

Gyűrűs vegyületek

- **Monociklusos**

- **Policiklusos**

Izolált gyűrűs

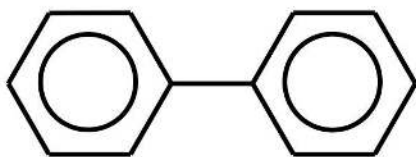
Kondenzált policiklusos

orto

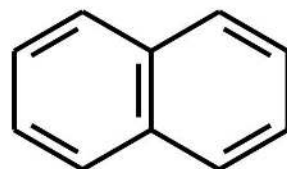
orto és peri

Áthidalt gyűrűs

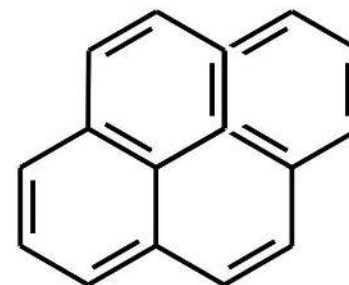
Spirociklusos



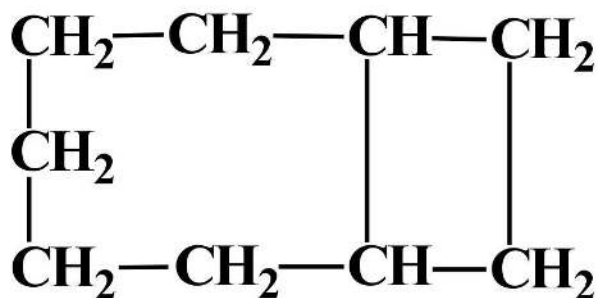
**egyszeres/kétszeres kötés
kapcsolódási szám egyvel
kevesebb a gyűrűk számánál
nincs közös atom**



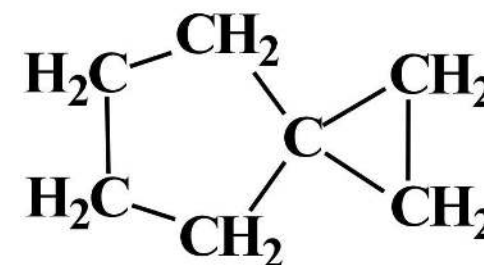
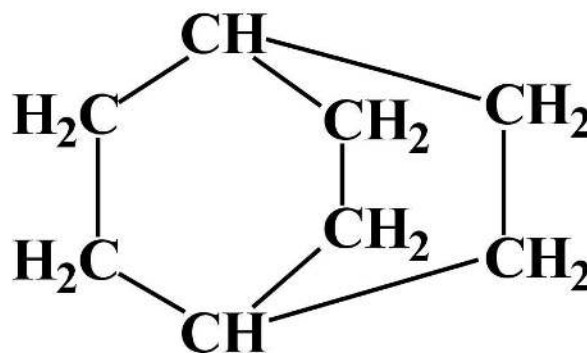
***orto*-kondenzált
két gyűrűnek két
közös atomja van:
n közös él
2n közös atom**



***orto*- és *peri*-kondenzált
n közös él
kevesebb, mint
2n közös atom**



**áthidalt
több közös atom**



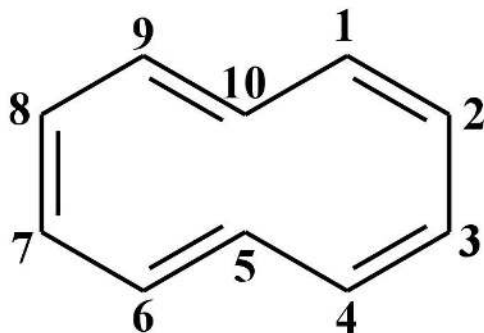
**spirociklusos
egy közös atom**

Annulének

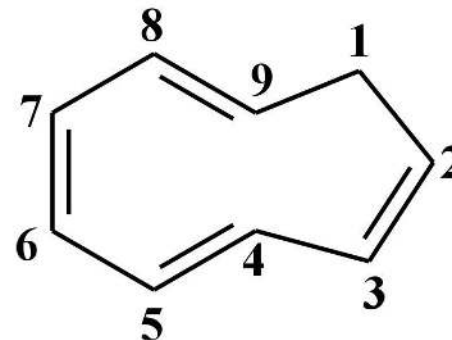
A C_nH_n ($n > 6$, páros szám)

C_nH_{n+1} ($n > 6$, páratlan szám)

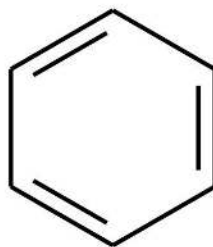
általános képletű, maximális számú nem kumulált kettőskötést tartalmazó, szubsztituálatlan monociklusos szénhidrogének.



[10]annulén



1H-[9]annulén



‘[6]annulén’
benzol

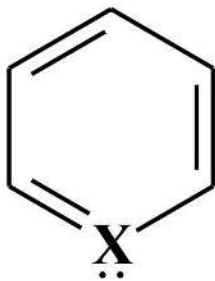
Heteroannulének

(a lehető legnagyobb számú **nem kumulált** kettőskötést tartalmazó vegyületek)

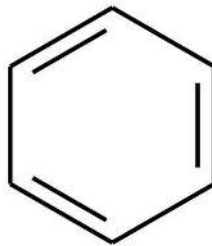
Az annulénekből származtathatók:

- egy CH csoportot X helyettesít (azonos gyűrűméret)
- egy HC=CH csoportot X helyettesít (eggyel kisebb tagszámú gyűrű)

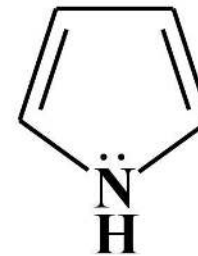
Mindkét esetben a heteroannulén izoelektronos azzal az annulénnel, amelyből származtattuk.



X = N
piridin



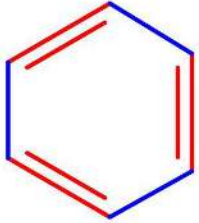
[6]annulén
benzol



pirrol

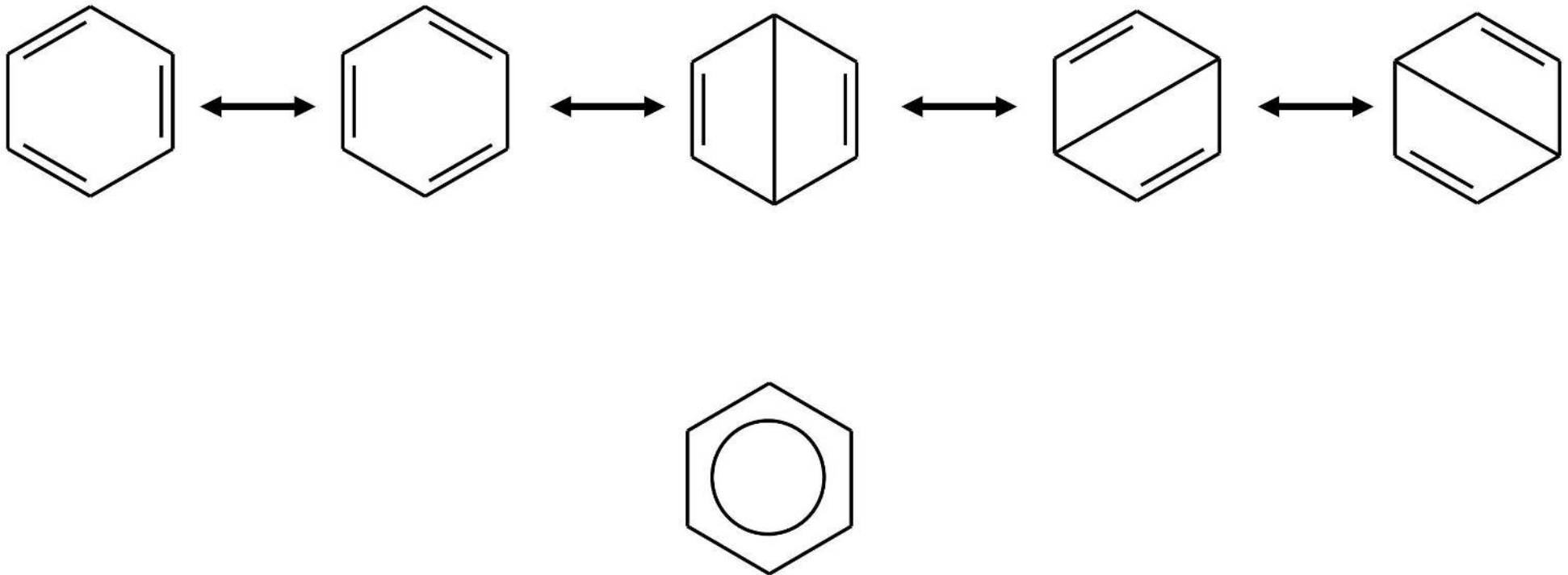
Benzol

1.



hipotetikus ciklohexatrién
alternáló **egyes** és **kettős** kötések

2. Rezonáns határszerkezetek



Kötési disszociációs energia (KDE)

a kötés gyököket eredményező elhasításához szükséges energia



Kötési energia (KE)

(Kötésenergia, átlagos kötési energia)

$$\text{a víz O—H kötés energiája} \quad \frac{118 + 100}{2} = 109 \text{ kcal/mol}$$

Nem kétatomos molekulára: KDE \neq KE

KE meghatározása:

Atomizációs hőből, ezt pedig égéshőből

Rezonancia energia:

tényleges energia - legalacsonyabb energiájú határszerkezet

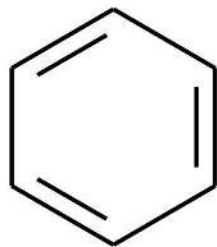
Benzol atomizációs hő: 1323 kcal/mol (mérés)

kötési energiákból számítva: 1289 kcal/mol

(A v. B)



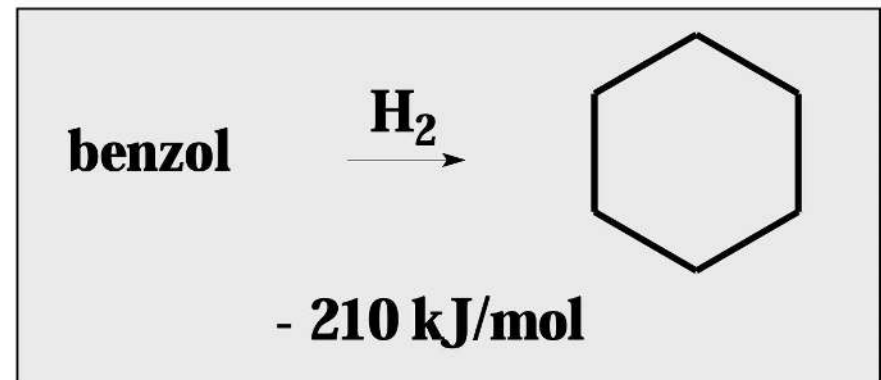
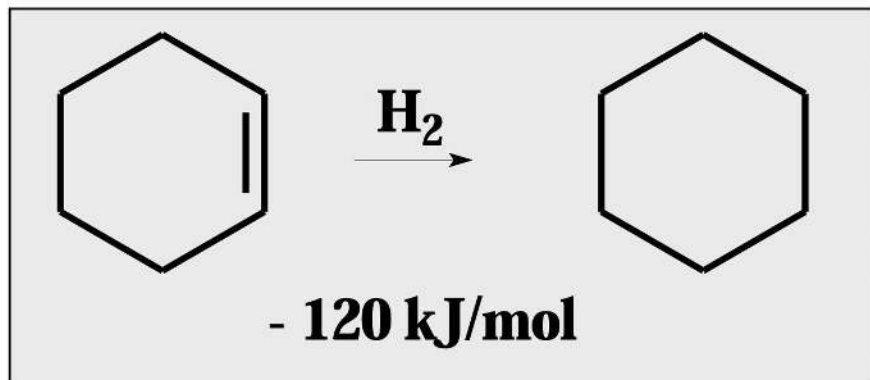
A



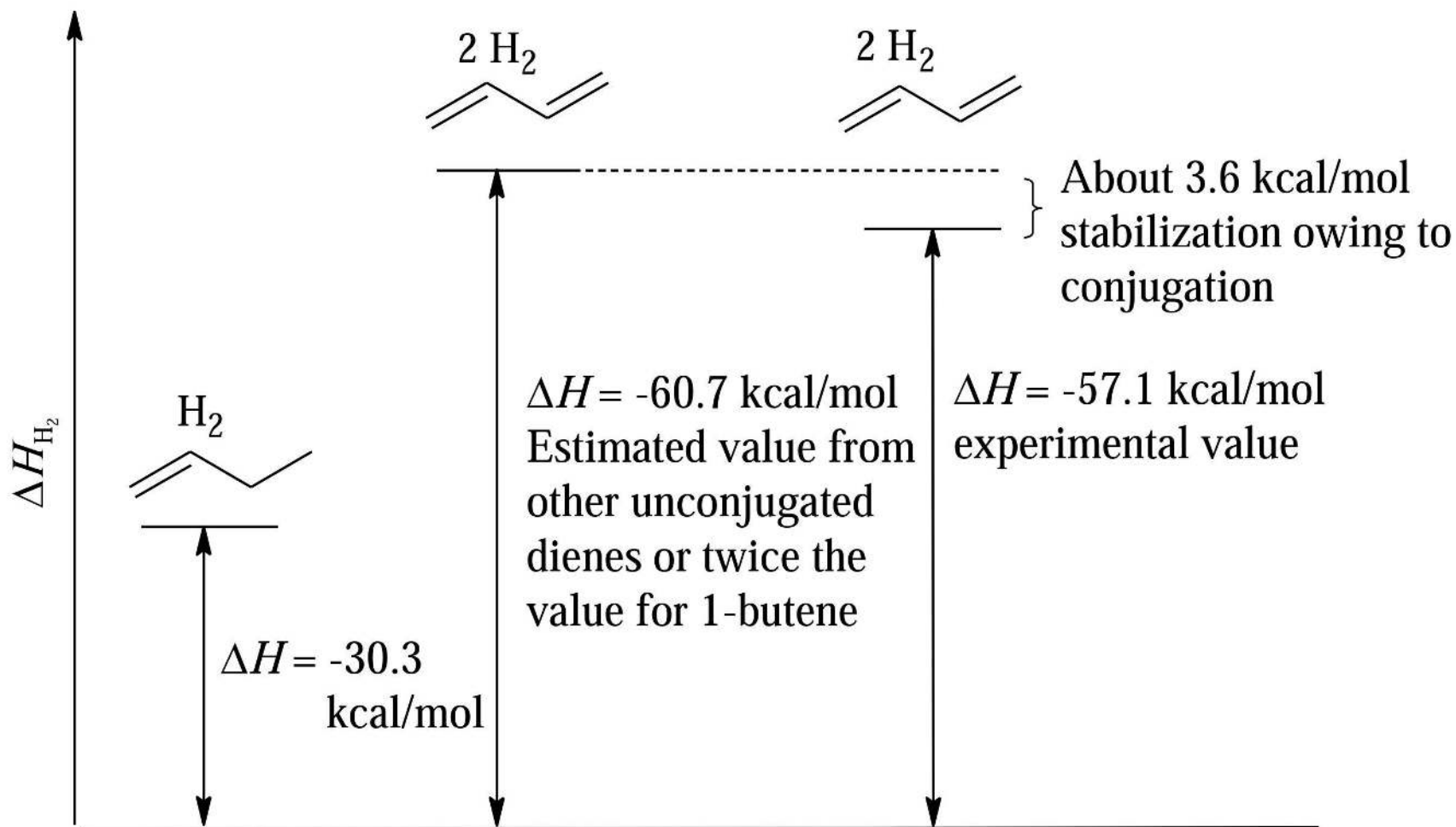
B

Rezonancia energia: $1323 - 1289 = 34$ kcal/mol

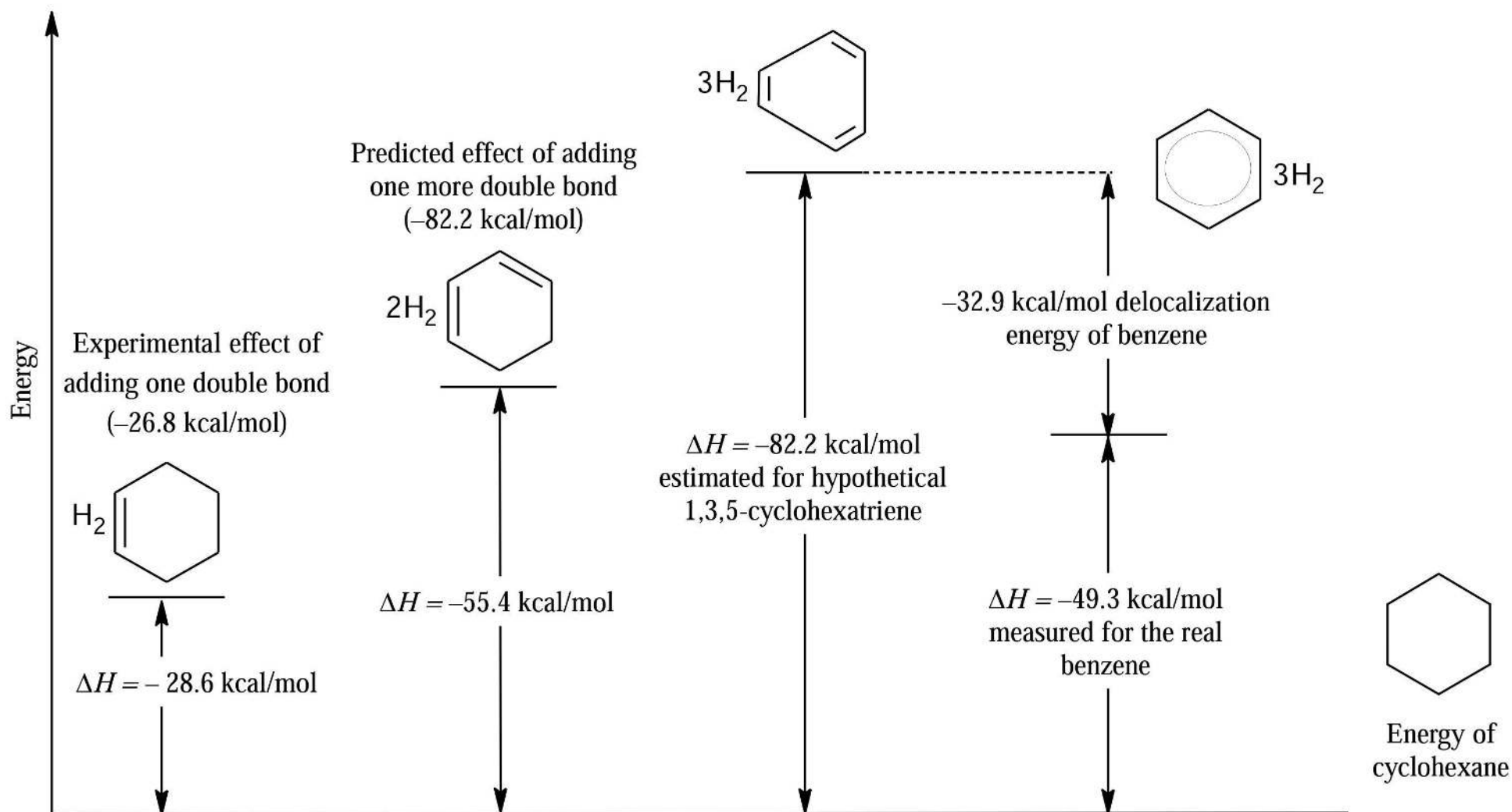
Empirikus rezonancia energia:



$3(-120) - (-210) = 150$ kJ/mol



An sp^2 orbital has more s character than an sp^3 orbital, and bonds made from sp^2 - sp^2 overlap will be stronger and shorter than those made from sp^3 - sp^3 overlap.



The value for the special stability of benzene as derived from measured and calculated heats of hydrogenation.

Benzol

Az energiaszegény állapotra való törekvés kényszeríti a szerkezetet közös síkba. Sokkal stabilisabb, mint a megfelelő neparomás vegyület (a lineáris vegyület az 1,3,5-hexatrién)

Az aromás rendszer kialakulásának feltétele:

- 1. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer legyen (p_z atompályán)**
- 2. $4n+2$ elektron részvétele a delokalizációban (Hückel szabály)**
- 3. A gyűrűrendszert alkotó atomváz koplanáris vagy közel koplanáris legyen**

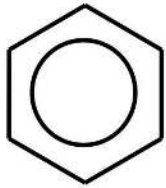
Aromaticitás: az elektron köráram stabilizálja a rendszert

Paramágneses gyűrűáram: a külső hidrogénatomok kémiai

eltolódása magasabb, mint a megfelelő neparomás rendszer esetén

Hatagú aromás gyűrűk

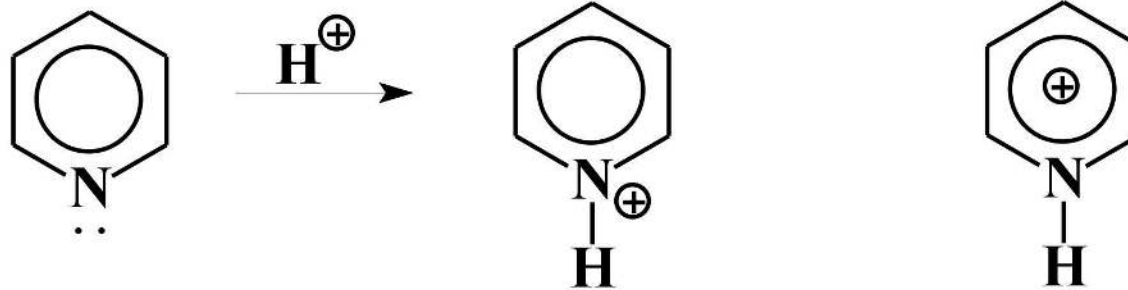
Benzol



szén-szén kötéstávolság: 1,40 Å

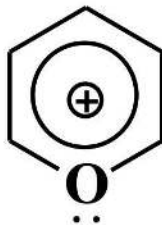
vö: $C_{sp^2}-C_{sp^2}$: 1,48 Å
 $C_{sp^2}=C_{sp^2}$: 1,32 Å

Piridin

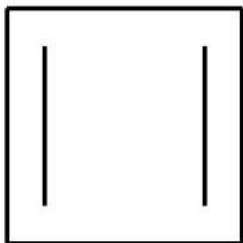


piridíniumkation

Piriliumkation



Antiaromás vegyületek



1,3-ciklobutadién

Az antiaromás rendszer kialakulásának feltétele:

1. Folyamatosan konjugált gyűrűs rendszer legyen (p_z atompályán)
2. $4n$ elektron részvétele a delokalizációban (**Hückel szabály**)
3. A gyűrűrendszert alkotó atomváz koplanáris vagy közel koplanáris legyen

Sokkal kevésbé stabilis, mint a megfelelő neparomás vegyület
(a lineáris vegyület az 1,3-butadién)

Antiaromaticitás: az elektron köráram destabilizálja a rendszert

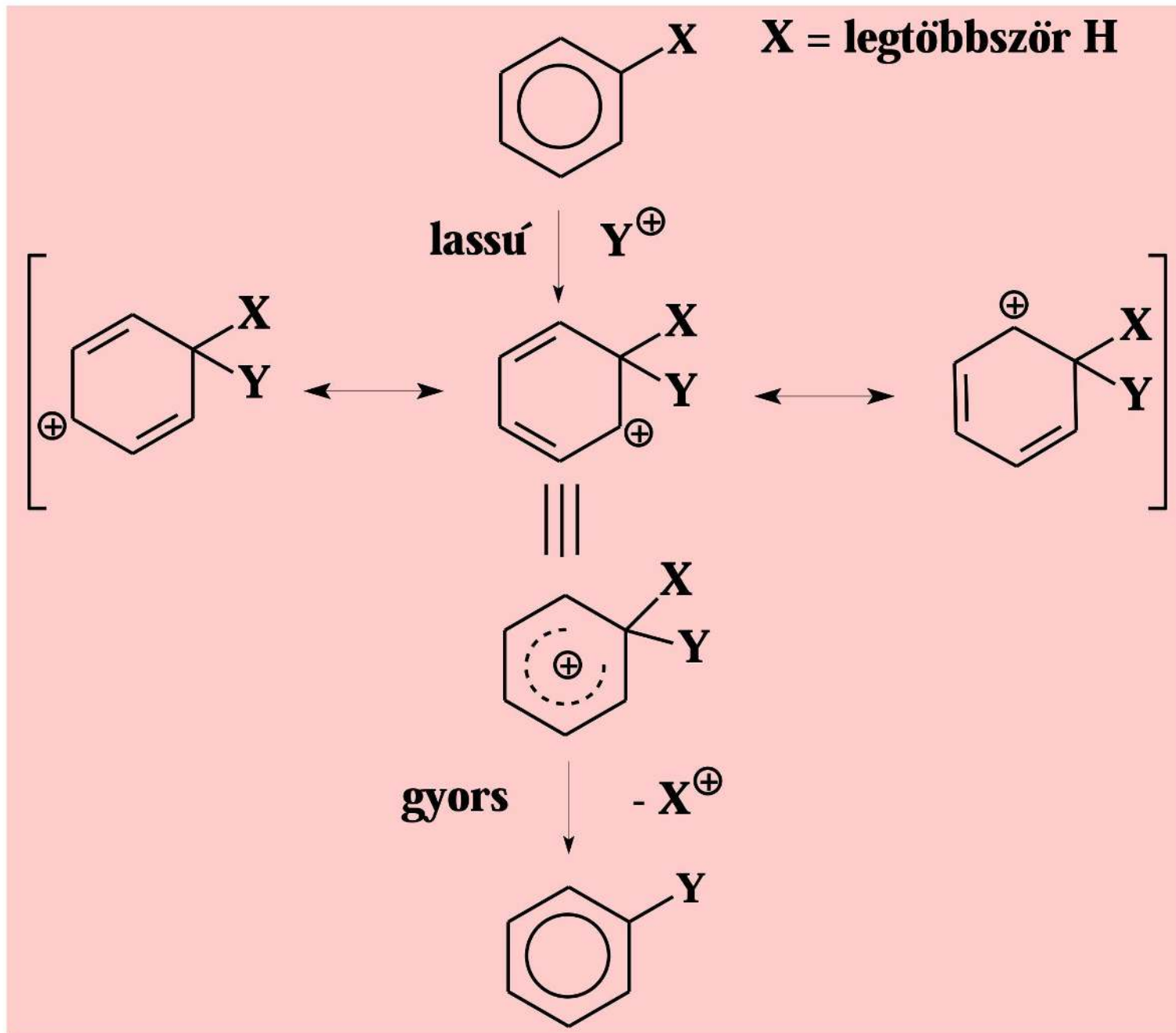
Paramágneses gyűrűáram: a külső hidrogénatomok kémiai
eltolódása alacsonyabb, mint a megfelelő neparomás rendszer esetén

Kémiai tulajdonságok:

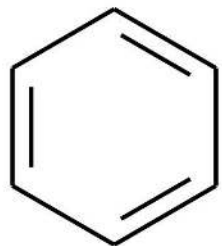
**szubsztitúciós reakciók a tipikusak
elektrofil, nukleofil**

addíciós reakciók: legfeljebb különleges körülmények között

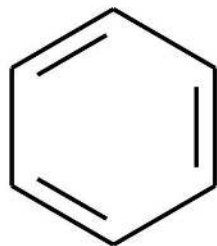
Aromás elektrofil szubsztitúció (S_EAr)



Benzol kémiai reakciói



A



B

Rezonancia energia: 1323-1289 = 34 kcal/mol

Szubsztitúció (és nem addíció)

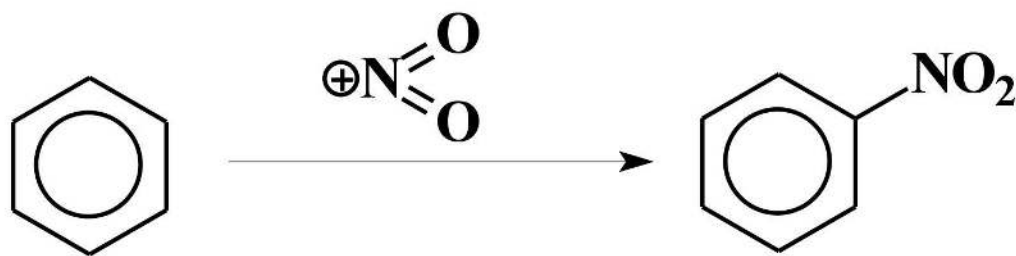
$C_{sp^2}-H$
 $C_{sp^2}=C_{sp^2}$

Br_2 szubsztitúció (C-Br): a reakció exoterm -11 kcal/mol
 Br_2 **addíció** (C(Br)-C(Br)): a reakció exoterm -27 kcal/mol

A **benzol** esetén **szubsztitúció** megy végbe (rearomatizálódással)
Addíció esetén megszűnnék az aromás rendszer

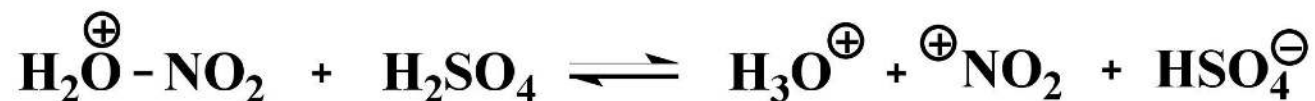
A **ciklohexén** esetén **addíció** megy végbe és nem szubsztitúció
(termodinamikus és kinetikus kontroll egyaránt megvalósulhat)

1. Nitrálás



Nitráló ágensek:

a) Nitrálásav : benzol, kevésbé reaktív vegyületek



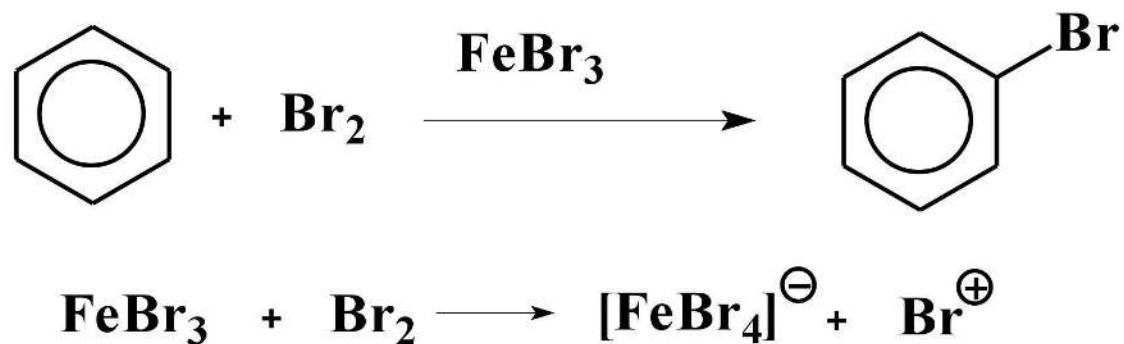
b) HNO_3 , aktívabb vegyületek esetében (aminok, fenolok)

c) $\text{NaNO}_2 + \text{F}_3\text{C-COOH}$

d) Nitróniumsók: $^+\text{NO}_2\text{BF}_4^-$

2. Halogénezés

Cl₂ vagy Br₂



Jódozás:

I₂ önmagában nem reaktív

I₂ + SbCl₅

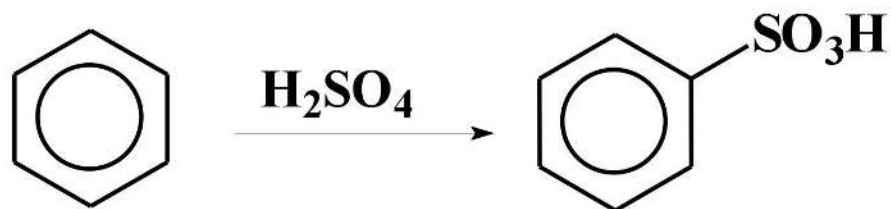
I₂ + AgNO₃

ICl

Halogénező ágensek reaktivitása:



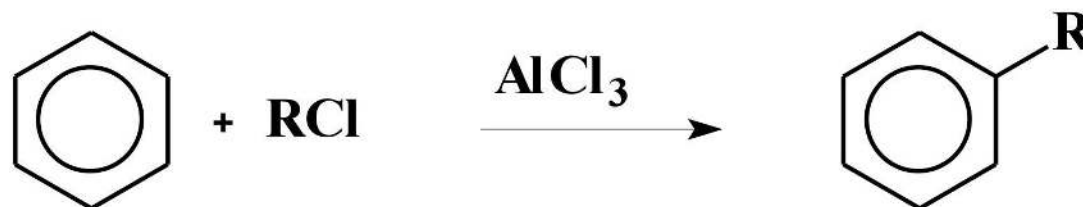
3. Szulfonálás



Ágensek: cc. H_2SO_4 , SO_3 , óleum

4. Friedel-Crafts reakció

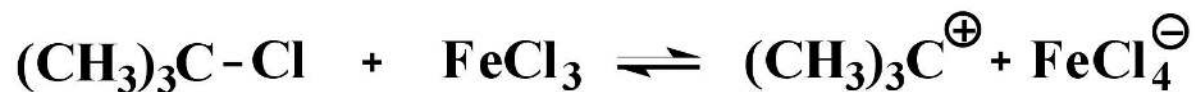
a) Alkilezés



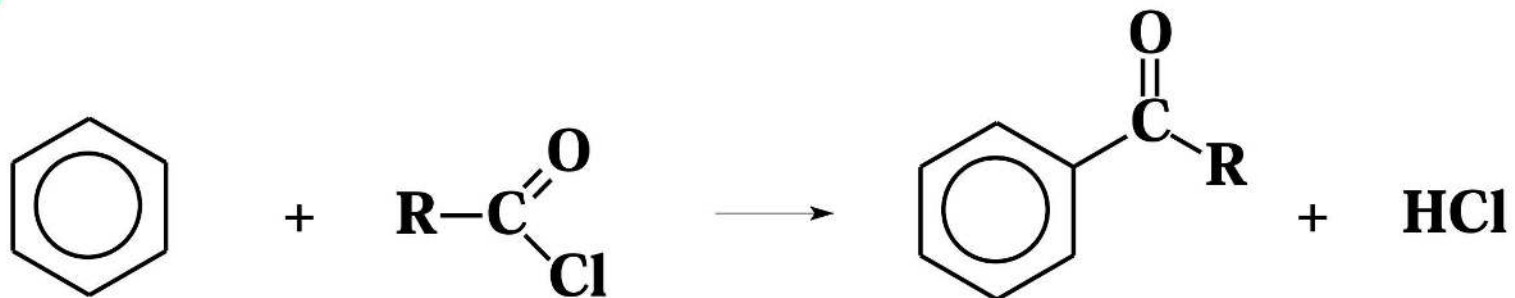
Alkilezőszerek: **R-X (alkil-halogenid)**
olefinek
alkoholok



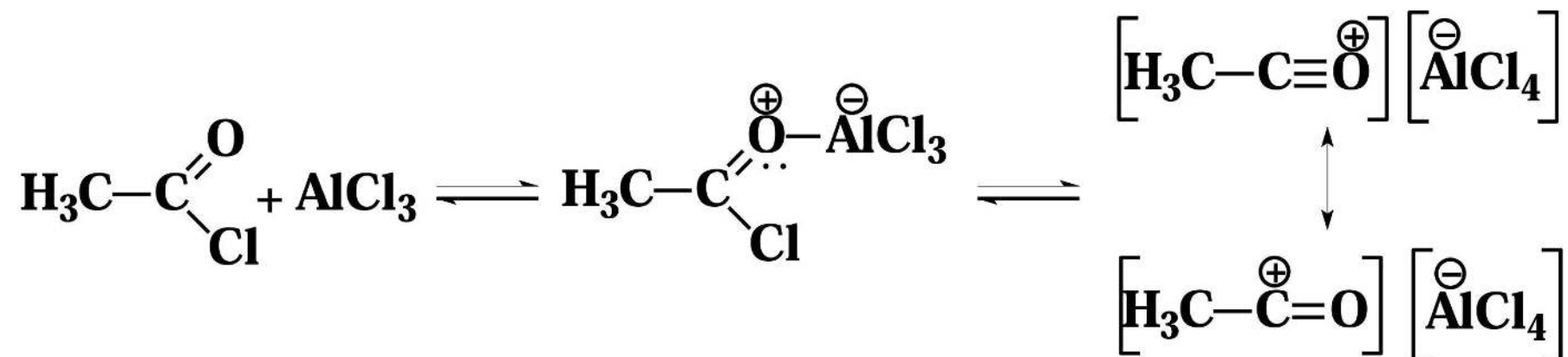
Katalizátor: Lewis-sav



b) Acilezés



Mechanizmus:



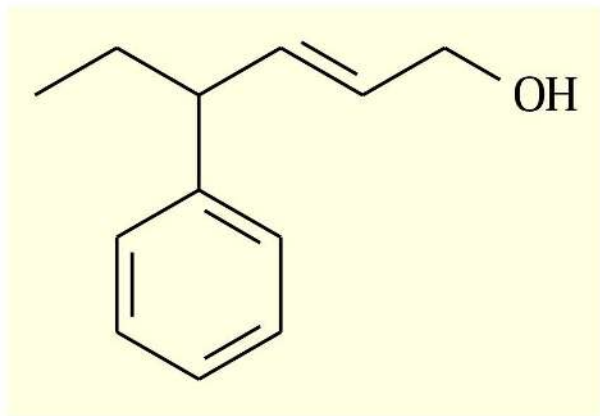
SZUBSZTITUENS HATÁSOK

Szerves vegyületek:

- kevésbé reaktív *szénlánc*



- *funkciós csoportok* (pl. heteroatom(ok), többszörös kötés(ek), aromás-, heteroaromás gyűrű(k) stb..., általában a szénváz szubsztituensei)



Szubsztituensek hatásai:

- *elektronos* hatások:
 1. induktív effektus
 2. konjugációs (mezomer) effektus
 3. mező (tér) effektus
- *szterikus* hatások

Elektronos hatások:

A szubsztituensek megváltoztatják az elektroneloszlást a vegyületekben: a részleges pozitív és negatív töltések súlypontja szétválik.

1. Induktív effektus:

A kapcsolódó atomok közötti *elektronegativitás* különbségéből adódóan *polarizálódik* a kötés.

Az elektronegativitás függ:



a) az atomnak a periódusos rendszerben elfoglalt helyétől

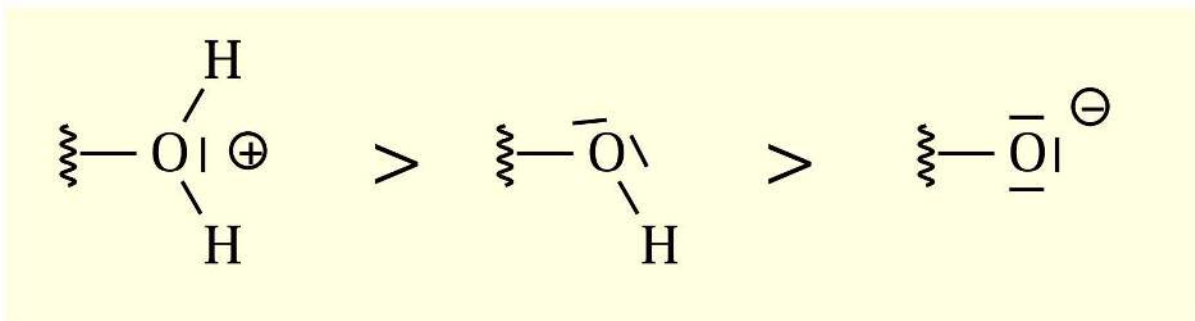
balról jobbra (egy perióduson belül) nő



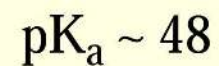
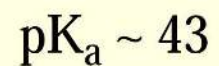
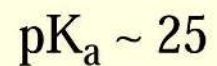
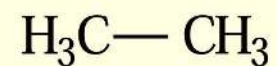
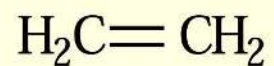
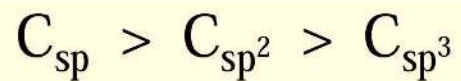
fentről lefelé (egy csoporton belül) csökken



b) az atom (csoport) töltésétől



c) a hibridizációs állapottól



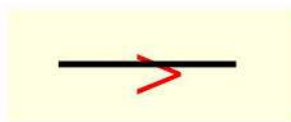
Az induktív effektus terjedése és jelzése:

a) terjedése két módon lehetséges

- kovalens kötések (σ és π) mentén

- téren át (a mező effektus részben ebből áll; ld. később)

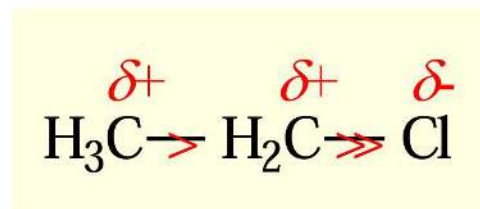
b) jelzése:



(a kötés közepére rajzolt nyílfej az elektronáramlás irányát jelzi)

c) az induktív effektus a

távolsággal *csökken*



d) az induktív effektus (azaz az elektronáramlás) iránya kétféle lehet:

negatív (-I): az elektronáramlás a szénatom (reakciócentrum) felől a szubsztituens felé történik;

elektronegatívabb (hetero)atom szükséges hozzá

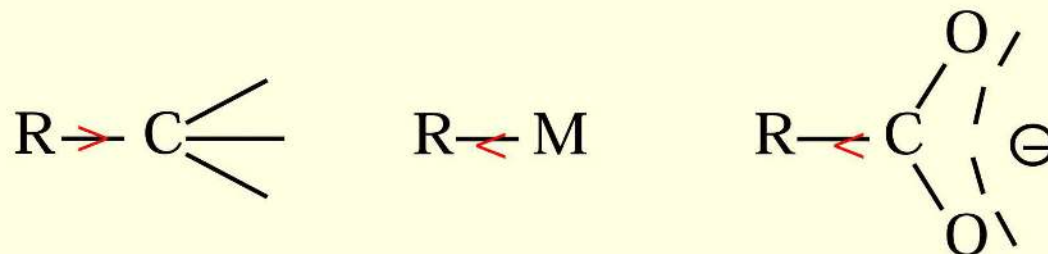
pl. -OH, -X, -NH₂, -COOH, stb...;

a szubsztituens (ligandum) felett nő az elektronsűrűség;



pozitív (+I): az elektronáramlás a szubsztituens felől a szénatom (reakciócentrum) felé történik

pl. alkilcsoport (gyenge), fémek, karboxilátcsoport (közepes)



2. Konjugációs effektus (mezomer, elektromer, rezonancia, tautomer effektus):

Pályakölcsönhatások eredménye, melynek során *mezomer* szerkezetek alakulnak ki.

Valamely csoport, melyben legalább egy atom osztatlan elektrópárral rendelkezik, a szomszédos telítetlen kötéshez, vagy aromás rendszerhez kapcsolódva *megváltoztatja a töltéselosztást*.

Az effektus mértéke a konjugáció erősségével és kiterjedésével *növekszik*.

A konjugációs effektus feltétele:

- a centrumok koplanárisak,
- a konjugálódó orbitálok pályatengelye párhuzamos legyen.

Az elektronáramlás iránya és jelölése:

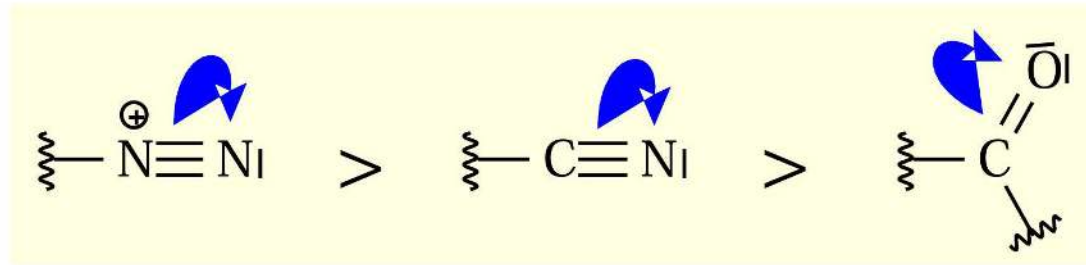
pozitív vagy negatív lehet



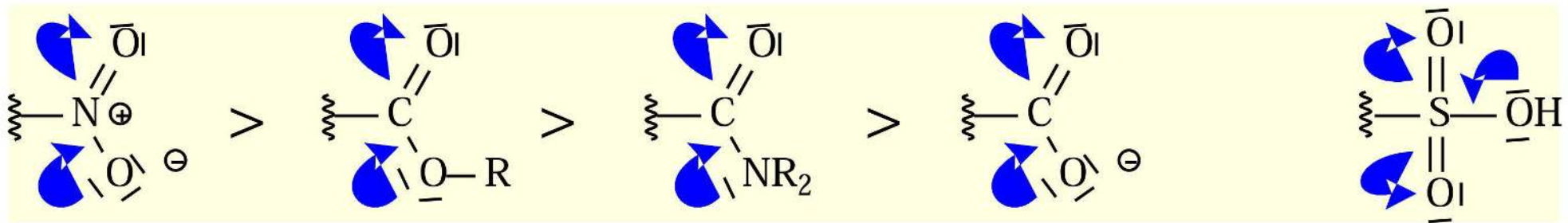
A konjugációs effektus fajtái:

1. $\pi - \pi$ konjugáció:

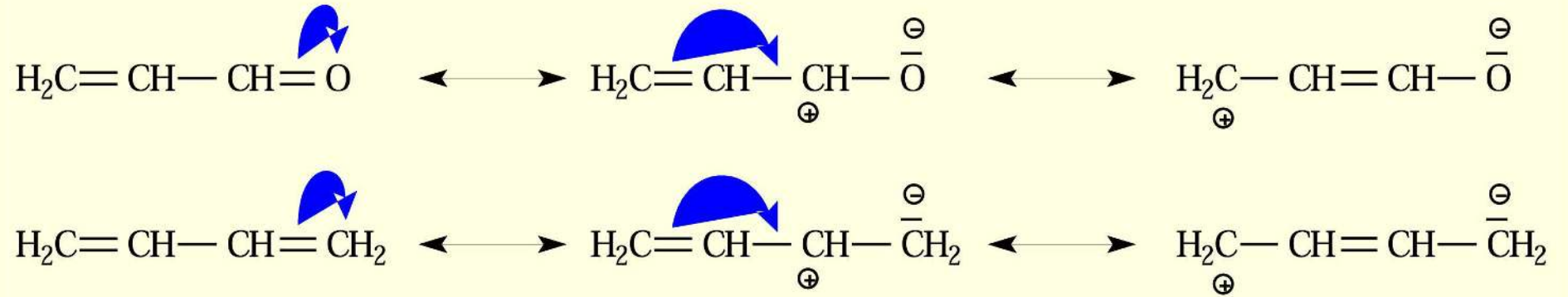
- általában: valamilyen delokalizált rendszerhez elektronegatív atomot tartalmazó szubsztituens kapcsolódik
- a delokalizált rendszer felett csökken, a szubsztituens felett nő az elektronsűrűség
- az effektus iránya rendszerint negatív: -K (-C) vagy -M
- páros centrumú szubsztituensek:



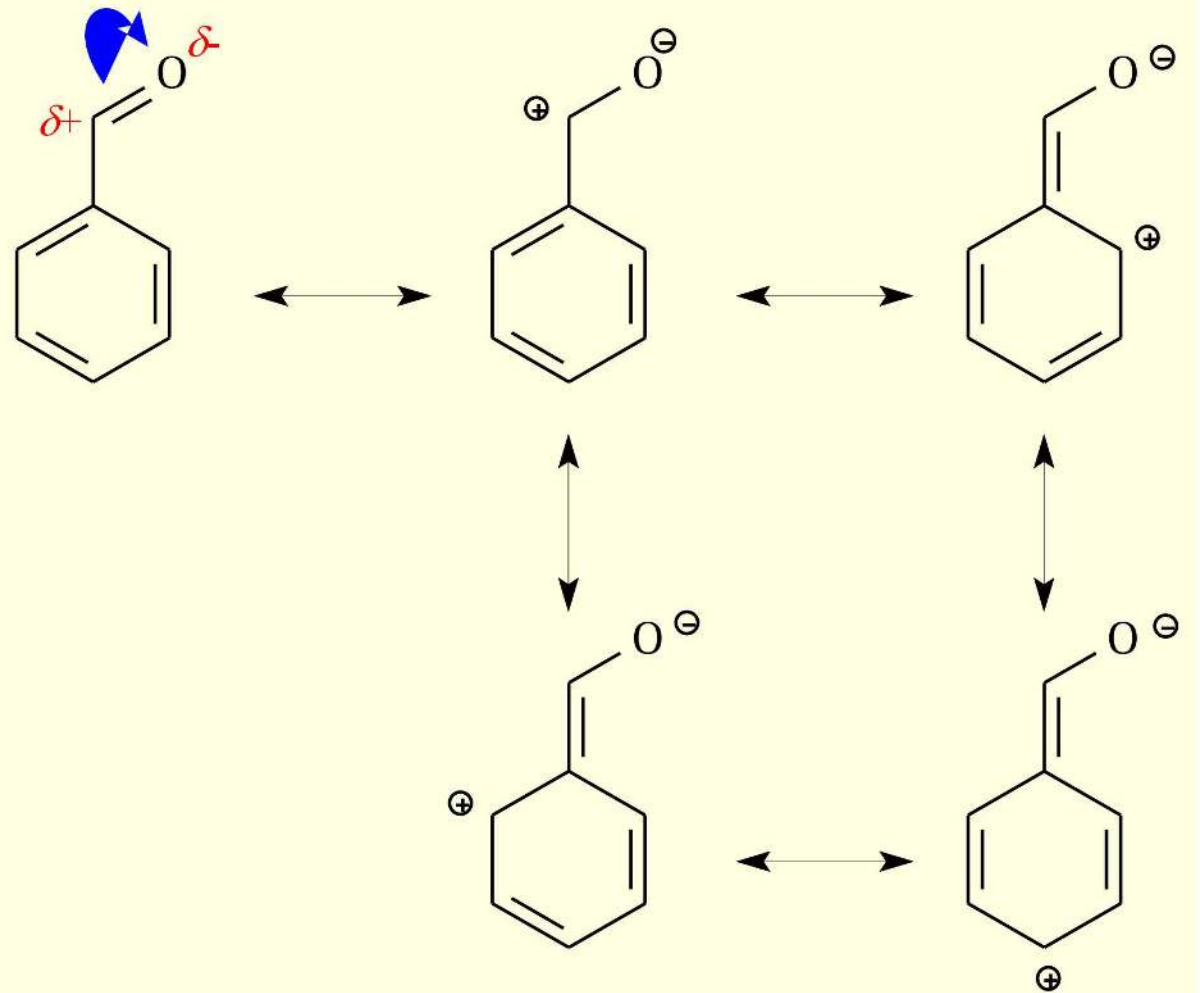
- páratlan centrumú szubsztituensek:



Aciklusos példák:



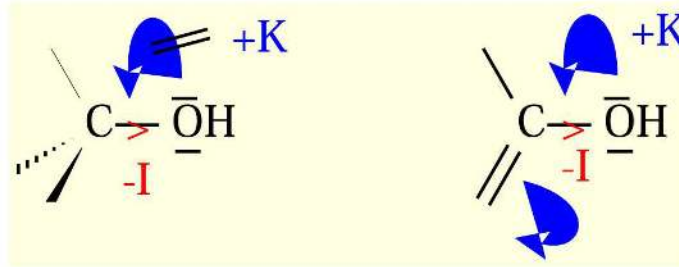
Ciklusos példa:



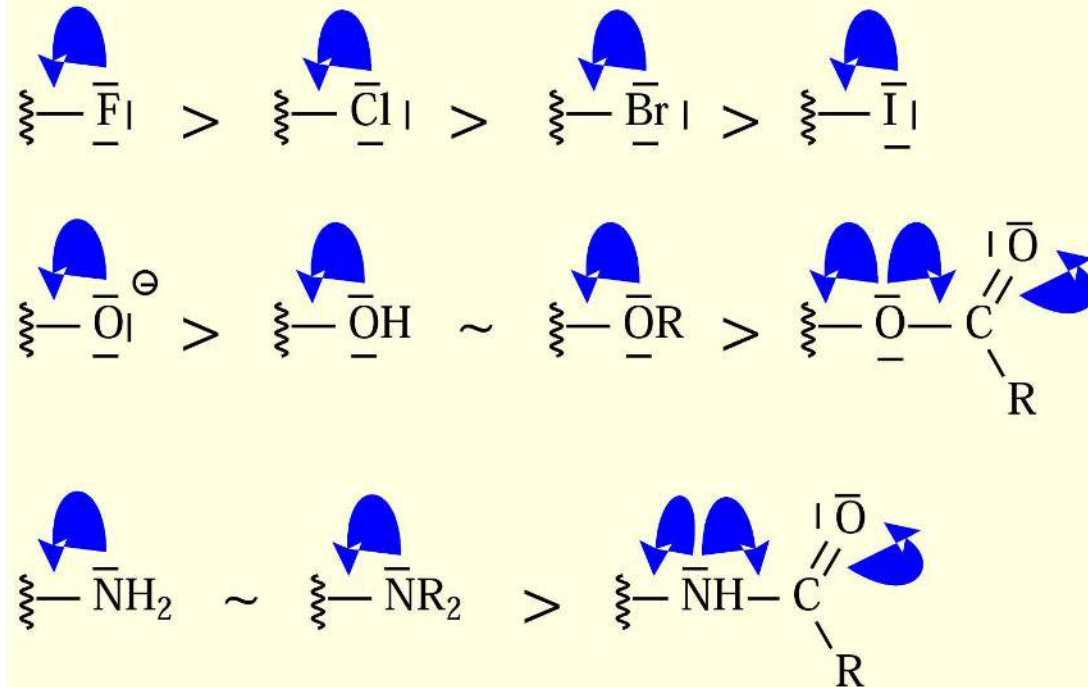
az elektronhiány
elsősorban *orto* és *para*
helyzetben jelenik meg

2. $n - \pi$ konjugáció:

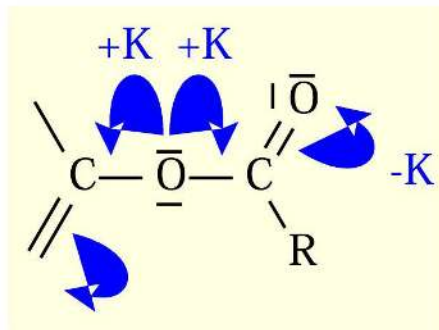
- általában: valamilyen kettős kötéshez, vagy delokalizált rendszerhez nemkötő elektronpárt tartalmazó szubsztituens kapcsolódik
- legtöbbször a hatás elektronküldő, azaz pozitív: +K (+C) vagy +M
- a szubsztituens felett csökken a kettős kötés felett nő az elektronsűrűség



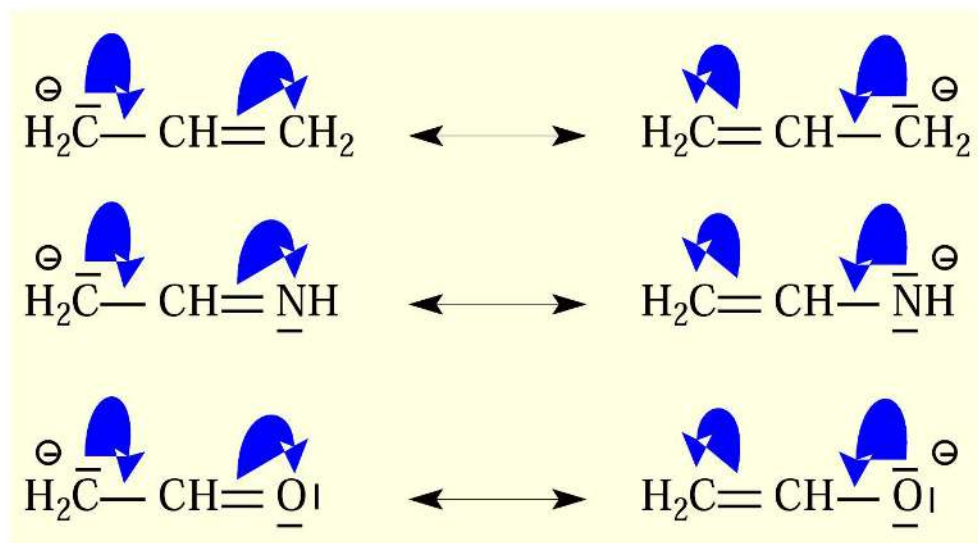
- a nemkötő elektronpár rendszerint egy, a szénatomnál elektronegatívabb atomhoz tartozik



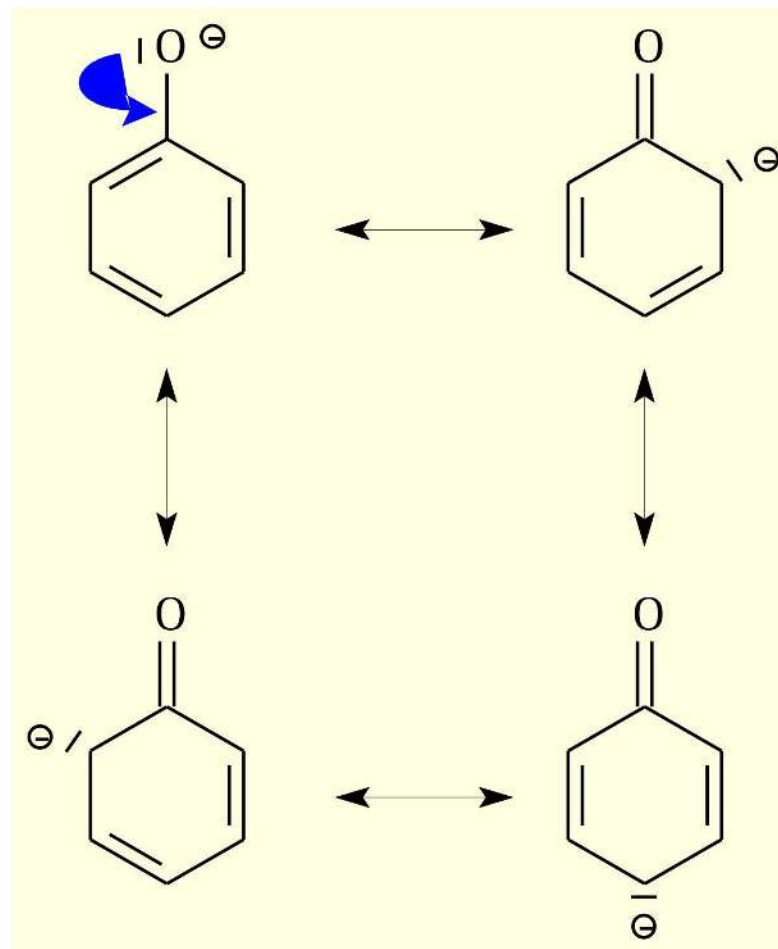
- a hatás lehet elektronszívó, azaz negatív is: -K (-C) vagy -M



Aciklusos példák:



Ciklusos példa:

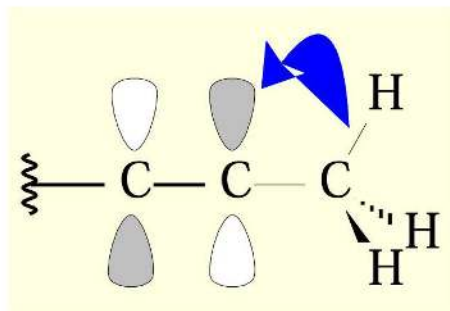


az elektronfelesleg elsősorban *orto* és *para* helyzetben jelenik meg

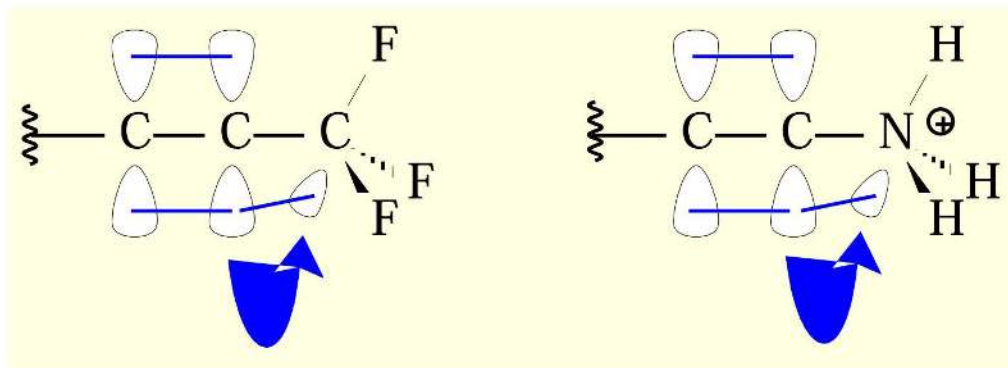
3. σ - π konjugáció :

- általában: valamilyen kettős kötéshez, vagy delokalizált rendszerhez nemkötő elektrópárt, vagy telítetlen kötést nem tartalmazó szubsztituens kapcsolódik
- a hatás lehet elektronküldő, azaz pozitív: +H (Hiperkonjugáció), vagy lehet elektronszívó, azaz negatív: -H
- gyenge konjugáció

+H



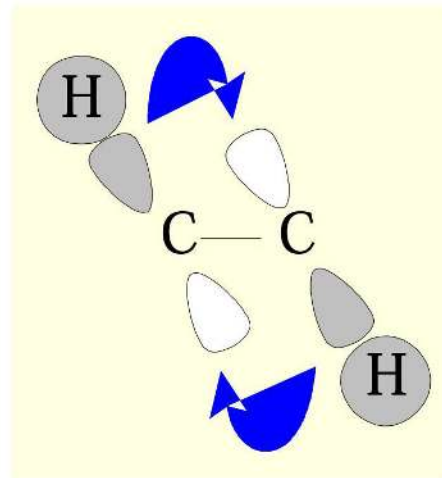
-H



4. σ - σ konjugáció:

- általában valamilyen σ kötés kötő, és a vele egy síkban elhelyezkedő másik σ kötés lazító pályája között alakul ki a kölcsönhatás
- legtöbb esetben nincs kifejezett irányultsága

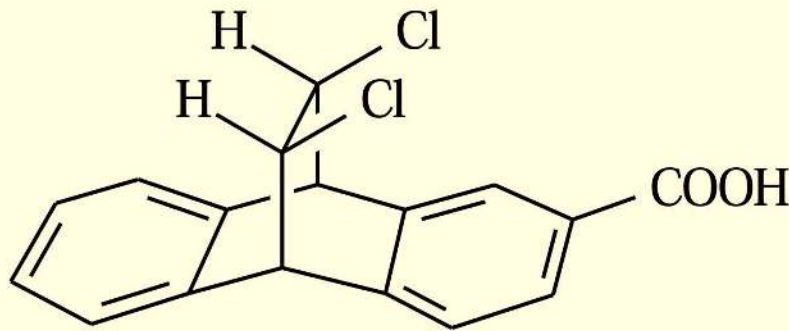
Példa: bután antiperiplanáris konformerje



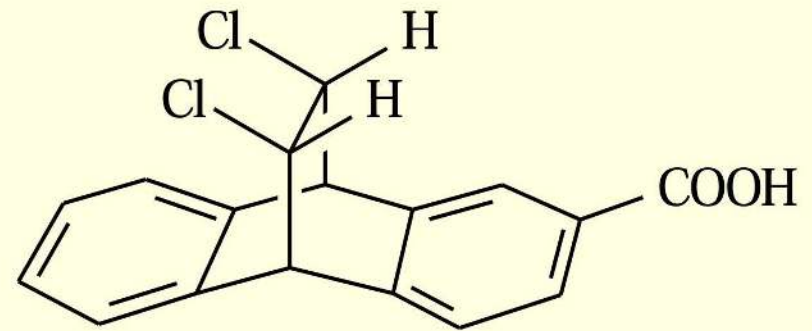
3. Mezőeffektus (elektrosztatikus téreffektus):

Figyelem, nem azonos a szterikus effektussal! A molekulában levő elektromos töltések a *téren át*, vagy *oldószermolekulán át* terjednek. Gyakran nehéz megkülönböztetni az induktív effektustól. A molekula geometriájától függ.

Példa 1.



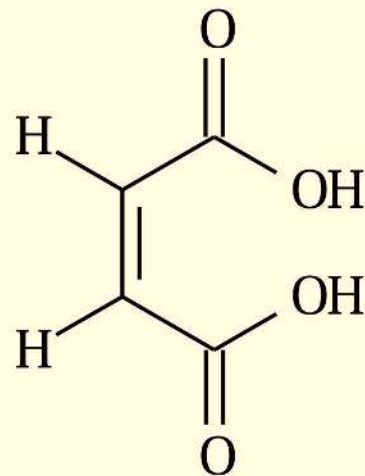
$pK_a = 6,07$



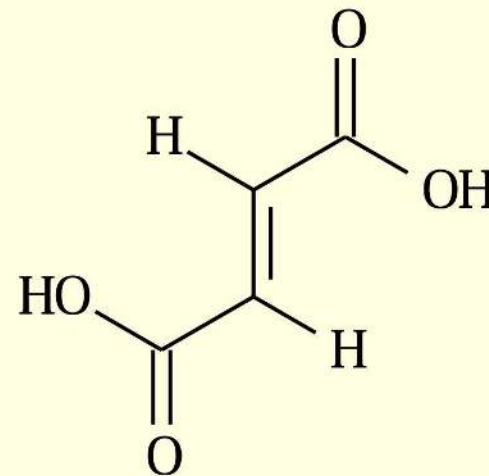
$pK_a = 5,67$

Példa 2.

$pK_{a1} = 2,00$



$pK_{a2} = 6,26$



$pK_{a1} = 3,03$

$pK_{a2} = 4,47$

Szterikus hatások:

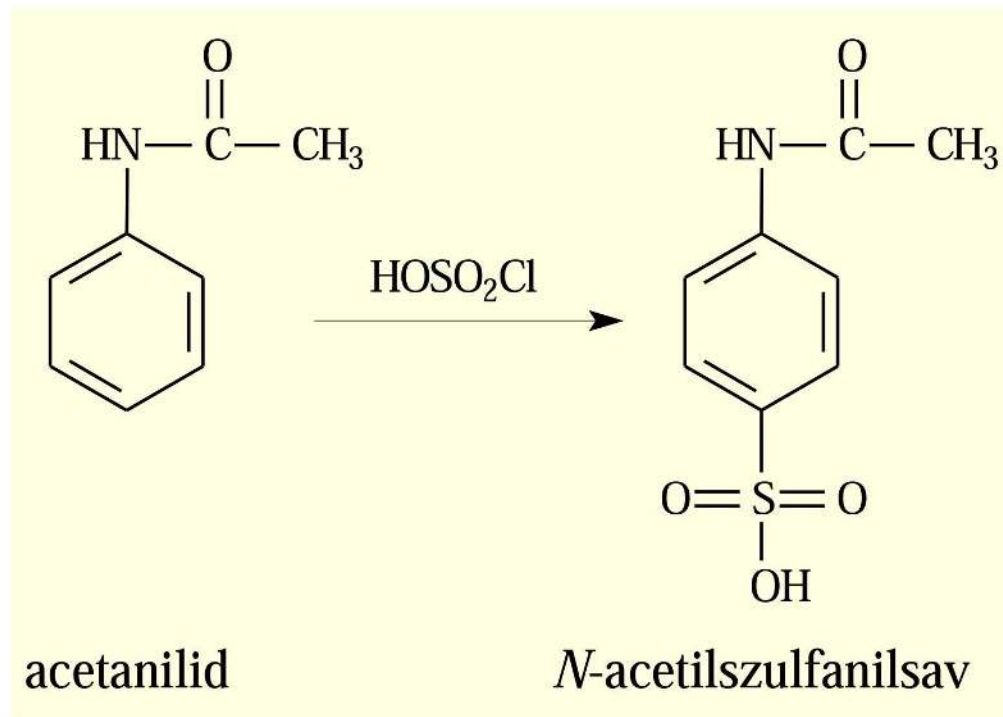
Nagy térkitöltésű csoport különleges szerkezete, vagy konformációja idézi elő.

Hatásai: - egyensúly eltolódása

- reakciók irányának megváltozása

- reakciók sebességének megváltozása

Példa

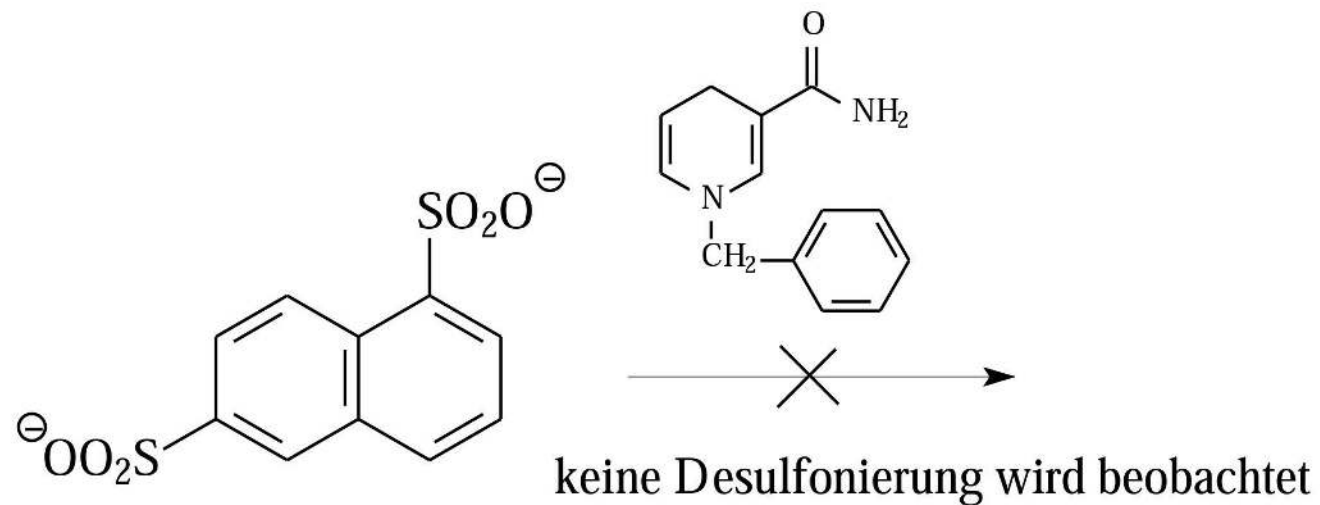
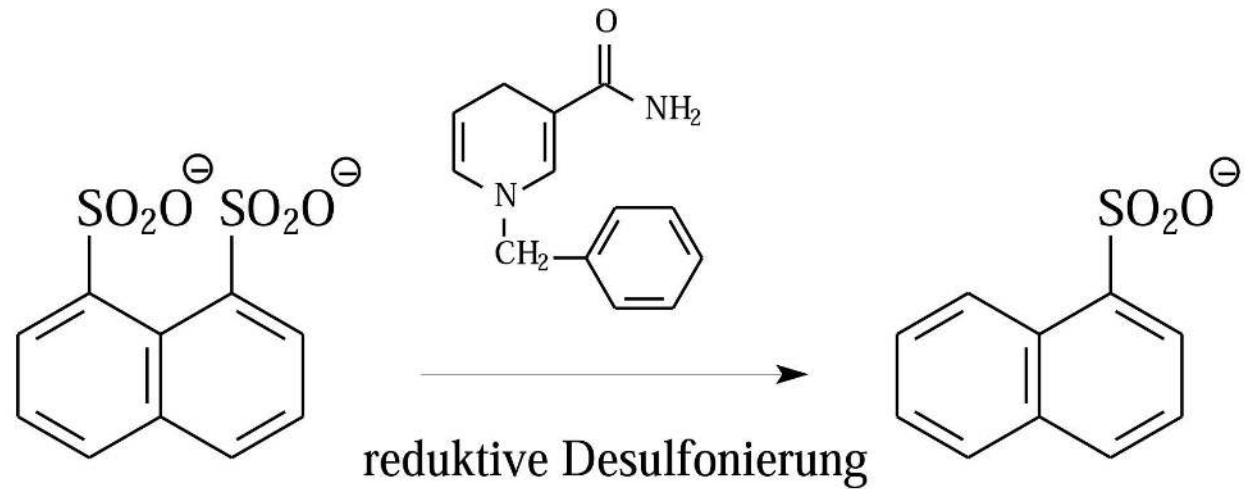


Szterikus gátlás és gyorsítás

Sterischer Effect:

sterische Beschleunigung

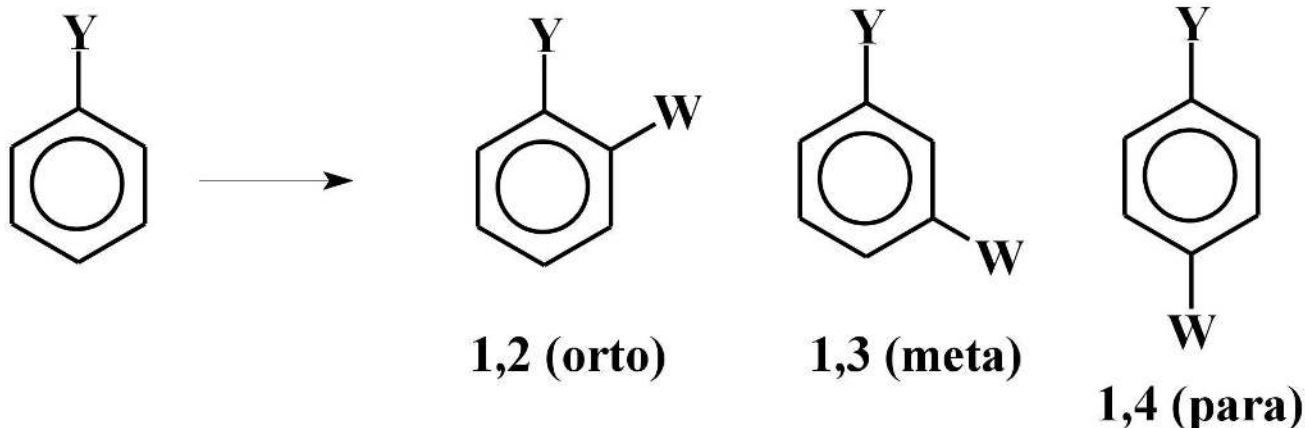
Beispiel



Irányítási szabályok S_EAr reakciókban

Monoszubsztituált benzolszármazékok további szubsztitúciós reakciója:

1.



2. A benzolhoz képest a reakciósebesség lehet lassúbb vagy gyorsabb

➔ dezaktiváló, illetve aktiváló szubsztituens.

3. A termék képződése legtöbbször kinetikusan kontrollált.

4. A termékarány a reakció irreverzibilitásától függ(het).

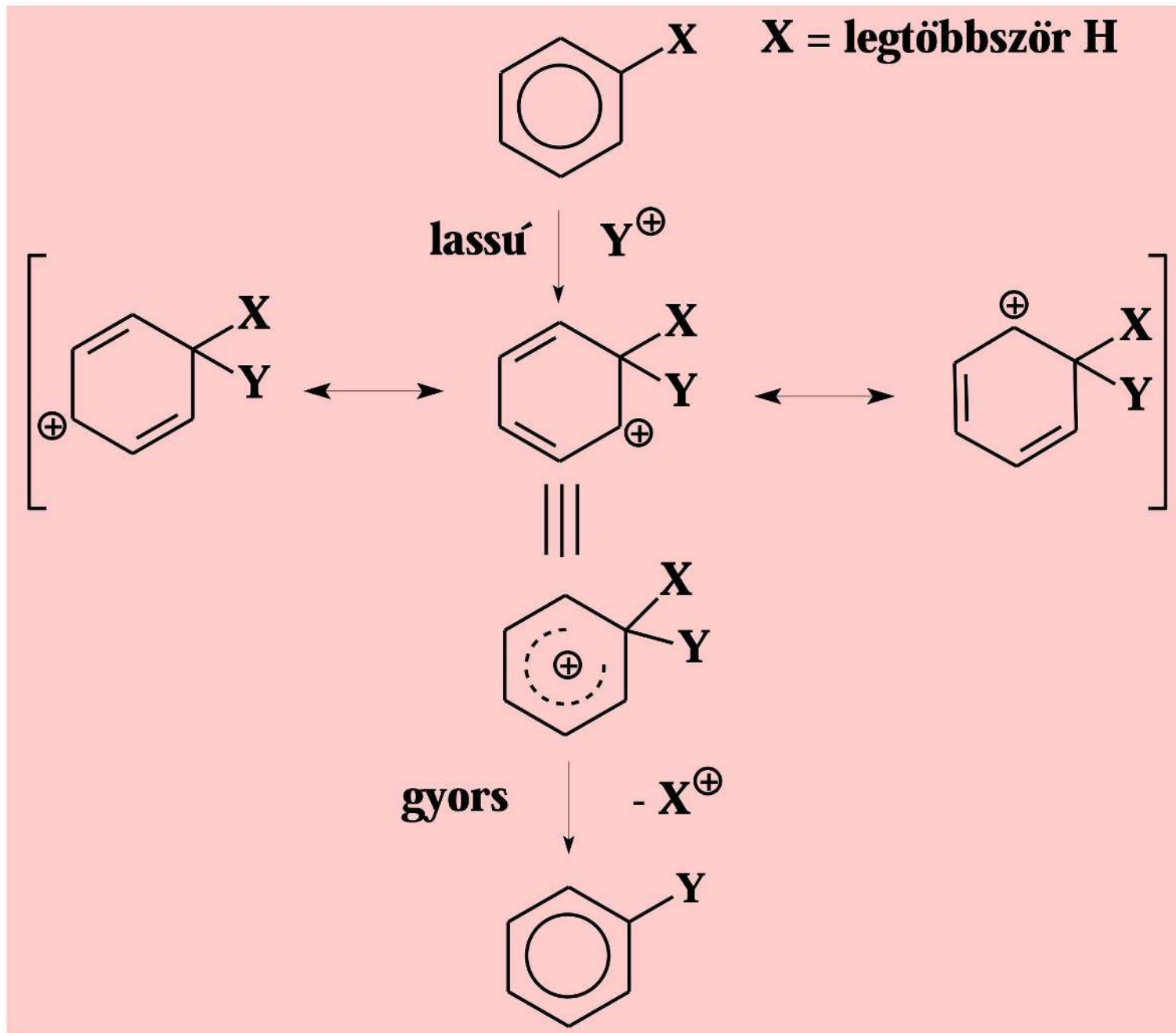
Rezonancia (mezomer) effektus

- **Az elektronok elhelyezkedése más, mint amilyen mezomer effektus nélkül lenne.**
- **Elektronpárt viselő heteroatomot tartalmazó csoport közvetlenül kapcsolódik egy telítetlen rendszerhez. (kivétel: alkilcsoport)**
 - **M effektus : a telítetlen rendszerből a csoportra helyeződnek át elektronok.**
 - +**M effektus : a csoportról a telítetlen rendszerbe helyeződnek át elektronok.**

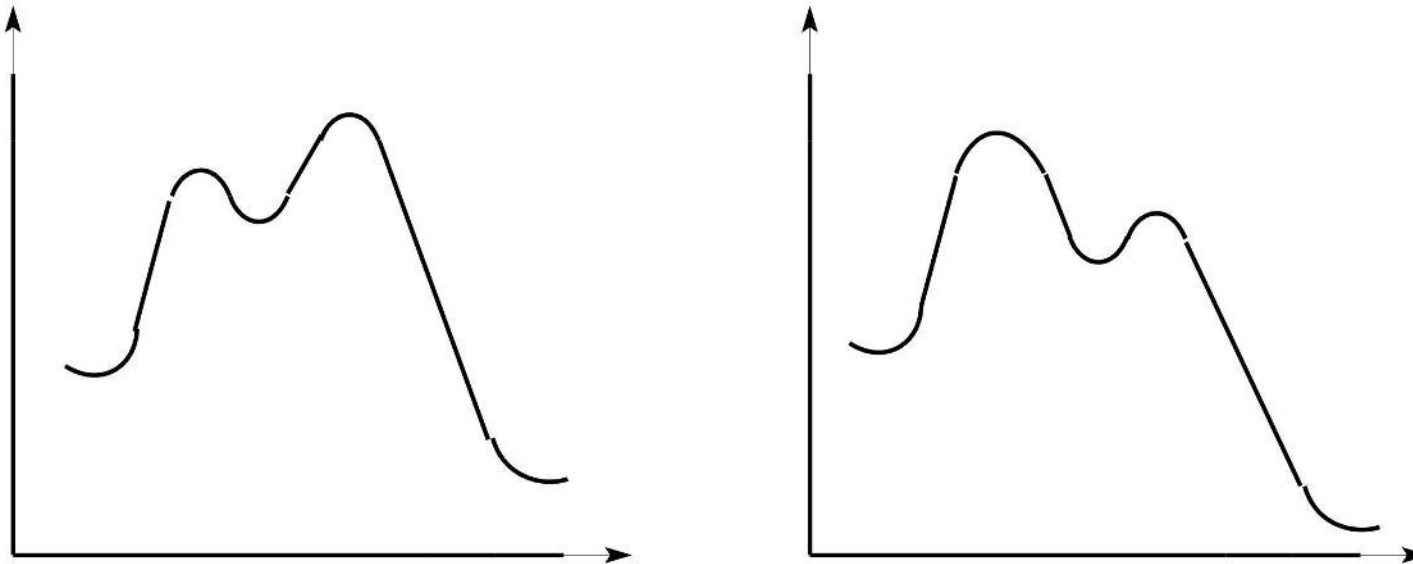
+M és -M effektussal rendelkező csoportok

+M effektus		-M effektus	
O[⊖]	SR	NO₂	CHO
S[⊖]	SH	CN	COR
NR₂	Br	COOH	SO₂R
NHR	I	COOR	SO₂OR
NH₂	Cl	CONH₂	NO
NHCOR	F	CONHR	Ar
OR	R	CONR₂	
OH	Ar		
OCOR			

Aromás elektrofil szubsztitúció (S_EAr)



Aromás elektrofil szubsztitúció Reakció profil



Hammond elv:

Az átmeneti állapot hasonlít az intermedierhez, vagyis mindaz ami az intermediert stabilizálja az az átmeneti állapotot is stabilizálja, illetve mindaz ami az intermediert destabilizálja, az az átmeneti állapotot is destabilizálja.

A stabilisabb Wheland intermedier képződik.

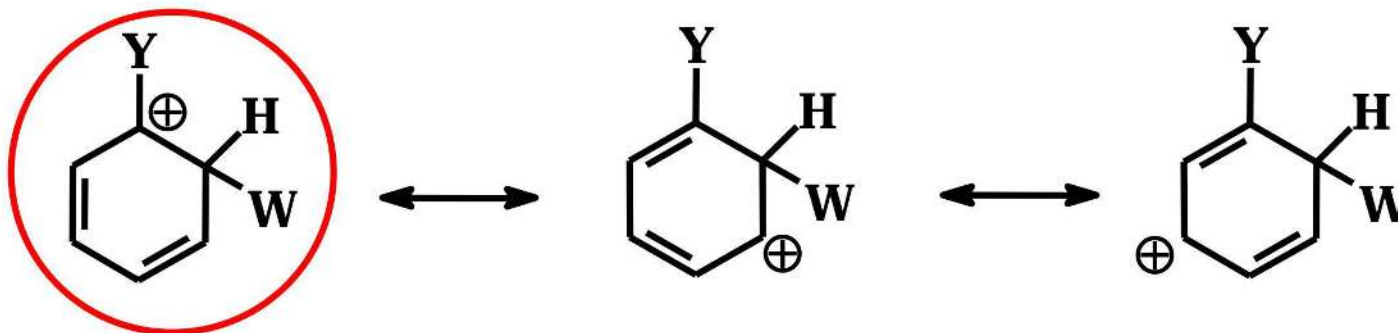
Az a stabilisabb, amelyikben a pozitív töltés jobban delokalizálódik.

Az aromás elektrofil szubsztitúció (S_EAr) irányítási szabályai

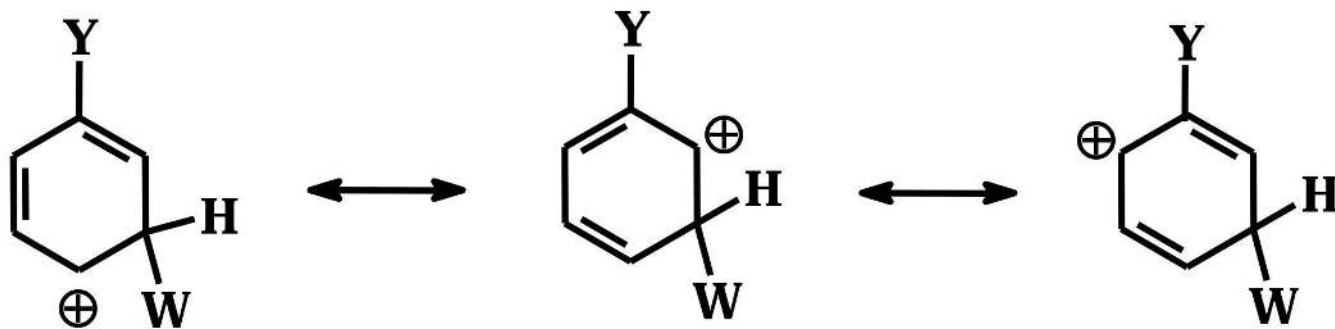
Irányító szubsztituens	Effektusai	Eredő hatásuk	Irányító hatás	
$-O^-$	+I, +K	<p>Aktíváló hatás nő</p> <p>↑</p> <p>-----</p> <p>↓</p> <p>Dezaktíváló hatás nő</p>	<p><i>orto</i> és <i>para</i> irányító hatás</p>	
$-NH_2, -NHR, -NR_2$	-I < +K			
$-OH, -OR$				
$-NHCOR$				
$-OCOR$				
alkil	+I, +H			
aril	+K			
$-F, -Cl, -Br, -I$	-I > +K			
$-CONH_2, -CONHR, -CONR_2$	-I, -K			<p><i>meta</i> irányító hatás</p>
$-COOH, -COOR$				
$-CHO, -COR$				
$-SO_3H, -SO_2NH_2, -SO_3R$				
$-C\equiv N$				
$-NO_2$				
$-(N\equiv N)^+$				
$-NR_3^+, -NH_3^+$		-I, -H		

Lehetséges diszubsztituált intermedierek

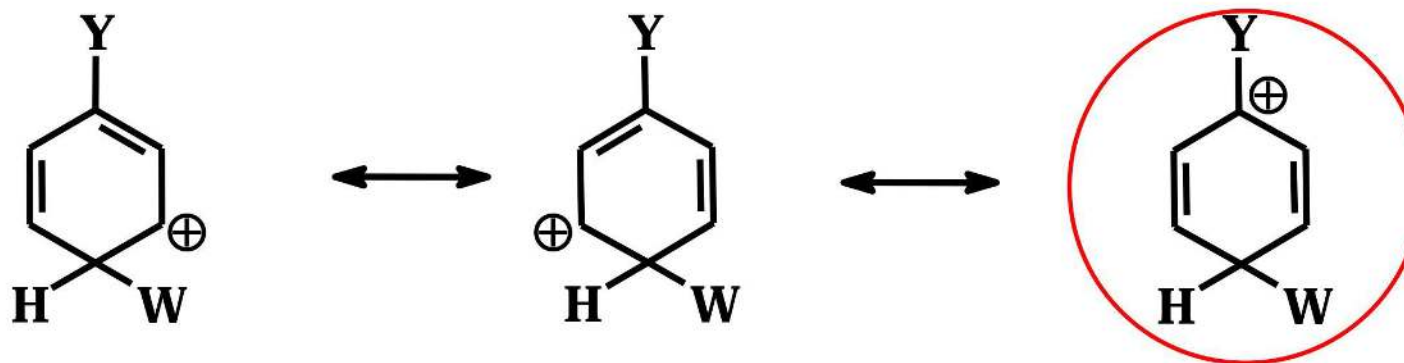
orto



meta

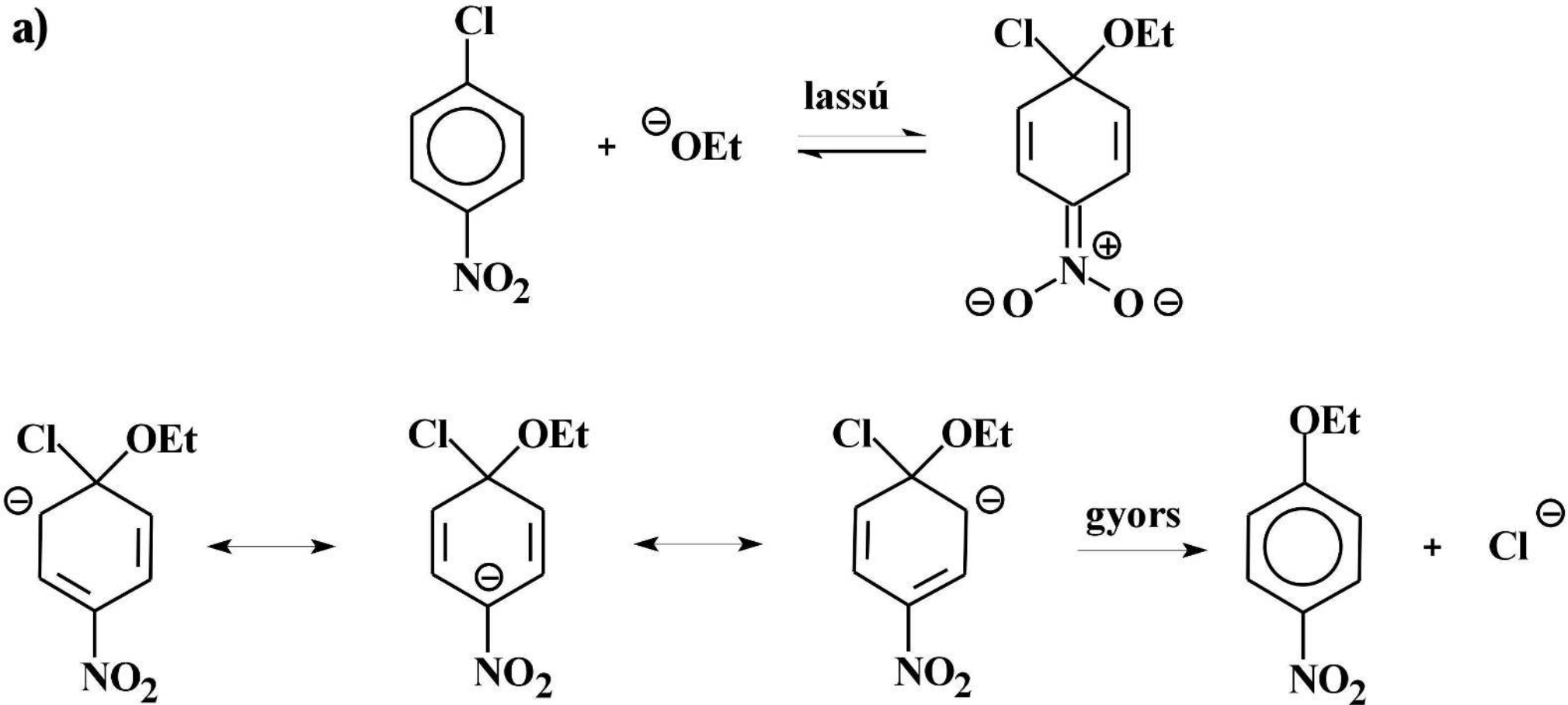


para



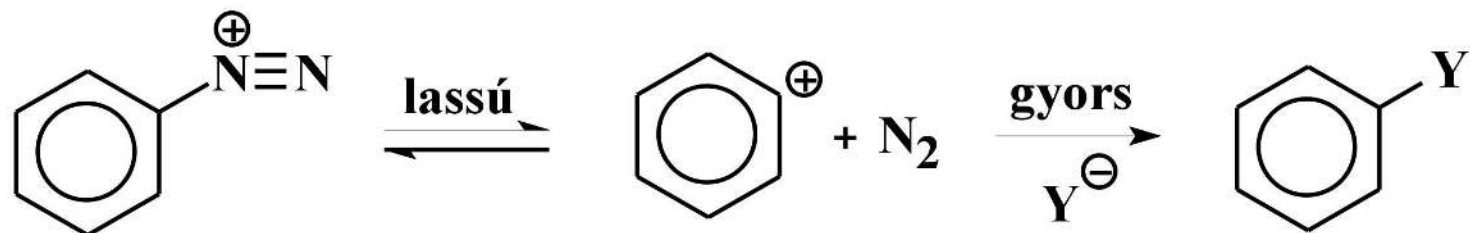
Aromás nukleofil szubsztitúciós reakciók

S_NAr mechanizmus

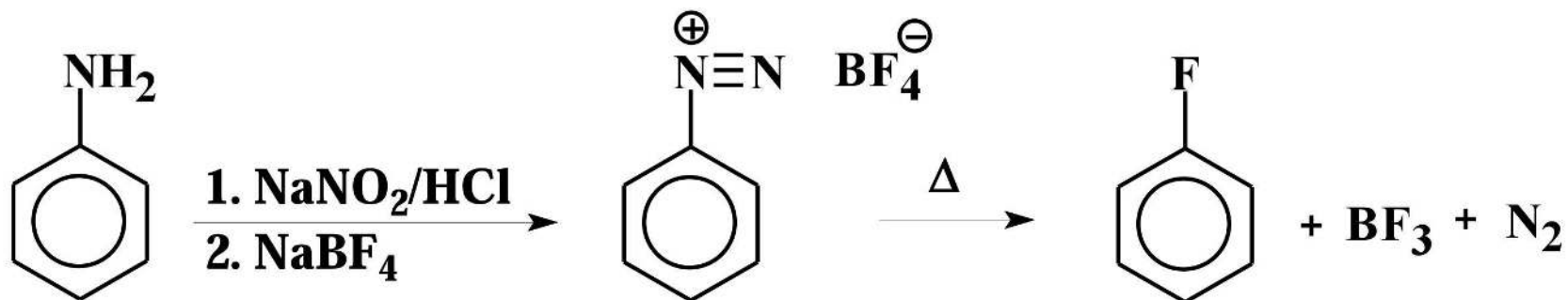


Feltétel: elektronszívó szubsztituens, jó távozó csoport

b)



Balz-Schiemann reakció

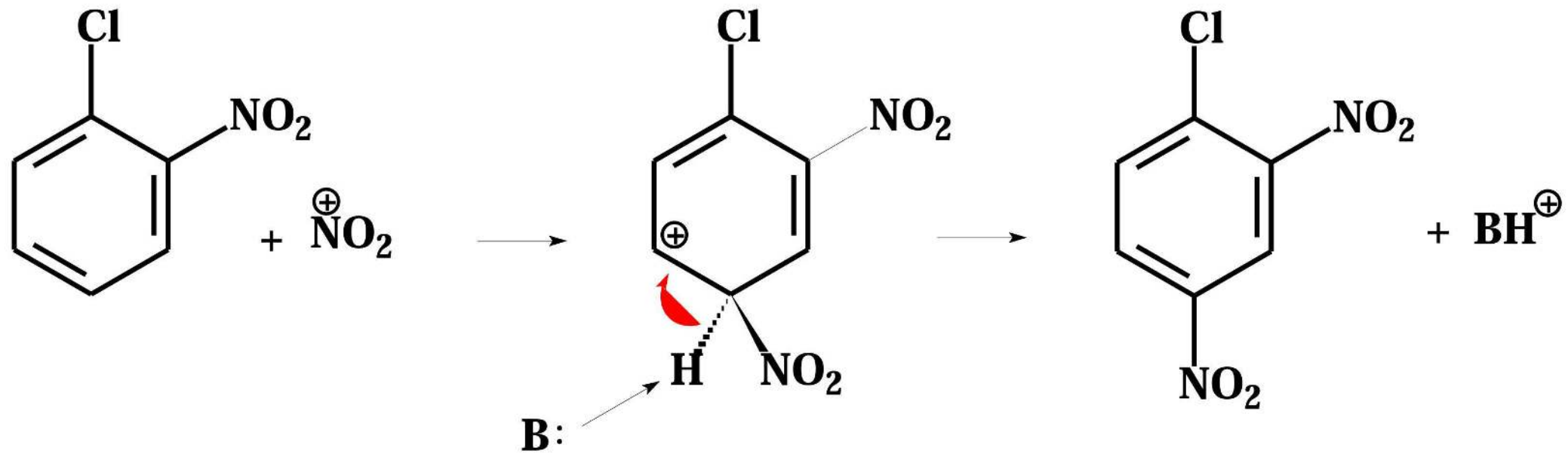


A két reakció (elektrofil és nukleofil) összehasonlításban:

($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$) elektrofil ágens, proton a távozó csoport

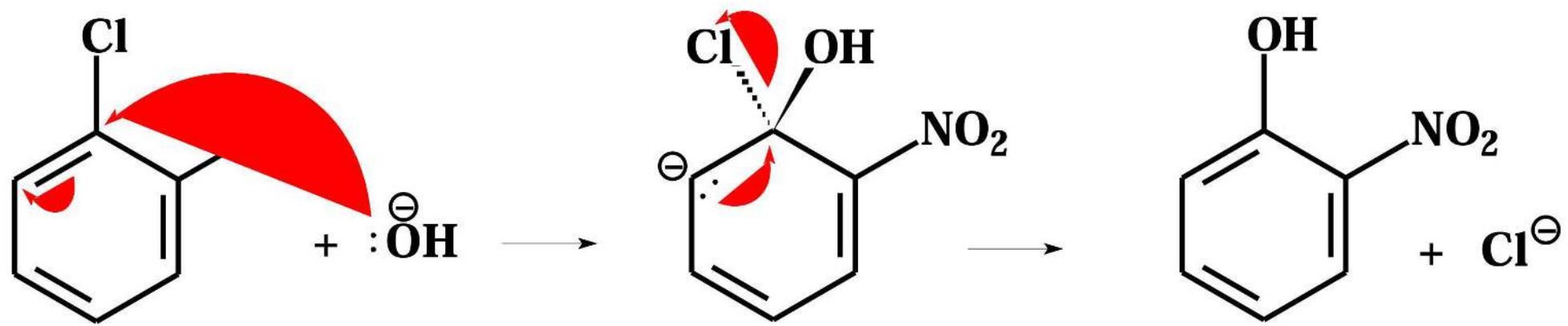
($\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$) nukleofil ágens, halogenid a távozó csoport

S_E2Ar



**Wheland
intermediär**

S_N2Ar

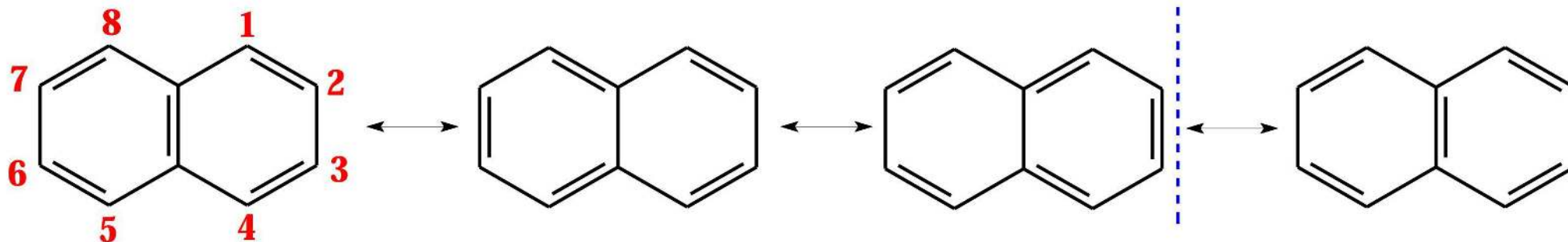


**Meisenheimer
intermediär**

II) Aromás kondenzált policiklusos szénhidrogének

A határszerkezetek már nem ekvivalensek.

Naftalin

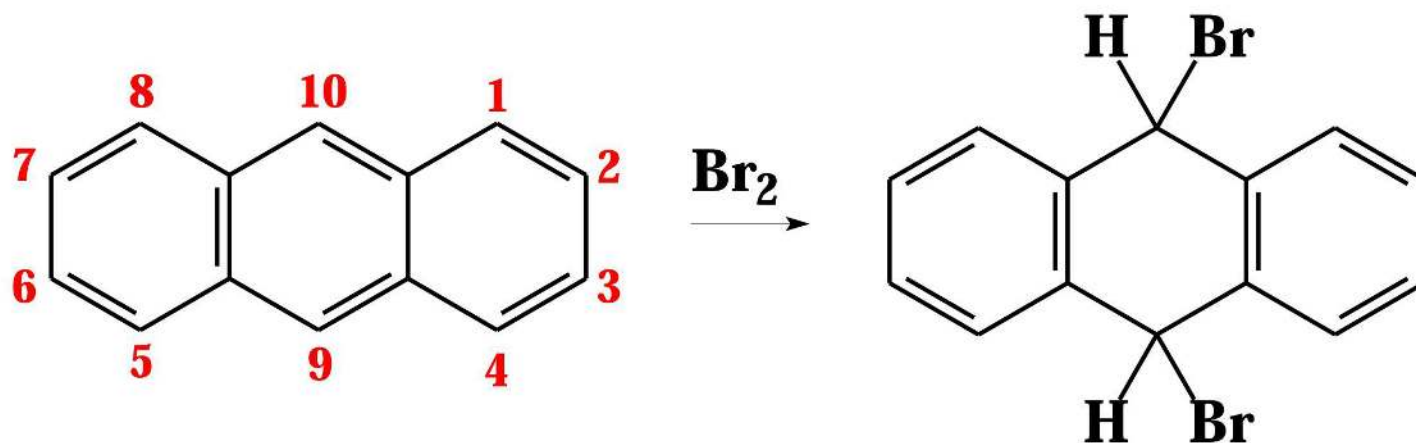


$$C_1-C_2 = 1,36 \text{ \AA}$$

$$C_2-C_3 = 1,42 \text{ \AA}$$

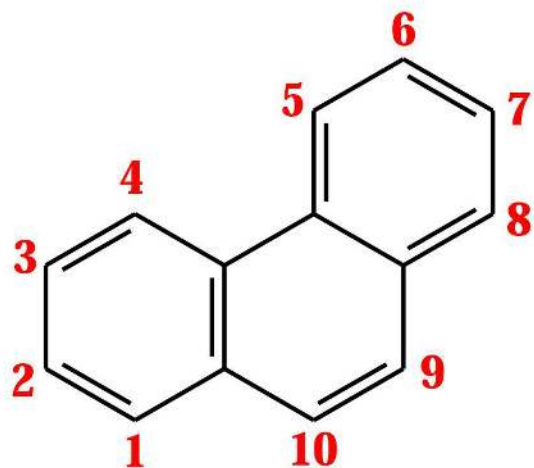
Rezonanciaenergia: 61 kcal/mol

Antracén

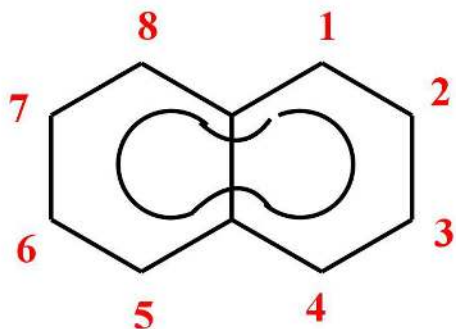


Rezonanciaenergía: 84 kcal/mol

Fenantrén



Rezonanciaenergía: 92 kcal/mol



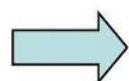
Elektrofil szubsztitúció:
már az első szubsztitúciós lépés
izomerekhez vezethet.

S_{EAr}

1. Az első szubsztituens 1-helyzetbe megy

2. A második szubsztituens:

- ha az első 1-es helyzetű és aktiváló



4-es helyzetbe megy

- ha az első 2-es helyzetű és aktiváló

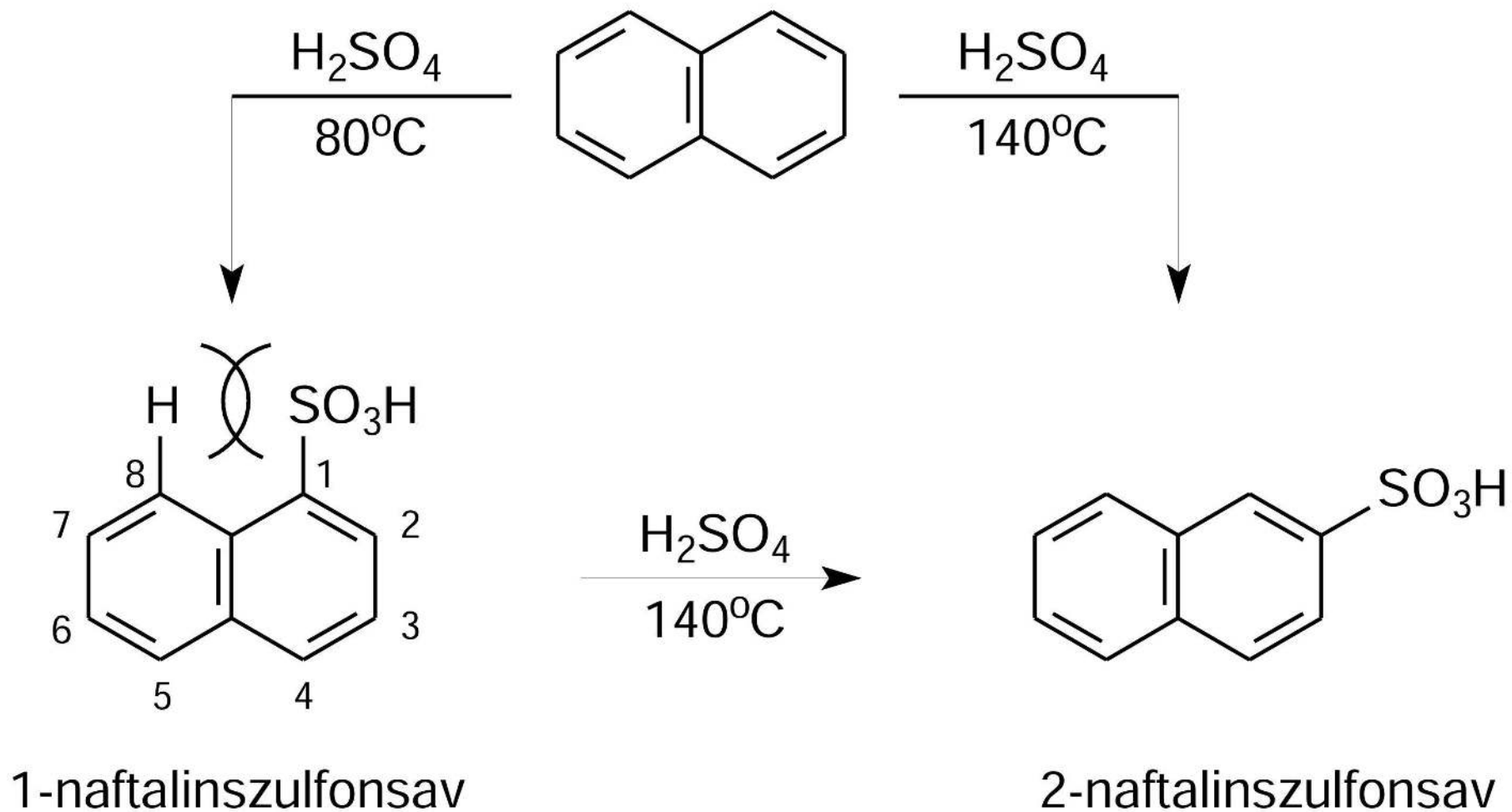


1-es helyzetbe megy

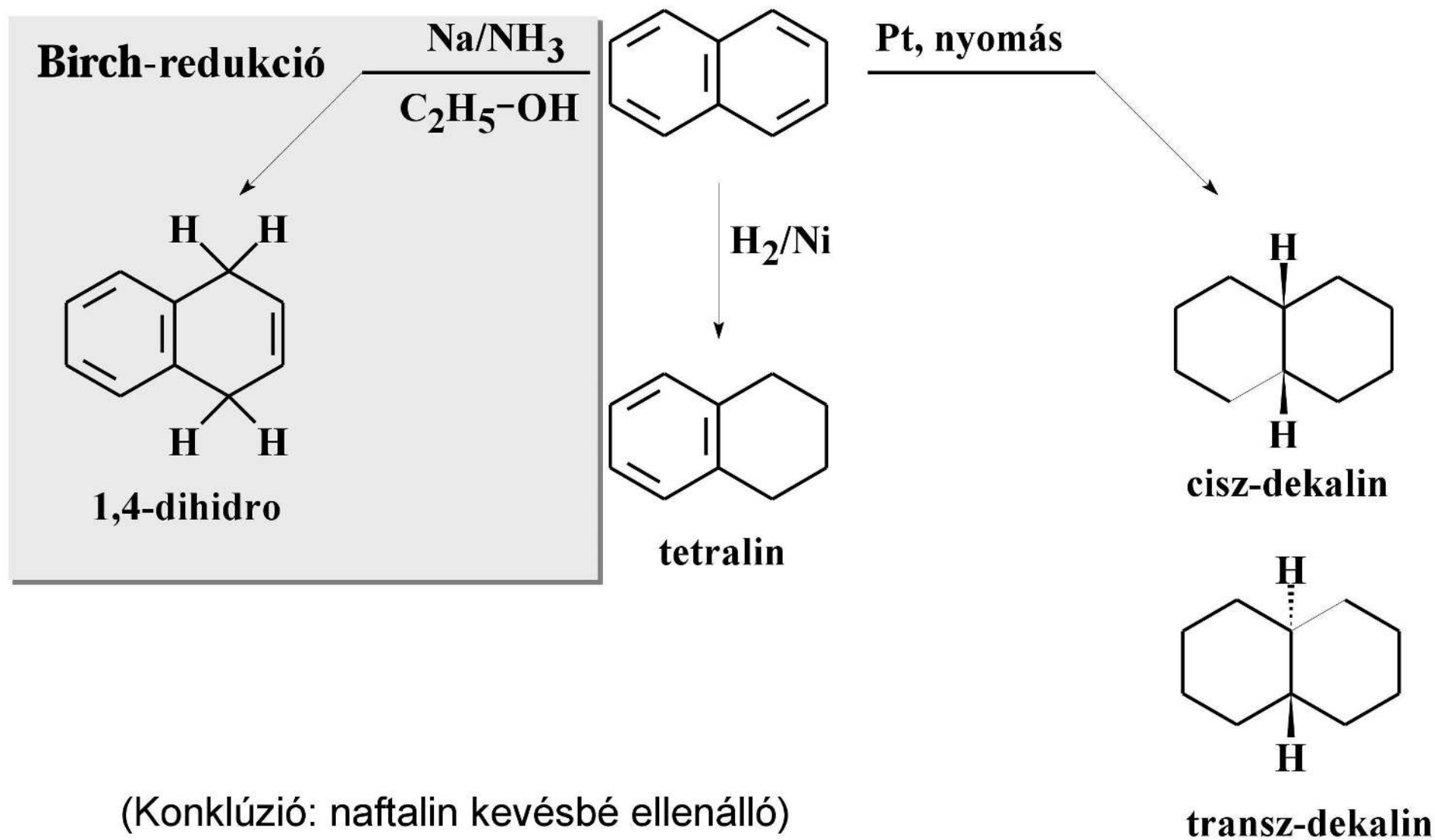
3. A második szubsztituens, ha dezaktiváló (vagy halogénatom)

a másik gyűrűbe 5- vagy 8-helyzetbe megy

Kinetikus vs. termodinamikus kontroll

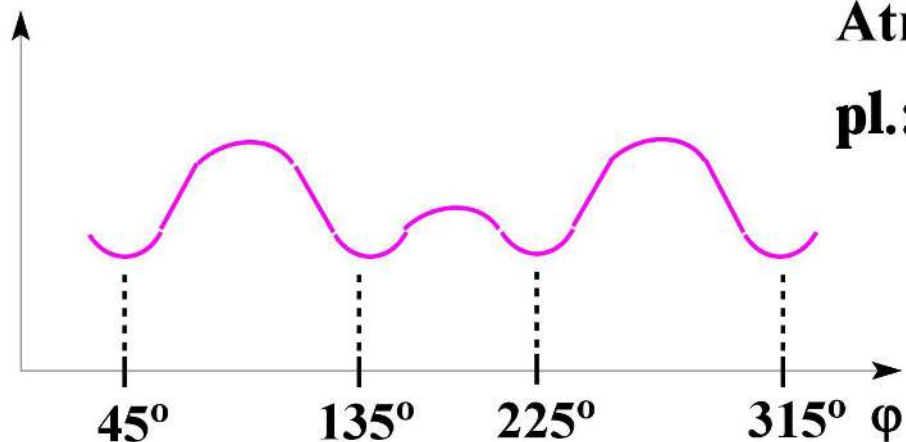
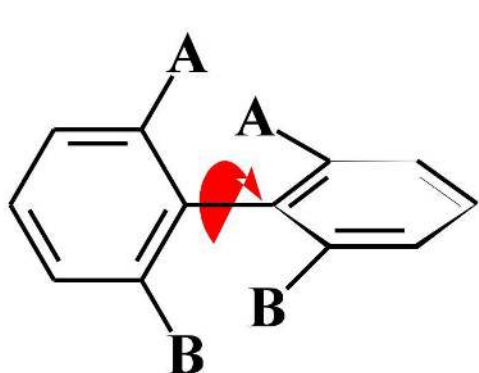


Hidrogénezés



III) Aromás izolált polciklusos szénhidrogének

1. Bifenil-származékok



Atropizoméria:

pl.: A = COOH; B = NO₂

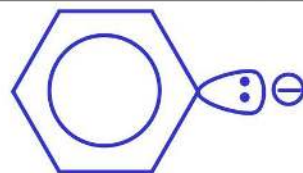
2. Di- és trifenilmetán

Vegyület

Konjugált bázis

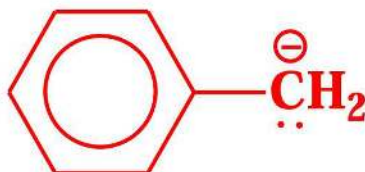
pK_a

benzol



43

toluol



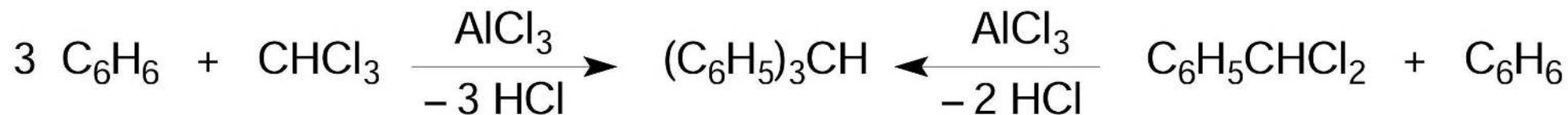
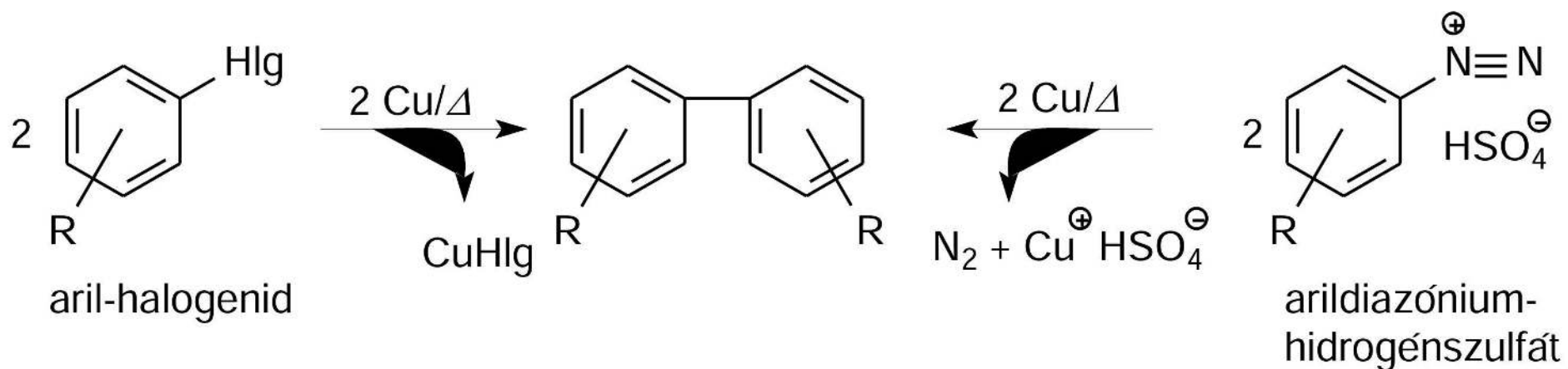
41

difenilmetán



34

Bifenil- és trifenilmetán előállítása



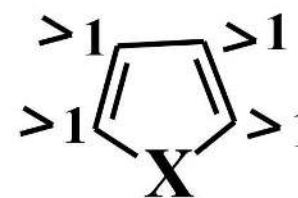
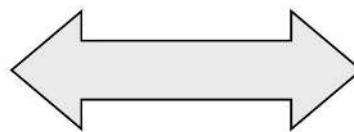
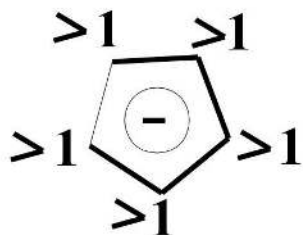
IV) Heteroaromás vegyületek

Két típus:

A) - π -elektron felesleggel rendelkezők

B) - π -elektron hiányos vegyületek

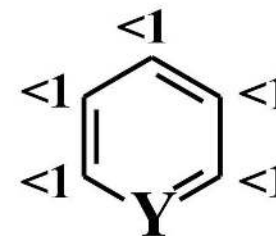
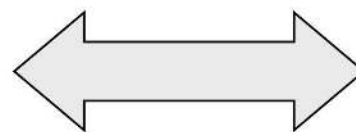
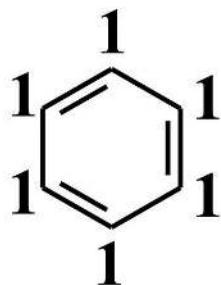
A) Formális származtatásuk:



Átlagos π -elektron sűrűség,
nagyobb, mint a benzolban

**X = O, S, NR, PR,
Se, Te**

B) Formális származtatásuk:

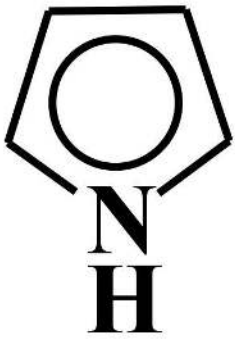


Y = N, O⁺, Sb, As

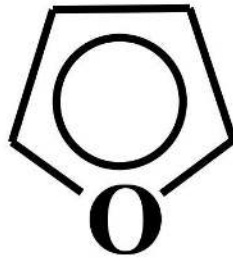
Átlagos π -elektron sűrűség,
kisebb, mint a benzolban

Öttagú heteroaromás vegyületek

π -Elektronfeleslegű rendszerek



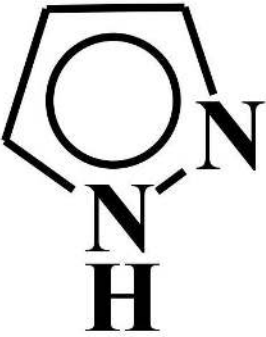
pirrol



furán



tiofén



pirazol



imidazol



oxazol



tiazol



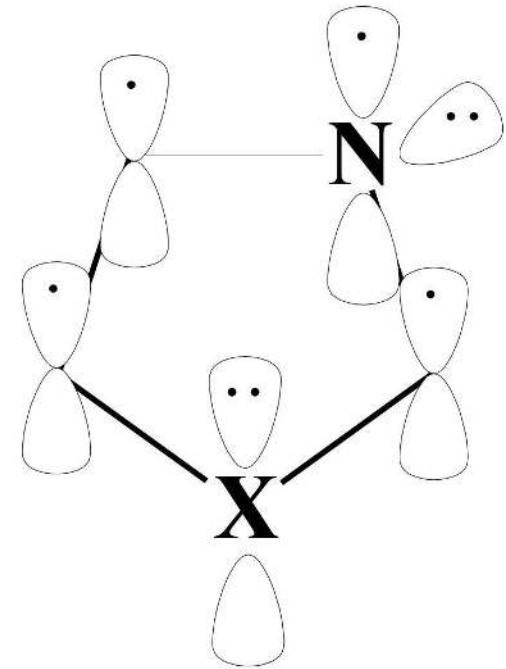
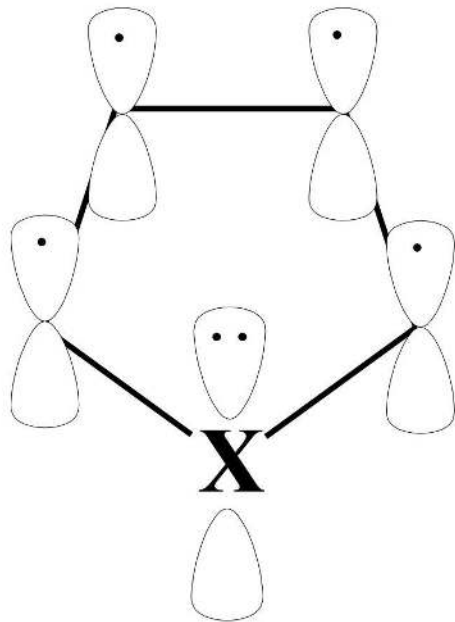
izoxazol



izotiazol

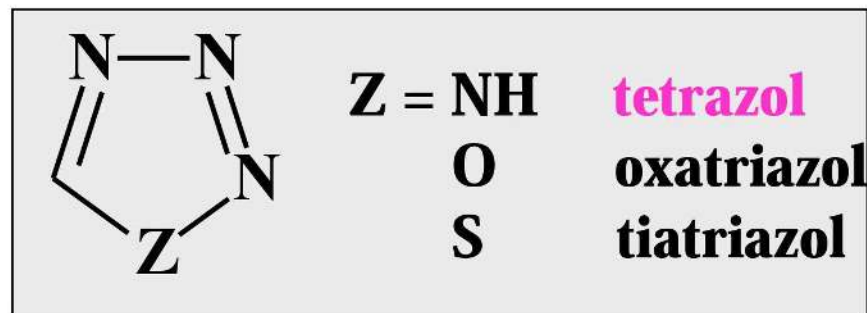
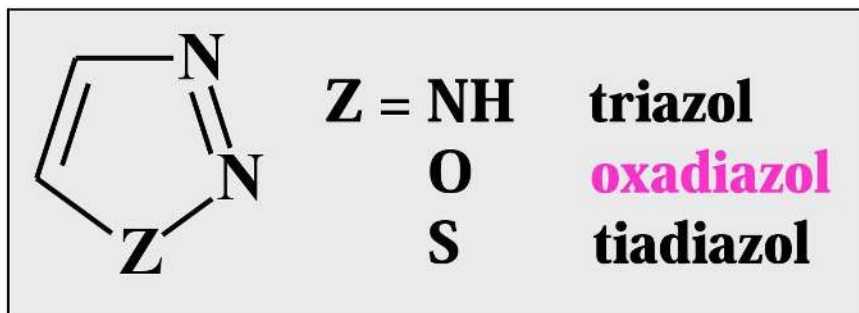
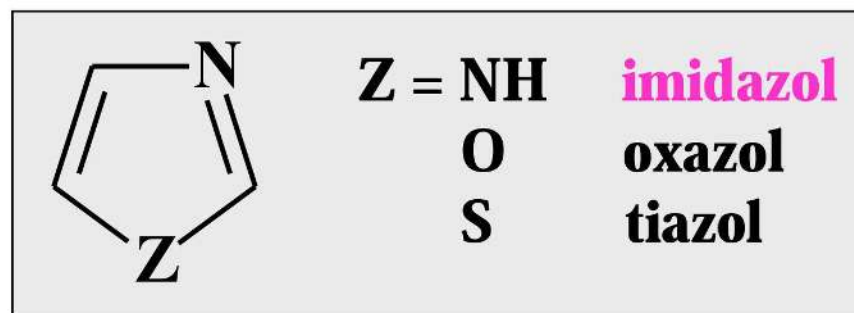
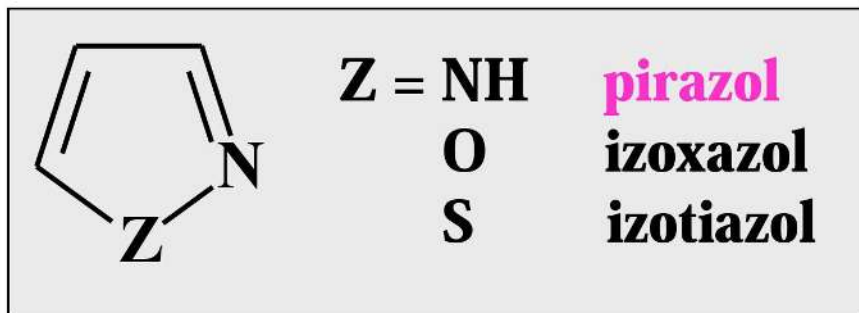
Azolok

Legalább egy nitrogénatomot és további heteroatomo(ka)t tartalmaznak



N bázikus karakterű!

Egy heteroatomot tartalmazó heteroaromás
vegyületekből származtathatók CH – N cserével
Összesen 24 rendszer lehetséges



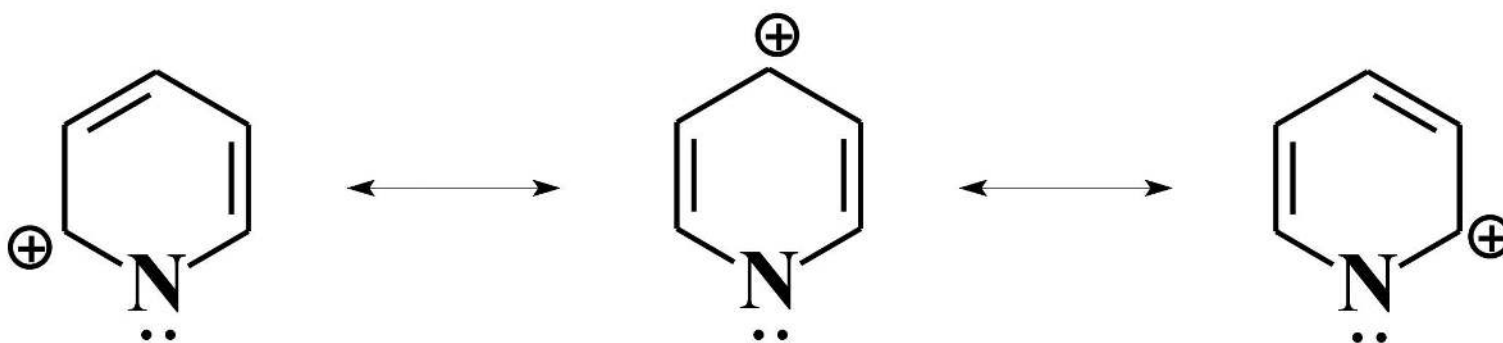
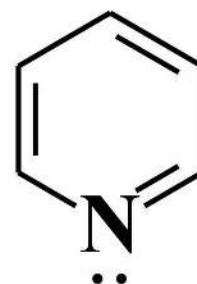
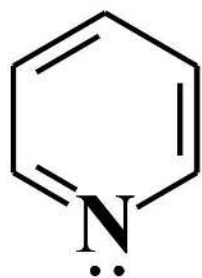
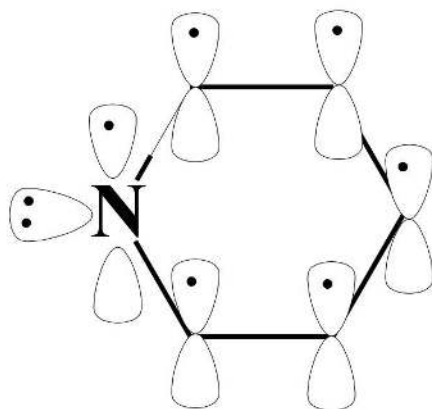
1,2,3
1,2,4
1,2,5
1,3,4

1,2,3,4
1,2,3,5

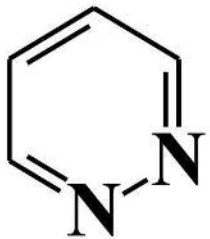
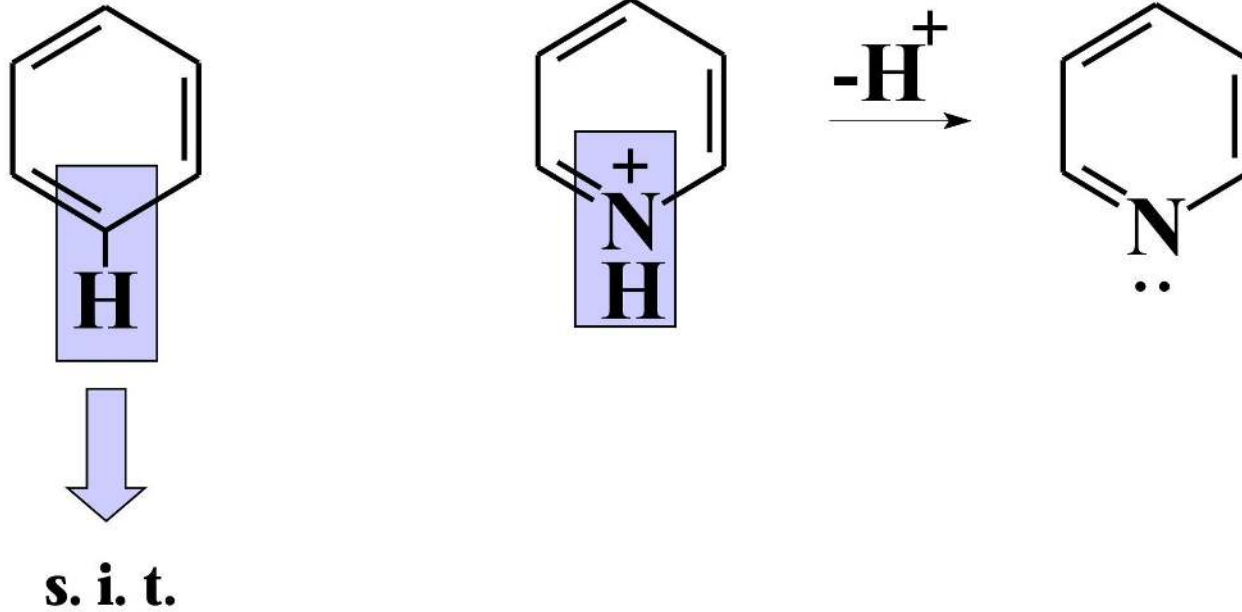
Hatagú heteroaromás vegyületek

π -Elektronhiányos rendszerek

Piridin



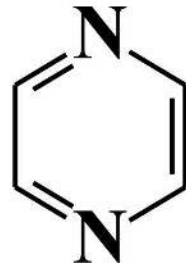
Származtatás



piridazin



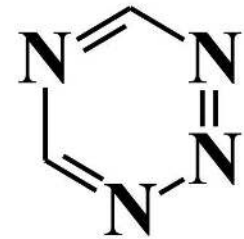
pirimidin



pirazin

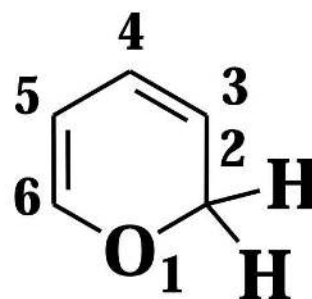
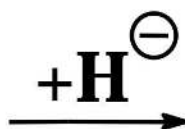
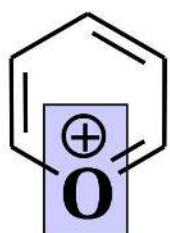
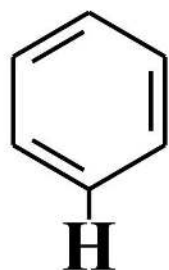


**1,2,3
1,2,4 triazin
1,3,5**

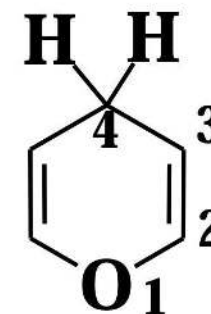


1,2,3,5-tetrazin

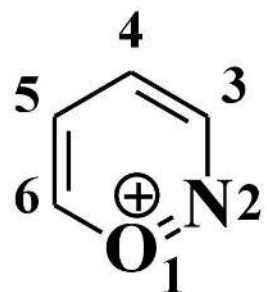
Oxigén-analógok



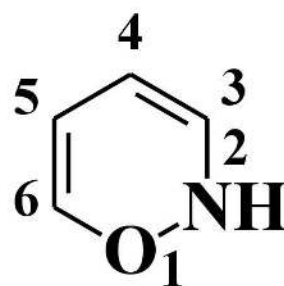
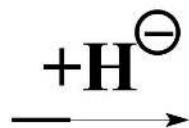
2H-pirán



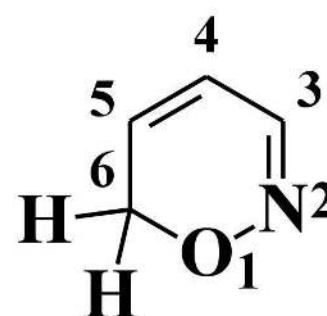
4H-pirán



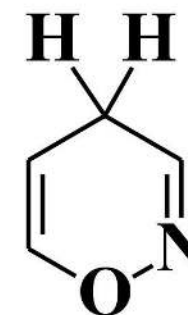
**1,2-oxazínium
(aromás)**



2H-1,2-oxazin



6H-1,2-oxazin

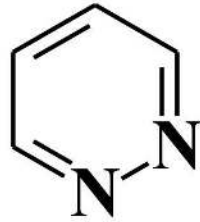


4H-1,2-oxazin

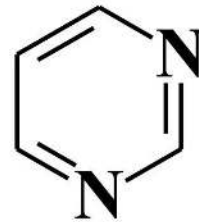
Aromaticitás

Gyűrű oxigénatomok, a heteroatomok növekvő száma, benzo-anellálás, és/vagy karbonilcsoport jelenléte csökkentik az aromaticitást, ezért e vegyületeknek fokozott a hajlama addíciós reakciókra.

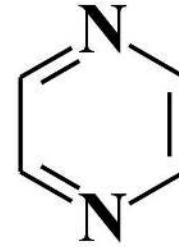
Diazinok



piridazin



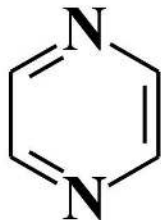
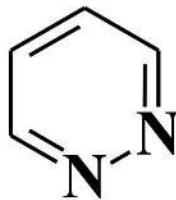
pirimidin



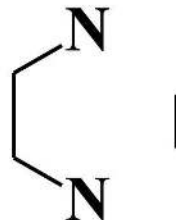
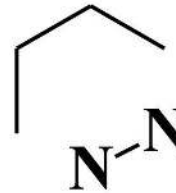
pirazin

Szintézis alapelvek

Pl.:



[4+2]



[3+3]

