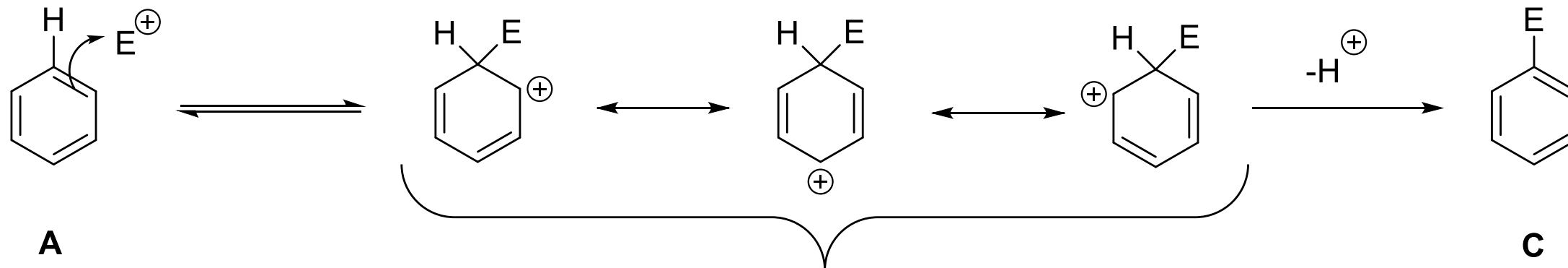
zsúfolt átmeneti állapot

aprotikus poláris oldószer (aceton, DMF)

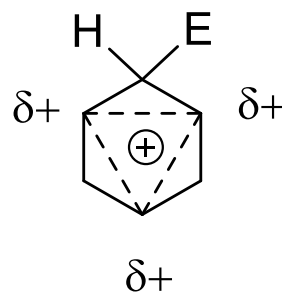
viszonylag alacsony hőmérséklet

alacsonyabb rendű halogenid

# Aromás elektrofil szubsztitúció ( $S_EAr$ )



köztermék lehetséges mezomer határszerkezetei



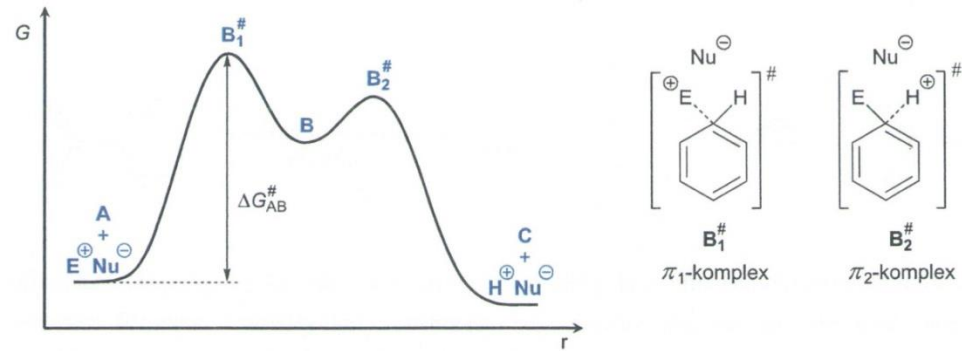
**B**

$\sigma$ -komplex

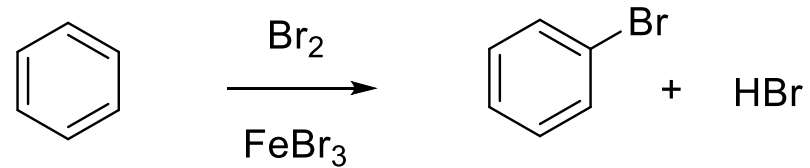


# Aromás elektrofil szubsztitúció ( $S_EAr$ )

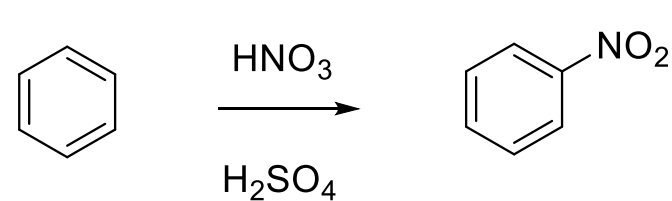
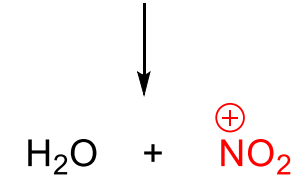
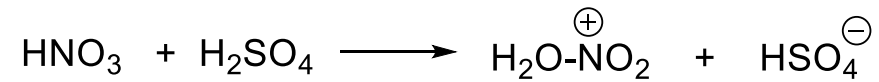
Kétlépcsős mechanizmus  
Nagyenergiájú köztitermék



Halogénezés Lewis sav jelenlétében:



Nitrálás kevert savval:



# Szerves vegyületek sav-bázis reakciói

Egy vegyület saverősségét a  $K_s$  savi disszociációs állandó jellemzi. Gyenge savaknál ennek értéke viszonylag kicsi szám, ezért bevezették a pH mintájára a  $pK_s$  fogalmát:

$$pK_s = -\lg K_s \quad (\text{Pl.: ecetsav } K_s = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3, pK_s = 4,75)$$

Egy sav erősségét a visszamaradó konjugált bázisának termodinamikai stabilitása határozza meg. Minél stabilabb a konjugált bázis, annál erősebb a sav.

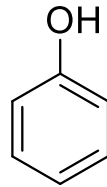
# Szerves vegyületek sav-bázis reakciói

Hasonlítsuk össze ebből a szempontból az alkoholok, a fenolok és a karbonsavak sáverősségét.

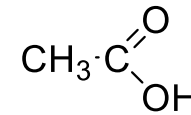
alapvegyület:



etil-alkohol

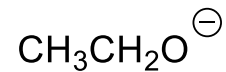


fenol

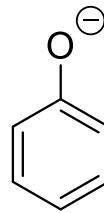


ecetsav

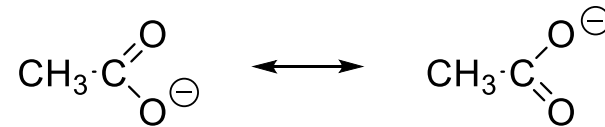
konjugált bázis:



alkoholát ion



fenolát ion



acetát ion

töltésfelesleg:

1 negatív töltés

$$\text{pK}_s = 16$$

0,7 negatív töltés

$$\text{pK}_s = 10$$

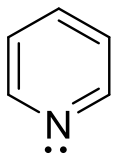
0,5 negatív töltés

$$\text{pK}_s = 4,75$$

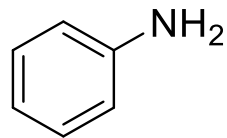
# Szerves vegyületek sav-bázis reakciói

	pK <sub>b</sub>
dimetil-amin (Me <sub>2</sub> NH)	3,2
metil-amin (MeNH <sub>2</sub> )	3,4
trimetil-amin (Me <sub>3</sub> N)	4,2
ammónia (NH <sub>3</sub> )	4,75
piridin	8,75
anilin	9,4

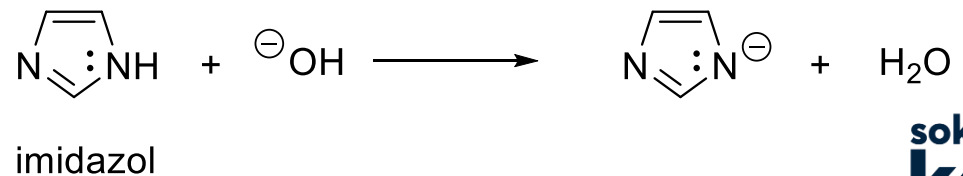
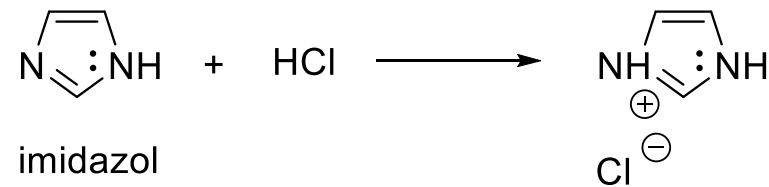
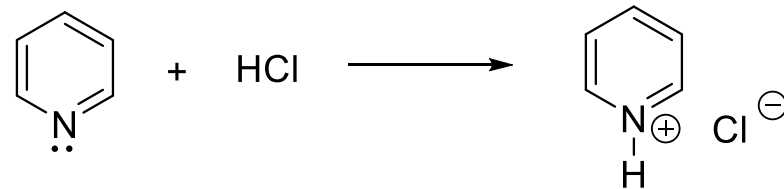
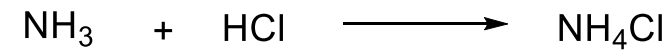
piridin



anilin



## Reakciók:



**Köszönöm a figyelmet!**