

ANTUS SÁNDOR – MÁTYUS PÉTER

SZERVES KÉMIA II.

NEMZETI TANKÖNYVKIADÓ, BUDAPEST

Felsőoktatási tankönyv

Közreműködők

BERÉNYI SÁNDOR
egyetemi docens

KRAJSOVSKY GÁBOR
egyetemi adjunktus

Alkotó szerkesztő
ANTUSNÉ dr. ERCSÉNYI ÁGNES

Lektorálták
BERNÁTH GÁBOR
egyetemi tanár

HERMECZ ISTVÁN
c. egyetemi tanár

A borítón látható GYKI-16084 jelzésű molekula az IVAX Gyógyszerkutató Intézet igéretes fejlesztése a jóindulatú prosztatatanagyobbodás kezelésére. Ez a molekulaképlet híven tükrözi a szerzők oxigénheterociklusok, illetve piridazinszármazékok iránti tudományos érdeklődését.

© Antus Sándor, Mátyus Péter,
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2005

ISBN 978-963-19-5714-3
Összkiadás ISBN 978-963-19-5716-7 ö

Minden jog fenntartva. A mű egészének vagy bármely részének mechanikus, illetve elektronikus másolása, sokszorosítása, valamint információszolgáltató rendszerben való tárolása és továbbítása a Kiadó előzetes írásbeli engedélyéhez kötött.

Nemzeti Tankönyvkiadó Zrt. • a Sanoma company
www.ntk.hu • Vevőszolgálat: info@ntk.hu • Telefon: 06 80 200 788

A kiadásért felel: Kiss János Tamás vezérigazgató
Raktári szám: 42574/II
Felelős szerkesztő: Zsádonné dr. Szilasi Mária
Utánnyomásra előkészítette: Hernádi Katalin
Műszaki igazgató: Babicsné Vasvári Etelka
Műszaki szerkesztő: Szabóné Szetey Ilődikó
Terjedelem: 28,96 (A/5) ív

Az első kiadás változatlan utánnyomása, 2010
Nyomdai előkészítés: PGL Grafika Bt.
Tipográfia: Görög Istvánné

Készült a Gyomai Kner Nyomda Zrt.-ben
Felelős vezető: Fazekas Péter vezérigazgató
Telefon: 66/887-400

**magyar**
nyomdaipari szövettség
NYOMDA- ÉS PÁPÍRIPARI SZÖVETSÉG

ÖSSZEFOGLALÓ TARTALOM

I. KÖTET

Előszó	9
1. fejezet: Szerves kémiai alapismeretek	11

II. KÖTET

2. fejezet: Szénhidrogének	137
3. fejezet: Szénhidrogének halogénszármazékai	209
4. fejezet: Szénhidrogének hidroxiszármazékai és kéntartalmú analógjaik	229
5. fejezet: Éterek és kéntartalmú analógjaik	251
6. fejezet: Nitrovegyületek	265
7. fejezet: Aminok, diazo-, diazónium- és azovegyületek	273
8. fejezet: Oxovegyületek	301
9. fejezet: Karbonsavak és származékaik	323
10. fejezet: Helyettesített karbonsavak	361
11. fejezet: Szénsavszármazékok	379
12. fejezet: Heterociklusos vegyületek	389

III. KÖTET

13. fejezet: Természetes vegyületek	455
Szakkifejezések magyarázata	560
Név- és tárgymutató	567

RÉSZLETES TARTALOM

2. FEJEZET: SZÉNHIDROGÉNEK	137
Szénhidrogének csoportosítása	137
Telített szénhidrogének: alkánok és cikloalkánok	137
Alkánok és cikloalkánok előfordulása	137
Alkánok homológ sora	138
Alkánok nevezéktana	138
Alkánok alapvegyületeiből levezethető csoportok elnevezése	138
Cikloalkánok csoportosítása és nevezéktana	140
Monocikloalkánok	140
Többgyűrűs cikloalkánok	140
Izolált gyűrűs policikloalkánok	140
Spiránok	141
Kondenzált és áthidalt gyűrűs policiklusok	141
Alkánok szerkezete	142
Cikloalkánok szerkezete	143
Alkánok és cikloalkánok stabilitása	144
Alkánok előállítása	145
Alkánok kinyerése földgázból és kőolajból	145
Alkánok előállítása redukzív módszerekkel	145
Alkánok előállítása lebontási reakcióval	147
Alkánok előállítása szén-szén kötés kialakításával	147
Alkánok és cikloalkánok fizikai tulajdonságai	148
Alkánok kémiai tulajdonságai	149
Alkánok halogénezése – gyökös láncreakciók	150
Alkánok szulfonálása, szulfoklórozása	152
Alkánok nitrálása	152
Alkánok oxidációja	153
Alkánok krakkolása, hőbontása	153
Cikloalkánok kémiai tulajdonságai	153
Fontosabb kőolajszármazékok	154
Telítetlen szénhidrogének: alkének és cikloalkének	154
Alkének és cikloalkének előfordulása	154
Alkének és cikloalkének nevezéktana	155
Alkének szerkezete	156
Alkének stabilitása	158

Alkének előállítása	159
Alkánokból hőbontással	159
Alkoholokból vízelvonással	159
Alkil-halogenidekből hidrogén-halogenid eliminációval	159
Alkinokból részleges hidrogénezéssel	159
Oxovegyületekből lánchosszabbításos reakcióban	159
Alkének és cikloalkének fizikai tulajdonságai	159
Alkének és cikloalkének kémiai tulajdonságai	160
Addíciós reakciók	160
Elektrofil addíció	160
Alkének reakciója haloidsavakkal (HX-addíció)	161
HX-addíció regioszelektivitása (Markovnyikov-szabály)	161
Kénsav és víz addíciója alkénekre	162
Dihalogének addíciója alkénekre	162
Gyökös addíció	163
Hidrogén-bromid gyökös addíciója propénre	164
Halogénuszubsztitúció allil helyzetben	164
Alkének oxidációs reakciói	165
Konjugált diének addíciós reakciói	166
Konjugált diének Diels-Alder-reakciója	167
Diels-Alder-reakció sztereokémiája	168
Polimerizációs reakciók	169
Alkének fontosabb képviselői	169
Telítetlen szénhidrogének: alkinok	170
Alkinok előfordulása	170
Alkinok nevezéktana	170
Alkinok szerkezete	171
Alkinok stabilitása	171
Alkinok előállítása	172
Ipari módszerek	172
Laboratóriumi módszerek	172
Alkinok fizikai tulajdonságai	172
Alkinok kémiai tulajdonságai	172
Addíciós reakciók	173
Hidrogénaddíció	173
Hidrogén-halogenid-addíció	173
Acetilén hidratálása	174
Egyéb vinilezési reakciók	174
Halogénaddíció	174
Etinilezési reakciók	174
Dimerizációs és trimerizációs reakciók	175
Fontosabb alkinok	175
Aromás szénhidrogének	176
Monociklusos aromás szénhidrogének	177
Monociklusos aromás szénhidrogének nevezéktana	177
Benzol szerkezete és aromaticitása	179

Monociklusos aromás szénhidrogének előállítása	183
Természetes forrásból	183
Etin trimerizálásával	184
Aromás karbonsavak kalciumsójának hevítésével	184
Aromás szénhidrogénekből és származékaiból	184
Monociklusos aromás szénhidrogének fizikai tulajdonságai	185
Monociklusos aromás szénhidrogének kémiai tulajdonságai	185
Az aromás elektrofil szubsztitúció reakciómechanizmusa	186
Szubsztitúciós reakciók	188
Elektrofil szubsztitúciós reakciók irányítási szabályai	191
Addíciós reakciók	194
Oxidációs reakciók	195
Policiklusos aromás szénhidrogének	197
Izolált policiklusos aromás szénhidrogének	197
Bifenil és származékai	197
Trifenilmetán és származékai	199
Kondenzált policiklusos aromás szénhidrogének	200
Elektrofil szubsztitúciós reakciók (S_EAr)	201
Addíciós reakciók	204
Oxidáció	207
3. FEJEZET: SZÉNHDROGÉNEK HALOGÉNSZÁRMAZÉKAI	209
Halogénszármazékok csoportosítása és nevezéktana	209
Szubsztitúciós nomenklatúra	209
Csoportfunkciós nomenklatúra	210
Halogénszármazékok szerkezete	210
Halogénszármazékok előállítása	211
Alifás halogénvegyületek előállítása	211
Aromás halogénvegyületek előállítása	213
Halogénszármazékok fizikai tulajdonságai	213
Halogénszármazékok kémiai tulajdonságai	213
Nukleofil szubsztitúció (S_N)	214
Alkil-halogenidek nukleofil szubsztitúciója	214
Aril-halogenidek nukleofil szubsztitúciója	218
Nukleofil szubsztitúciót befolyásoló tényezők	220
Eliminációs reakciók (E)	224
Szubsztitúció és elimináció egymás mellett	226
Reakció fémekkel	227
Gyökös reakciók	227
Fontosabb származékok	228
4. FEJEZET: SZÉNHDROGÉNEK HIDROXISZÁRMAZÉKAI ÉS KÉNTARTALMÚ ANALÓGJAIK	229
Alkoholok és fenolok, tiolok és ariltiolok	229
Alkoholok, fenolok, tiolok és származékaik előfordulása	229

Alkoholok, fenolok és kéntartalmú analógjaik csoportosítása	230
Alkoholok, fenolok és kéntartalmú analógjaik nevezéktana	231
Alkoholok előállítása	232
Alkénekből	232
Alkil-halogenidekből lúgos hidrolízissel	234
Oxovegyületekből	234
Karbonsavakból és savszármazékokból	235
Egyéb ipari módszerekkel	235
Tiolok előállítása	236
Alkil-halogenidekből S_N -reakcióval	236
Olefinekből kén-hidrogén addíciójával	236
Fenolok előállítása	236
Természeti forrásból	236
Aril-halogenidekből alkáliömllesztéssel	237
Aril-szulfonsavak alkáliömllesztésével	237
Diazóniumsók hidrolitikus bontásával	237
A fenol ipari szintézise	237
Ariltiolok előállítása	238
Diazóniumvegyületekből	238
Szulfonsavkloridokból	238
Alkoholok, fenolok és tiolok fizikai tulajdonságai	238
Alkoholok, fenolok kémiai tulajdonságai	240
Alkoholok és fenolok aciditása	240
Alkoholok és fenolok észterképzési reakciói	241
Alkoholok és fenolok alkilezése – éterképzési reakciók	243
Alkoholok nukleofil szubsztitúciós reakciói	244
Alkoholok eliminációs reakciói	245
Alkoholok és fenolok oxidációs reakciói	246
Tiolok és tiofenolok kémiai tulajdonságai	249
5. FEJEZET: ÉTEREK ÉS KÉNTARTALMÚ ANALÓGJAIK	251
Éterek és szulfidok csoportosítása és nevezéktana	251
Éterek és szulfidok szerkezete	254
Éterek előállítása	255
Alkoholok dehidratálásával	255
Alkoholok vinilezésével	255
Alkoholok vagy fenolok <i>O</i> -alkilezésével (Williamson-szintézis)	255
Fenolok és vinil-alkoholok <i>O</i> -alkilezése diazoalkánokkal	256
Tioéterek előállítása	256
Tioalkoholok és tiofenolok <i>S</i> -alkilezésével	256
Éterek kémiai tulajdonságai	257
Éterek hasítása	258
Éterek oxidációja	260
Tioéterek kémiai tulajdonságai	260
Tioéterek alkilezése	260
Tioéterek oxidációja	261

Tioéterek hasítása (deszulfurálás)	262
Ciklusos éterek előállítása	262
Ciklusos éterek kémiai tulajdonságai	263
6. FEJEZET: NITROVEGYÜLETEK	265
Nitrovegyületek előfordulása és nevezéktana	265
Nitrovegyületek csoportosítása és szerkezete	266
Nitrovegyületek előállítása	267
Alifás nitrovegyületek előállítása	267
Aromás nitrovegyületek előállítása	268
Nitrovegyületek fizikai tulajdonságai	268
Nitrovegyületek kémiai tulajdonságai	269
Aciditás	269
Nef-reakció	270
Nitroaldol-reakció	270
Redukció	270
Aromás elektrofil és nukleofil szubsztitúció	271
Fontosabb nitroszármazékok	271
7. FEJEZET: AMINOK, DIAZO-, DIAZÓNIUM- ÉS AZOVEGYÜLETEK	273
Alifás és aromás aminok	273
Aminok csoportosítása és nevezéktana	273
Aminok felosztása és elnevezése	273
Aminok szerkezete	276
Aminok előállítása	277
Aminok előállítása S_N -reakciókkal	277
Aminok előállítása redukcióval	279
Aminok előállítása lebontással	282
Aminok fizikai tulajdonságai	283
Aminok kémiai tulajdonságai	284
Bázicitás	284
Aminok alkilezése	286
Aminok acilezése	286
Aminok reakciója salétromossavval	287
Aminok oxidációja	288
Izonitrilképzés	289
Reakciók oxovegyületekkel	289
Mannich-reakció	289
Aromás aminok gyűrűreakciói	290
Aminok biológiai jelentősége és fontosabb származékai	291
Aminok	291
Szulfonamidok	292
Egyéb származékok	293
Diazovegyületek	294
Diazóniumvegyületek	295

Diazóniumvegyületek szerkezete és nevezéktana	295
Diazóniumvegyületek előállítása	295
Diazóniumvegyületek fizikai tulajdonságai	296
Diazóniumvegyületek kémiai tulajdonságai	296
Reakció lúggal	296
Nitrogénfejlődéses reakciók	297
Redukciós reakció	298
Azokapcsolás	298
Azovegyületek	298
Azovegyületek szerkezete és nevezéktana	298
Azovegyületek előállítása	299
Azovegyületek felhasználása	300
8. FEJEZET: OXOVEGYÜLETEK	301
Oxovegyületek csoportosítása	301
Aldehidek és ketonok előfordulása és nevezéktana	301
Aldehidek és ketonok szerkezete	303
Aldehidek és ketonok előállítása	304
Alkének és alkoholok oxidációjával	304
Alkinok hidratálásával	304
Savhalogenidekből redukcióval	304
Karbonsavszármazékokból Grignard-reagenssel	305
Aromás szénhidrogénekből acilezési reakcióval	305
Aldehidek és ketonok fizikai tulajdonságai	307
Aldehidek és ketonok kémiai tulajdonságai	308
Nukleofil addíciós reakciók	308
Kondenzációs reakciók	311
Reduktív átalakítások	313
Oxidatív átalakítások	314
α -Szénatomon végbemenő reakciók – az enolát-anion reakciói	315
α,β -Telítetlen oxovegyületek addíciós reakciói. Nukleofil addíció szén-szén kettős kötésre	318
Mannich-reakció (aminoalkilezés)	319
Fontosabb aldehidek és ketonok	320
9. FEJEZET: KARBONSÁVAK ÉS SZÁRMAZÉKAIK	323
Karbonsavak és származékaik szerkezete és nevezéktana	323
Karbonsavak	323
Karbonsavhalogenidek	328
Karbonsavanhidridek	328
Karbonsavészterek	329
Karbonsavamidok	331
Karbonsavnitrilek	334
Egyéb karbonsavszármazékok	334
Karbonsavak és származékaik előállítása	335

Karbonsavak előállítása	335
Oxidációs módszerek	335
Karboxilezési reakciók	336
Hidrolízises módszerek	337
Egyéb módszerek	337
Karbonsavhalogenidek előállítása	337
Karbonsavanhidridek előállítása	338
Észterek előállítása	339
Karbonsavamidok előállítása	340
Karbonsavnitrilek előállítása	340
Egyéb karbonsavszármazékok előállítása	341
Karbonsavak és karbonsavszármazékok fizikai tulajdonságai	342
Karbonsavak és karbonsavszármazékok kémiai tulajdonságai	344
Sav-bázis reakciók, aciditás	344
Karbonsavszármazékok egyéb reakciói	350
Oldalláncon lejátszódó reakciók	352
Fontosabb származékok	355
Alifás karbonsavak és származékaik	355
Aromás karbonsavak és származékaik	358
10. FEJEZET: HELYETTESÍTETT KARBONSÁVAK	361
Halogénezett karbonsavak	361
Halogénezett karbonsavak nevezéktana	361
Halogénezett karbonsavak előállítása	362
α -Halogénkarbonsavak	362
β -Halogénkarbonsavak	362
γ -Halogénkarbonsavak	363
Halogénezett karbonsavak fizikai tulajdonságai	363
Halogénezett karbonsavak kémiai tulajdonságai	363
Aciditás	363
Reakció nukleofilekkel	364
Fontosabb halogénkarbonsavak	366
Hidroxikarbonsavak	366
Hidroxikarbonsavak nevezéktana	366
Hidroxikarbonsavak előállítása	367
Hidroxilcsoport kialakítása	367
Karboxil- és hidroxilcsoport kialakítása	367
Hidroxikarbonsavak fizikai tulajdonságai	369
Hidroxikarbonsavak kémiai tulajdonságai	369
Karboxilcsoport reakciói	369
Alkoholos hidroxilcsoport reakciói	369
Fontosabb hidroxikarbonsavak	370
Oxokarbonsavak	371
Oxokarbonsavak nevezéktana	371
Oxokarbonsavak előállítása	372

α -Oxosavak előállítása	372
β -Oxosavak előállítása	372
Oxokarbonsavak fizikai tulajdonságai	373
Oxokarbonsavak kémiai tulajdonságai	373
α -Oxosavak reakciói	373
β -Oxosavak és észterek reakciói	373
Fontosabb oxosavak és észterek	378
11. FEJEZET: SZÉNSAVSZÁRMÁZÉKOK	379
Szénsavszármazékok csoportosítása és nevezéktana	379
Szénsavszármazékok előállítása	381
Többszörös kötést tartalmazó szénsavszármazékok előállítása	383
Szénsavszármazékok fizikai tulajdonságai	384
Szénsavszármazékok kémiai tulajdonságai	384
Tautoméria	384
Sav-bázis tulajdonságok	385
Kettős reakciókészség	386
Acilezési reakciók	387
Fontosabb szénsavszármazékok	387
12. FEJEZET: HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEK	389
Heterociklusos vegyületekről általában	389
π -Elektronhiányos heteroaromás vegyületek	390
π -Elektronfeleslegű heteroaromás vegyületek	391
Heterociklusos vegyületek dipólusmomentuma	392
Heterociklusos vegyületek nevezéktana	392
Heterociklusos vegyületek előállítása és reaktivitása	395
Gyűrűszintézisekről általában	395
Kémiai reaktivitás	395
Három- és négytagú, egy vagy több heteroatomot tartalmazó vegyületek	395
Háromtagú heterociklusos vegyületek szerkezete és nevezéktana	396
Telítetlen vegyületek	396
Telített vegyületek	396
Négytagú heterociklusos vegyületek szerkezete és nevezéktana	397
Telítetlen vegyületek	397
Telített vegyületek	397
Három- és négytagú, egy heteroatomos heterociklusok előállítása	397
Három- és négytagú heterociklusok kémiai tulajdonságai	399
Három- és négytagú heterociklusok fontosabb képviselői	401
Öttagú, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek	401
Szerkezet és elnevezés	401
Furán, pirrol és tiofén	402
Furán, pirrol és tiofén előállítása	402
Furán, pirrol és tiofén kémiai tulajdonságai	403
Reakció elektrofilekkel	403

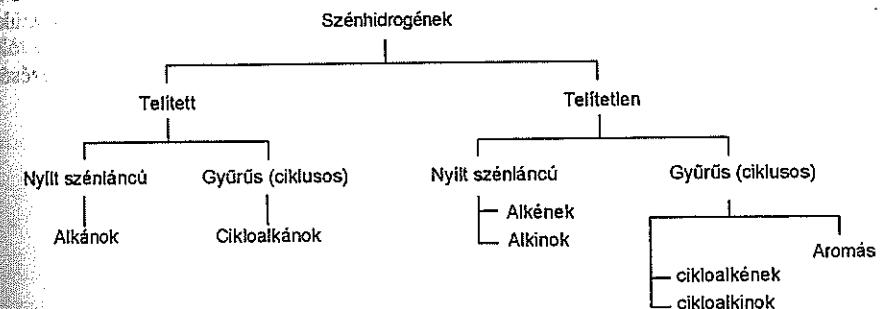
Aromás nukleofil szubsztitúciós reakciók	407
Addíciós reakciók	407
Furán, pirrol és tiofén fontosabb képviselői	408
Öttagú, több heteroatomot tartalmazó vegyületek	410
Szerkezet és elnevezés	410
Azokok és származékai	411
Azokok előállítása	411
Azokok kémiai tulajdonságai	413
Bázicitás	414
Elektrofil szubsztitúció	414
Azokok fontosabb származékai	415
Hattagú, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek	416
Szerkezet és elnevezés	416
Piridin és származékai	418
Piridin és származékainak előállítása	418
Piridin és származékainak kémiai tulajdonságai	418
Elektrofil reakciók a nitrogénatomon	419
Elektrofil szubsztitúciós reakciók	419
Nukleofil szubsztitúciós reakciók	422
Redukciók	424
Alkilszármazékok reakciói	424
Piridin fontosabb származékai	425
Hattagú, több heteroatomot tartalmazó vegyületek	427
Hattagú, több heteroatomos vegyületek szerkezete és nevezéktana	427
Diazinok	430
Diazinok előállítása	430
Diazinok fizikai tulajdonságai	432
Diazinok kémiai tulajdonságai	432
Reakció elektrofilekkel	432
Protonálódás	432
Redukció és oxidáció	433
Nukleofil reakciók	433
Diazinok fontosabb származékai	434
Öt- és hattagú heterociklusos vegyületek tautomériája	437
Annuláris tautoméria	437
Gyűrű-lánc tautoméria	438
Öttagú heterociklusok	438
Hattagú heterociklusok	440
Héttagú, egy vagy két heteroatomot tartalmazó vegyületek	441
Héttagú heterociklusos vegyületek szerkezete és nevezéktana	441
Telítetlen vegyületek	441
Telített vegyületek	442
Héttagú heterociklusok fontosabb képviselői	443

2. fejezet SZÉNHIDROGÉNEK

Szénhidrogének csoportosítása

A legegyszerűbb szerves vegyületek, a szénhidrogének csak szénből és hidrogénből épülnek fel. Közülük azokat a szénhidrogéneket, amelyekben a szénatomok egyszeres kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, *telített szénhidrogéneknek* nevezzük. Mivel a telített szénhidrogének nyílt szénláncúak és gyűrűs szerkezetűek egyaránt lehetnek, ezért két csoportjukat különböztetjük meg, mégpedig az *alkánokat* és a *cikloalkánokat*.

A *telítetlen szénhidrogénekben* a szénatomok nemcsak egyszeres, hanem kettős és hármas kötésekkel is kapcsolódhatnak egymáshoz. A szén-szén kettős kötést tartalmazó vegyületek – annak megfelelően, hogy nyílt láncúak vagy gyűrűsek – lehetnek *alkének*, más néven *olefin*ek vagy *cikloalkének*, a hármas kötést tartalmazó nyílt láncú telítetlen szénhidrogéneket pedig *alkinoknak*, illetve *acetilén-szénhidrogéneknek* nevezzük. A telítetlen gyűrűs szénhidrogének különleges képviselői az *aromás* vegyületek, amelyek legfontosabb képviselője a *benzol*.



Telített szénhidrogének: alkánok és cikloalkánok

Alkánok és cikloalkánok előfordulása

Földünkön az alkánok vagy más néven a paraffinok óriási mennyiségben fordulnak elő a kőolaj és a földgáz alkotórészeiként. Mai tudásunk szerint ezek a vegyületek növényi és állati eredetű szerves anyagokból, oxigéntől elzárt térben bomlással képződtek.

A földgáz kis szénatomszámú (C_1 - C_4) nyílt láncú szénhidrogének keveréke. Ezzel szemben a kőolaj nagyon változatos összetételű elegy, a sokféle alkán, cikloalkán és aromás szénhidrogén mellett oxigén-, nitrogén- és kéntartalmú vegyületeket is tartalmaz.

Alkánok homológ sora

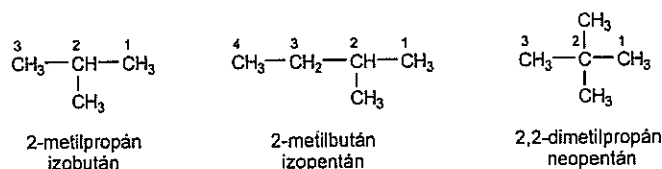
Az 1–5 szénatomos nyílt szénláncú paraffinok lehetséges szerkezeteit már korábban a konstitúciós izoméria tárgyalása során (l. 54. old.) bemutattuk. Az egymást követő, növekvő szénatomszámú alkánok sorozatában a szomszédos vegyületek minden esetben egy $-CH_2-$ csoporttal különböznek egymástól. Általános képletük C_nH_{2n+2} – ahol n a szénatomok számát jelenti. Az ilyen analóg szerkezetű vegyületek sorát *homológ sorozatnak* nevezzük.

A nyílt láncú alkánok szénláncja lehet egyenes, más néven *normál* és lehet *elágazó* szerkezetű. Miként korábban láttuk, az azonos szénatomszámú normál és elágazó láncú paraffinok egymásnak szerkezeti izomerjei.

Alkánok nevezéktana

Az egyenes szénláncú vegyületek homológ sorozatának első négy tagját *-án* végződésű *triviális névvel* jelöljük: metán, etán, propán és bután. Az öt szénatomos és az azt követő nagyobb szénatomszámú alkánok nevét a görög számnevekből *-án* végződéssel képezzük: C_5 = pentán, C_6 = hexán, C_7 = heptán, C_8 = oktán stb.

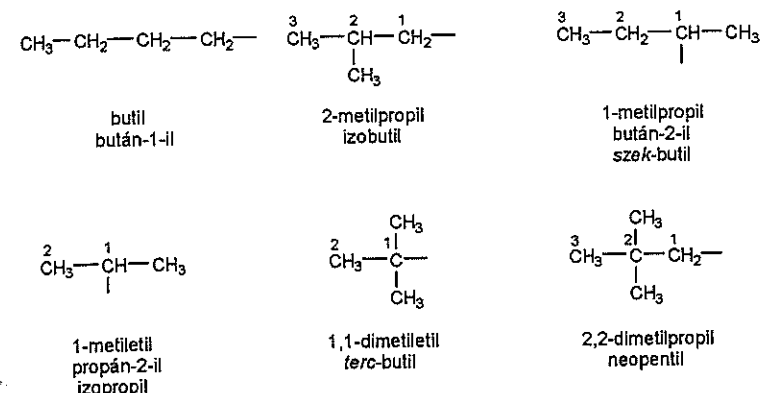
Az elágazó szénláncú izomer alkánok nevét a normál szerkezetű paraffinok elnevezéséből a szubsztitúciós nomenklátúra szabályainak alkalmazásával származtatjuk:



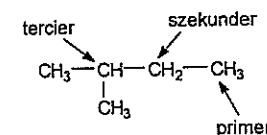
Az izoalkán elnevezés csak az izobután és izopentán esetében megengedett. Ugyancsak használható a 2,2-dimetilpropán esetén a neopentán név is.

Alkánok alapvegyületeiből levezethető csoportok elnevezése

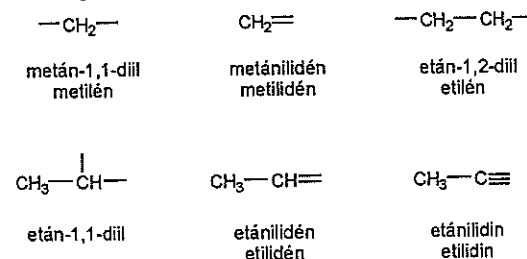
Az alkánokból egy vagy több hidrogén elvételével kapott egy vagy több szabadvegyértékű csoportok nevét az alapnévből *-il*, *-diil* vagy *-ilidén*, *-triil* vagy *-ilidm* utótagokkal képezzük. Egy szabadvegyértékű csoportok:



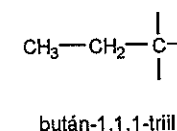
Gyakran használjuk a megengedett triviális neveket is például: *szek*-butil, *terc*-butil, *izo*-propil stb. Ezekben a *szek*-, *terc*- előtagok a szénatom rendűségére utalnak.



Két szabadvegyértékű csoportok:



Három szabadvegyértékű csoport:

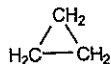


Cikloalkánok csoportosítása és nevezéktana

Az egy vagy több gyűrűt tartalmazó telített szénhidrogéneket cikloalkánoknak vagy cikloparaffinoknak nevezzük.

Monocikloalkánok

Ezek a vegyületek csak egy gyűrűt tartalmaznak. Homológ sorozatuk általános képlete C_nH_{2n} . Nevüket a megfelelő normál szénláncú alkán nevéből a *ciklo-* előtaggal képezzük.



ciklopropán

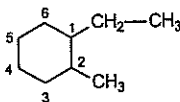


ciklobután

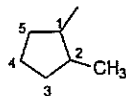


ciklopentán

A vegyületeket gyakran a megfelelő poligonon ábrázoljuk a szénatomok és a hidrogénatomok feltüntetése nélkül. A szubsztituált származékok elnevezésénél a gyűrű számozását – amennyiben a szubsztituensek minden esetben azonos helyetszámot kapnának – az ábécérendben első szubsztituensnél kezdjük. A csoportnevekben a szabad vegyértékű atom a legkisebb helyetszámmal kapja.



1-etil-2-metilciklohexán



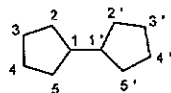
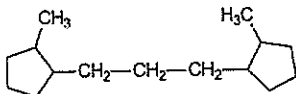
2-metilciklopentán-1-il

Többgyűrűs cikloalkánok

A többgyűrűs cikloalkánokat attól függően, hogy a szomszédos gyűrűknek hány közös szénatomjuk van, négy csoportba sorolhatjuk: izolált gyűrűs policikloalkánok, spiránok, kondenzált és áthidalt gyűrűs cikloalkánok.

Izolált gyűrűs policikloalkánok

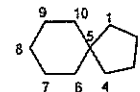
Az ilyen vegyületekben a két vagy több gyűrűnek nincs közös szénatomja. A gyűrűk közvetlenül is összekapcsolódhatnak, de lehet köztük egy vagy több szénatom is. Ez utóbbi esetben az összekötő alkilánc neve lesz a vegyület alapneve.

1,1'-bi(ciklopentil)
1,1'-bi(ciklopentán)

1,3-di(2-metilciklopentil)propán

Spiránok

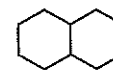
A spiránok szomszédos gyűrűi egy közös ún. *spiroszénatomon* keresztül kapcsolódnak össze. A vegyület nevét az azonos szénatomszámú alkán nevéből a *spiro* előtaggal képezzük, és szögletes zárójelben adjuk meg a gyűrűk nem közös szénatomjainak a számát. A számozást a kisebb szénatomszámú gyűrűn kezdjük.



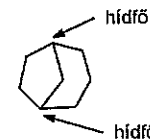
spiro[4,5]dekán

Kondenzált és áthidalt gyűrűs policiklusok

Ha a két- vagy többgyűrűs policiklusban a szomszédos gyűrűk két közös szénatommal kapcsolódnak össze, *kondenzált gyűrűrendszer*ről beszélünk, ha pedig kettőnél több közös szénatom köti össze a gyűrűket, akkor *áthidalt gyűrűrendszer*ként említjük.

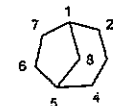


kondenzált gyűrűrendszer

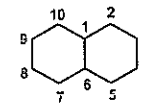


áthidalt gyűrűrendszer

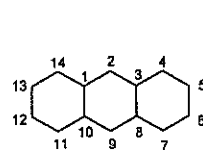
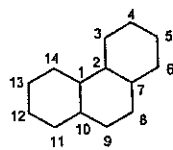
Mindkét vegyülettípus nevét az azonos szénatomszámú alkán nevéből származtatjuk, a *biciklo-*, *triciklo-*, *tetraciklo-* stb. előtagokkal, attól függően, hogy a vegyület hány gyűrűt tartalmaz. Ezt követően megnézzük, hogy a hídfoatomokat hány szénatom kapcsolja össze. Ezek számát szögletes zárójelben csökkenő érték szerint adjuk meg. A gyűrűrendszer számozása az egyik hídfoatomon kezdődik és a leghosszabb hídon a másik hídfoig halad, majd a következő leghosszabb hídon a kiinduló hídfoig folytatódik. Ez a két híd képezi a rendszer főgyűrűjét. Végül az első hídfohoz legközelebbi atomon kezdve a legrövidebb hidat számozzuk be.



biciklo[3.2.1]oktán

biciklo[4.4.0]dekán
perhidronaftalin
dekalin

A három- és többgyűrűs rendszerek esetén a további áthidalások (másodlagos hidak) kapcsolódási helyét a szénatomszámmal jelölő szám felső indexeként, a főgyűrű számozása alapján adjuk meg.

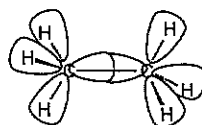
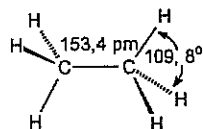
tríciklo[8.4.0.0^{3,8}]tetradekán
perhidroantracéntríciklo[8.4.0.0^{2,7}]tetradekán
perhidrofenantrén

Egyes gyűrűrendszerek triviális nevét a belőlük levezethető aromás rendszerek (*naftalin*, *antracén*, *fenantrén* stb.) nevéből *perhidro* előtaggal képezzük. Számozásuk az alapvegyületnek megfelelően történik. (l. 201. old.)

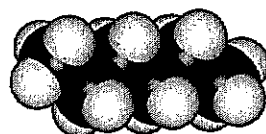
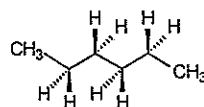
Alkánok szerkezete

A legegyszerűbb telített szénhidrogénben, a metánban valamennyi C–H kötés 109,4 pm hosszú és azonos kötésszöget (109,5°) zár be. A szénatomoknak ezt a tetraédes vegyérték-orientációját 1874-ben *van't Hoff* és *Le Bel* a tetraszubsztituált metánszarmazékok optikai izoméria jelenségeinek vizsgálata során ismerte fel (l. 66. old.). A tetraédes vegyérték-orientációt a szénatom sp^3 hibridállapota eredményezi (l. 24. old.).

Hasonló módon értelmezhető az etán szerkezete is, azzal a kiegészítéssel, hogy a C–H σ -kötések mellett a molekulában C–C σ -kötés is van.



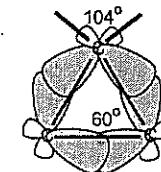
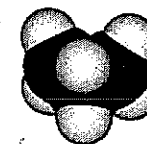
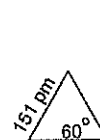
A C–C egyszeres kötés szabad rotációja miatt a vegyület különböző konformációt vehet fel (l. 59. old.). Az el nem ágazó nyílt láncú alkánok kristályait nyújtott lánc alakú molekulák építik fel, amelyekben a szomszédos szénatomok nyitott (*antiperiplanális*) konformációban vannak.



Cikloalkánok szerkezete

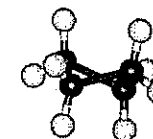
A cikloalkánokban az alkánokhoz hasonlóan a szénatomok egyszeres kötésekkel kapcsolódnak össze, mégis ha modellezni akarjuk a vegyületeket, a három és négytagú gyűrűk felépítése tetraédes szénatomokból, nehézségbe ütközik.

A 109,5°-os kötésszögek helyett a sík alkatú ciklopropánban 60°, a ciklobutánban pedig 90° a gyűrűt alkotó szénatomok kötésszöge. Ezt a kötésszög torzulásából eredő *Baeyer-feszültséget* a fedőállású hidrogénatomok kölcsönös taszításából származó *torziós feszültség* (más néven *Pitzer-feszültség*) tovább növeli.

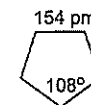


A ciklopropán esetében olyan mérvű a kötésszögtorzulás (49,5°), hogy nem valósulhat meg az sp^3 hibridpályák tökéletes átlapolása, ezért a szénatomok közötti maximális elektronsűrűség helye nem a két atommag közötti egyenesre, hanem egy körívre esik. Az ilyen kötést *hajlított* vagy *banánkötésnek* nevezzük.

A ciklobután kötésszögtorzulása kisebb (19,5°), mivel a vegyület a sík alkatból kimozdulva csökkenti a torziós feszültséget.



A sík alkatú ciklopentánban mindössze 1,5° a kötésszögtorzulás. A vegyület a síkból kiforduló *borított*, valamint *csavart konformáció* egyensúlyi elegyeként létezik, ami a torziós feszültségek csökkenését eredményezi.

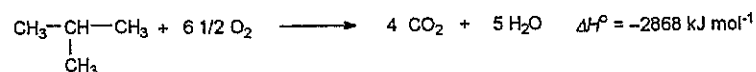


A tetraédes szénatomokból feszültségmentesen lehet felépíteni a nem sík alkatú ciklohexánt. A hattagú gyűrűk konformációs mozgásait részletesen elemeztük az 1. fejezetben.

Alkánok és cikloalkánok stabilitása

A cikloalkánok egymáshoz viszonyított relatív stabilitása jól jellemezhető a vegyületek képződéshő (ΔH_f°) értékeivel (l. 34. old.). Mivel a képződéshő az adott vegyület égéshőadataiból (ΔH°) a termokémia ismert tételei alapján kiszámítható, ezért az égéshőértékek közvetlenül a vegyületek stabilitási viszonyait jellemzik.

Például, a bután és izobután esetében az égéshőadatokból kitűnik, hogy az izobután stabilabb, mint a bután, mert kevesebb hő szabadul fel égése során.



Az el nem ágazó nyílt láncú alkánok égéshőadataiból egyszerűen megadható egyetlen $\text{—CH}_2\text{—}$ csoportra eső átlagos égéshőérték, ami $658,6\text{ kJ mol}^{-1}$.

Ha a fenti értéket összevetjük a cikloparaffinok 2.1. táblázatban szereplő égéshőadataival, következtetésként megállapíthatjuk, hogy a ciklohexán a legstabilabb, mivel egyetlen $\text{—CH}_2\text{—}$ csoportjára eső égéshőértéke a legkisebb, s ami egyben megegyezik a nyílt láncú alkánok átlagos értékeivel. A termokémiai adatokból a gyűrűfeszültség — kJ mol^{-1} értékben kifejezett – nagyságára következtethetünk.

2.1. táblázat. Cikloalkánok égéshőadatai

Cikloalkán	Égéshő (kJ mol^{-1})	Egy CH_2 -csoportra eső égéshő (kJ mol^{-1})	Gyűrűfeszültség (kJ mol^{-1})
	2091	697,5	115
	2744	686,2	110
	3220	664	27
	3952	658,6	0
	4636,7	662,3	42
	5310,3	663,6	54

Alkánok előállítása

Alkánok kinyerése földgázból és kőolajból

A természetben – mint már utaltunk rá – nagy mennyiségben és nagy változatossággal fordulnak elő szénhidrogének a földgázban és a kőolajban. A háztartásokban is használt földgáz – kevés etán mellett – főleg metánt tartalmaz. Az ún. nedves földgáz nagyobb szénatomszámú alkánokat (propánt és butánt) is tartalmaz, amelyek cseppfolyósítással különíthetők el.

A kőolaj is tartalmaz 1–4 szénatomos alkánokat oldott formában, bár fő tömegét az öt-nél nagyobb szénatomszámú alkánok, cikloalkánok és aromás szénhidrogének adják. Kőolajfinomítókban az egyes komponenseket forráspontkülönbség alapján szétválasztják, oly módon, hogy a kőolajat $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on gőzzé alakítják, majd a gőzökből szakaszos lehűtéssel (frakcionált kondenzációval) különböző kőolajpárlatokat nyernek (2.2. táblázat).

2.2. táblázat. Kőolajpárlatok forráspontjai

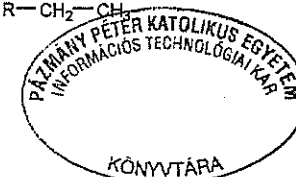
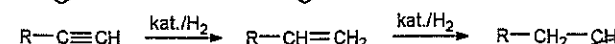
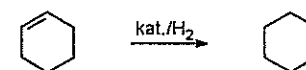
Párlat neve	Forráspont ($^\circ\text{C}$)
benzin:	
petroléter	40-70
könnyű benzin	70-120
ligroin	120-135
nehéz benzin	130-180
petróleum (kerozin)	180-230
gázolaj (dízél- és fűtőolaj)	230-250
pakura	350 felett

A legmagasabb forráspontú frakciót, a pakurát vákuumban további tisztításnak vetik alá, és így nyerik a kenőolajat, a vazelint és a paraffinokat. A tisztítási művelet végső maradéka a bitumen.

A kőolajfinomítás során nyert egyes párlatok szintén szénhidrogének elegyei. Gyakorlati felhasználásuk történhet e keverékek formájában, de szétválasztásukra is van mód. Általában azonban az alkánok tiszta állapotban történő előállítására a különböző szintézisek használatosak.

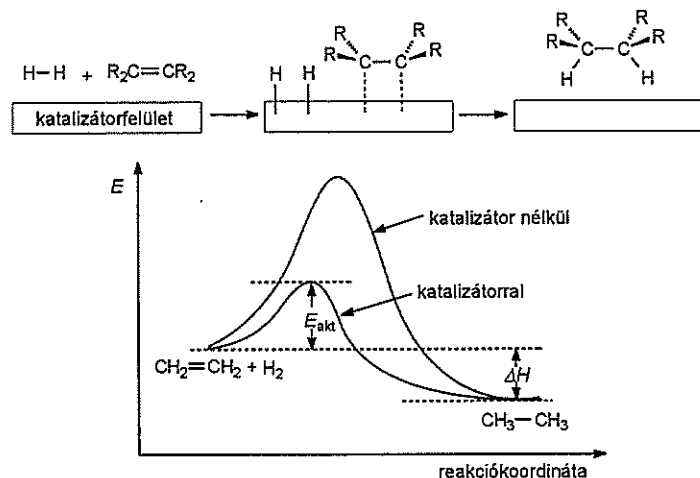
Alkánok előállítása redukzív módszerekkel

Alkénokból, alkinekből és alkil-halogenidekből katalitikus hidrogénezéssel. Alkénok és alkinek katalitikus hidrogénezése alkánokat eredményez.



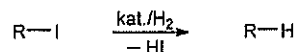
A hidrogénezési reakció exoterm folyamat, bár nagy aktiválási energiája miatt a reakció még magas hőmérsékleten sem önként játszódik le. Katalizátor alkalmazásával a reakció kisebb aktiválási energiát igénylő úton megy végbe. Katalizátorként leggyakrabban a reakcióelegyben oldhatatlan hordozófelületre (pl. elemi szénre) molekuláris rétegben felvitt palládiumot vagy platínát alkalmaznak.

A hidrogénezési reakció első lépéseként a hidrogénmolekula és az olefin adszorbeálódik a katalizátor felületén. Ezt követően részint a hidrogénmolekula σ -kötése felhasad, és a hidrogénatomok alakítanak ki újabb kötéseket a katalizátorral, másrészt az alkén π -kötése(i) is kölcsönhatásba lép(nek) a katalizátorral, és annak felületén szabadon mozogva összekapcsolódnak a hidrogénatomokkal. Végül a redukálódott termék leválik a felületről (2.1. ábra).



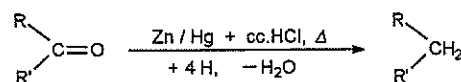
2.1. ábra. Katalizátorhatás

Alkil-halogenidek, többnyire általában alkil-jodidok katalitikus hidrogénezése – a szén-halogen kötés hidrogenolitikus hasadása révén – alkánt eredményez. A redukció elvégezhető komplex fémhidridekkel (pl. lítium-tetrahidrido-alumínáttal) is.

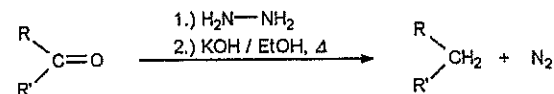


Ketonokból Clemmensen-féle vagy Kizsnyer-Wolff-féle redukcióval

Clemmensen-féle redukciónál a ketonok cinkamalgám jelenlétében végzett tömény sósavas kezelésével jutnak az alkánhoz.



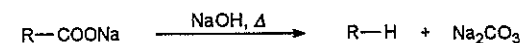
A Kizsnyer-Wolff-féle redukció esetén a ketont először hidrazonná alakítják (l. 312. old.), majd a hidrazonból alkoholos közegben KOH-jelenlétében melegítve, N_2 -fejlődés mellett nyerik a megfelelő alkánt.



Alkánok előállítása lebontási reakcióval

Zsírsavak dekarboxilezése

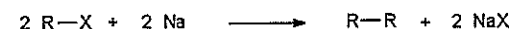
Az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer, ami alkánt eredményez a zsírsavak nátrium-sójának szilárd NaOH-val történő hevítése.



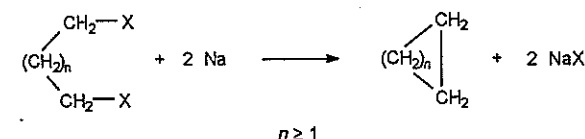
Alkánok előállítása szén-szén kötés kialakításával

Wurtz-féle szintézissel

Alkil-halogenidekből fémnátrium hatására alkán képződik.

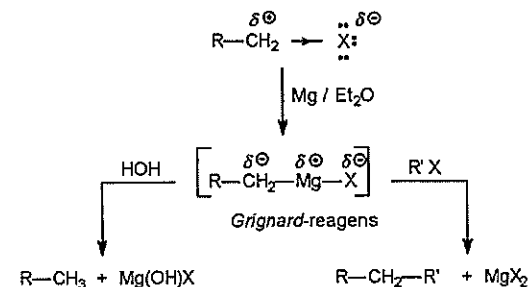


A módszer cikloalkánok előállítására is alkalmas, ekkor diszjunkt dihalogénszármazékból kell kiindulni.



Grignard-reagenssel

Az egyik legrégebben ismert fémorganikus vegyület a Grignard-reagens. Grignard (1900) francia kémikus figyelte meg, hogy alkil-halogenidek vízmentes éteres oldatához ekvimoláris mennyiségű fém-magnéziumot adagolva a fém exoterm reakcióba lép a halogeniddel, és Grignard-reagens keletkezése közben fokozatosan feloldódik. Az átalakulás során a magnézium beékelődik a halogén és az α -szénatom közé, miközben megváltoztatja a szénatom polaritását. Míg az alkil-halogenidekben a halogénhez kapcsolódó szénatom a halogén $-I$ -effektusa miatt pozitívan polározott, addig a



Grignard-reagensben ugyanezen szénatom részlegesen negatívvá válik. A szénatom polározottságának megváltozását ($\delta^+ \rightarrow \delta^-$) *átpolározásnak* (Umpolung) nevezzük. Az átpolározással tehát az elektrofil centrumból nukleofil centrum lesz. Így a Grignard-reagens sószerűen reagál vízzel, és a megfelelő alkán képződik, de reakcióba vihető például alkil-halogenidekkel is, ilyenkor szén-szén kötés kialakulásával hosszabb szénláncú alkán keletkezik.

Alkánok és cikloalkánok fizikai tulajdonságai

A nyílt szénláncú alkánok homológ sorozatának első négy tagja gáz-halmazállapotú. A C_5 - C_{16} szénatomszámú alkánok folyadékok, C_{16} felett pedig szilárd halmazállapotúak.

Az olvadáspontértékek a szénatomszám növekedésével nőnek, azonban a páros és páratlan szénatomszámú alkánok eltérő kristályrendszere (monoklin, illetve rombos volta) miatt az értékek nem egyenletesen növekednek (2.3. táblázat).

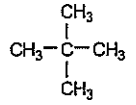
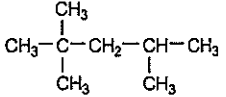
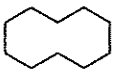
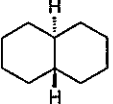
2.3. táblázat. Alkánok és cikloalkánok olvadáspont- és forráspontadatai

Szén- atomszám	Név Összegképlet	Op. (°C)	Fp. (°C)	Név Összegképlet	Op. (°C)	Fp. (°C)
1	metán CH_4	-182,5	-161,5			
2	etán C_2H_6	-183,2	-88,6			
3	propán C_3H_8	-187,7	-42,1	ciklopropán C_3H_6	-127,0	-34
4	bután C_4H_{10}	-138,3	-0,5	ciklobután C_4H_8	-90,6	12
5	pentán C_5H_{12}	-129,7	36,1	ciklopentán C_5H_{10}	-93,8	49
6	hexán C_6H_{14}	-95,3	68,7	ciklohexán C_6H_{12}	6,5	81
7	heptán C_7H_{16}	-90,6	98,4	cikloheptán C_7H_{14}	-12,0	119
8	oktán C_8H_{18}	-56,8	125,7	ciklooktán C_8H_{16}	14,4	150
9	nonán C_9H_{20}	-53,6	150,8	ciklononán C_9H_{18}	9,7	69 ¹⁴ Hgmm
10	dekán $C_{10}H_{22}$	-29,7	174,0	ciklodekán $C_{10}H_{20}$	9,5	69 ¹² Hgmm

Az azonos szénatomszámú egyenes és elágazó láncú vegyületek olvadáspont- és forráspontadatait összehasonlítva (2.4. táblázat) megállapítható, hogy a hosszú, egyenes láncok között kialakuló másodlagos kölcsönhatások miatt a forráspont magasabb, mint az elágazó izomerek esetében. Ezzel szemben azok az elágazó molekulák, amelyeknek gömbszerű az alkata, jobban illeszkednek a kristályrácsba, és így magasabb az olvadáspontjuk. Az áthidalt gyűrűrendszereknél már a kisebb szénatomszámúak (7–10) esetén is találunk magas olvadáspontú, szublimációra hajlamos vegyületeket, ami ugyancsak a gömbszerű molekulaalkattal függ

össze. A már említett 2.4. táblázatban példaként néhány 5, 7 és 10 szénatomos nyílt láncú és gyűrűs szénhidrogén olvadáspont- és forráspontadatait is feltüntettük.

2.4. táblázat. Azonos szénatomszámú alkánok és cikloalkánok olvadáspontjainak és forráspontjainak összehasonlítása

$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ pentán Op. $\approx -129,7^\circ C$ Fp. $\approx 36,1^\circ C$	 neopentán Op. $\approx -16,6^\circ C$ Fp. $\approx 9,5^\circ C$	 ciklopentán Op. $\approx -93,8^\circ C$ Fp. $\approx 49^\circ C$	 biciklo[2.1.0]pentán Op. $\approx n.a.$ Fp. $\approx 45^\circ C$
$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ heptán Op. $\approx -90^\circ C$ Fp. $\approx 98,4^\circ C$	 2,2,3-trimetilbután Op. $\approx -25^\circ C$ Fp. $\approx 80,9^\circ C$	 cikloheptán Op. $\approx -12^\circ C$ Fp. $\approx 119^\circ C$	 biciklo[2.2.1]heptán Op. $\approx 87^\circ C$ Fp. $\approx 105^\circ C$
$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ dekán Op. $\approx -29,7^\circ C$ Fp. $\approx 174^\circ C$	 ciklodekán Op. $\approx 9,5^\circ C$ Fp. $\approx 69^\circ C$, 12 Hgmm	 transz-dekalin Op. $\approx -31,1^\circ C$ Fp. $\approx 185,4^\circ C$	 adamantán triciklo[3.3.1.1 ^{3,7}]dekán Op. $\approx 268^\circ C$ Fp. $\approx$ szublimál

Alkánok kémiai tulajdonságai

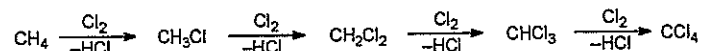
Az alkánok C-C és C-H kötése nem, vagy kevéssé polárosak, ezért molekuláiknak nincs olyan kitüntetett része, amely elektrofil vagy nukleofil reagensok által támadható lenne. A szénhidrogének régies elnevezése a *paraffin* név is a csekély reakciókészségre utal (*parum affinis* = kevéssé vegyülő). Az alkánok szobahőmérsékleten gyakorlatilag semmilyen vegyülettel nem reagálnak – sem erős lúgokkal vagy savakkal, sem oxidáló- vagy redukálószerekkel. Kivételt képeznek a feszült gyűrűt tartalmazó cikloalkánok, amelyek közül különösen a ciklopropán tűnik ki az olefinekre emlékeztető reakciókészségével.

A szerves vegyületek „nemesgázainak” is nevezett alkánok reakciókészsége azonban gyökeresen megváltozik magas hőmérsékleten vagy ultraibolya fény hatására. Ilyenkor a termikus vagy fotokémiai aktiválás hatására a C-C és C-H kötések homolitikus hasadásával igen reakcióképes szabad gyökök képződnek, amelyek már készségesen reagálnak például halogénnel, kénsavval vagy salétromsavval is.

A homolitikus kötőfelnnyílással függ össze az alkánok termikus lánchasadásával járó hőbontási reakciója, a *krakkolás* is. Az ipar és a mindennapi élet szempontjából nagyon fontosak az alkánok részleges vagy teljes oxidációjával járó átalakulások. Ezért a szénhidrogének nélkülözhetetlenek egyrészt mint szintézisek kiindulási anyagai, másrészt mint az erőművek és háztartások tüzelőanyagai, illetve motorhajtóanyagok.

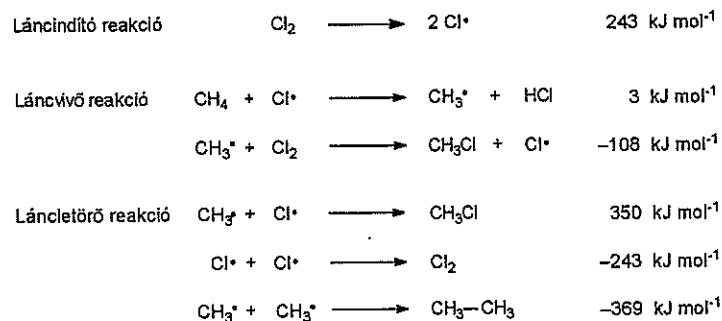
Alkánok halogénezése – gyökös láncreakciók

A metán klórral szobahőmérsékleten sötétben nem reagál, de UV-sugárzás hatására vagy 300 °C feletti hőmérsékleten beindul a reakció, és a metán mono-, di-, tri- és tetraklórszár-mazékainak keveréke képződik.

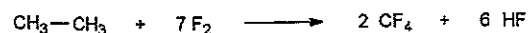


A hidrogének halogéncseréje gyökös (S_R) láncreakcióként megy végbe.

A C–H kötés kötési energiája (414 kJ mol⁻¹) sokkal nagyobb mint a Cl–Cl kötés kötési energiája (243 kJ mol⁻¹), ezért az átalakulás kezdeti lépése a klórmolekula homolitikus disszociációja. Ezt a folyamatot *lánccindító* reakciónak nevezzük. Ezt követően a *láncvivő* reakciókban a klórgyök reagál a metánnal, és metilgyök, valamint sósav keletkezik, majd a metilgyök és a klórgáz reakciójában metil-klorid képződik, valamint újratermelődik a klórgyök. Ez utóbbi folyamat kis aktiválási energiát igénylő exoterm reakció, a felszabaduló reakcióhő elegendő ahhoz, hogy nagyszámú metánmolekula alakuljon át. A láncreakció *lánccetítő* reakciókkal ér véget, melyekben már nem termelődnek újra a klór- és metilgyökök.



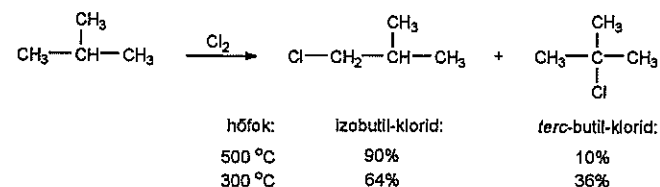
A metán és etán klórozása hő vagy fény hatására gázfázisban robbanásszerű hevességgel megy végbe és nem vezet egységes termékhez. Megfelelő reakciókörülmények (pl. alkánfelesleg) és reaktorok alkalmazásával ún. *irányított* klórozással elérhető, hogy csak a kívánt termék képződjék. A fluorozási reakció még hevesebben játszódik le, ami annak a következménye, hogy a fluor kötési energiája kisebb (153 kJ mol⁻¹), mint a klóré, a láncvivő reakciókban felszabaduló hő pedig többszöröse a klórozási reakciónak. Ha az etánt 140 °C-on nitrogéngázzal hígítva, megfelelő reaktorban fluorozzuk, akkor a reakció ugyan lelassul, de C–C kötéshasadás és perfluorozódás is bekövetkezik.



Annak ellenére, hogy a metán brómozási reakciója már nagyobb aktiválási energiát igényel és a láncvivő reakció is endoterm, a közvetlen brómozás megvalósítható. A jódozási reakció viszont már olyan mértékben endoterm, hogy alkánokból közvetlen jódozással nem állítható elő jódszármazékok.

Irányító hatások

A hosszabb szénláncú szénhidrogének monoklórozási, monobromázási reakciói során a reakciókörülmények változtatásával befolyásolni tudjuk a keletkező termékek arányát. Például az izobután monoklórozásánál 500 °C feletti hőmérsékleten a C–H kötések azonos valószínűséggel cserélődnek ki halogénre – ezért a termékegy összetétele követi a statisztikus arányt – azaz 90% izobutil-klorid és 10% *terc*-butil-klorid képződik. Alacsonyabb hőfokon (300 °C) végezve a reakciót a *terc*-butil-klorid aránya 36%-ra nő a másik termék rovására.



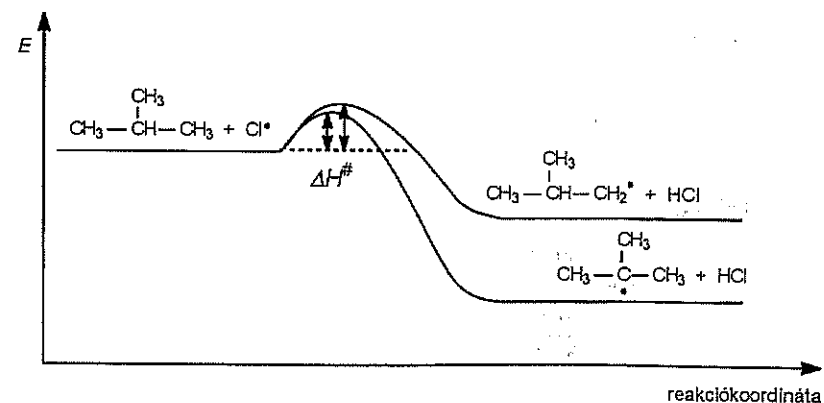
Alacsonyabb hőfokon a regioizomer halogenidek közül több *tercier* halogenid képződik, mint a statisztikus arányból várható lenne – tehát a folyamat *regioszelektivitást* mutat. A jelenség oka az, hogy a különböző rendűségű szénatomokon a szubsztitúció sebessége a rendűséggel növekszik:

$$v_{\text{primer}} < v_{\text{szekunder}} < v_{\text{tercier}}$$

Ez a sebességi sorrend megegyezik a reakciók sebességmeghatározó lépésében képződő alkilgyökök relatív stabilitási sorrendjével:

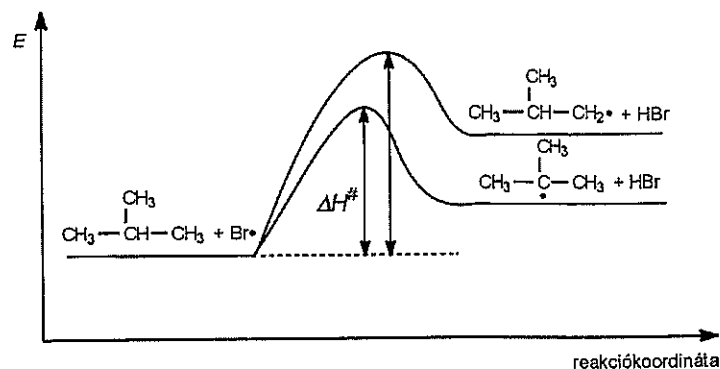
$$\text{primer gyök} < \text{szekunder gyök} < \text{tercier gyök}$$

Esetünkben tehát a stabilabb *tercier* gyök gyorsabban képződik, mint a *primer* gyök, mivel a stabilabb termékhez vezető reakcióút aktiválási energiája kisebb (2.2. ábra).



2.2. ábra. Klórozási reakció energiaprofilja

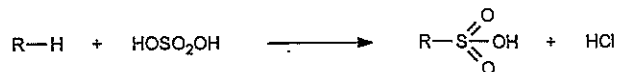
Endoterm reakció esetén fokozottan érvényesül a gyökstabilitás termékarányt befolyásoló szerepe, így az izobután brómozása során alacsonyabb hőfokon 99%-ban *tert*-butilbromid képződik. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy a kevésbé reakcióképes bróm S_R reakcióban nagyobb regio szelektivitást mutat, mint a reakcióképesebb klór. Ez az eltérő szelektivitás jól értelmezhető a *Hammond*-elv (l. 39. old.) segítségével. A kevésbé szelektív exoterm klórozási folyamatban az átmeneti állapot szerkezete jobban hasonlít a kiindulási állapothoz (2.3. ábra). Az endoterm brómozási reakció átmeneti állapota viszont termék-szerű, tehát a különböző rendű gyökökhöz vezető reakcióutak aktiválási energiája – a gyökök stabilitásának megfelelően – nagyobb különbséget mutat.



2.3. ábra. Brómozási reakció energiaprofilja

Alkánok szulfonálása, szulfoklórozása

Az alkánok kénsav és kén-trioxid elegyével (óleummal) melegítve alkánszulfonsavakká alakulnak.

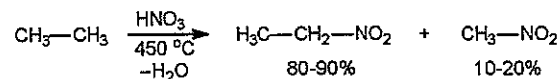


Gázfázisban kén-dioxid és klór elegyével gyökös láncreakcióban alkil-szulfonsavkloridok képződnek.



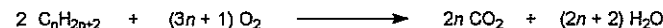
Alkánok nitrálása

Az alkánok gőzfázisban salétromsavval melegítve nitroalkánokká alakulnak. A reakció gyökös mechanizmusú láncreakció.

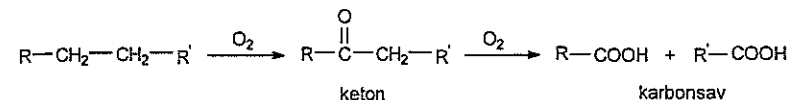


Alkánok oxidációja

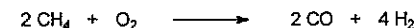
Az alkánok *tökéletes oxidációja* erőteljes hőfejlődéssel jár, ezért energiahordozóként széles körben alkalmazzák a földgázt és a kőolajfrakciókat.



Az alkánok ún. *irányított oxidációjával* értékes vegyipari alapanyagokat: karbonsavakat és ketonokat lehet előállítani. Az oxidációt mangánsók jelenlétében a levegő oxigénjével végzik.



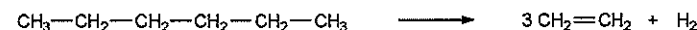
A metán *parciális oxidációjával* szintézisgázt, azaz szén-monoxid és hidrogén elegyét lehet előállítani.



A szintézisgázt az ammóniagyártásban és a nagyobb szénatomszámú alkánok elegyének az előállítására (*Fischer-Tropsch*-szintézis) használják az iparban.

Alkánok krakkolása, hőbontása

A hosszabb szénláncú alkánok 500–1000 °C közötti hőmérsékleten a C–C és C–H kötések homolízisével rövidebb szénláncú szénhidrogének – főként etén, propén és metán keveréke bomlanak. A hexánból például etén és hidrogén képződik.



A kiindulási alkánok megválasztásával (földgáz vagy kőolaj) és a reakciókörülmények változtatásával befolyásolni lehet a termékelegy összetételét. Például, alacsonyabb hőfokon a kőolaj krakkoló (láncasító) lepárlása során megnő az értékesebb motorhajtóanyagok mennyisége. A metán hőbontásával etint (acetilént) lehet előállítani.



Cikloalkánok kémiai tulajdonságai

A négynél nagyobb gyűrűtagszámú cikloalkánok a nyílt láncú alkánokhoz hasonló kémiai tulajdonságúak.

A feszült gyűrűvel rendelkező ciklopropán reakciókészsége – a szén–szén kötések fokozott π -karaktere miatt – hasonló az olefinekéhez, így a katalitikus hidrogénezés, valamint a bromaddíció gyűrűfelfnyílás mellett megy végbe.



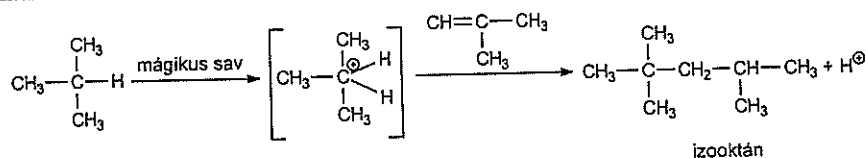
Fontosabb kőolajszármazékok

Motorbenzin és az alkánok Oláh-féle szénláncosszábitása

A motorbenzin $\text{C}_6\text{—C}_{10}$ szénatomszámú alkánok keveréke, forráspontja 60–140 °C hőmérséklet-tartományba esik. A korszerű, nagy kompressziójú motorok számára olyan üzemanyag kell, amely a hirtelen összenyomás hatására fellépő felmelegedést öngyulladás nélkül elviseli. Az idő előtti robbanások a motor *kopogását* okozzák.

Az izooktán (2,2,4-trimetilpentán) rendelkezik a legjobb és az egyenes láncú heptán a legrosszabb kompressziótűréssel. A benzin oktánszámát számszerűleg a vele azonos kompressziótűrésű izooktán–heptán elegy százalékos összetételével adják meg.

Itt kell megemlítenünk, hogy Oláh munkásságának köszönhetően lehetővé vált az izooktán szintetikus előállítása izobutánból és izobutilénből a már korábban említett *mágikus savval* (1. 52. old.). A Lewis-savval erősített protonsav hatására az izobután *tercier* C–H-kötése protonálódik („ötvegyértékű szén”) és *terc*-butil-kation képződik, ami az izobuténnal izooktánná alakul.



Telítetlen szénhidrogének: alkének és cikloalkének

Alkének és cikloalkének előfordulása

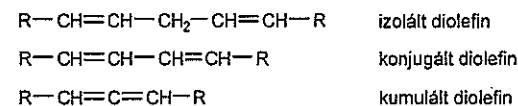
A nyílt láncú és gyűrűs telítetlen szénhidrogének közül az egy vagy több szén–szén kettős kötést tartalmazó vegyületeket összefoglaló néven *alkéneknek* és *cikloalkéneknek* nevezzük.

Az alkének kis mennyiségben a kőolaj, a földgáz és a kőszénkátrány alkotói. A növényvilágban általánosan elterjedtek mind a nyílt szénláncú, mind pedig az aliciklusos telítetlen szénhidrogének, mégpedig főként az *izoprénegységekből* felépülő *terpének* és *karotinoidok* formájában.

Alkének és cikloalkének nevezéktana

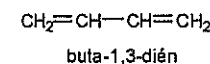
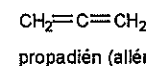
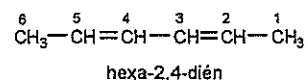
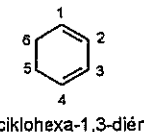
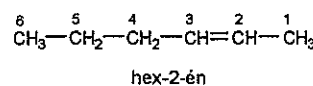
A nyílt szénláncú, legalább egy kettős kötést tartalmazó alkének gyakori megnevezése az *olefin*. Az egy kettős kötessel rendelkező olefinek homológ sorának általános képlete C_nH_{2n} .

Az olefinekben található kettős kötések száma alapján megkülönböztetünk *mono*-, *di*- és *poliolefineket*. A kettős kötések egymáshoz viszonyított helyzete szerint a diolefin lehet *izolált*, *konjugált* és *kumulált*.

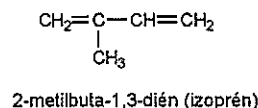
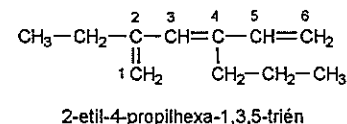


Az alkének és cikloalkének nevét az azonos szénatomszámú alkán és cikloalkán nevéből vezetjük le úgy, hogy az *-án* végződést *-én* végződésre cseréljük.

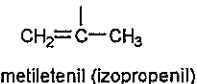
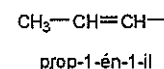
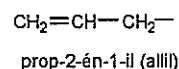
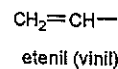
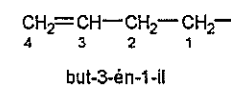
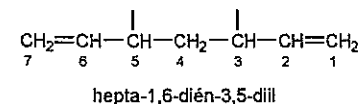
A szénláncot, illetve a gyűrűt úgy számozzuk meg, hogy a kettős kötés a lehető legkisebb helyetszámmal kapja. A többszörös kötéshez tartozó szénatomok közül a névben általában csak a kisebb helyetszámmal adjuk meg. Több kettős kötés jelzésére – cikloalkének esetén is – a *(a)dién*, *(a)trién* stb. végzések szolgálnak.



Az elágazó szénláncot tartalmazó olefinek esetén az alapvegyületet úgy választjuk ki, hogy a lehető legtöbb kettős kötést tartalmazza.



Az alapvegyületekből levezetett egy- és többértékű csoportneveket *-il*, *-diil* stb. végzésekkel képezzük.

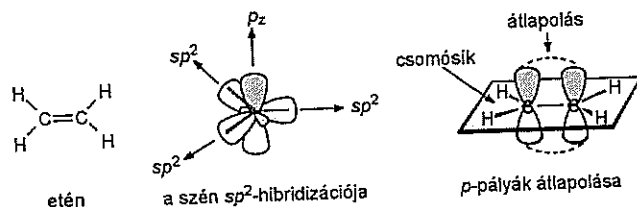


Néhány esetben megengedett a triviális nevek használata is.

Alkének szerkezete

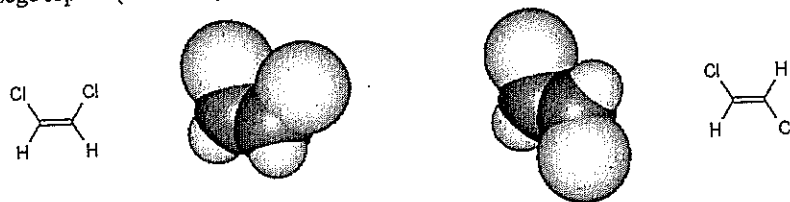
Az alkéneknél a kettős kötések pillératomjai sp^2 hibridállapotúak, azaz a három hibridpálya 120° -os kötésszöveget alkotva sík szerkezetű, a nem hibridizált p_z -pálya pedig erre a síkra merőleges. A legegyszerűbb olefinben, az eténben mindkét szénatom három hibridpályája σ -kötéssel kapcsolódik két-két hidrogénhez, illetve a másik szénatomhoz, és így alakul ki a molekula σ -váza. A p_z -pályák átlapolásával pedig kialakul a szénatomok közötti második kötés, a π -kötés.

A p_z -pályák maximális átfedése, azaz a molekula energiaminimuma akkor valósulhat meg, ha a két szénatom σ -váza egy síkban helyezkedik el.

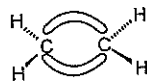


Az így kialakult kettős kötés kötéstávolsága 134 pm, ami jóval rövidebb, mint az etánra jellemző 154 pm-es szén-szén kötéstávolság.

A szén-szén kötés mentén elforgatva a két szénatomot a p -pályák átlapolása és a kötéserősség csökken, 90° -os elforgatásnál meg is szűnik, és a π -kötés felszakad. Ennek a folyamatnak az energiaigényét ($200\text{--}250\text{ kJ mol}^{-1}$) szobahőmérsékleten a hőmozgás átlagos energiája messze nem fedezi, ezért az olefineknél a $C=C$ kötés mentén gátolt a rotáció. Ezért az 1,2-diszubsztituált etének (pl. 1,2-diklóretén) esetében *cisz-transz* (*Z-E*) izoméria jelensége lép fel (l. 63. old.), és az izomerek egymással diasztereoméria viszonyban állnak.

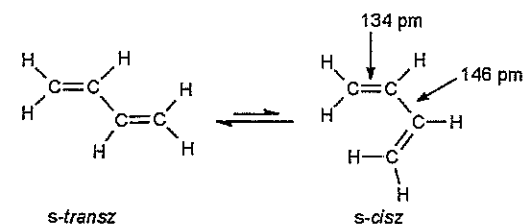


Az olefinek kettős kötését a már korábban a ciklopropán esetében tárgyalt *hajlított* vagy *banánkötésként* is értelmezhetjük, mégpedig úgy, hogy az sp^2 hibridpálya és a p_z -pálya összeolvadásával (újrahibridizációjával) két egyenértékű hajlított kötés (τ -kötés) jön létre, amiből 17% az *s*- és 83% a p -pályák részesedése.



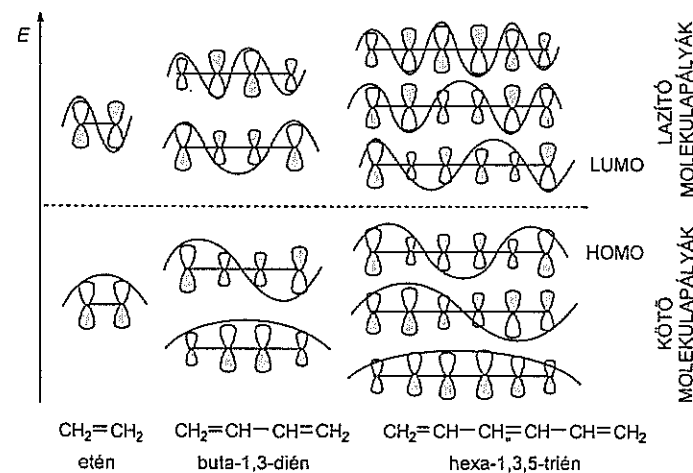
A legegyszerűbb *konjugált poliolefin* a buta-1,3-dién, melynek valamennyi szénatomja sp^2 hibridállapotú. A síkszerkezetű molekula *s-transz* és *s-cisz* konformációban fordulhat elő. Az elnevezésben az *s*-előtag a „single-bond” (egyszeres kötés) angol szóösszetételre utal.

A buta-1,3-dién két konformációja:



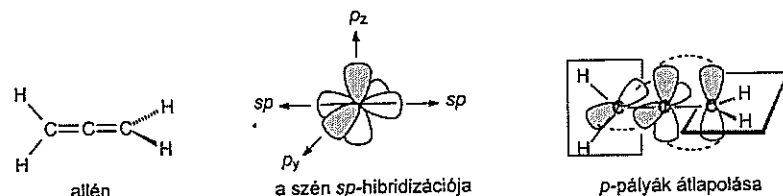
Mindkét konformációban megvalósulhat a p_z -pályák átlapolása, ami azt eredményezi, hogy a négy p_z -pályán lévő elektron két *delokalizált molekulapályát* hoz létre (l. 23. old. 1.6. ábra). Ezzel magyarázható az a tény, hogy a butadién két középső szénatomja között a távolság kisebb (146 pm), mint az etán $C-C$ σ -kötésének (154 pm) távolsága, tehát az egyszeres kötésnél erősebb kötés jön létre.

A delokalizáció hatása a vegyület energiatartalmában is megnyilvánul – azaz alacsonyabb, mintha két izolált kettős kötést tartalmazna. Ezt az energiakülönbséget *delokalizációs energiának* nevezzük, nagysága butadién esetében – égéshőadatok alapján – $\sim 12\text{ kJ mol}^{-1}$. A konjugált kettős kötések számának növekedésével a HOMO és a LUMO molekulapályák energiaszintje egyre közelebb kerül egymáshoz (l. 85. old.), és ez a konjugált poliének esetében azzal a következménnyel jár, hogy a vegyületeket már a látható fény is gerjeszti, ezért színesek (2.4. ábra).



2.4. ábra. A konjugált poliének gerjeszthetősége

A *kumulált diének* legegyszerűbb képviselője a propadién (allén).



Az allén középső szénatomjához csak két ligandum kapcsolódik két-két kettős kötettel, tehát ez a szénatom sp hibridizációjú. Ez a láncvégi sp^2 hibridállapotú szénatomokhoz a nem hibridizált p_z -pályáival egymással 90° -os szöget bezáró síkja mentén két ortogonális (egymásra merőleges) π -kötést alkotva kapcsolódik. A gátolt rotáció miatt az 1,3-diszubsztituált allének királis molekulák, ezért nemracém halmazuk optikailag aktív.

Alkének stabilitása

Az olefinek energiatartama sokkal nagyobb, mint az azonos szénatomszámú alkánoké, amit az is bizonyít, hogy az alkének hidrogénezési reakciójában jelentős mennyiségű hő szabadul fel. A különböző strukturális helyzetű kettős kötést tartalmazó olefinek, illetve az izomer olefinek hidrogénezési hőinek összehasonlításából következtethetünk az olefinek relatív stabilitására.

Vegyület	$\Delta H^\circ_{\text{hidr.}}$ (kJ mol $^{-1}$)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-137
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-126
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-124
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-118
(Z)- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-119
(E)- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-115
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-236
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-225
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$	-253
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	-285

Az adatokból látható, hogy a kettős kötés pillératomjainak szubsztitúciója növeli az olefinek stabilitását. A geometriai izomerek közül a *E*-izomer a stabilabb, mert a nagyobb térkitöltésű szubsztituensek távolabb vannak egymástól, mint a *Z*-izomerben. A diének esetében a *konjugáció*, mint már utaltunk rá, szintén stabilizáló hatású, ezzel szemben a *kumulált* diéneket nagyfokú instabilitás jellemzi, melynek oka a két izolált elektronpár térbeli közelségéből eredő kölcsönös taszítás.

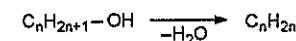
Alkének előállítása

Alkánokból hőbontással

Az alkánok reakcióinak tárgyalása során már találkoztunk a földgáz és a kőolaj *krakkolása*-val (l. 153. old.). A vegyipar ezzel a módszerrel nagymennyiségű etént állít elő.

Alkoholokból vízelvonással

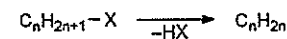
Megfelelő vízelvonószer (cc. H_2SO_4 vagy ZnCl_2 , H_3PO_4 stb.) hatására, vagy magas hőmérsékletű dehidratáló kontakton bekövetkező intramolekuláris vízkilépéssel az alkoholokból olefinek képződnek (pl. Al_2O_3 , 350°C).



A reakciót befolyásoló tényezőket az alkoholok tárgyalása során (l. 245. old.) részletezzük.

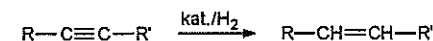
Alkil-halogenidekből hidrogén-halogenid eliminációval

Bázis hatására vagy magasabb hőmérsékleten az alkil-halogenidekből olefinek képződnek.



A reakció mechanizmusát az alkil-halogenidek reakcióinál (l. 224. old.) elemezzük.

Alkinokból részleges hidrogénezéssel



A reakciókörülményektől függően *cis*- vagy *trans*- izomerhez jutunk: a katalitikus hidrogénezés – a korábban már megismert mechanizmus szerint (l. 146. old.) – *cis*-izomert eredményez, míg a fémnátriummal cseppfolyós ammóniában végzett redukció a *trans*-izomer képződésének kedvez.

Oxovegyületekből lánchosszabbításos reakcióban

A Wittig-reakciót és az aldol típusú reakciókat az Oxovegyületek c. fejezetben (l. 312. és 316. old.) tárgyaljuk.

Alkének és cikloalkének fizikai tulajdonságai

Általában az olefinek olvadáspontja és forráspontja a szénatomszám növekedésével emelkedik. Az olefinek homológ sorára is érvényes azonban az, hogy a forráspont és olvadáspont csak az azonos szerkezetű molekulák esetében növekszik egyenletesen és arányosan a szénatomszámmal. A konstitúciós izomereknél jelentős olvadás- és forrásponteltérések adódhatnak, mivel mind az esetleges elágazásoktól jelentősen függő kristályszerkezet, mind

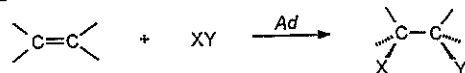
pedig a molekulák közötti *van der Waals*-féle kölcsönhatások egyaránt befolyásolják az olvadási- és forráspontot. Az alkének a C_4 -tagig gázok, a C_5 - C_{17} tagok folyadékok, míg C_{18} -tól szilárd halmazállapotúak. Vízben gyakorlatilag oldhatatlanok.

Alkének és cikloalkének kémiai tulajdonságai

A telítetlen szénhidrogének gyakran alkalmazott kiindulási anyagok a különféle szerves vegyületek előállításánál. A nagyfokú reakciókészség és a változatos átalakítási lehetőségek révén olefinekből előállíthatunk többek között alkánokat, alkil-halogenideket, alkoholokat, étereket, aldehideket, ketonokat, karbonsavakat, cikloalkánokat és polimer vegyületeket.

Addíciós reakciók

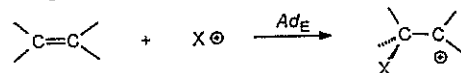
Az olefinek jellemző reakciója az addíció. Az addíciós folyamatban a reakciópartner (XY) hozzákapszódik az olefin-kötés szénatomjaihoz, miközben a kettős kötés felnyílik, és az sp^2 hibridállapotú szénatomok sp^3 hibridállapotúvá alakulnak. A reakció energetikailag kedvező, mivel a nagy energiatartalmú olefinból kisebb energiatartalmú telített származék képződik. (pl. HCl- vagy Br_2 - addíciónál alkil-halogenid).



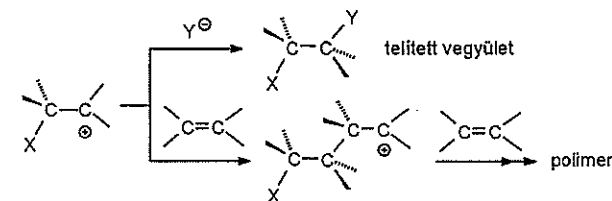
A katalitikus hidrogénaddíció részleteit az alkánok előállítása során már korábban tárgyaltuk (l. 146. old.). Az alábbiakban az elektrofil addíciót (Ad_E) és a gyökös addíciót (Ad_R) ismertetjük.

Elektrofil addíció

Oldatfázisban többnyire lehetőség van az XY reagens nagyobb energiaigényű heterolitikus kötéshasadására. Ilyen esetben az oldószer szolvatálja a képződő ionokat, és a szolvatációs energia részben vagy egészben fedezi a disszociációs energiát. Ha az XY reagens heterolitikus disszociációja során X^+ -kation és Y^- -anion képződik, akkor a továbbiakban a kation elektrofil támadást indít az olefin nagy elektronsűrűségű π -kötésére. Ez az első lassú lépés a kétféle lépéses reakció sebességmeghatározó lépése, melyben egy karbokation képződik.

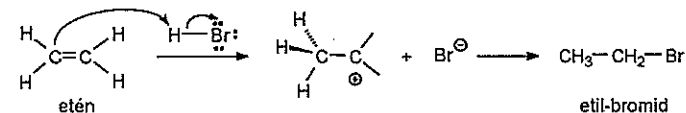


A karbokation a reakció második lépésében reagálhat az Y^- nukleofillel, és telített vegyület keletkezhet, de reagálhat egy másik olefinnal is, amikor kationos polimerizáció mechanizmusa szerint polimer láncmolekula képződhet.



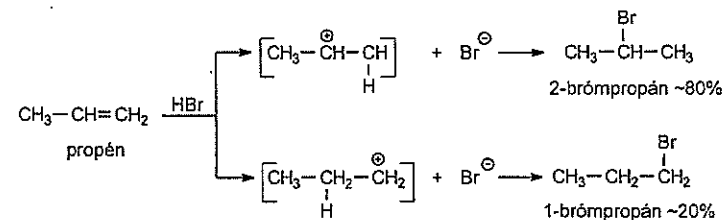
Alkének reakciója haloidsavakkal (HX-addíció)

Olefinek könnyen addicionálnak hidrogén-halogenideket, miközben alkil-halogenidekké alakulnak. A reakció megvalósítható úgy, hogy a cseppfolyós olefinek hidrogén-halogenid-gázt buborékoltatnak keresztül, vagy az olefinek oldatát haloidsav tömény vizes oldatával reagáltatják. Ez utóbbi esetben H_2O -addícióval (alkoholok képződésével) is számolni kell. Az elektrofil addíció mechanizmusa szerint a reakció első lépésében az olefin a protonnal reagál. A karbokation mint köztitermék a nukleofil halogenidionnal a reakció második lépésében alkil-halogeniddé alakul. Például, az etén és a hidrogén-bromid reakciója etil-bromidot eredményez.

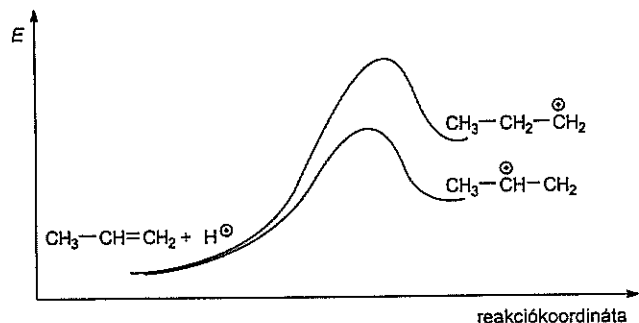


HX-addíció regioszelektivitása (Markovnyikov-szabály)

A nem szimmetrikus olefinek, mint például a propén HBr-addíciójánál kétféle alkil-halogenid képződik: a főtermék 2-brómpropán mellett melléktermékként az 1-brómpropán is izolálható a reakcióelegyből. A reakció első lépésében primer, illetve szekunder karbokation képződik, attól függően, hogy a proton az olefin melyik szénatomjához kapcsolódik.



A karbokationok relatív stabilitása (tercier > szekunder > primer), illetve a *Hammond*-elv (l. 39. old.) magyarázatot ad a propén protonálási lépésének regioszelektivitására, ugyanis a stabilabb szekunder karbokation képződéséhez kisebb aktiválási energiaigényű reakcióút vezet, miáltal ennek a reakciónak nagyobb a sebessége (2.5. ábra).

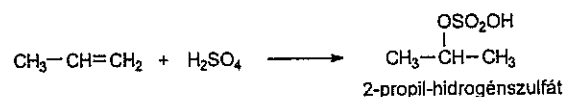


2.5. ábra. A propén lehetséges protonálódásai

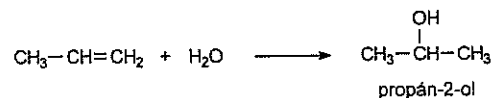
Az olefinek HX-addíciójának regioszelektivitását már 1869-ben az orosz származású tudós, *Markovnyikov* is megfigyelte és a következő orientációs szabályt fogalmazta meg: „az aszimmetrikus olefinek HX-addíciója során a hidrogén mindig arra a szénatomra lép, amelyik eredetileg is több hidrogént tartalmaz”. Ez a tapasztalaton alapuló orientációs szabály a legtöbb H-X típusú vegyület addíciója esetén iránymutató a termékek várható szerkezetére vonatkozóan, bár tudnunk kell, hogy a közttermékként képződő karbokation stabilitása meghatározó a termékszerkezet kialakulásában.

Kénsav és víz addíciója alkénekre

A kénsav az elektrofil addíció mechanizmusa szerint reagál az olefinekkel alkilhidrogén-szulfát képződése közben. A reakció gyakorlati jelentősége az alkoholok és az éterek szintézise (l. 255. old.).



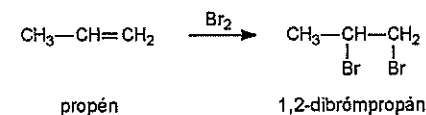
Víz jelenlétében – mint arra már korábban is utaltunk – az alkoholok képződése kerül előtérbe.



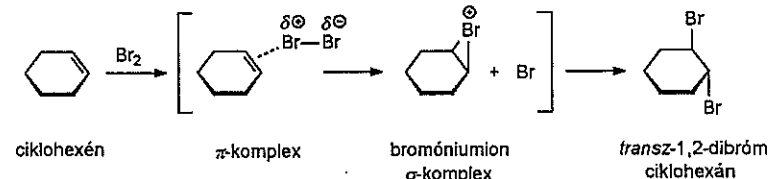
Mindkét reakció követi a *Markovnyikov*-szabályt.

Dihalogének addíciója alkénekre

Az olefinekből halogénaddícióval vicinális dihalogén-származékokat lehet előállítani. Gyakorlati szempontból a klórozásnak és a brómozásnak van jelentősége, mivel a fluor robbanásszerű hevességgel reagál az olefinekkel, illetve a jódozási reakcióban instabil termék keletkezik, ami jó kihasadással visszaalakul a kiindulási olefinné. A brómos víz vagy a szén-tetrakloridos brómoldat elszintelenedését felhasználjuk a telítetlen vegyületek kimutatására is.

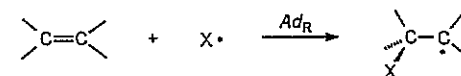


Ciklohexénből bróm hatására *transz*-1,2-dibromciklohexán képződik, a *cisz*-termék még nyomokban sem mutatható ki. Ez a sztereospecifitás az átalakulás mechanizmusából adódik. A reakció kezdeti szakaszában a nagy elektronsűrűségű kettős kötés hatására a Br-Br kötés polarizálódik, és kialakul a π -komplex. A reakció következő szakaszában a halogénmolekula heterolízisével képződő elektrofil bróm-kation kapcsolódik az olefinkötés mindkét pillératomjához, és létrejön a gyűrűs háromcentrumos bromóniumion. Az ilyen típusú kation a *nemklasszikus* ionok csoportjába tartozik. A bromóniumion már csak σ -kötéseket tartalmaz, ezért σ -komplekznek is szokás nevezni. A reakció utolsó lépésében a nukleofil bromidion a térbelileg nem gátolt, ellentétes oldalról a bromóniumion egyik szénatomjához kapcsolódik, és így a *transz*-1,2-dibromciklohexán keletkezik.

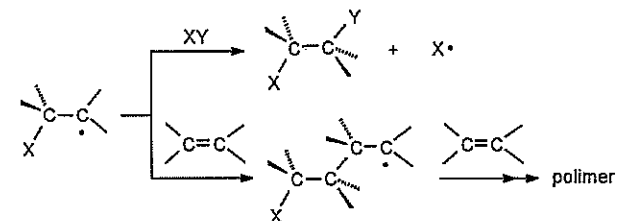


Gyökös addíció

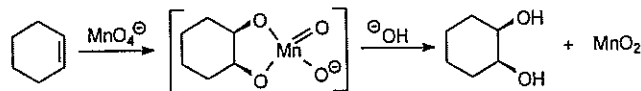
Gázfázisban az addíciós folyamat leggyakrabban *gyökös mechanizmus* (Ad_R) szerint játszódik le. A reakció első lépésében az XY reagens homolitikus bomlásából származó szabad gyökök, például az $X^\bullet$ az olefin π -kötését homolitikusan hasítja.



A képződött gyök részint láncreakcióban reagálhat az XY reagenssel, miközben újratermelődik az $X^\bullet$, részint pedig reagálhat egy másik olefinnel, ami egy poliaddíciós (polimerizációs) folyamat elindulását jelenti.



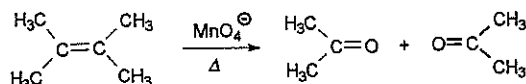
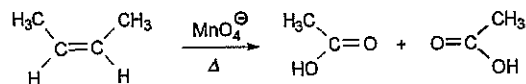
dalról kapcsolódik a kettős kötés mindkét szénatomjához. Így módon ciklohexénből *cisz*-ciklohexán-1,2-diolt nyerhetünk.



Hasonló átalakítást valósíthatunk meg ozmium-tetroxidos (OsO_4) oxidációval is.

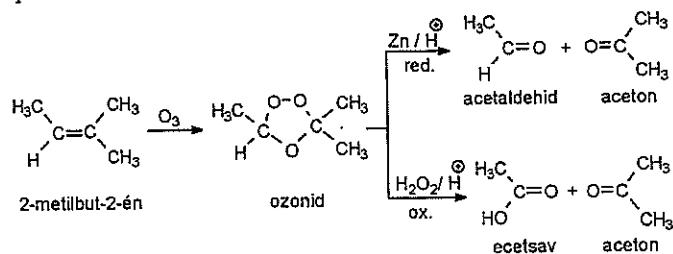
Alkének oxidációja lánchasadással

Az olefinek KMnO_4 -os oxidációja melegítés hatására a kettős kötés felnyílásával jár. Az olefin pillératomjainak szubsztituenseitől függően a reakció eredménye karbonsav(ak), illetve keton(ok).



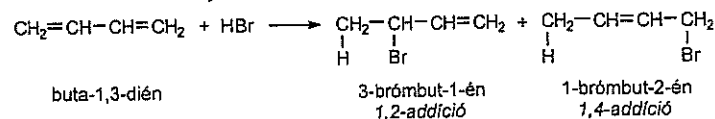
Alkének ozonidos hasítása

Ózon hatására az olefinekből gyűrűs szerkezetű ozonid képződik, melyből redukzív vagy oxidatív átalakítással aldehid és keton vagy karbonsav és keton keletkezik. A reakciónak fontos szerepe volt a természetes eredetű poliének (*terpének*) szerkezetfelfedezésében.

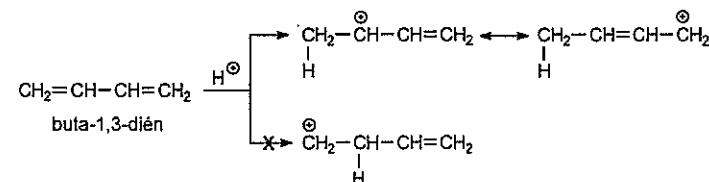


Konjugált diének addíciós reakciói

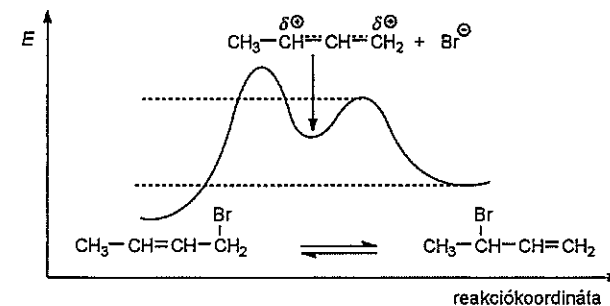
A konjugált diének elektrofil addíciójában két vegyület keveréke képződik, az egyik az 1,2-addíciós, a másik pedig az 1,4-addíciós termék. Például, a butadién HBr-addíciója az alábbi két terméket eredményezi.



A reakciókörülmények változtatásával a termékarány befolyásolható, így például -80°C -on az 1,2-termék képződik nagyobb mennyiségben, ezzel szemben 40°C -on az 1,4-termék lesz a főtermék. A termékarány alakulását a reakció kinetikai és termodinamikai jellemzői határozzák meg (1. 39. old.). A reakció első lépésében az olefin protonálódása során gyakorlatilag csak az allil típusú karbokation képződésével kell számolnunk.



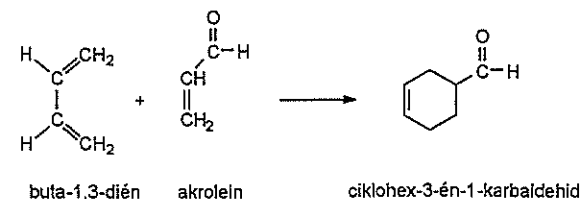
A reakció második lépésében alacsony hőmérsékleten vagy korlátozott reakcióidő mellett a kinetikai kontroll hatása érvényesül, és az 1,2-termék képződik nagyobb mennyiségben. Termodinamikai kontroll esetén az egyensúly beállását követően a stabilabb (1,4-termék) képződik. A 2.6. ábra az addíciós reakció második lépésének energiaviszonyait mutatja be.



2.6. ábra. A butadién 1,2- és 1,4-addíciója

Konjugált diének Diels–Alder-reakciója

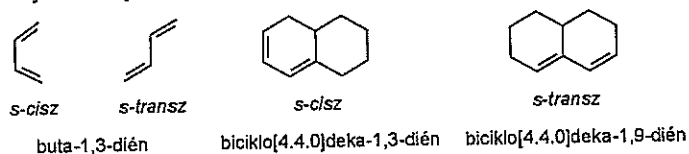
Az 1950-ben Nobel-díjjal elismert két német kémikus *Diels* és *Alder* nevét viselő *cikloaddíciós reakció* egy konjugált dién és egy dienofilnek nevezett telítetlen vegyület között megy végbe gyűrűképződéssel.



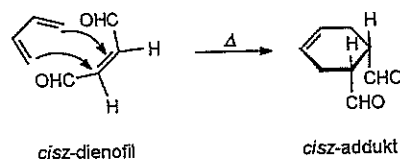
Az eddig tárgyalt reakciókkal ellentétben, melyeknél a reaktánsoktól a termékekig vezető átalakulás során valamilyen gyökös vagy ionos jellegű közbenső termékek keletkeznek, a *Diels-Alder*-reakció egyetlen lépésben játszódik le. Az ilyen reakciót *koncertikus* (*összehangolt*) folyamatnak nevezzük. Amennyiben a koncertikus reakció gyűrűs átmeneti állapoton keresztül valósul meg, úgy azt *periciklusos reakciónak* nevezzük. Ezek a reakciók hő (termikus aktiválás) vagy UV-sugárzás hatására (fotokémiai aktiválás) válthatók ki, és jellemző rájuk a nagyfokú *sztereoselektivitás*. A sztereoselektivitás magyarázatát 1965-ben Woodward és Hoffmann adta meg, a kölcsönhatásban részt vevő HOMO- és LUMO-pályák szimmetriasajátosságai alapján.

Diels-Alder-reakció sztereokémiája

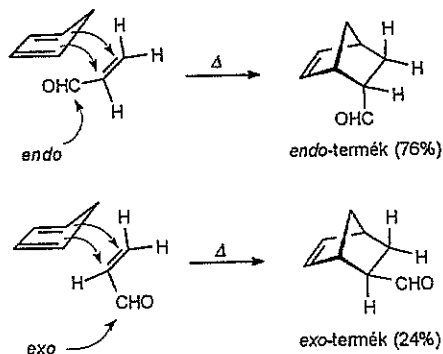
A *Diels-Alder*-reakció végbemenetelének feltétele a dién *s-cisz*-konformációja, *s-transz*-konformáció esetén a reakció nem megy végbe. Az alábbiakban néhány olefin egyszerűsített vonalábráját mutatjuk be a konformáció feltüntetésével.



A cikloaddíció *szin*-addíció, ami azt jelenti, hogy például a *cisz*-dienofilből *cisz*-konfigurációjú gyűrűs vegyület képződik, miként ez az *s-cisz*-buta-1,3-dien és az akrilaldehid reakciójára is jellemző.



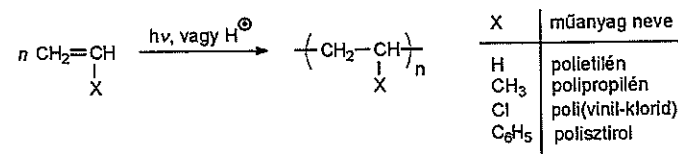
Gyűrűs dién vagy dienofil esetében két termék, nevezetesen az *endo*- és az *exo*-termék képződésére van lehetőség. A dién vagy dienofil ugyanis két módon is megközelítheti egymást.



Ezek közül általában az *endo*-termék képződése a kedvezményezett. A *Diels-Alder*-reakciókat széleskörűen alkalmazzák a gyakorlatban új C-C kötés kialakítására, különösen többgyűrűs, bonyolult szerkezetű természetes anyagok és gyógyszermolekulák szintézise során.

Polimerizációs reakciók

Az addíciós reakciók tárgyalása során (l. 160. old.) már említettük, hogy a reakciók közbenső termékeként képződő kation vagy gyök reagálhat a kiindulási olefinnel is, és így egy kationos vagy egy gyökös mechanizmusú polimerizációs folyamat indulhat meg. Az ionos folyamat lezáródhat protonkihasadással, ilyenkor láncvégi kettős kötés alakulhat ki, vagy a köztitermék megkötődhet egy, a reakcióelegyben jelenlévő X^- nukleofil is. A gyökös láncreakció hasonlóan záródhat gyök kihasadással vagy gyökök összekapcsolódásával. A mindennapi élet számos területén alkalmazzuk az addíciós polimereket mint *műanyagokat*. A világ műanyagtermelésének jelentős részét teszik ki a szénhidrogénpolimerek, ezen belül is különösen fontosak a polietilén, poli(vinil-klorid) (PVC), polisztirol és a polipropilén.



A konjugált diének közül a 2-metilbuta-1,3-dien (izoprén) 1,4-poliaddíciójával rugalmas láncmolekula képződik. Ennek szerkezete megegyezik a természetben előforduló kaucsuk szerkezetével. Az izoprén számos biológiailag fontos természetes anyag építőköve (l. 513. old.).

Alkének fontosabb képviselői

Etén

Az etén a szerves vegyipar legnagyobb mennyiségben gyártott terméke. Földgázból és kőolajból krakkolással állítják elő. Az etént az iparban nagyon változatos módon használják fel, a szintetikus vegyipar termékeinek jelentős része az etén vagy az eténből nyert különböző származékok felhasználásával készül. Így a már említett polimerizációs műanyagok mellett többek között az etilén-oxid, etilén-glikol, etanol, vinil-acetát, acetaldehid, ecetsav, etil-klorid gyártásának kiindulási anyaga.

Propén

A földgáz és kőolaj krakkolása során keletkezik és az eténhez hasonlóan fontos vegyipari alapanyag.

Izobutén

Ugyancsak a kőolaj krakkolása során képződik. Legnagyobb mennyiségben motorhajtó anyag (izooktán) előállítására használjuk, mint azt korábban (l. 154. old.) bemutattuk.

Buta-1,3-dién

A szintetikus gumi előállításának legfontosabb alapanyaga. Nagy mennyiségben állítják elő kőolajból. A butadién polimerizációja végbemehet 1,2- és 1,4-addícióval is. A műgumi gyártására felhasználják a butadién és a sztírol (vinil-benzol) vegyes polimerjét. Az ilyen típusú polimerizációt *kopolimerizációnak* nevezzük.

Izoprénvázis vegyületek

A természetben sok olyan vegyület fordul elő, amelyek 2-metilbuta-1,3-dién (izoprén) egységekből épül fel. A vegyületcsoportot és biológiailag fontos képviselőit a későbbiekben (l. 515. old.) tárgyaljuk.

Telítetlen szénhidrogének: alkinok

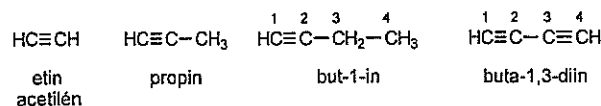
Alkinok előfordulása

A szén–szén hármas kötést tartalmazó telítetlen szénhidrogéneket *alkinoknak* vagy legegyszerűbb képviselőjük az *acetilén* triviális neve alapján *acetilén-szénhidrogéneknek* is szokás nevezni.

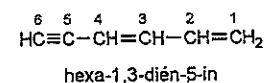
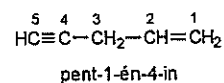
Az acetilén és származékai a természetben nem, vagy igen ritkán fordulnak elő. Szintetikus úton azonban jelentős mennyiségben állítanak elő acetilént, főként az alkánok tárgyalása során is említett telített szénhidrogénekből kiinduló hőbontással. Az acetilén nagyfokú reakciókészségének és változatos átalakítási lehetőségeinek köszönhetően a múlt század derekán a legfontosabb vegyipari alapanyaggá vált. Napjainkban már jelentősége csökkent, szerepét az olcsóbb etén vette át.

Alkinok nevezéktana

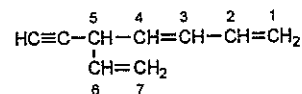
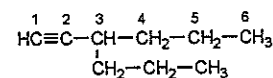
A normál szénláncú alkinok nevét az azonos szénatomszámú telített szénhidrogének nevéből vezetjük le úgy, hogy az *-án* végződést *-in* végződésre cseréljük. Ennek megfelelően az acetilén pontos elnevezése *etin*. Ha a vegyület több hármas kötést tartalmaz, akkor az *-(a)diin*, *-(a)triin* stb. végződést használjuk. A számozást úgy választjuk meg, hogy a hármas kötés helyét a lehető legkisebb helyezetszám jelezze.



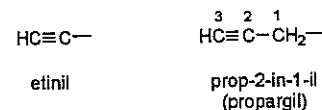
Kettős és hármas kötés egyidejű jelenlétét *-enin*, *-adienin*, *-endiin* stb. végződéssel jelezzük. Ha választani lehet, akkor a kettős kötés kapja a kisebb helyezetszámot.



Elágazó szénlánc esetén a hármas kötést tartalmazó láncot tekintjük főláncnak. Ha a vegyület több kettős és hármas kötést is tartalmaz, akkor a több kettős kötést tartalmazó lánc lesz a főlánc.

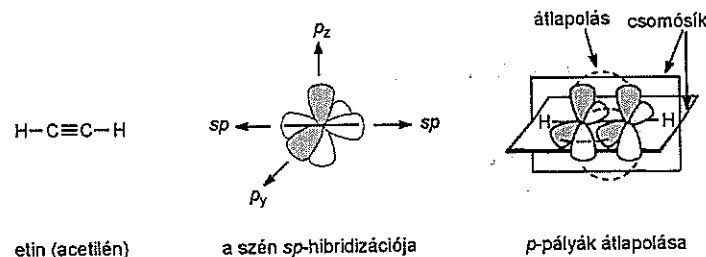


Az alapvegyületekből levezethető csoportok nevét úgy képezzük, hogy az alapvegyület névéhez *-il*, *-diil* stb. végződést kapcsolunk.



Alkinok szerkezete

Az alkinok legegyszerűbb képviselőjében, az acetilénben a szénatomok *sp* hibridállapotúak. A hibridpályák révén a szénatomok két-két σ -kötést létesítenek, melyek lineárisak. A szénatomok nem hibridizált p_z - és p_y - pályái páronként az egymásra merőleges síkok mentén átfedésbe kerülnek és létrejön a két π -kötés. Az így kialakult szén–szén hármas kötés hossza jelentősen kisebb, mint a kettős kötésé, például az etinben 121,2 pm.



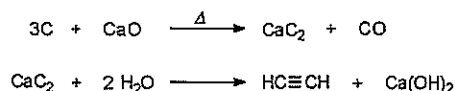
Alkinok stabilitása

Az acetilén nagy energiataartalmú instabil vegyület, amire a hidrogénezési hő nagyságából is következtethetünk. Az acetilén hidrogénezésekor 311 kJ mol^{-1} energia szabadul fel, ami több mint az etén telítésekor felszabaduló reakcióhő ($136,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) kétszerese.

Alkinok előállítása

Ipari módszerek

Gyakorlati szempontból legfontosabb az acetilén előállítása. Korábban kalcium-karbid vízzes hidrolízisével állították elő. Kalcium-karbidot egyébként szénből és kalcium-oxidból ivergő hőmérsékletén nyerik.

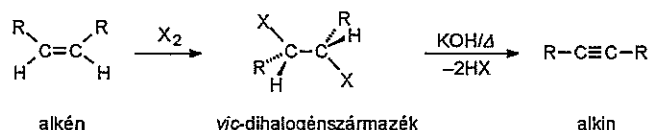


Ez a módszer nagyon energiaigényes és környezetszennyező, ezért iparilag az acetilént napjainkban a metán hőbontásával állítják elő (l. 153. old.).

Laboratóriumi módszerek

Hármas kötés kialakítása dehidrohalogénezéssel

Az olefinekből előállítható vicinális dihalogénszármazékokból alkoholos KOH-val magas hőmérsékleten alkint nyerünk. A módszer hátránya, hogy keverékek képződhetnek.



Alkinok előállítása szénlánc hosszabbítással

Az etinilezési eljárás acetilénből kiindulva szubsztituált acetilénszármazékokat eredményez (l. 175. old.).

Alkinok fizikai tulajdonságai

Az alkinok homológ sorának általános képlete $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Az alkinok fizikai tulajdonságai hasonló módon változnak a szénatomszám függvényében, mint az alkánok és alkének tulajdonságai. A monoalkinok C_4 -ig gáz-halmazállapotúak, C_5 - C_{16} -ig folyékonyak és C_{17} -től kristályos vegyületek.

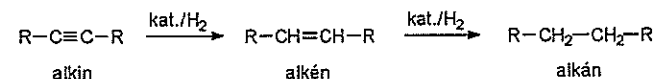
Alkinok kémiai tulajdonságai

Az acetilén-szénhidrogének nagy energiájú telítetlen vegyületek, ezért az olefinekhez hasonlóan hajlamosak addíciós reakciókra. Az etinnek bizonyos reakciói azonban eltérőek az eddig tárgyalt szénhidrogének reakcióitól, ami az *sp* hibridállapotú szénatom nagyobb *s*-karakterére, így nagyobb elektronegativitására, azaz e vegyület *CH-savasságra* vezethető vissza.

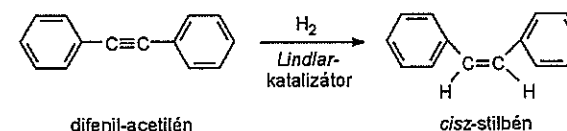
Addíciós reakciók

Hidrogénaddíció

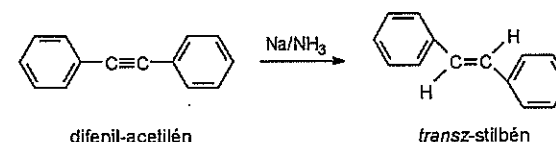
Alkinok katalitikus hidrogénezése két lépésben, alkénen keresztül telített vegyületet eredményez.



A reakció megállítható alkénfázisban, ha megfelelően csökkentett aktivitású katalizátort alkalmazunk. A gyakorlatban az ún. *Lindlar*-katalizátort használják, ami $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -vel mérgezett Pd/CaCO_3 -katalizátor. Ezzel a módszerrel difenilacetilénből a *cis*-z-difeniletént (*cis*-stilbén) nyerhetünk.

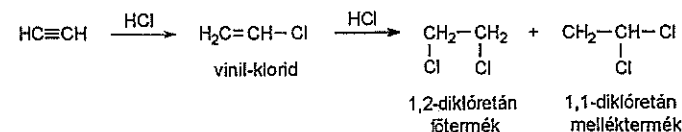


A hidrogénaddíció cseppfolyós ammóniában oldott fémnátriummal (amely elektrondonor szerepét tölti be) is végrehajtható. Ebben az esetben a katalitikus hidrogénezéstől eltérően nem *cis*-, hanem *transz*-addíció játszódik le.



Hidrogén-halogenid-addíció

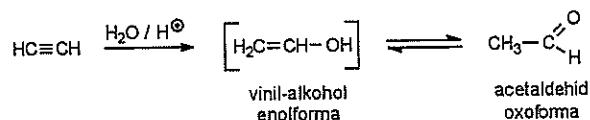
Az alkinok HX-addíciós reakciói – hasonlóan az olefinekhez – ionos vagy gyökös mechanizmus szerint mehetnek végbe, és a képződő termék szerkezetét hasonló módon befolyásolják a közbelső termék (kARBOKATION vagy gyök) stabilitási viszonyai. A reakcióban először szubsztituált olefin képződik, ami tovább reagálhat újabb HX-molekulával. Például az acetilén HCl-addíciójában három termék is keletkezhet.



Az acetilén addíciós reakcióit szokás vinilezési reakcióknak is nevezni.

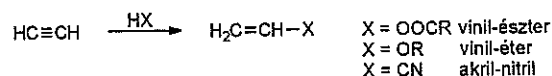
Acetilén hidratálása

Az olefinek savkatalizált vízaddíciója, mint korábban láttuk, alkoholokat eredményez. Az acetilén vízaddíciója során viszont egy oxovegyületet, nevezetesen az acetaldehidet lehet izolálni. A reakció során ugyan képződik vinil-alkohol, de az azonnal izomerizálódik a termodinamikailag stabilisabb oxovegyületté. Ezt a reverzibilis átalakulást keto-enol tautomeriának nevezzük, és okait részletesebben a későbbiekben tárgyaljuk.



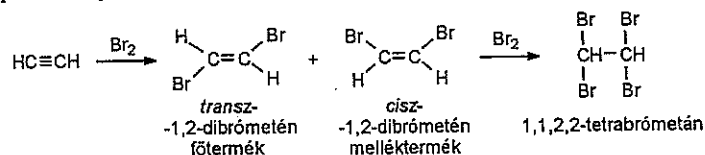
Egyéb vinilezési reakciók

Alkalmos reakciókörülményeket választva az acetilénre egyéb HX-típusú vegyület is addicionálódhat, és az így nyert vinilszármazékok hasonlóan a vinil-kloridhoz fontos műanyagalapanyagok (l. 169. old.). Ily módon karbonsavakkal vinil-észterek, alkoholokkal vinil-éterek és hidrogén-cianiddal akril-nitril állítható elő.



Halogénaddíció

Az alkinok halogénnel hevesen reagálnak. Egy mól bróm addíciója esetén nem tapasztaljuk az olefineknél észlelt sztereoselektív *transz*-addíciót, ugyanis a *cisz*- és *transz*-olefin keveréke képződik. Újabb molekula bróm hatására tetrabromszármazékot kapunk.

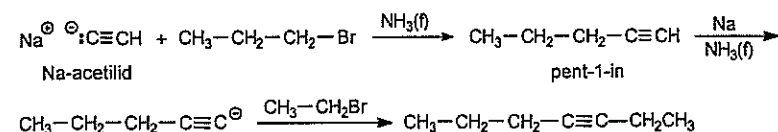


Etinilezési reakciók

A szerves vegyületek sav-bázis tulajdonságainak tárgyalásánál már utaltunk rá (l. 50. old.), hogy a különböző hibridállapotú szénatomok eltérő módon stabilizálják az aniont, így az acetilén, etén és etán deprotonálásával képződő anionok közül az acetilidanion a leggyengébb bázis. Ami azt is jelenti, hogy az említett három szénhidrogén közül az acetilén a legerősebb (C–H) sav, mivel az *sp* hibridállapotú szénatomnak az elektronegativitása a legnagyobb. A savi erősséget kifejező, vízre vonatkoztatott pK_a értékeket a következőkben tüntetjük fel.

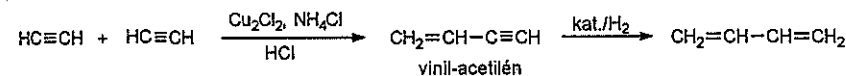
>C-H	>C=C-H	$\text{—C}\equiv\text{C-H}$
alkán	alkén	alkin
$\text{pK}_a \geq 55$	42	25

Látható, hogy még az acetilén is nagyon gyenge sav, ezért fémekkel alkotott sóiból, az ún. *karbidokból* még a víz is felszabadítja, mint azt a kalcium-karbidból történő előállítása során már láttuk. Az acetilén CH-savasságán alapul, hogy nukleofil szubsztitúciós reakciókban, mint C-nukleofil partner vehet részt (l. alkil-halogenidek és oxovegyületek reakcióit). Ennek során új C–C kötés kialakításával etinilcsoportot építhetünk be a molekulákba. Példaként a szubsztituált acetilénszármazékok szintézisére is alkalmas reakciósort mutatjuk be.

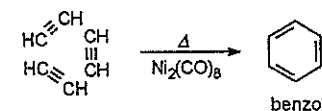


Dimerizációs és trimerizációs reakciók

Az acetilén dimerizációval vinil-acetilénné alakul, melynek szelektív hidrogénezésével a buta-1,3-diént kaphatjuk meg.



A benzol első szerkezetbizonyító szintézisét jelentette az acetilén hő hatására bekövetkező trimerizációja (*Berthelot*, 1866).



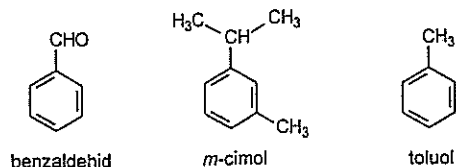
Fontosabb alkinok

Acetilén

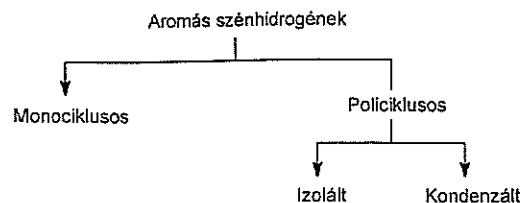
Az alkinok legfontosabb képviselője számos vegyipari eljárás kiindulási anyaga. A vinilezési és etinilezési reakciók fontos műanyagok gyártásához szolgáltatják az alapanyagot (pl. vinil-klorid, vinil-éter). Az említetteken kívül jelentős a butadién fentiek szerint acetilénből megvalósuló szintézise. A gyógyszeripar leghatékonyabb fogamzásgátló szerei is etinilcsoportot tartalmazó szteránvázis vegyületek.

Aromás szénhidrogének

A telítetlen gyűrűs szénvegyületek körében különleges szerkezetük miatt az aromás szénhidrogének sajátos csoportot képviselnek. Az *aromás* elnevezés régi keletű és utal e vegyületek illatára (aromájára), mivel számos képviselőjükkel kellemes illatú növényi anyagokból (gyantákból, balzsamokból, illóolajokból stb.) izolálták. Például, a keserűmandula olajából *benzaldehyd*, a köményolajból *meta-cimol* különíthető el, a toluolbalzsam hevítése során pedig *toluol* képződik.



Az aromás vegyületek – szerkezetüket tekintve – mind a C_6H_6 összegképletű benzolból származtathatók, többségük a benzol helyettesített származéka. A benzol már 1825 óta ismert vegyület. *Faraday* az olajgáz komprimálása során fedezte fel. Néhány évvel később *Mitscherlich* (1833) a benzoegyantából nyert benzoészav kalciumsójának hevítésével is előállította és „benzin”-nek nevezte el. Mivel az *in* végződésű nevekkel akkoriban az alkaloidokat (pl. morfint) jelölték, *Faraday* a *benzol* nevet javasolta. Ezt a nevet vette át *Hofmann* (1845) is, aki először különítette el a kőszénkátrányból a benzolt tiszta és egységes állapotban. Ugyancsak *Hofmann* úttörő vizsgálatai nyomán vált ismertté, hogy a kőszénkátrány aromás vegyületekben igen gazdag. A kőszén szervesanyag-állománya magas hőmérsékletre (900–1300 °C) melegítve mélyreható változást szenved, belőle ún. *száraz lepárlással* gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú termékek különíthetők el. Gáz-halmazállapotú a *világító-gáz* (kokség). A hűtésre kondenzálódó termék vizes fázisra (*gázvízre*) és egy vízzel nem elegyedő részre (*kátrányra*) különül el. A lepárlóban visszamaradó szilárd anyag a *koks*. E termékek közül a világító-gáz is számottevő mennyiségű benzolt és naftalint tartalmaz, de az aromás szénhidrogének nagyobb mennyiségben a kőszénkátrány további frakcionált desztillációjával nyerhetők. Jóllehet a történeti eredetű aromás elnevezést ma is használjuk, de ma már e név nem a vegyületek illatára, aromájára utal, hanem szerkezetük jellegére. Ugyanis az olyan gyűrűs telítetlen vegyületeket, melyek különleges szerkezetük miatt rendkívül stabilak, oxidációs és addíciós reakcióra nem hajlamosak, viszont könnyen vihetők típusartó elektrofil szubsztitúciós (S_EAr) reakciókba, *aromás* vegyületeknek nevezzük. Az aromás szénhidrogéneket szerkezetük alapján az alábbiak szerint csoportosítjuk.

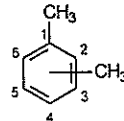
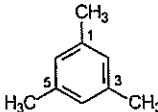
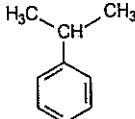
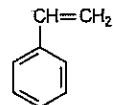


Monociklusos aromás szénhidrogének

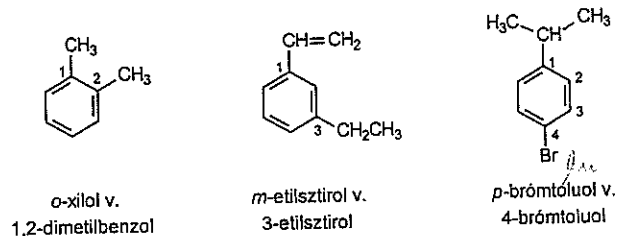
A monociklusos aromás szénhidrogének molekuláikban csupán egyetlen aromás gyűrűt tartalmaznak. Gyakorlati szempontból közülük a legfontosabbak a már említett benzol és származékai.

Monociklusos aromás szénhidrogének nevezéktana

Az aromás szénhidrogének – általános nevükön *arének* – monociklusos származékait általában a benzol szubsztituált származékaiként nevezzük el, azonban néhány rövidebb alifás oldalláncot tartalmazó szénhidrogénnek triviális neve is van.

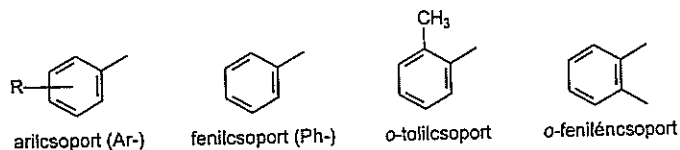
Szerkezet	Triviális név	Szubsztitúciós név
	benzol	
	toluol	metilbenzol
	o-, m-, p-xilol	o-, m-, p-dimetilbenzol
	mezitilén	1,3,5-trimetilbenzol
	kumol	izopropilbenzol
	sztirol	vinilbenzol

A xilol is példázza, hogy a diszubsztituált származékok esetén szerkezeti izoméria lép fel. A gyűrű számozása az aliciklusos szénhidrogénekénél már megismert módon (l. 140. old.) történik. Ha a triviális névvel rendelkező szénhidrogént tekintjük alapvegyületnek, akkor a legkisebb számot az alapvegyületen már jelenlévő szubsztituens kapja. Diszubsztituált származékoknál az 1,2-, 1,3- és 1,4-számozás helyett az *o*- (*orto*), *m*- (*meta*) és *p*- (*para*), jelölés is használható.



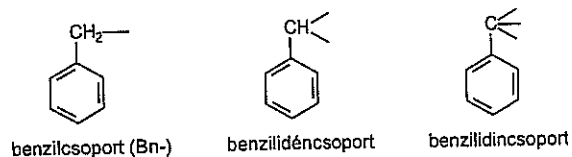
Két azonos vagy különböző szubsztituens esetén három (*o*-, *m*-, *p*-), három azonos szubsztituens esetében ugyancsak három (1,2,3-; 1,2,4-; 1,3,5-), két azonos, valamint egy eltérő szubsztituens esetén hat, és három különböző szubsztituens esetén pedig tíz szerkezeti izomer lehetséges.

Az arénékből (ArH) levezethető egyvegyértékű csoportot általánosan *arilcsoportnak* (Ar-) nevezzük, azonban benzol vagy toluol esetén *fenilcsoportról* (Ph-), illetve *o*-, *m*- vagy *p*-tolilcsoportról beszélünk.



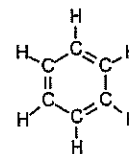
Ugyancsak a benzolból vezethető le a két szabadvegyértékű *o*-, *m*- és *p*-feniléncsoport.

A benzolgyűrűhöz kapcsolódó alkilcsoportokat szokás *oldalláncnak*, magát a gyűrűt pedig *aromás magnak* is nevezni. A legrövidebb oldallánc a metilcsoport, melyből a *benzil* (Bn-), a *benzilidén*- és a *benzilidincsoport* származtatható a megfelelő számú hidrogén elvételével.

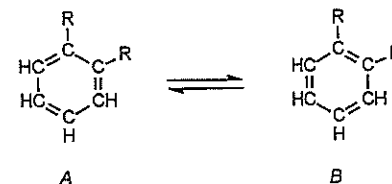


Benzol szerkezete és aromaticitása

A legegyszerűbb és a legfontosabb monociklusos aromás szénhidrogén a benzol, melynek szerkezetét az elemi összetétel (C:H = 1:1) alapján 1865-ben *Kekulé* az alábbi módon tűntette fel.



Kekulé feltételezte, hogy a gyűrűt alkotó szénatomok egyszeres és kétszeres kötésekkel kapcsolódnak egymáshoz. Elképzeléseit sokan (pl. *Baeyer*, *Claus*, *Ladenburg*, *Thiele*) bírálták, azzal érvelve, hogy a benzolnak „háromszoros” telítetlensége miatt oxidatív behatásokkal (pl. *Baeyer*-reakcióval) szemben sokkal érzékenyebbnak kellene lennie, mint az eténnek, és a halogénnel vagy hidrogénnel is készségesen kellene reagálnia. Ezzel szemben azt tapasztalták, hogy a benzol nagyon stabil vegyület. A *Baeyer*-reakciót nem adja, és mind a hidrogén, mind pedig a halogének csak nehezen addicionálhatók benzolra. *Ladenburg* kritikáját, miszerint a benzolnak a kísérleti tapasztalattal ellentétben voltaképpen két különböző 1,2- diszubsztituált származéka léteznék aszerint, hogy a két szubsztituens a gyűrűben egyszeres (A) vagy kétszeres (B) kötés választja el, *Kekulé* az ún. *áramló kötések elvének* bevezetésével hárította el.



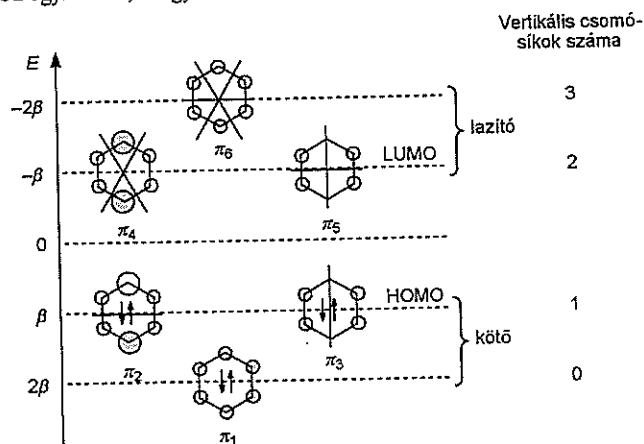
A mechanikai hőelmélet alapján feltételezte, hogy a szénatomok hőrezgése miatt a kettős kötések nem rögzítettek és szüntelenül változtatják a helyzetüket ($A \rightleftharpoons B$). Jóllehet ezzel az elképzeléssel a benzol addíciós és oxidációs reakciókban mutatott csekély reaktivitását megmagyarázni nem lehetett, de a kettős kötések folytonos „vándorlását” illetően *Kekulé* megállapítása lényegében helytállónak bizonyult. A benzol elektronszerkezetének később különféle spektroszkópiai módszerekkel (UV, IR, NMR és röntgendiffrakció) is igazolt pontos magyarázata *Hückel* nevéhez fűződik. Értelmezése szerint a *molekulapálya-elmélet* (MO) alapján a benzol három elektronállapota a következő:

- egyetlen atommag erőterében mozgó elektronok. Ilyenek a szénatom lezárt 1s pályáján lévő elektronpárok;
- elektronpáronként két-két atommag közös erőterében mozgó elektronok, melyek a szén-szén és a szén-hidrogén közötti σ -kötéseket alakítják ki;
- az sp^2 hibridállapotú szénatomok $2p_z$ -pályáin lévő elektronok, melyek eloszlása – mint azt az alkének szerkezetének tárgyalásakor már bemutattuk (l. 156. old.) – a σ -váz síkjának két oldalán koncentrálódik és ezek alkotják a molekula π -elektronrendszerét.

Ennek megfelelően a Hückel-féle molekulapálya-módszer (rövidítve HMO-módszer) szerint a benzolmolekulában elkülönül a σ -váz és a π -elektronrendszer. Az utóbbi a szénatomok $2p_z$ -pályáinak kölcsönhatásából (matematikailag lineáris kombinációként) alakul ki, és a hat atompálya (p_z) kombinációjával hat molekulapálya képződik.

Mint már kifejtettük (l. 19. old.) az elmélet alapja: a szimmetriafeltételek által megengedett maximális számú atompálya azonos előjellel történő kombinációja. Az atompályák azonos előjelű ún. *kötő jellegű* kombinációja energetikailag kedvezőbb, mint az ellentétes előjelű pályáké, amelyek *lazító jellegűek*. A molekulapálya energiája a csomósíkok számának növekedésével nő. Az így kialakuló molekulapályák szimmetriája megfelel a molekula szimmetriaviszonyainak, vagyis a benzol szimmetriaelemeire vonatkoztatva minden molekulapálya szimmetrikus vagy antiszimmetrikus. A benzol molekulapályáit és energiadiagramját a 2.7. ábrán tüntettük fel úgy, hogy a p_z -pályáknak csak a gyűrű egyik tényleges részletét ábrázoltuk. A sötét és világos körökkel jelöltük a kölcsönhatásban lévő atompályák fázisát, a körök nagyságával pedig az egyes atompályák hozzájárulásának (c_i) mértékét érzékeltettük.

A benzolmolekula hat szénatomjához tartozó hat p_z -pálya legkedvezőbb, azaz legkisebb energiaértékű kombinációja (π_1) úgy valósul meg, hogy a p_z -pályák azonos fázisban lépnek kölcsönhatásba egymással, és így az elektronsűrűség minden szénatom felett és alatt azonos.



2.7. ábra. A benzol molekulapályái és π -energiadiagramja

A π_2 és π_3 , valamint π_4 és π_5 molekulapálya az elektroneloszlás szimmetriája és energiaértéke szempontjából egyenértékű, mivel páronként azonos számú vertikális csomósíkot tartalmaznak. Az azonos energiaértékű és csak egymáshoz viszonyított orientációjukban különböző molekulapályákat *elfajult* (*degenerált*) pályáknak nevezzük.

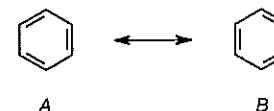
A molekulapályák HMO-módszerrel meghatározott energiatartamát (β) azzal az energiamennyiséggel jellemezzük, amely akkor szabadul fel, ha egy elektron az etén sp^2 hibridálapotú szénatomjának izolált p_z -atompályájáról az etén π -molekulapályájára lép. Minthogy az energiaskála nullpontjának a p_z -atompályán tartózkodó elektron energiáját tekintjük, a kötő molekulapályán tartózkodó elektron energiája negatív érték, tehát $\beta < 0$.

A molekulapályák elektronokkal (6 db) való feltöltése a Hund-szabály és a Pauli-elv szerint történik, és ennek megfelelően a betöltött π_1 -, π_2 - és π_3 -molekulapályákat kötő, míg a π_4 -, π_5 - és π_6 -molekulapályákat pedig lazító pályáknak nevezzük. A benzol gyűrűs, π -molekulapályákat betöltő *elektronszextettje* – a molekulapályák viszonylatában – ugyanúgy nagyon stabil és egyenletes elektroneloszlást jelent a σ -váz ugyancsak gyűrűs erőterében, mint a nemesgázok *elektronoktettje* az atomtörzs gömbszimmetrikus erőterében. A benzolmolekula tehát különleges, *gyűrűs konjugált* rendszer, melyben a hat π -elektron, az ún. *π -elektronszextett* teljesen egyenletesen oszlik el, és ezért szerkezetét a hatszögbe rajzolt körrel is szokták ábrázolni.

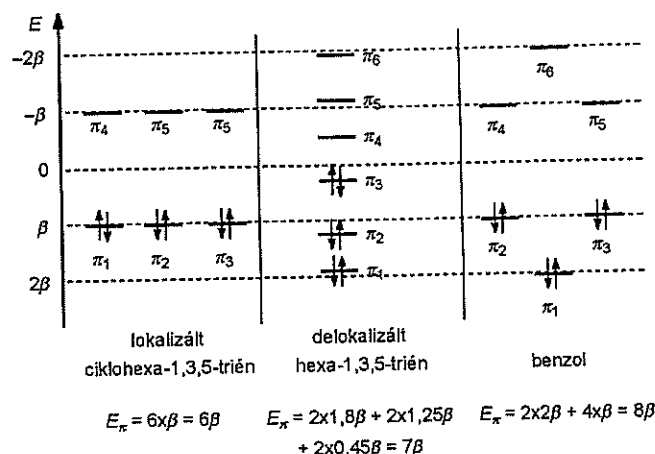


Ez a képlet kifejezi, hogy a benzolban nincsenek egyes és kettős kötések, hanem a röntgendiffrakciós vizsgálatoknak megfelelően a π -elektronok gyűrűsen delokalizált rendszere minden szénatompár között azonos kötést hoz létre. A benzol szén–szén kötései azonos hosszúságúak, hosszabbak (139 pm), mint az etén szén–szén kötése (134 pm) és rövidebbek az etánban lévő szén–szén kötésnél (154 pm). Hidrogénjei pedig ekvivalensek és a konjugáció következtében kialakult köráram által keltett mágneses térnek köszönhetően kémiai eltolódási értékük az olefin típusú hidrogénekhez viszonyítva nagyobb (l. 98. old.).

A benzol nagyfokú stabilitása a mezomériaelmélet alapján is jól értelmezhető. Tipikus *mezomer* molekula, mely határszerkezetekkel jellemezhető, s melynek stabilitása a mezomerenégiával magyarázható.



A benzol mezomériaenergiáján definíció szerint az egyik fiktív *Kekulé*-féle határszerkezetnek (pl. A-nak) megfelelő energia és a benzol tényleges energiatartalmának különbségét értjük. Nagyságát a hidrogénezési hő alapján határozhatjuk meg, ha vonatkoztatási alapnak a ciklohexén hidrogénezési hőjének háromszorosát tekintjük. E számítások szerint a benzol delokalizációs energiája 150 kJ mol^{-1} , mely jó egyezést mutat a nyílt láncú delokalizált hexa-1,3,5-trién mért égéshője alapján nyert értékkel is. A 2.8. ábra e rendszerek π -energiadiagramját szemlélteti.

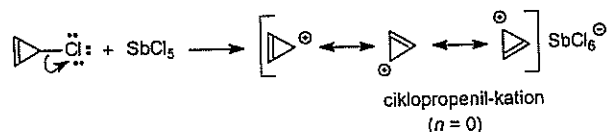


2.8. ábra. HMO-módszerrel számított energiaszintek

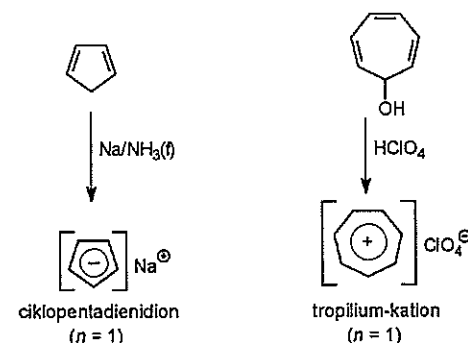
A molekulák π -energiatartamát a mért égéshőadatok HMO-módszer alapján számszerűsített értékével, β -val jellemezzük, mégpedig a molekulapályákon tartózkodó elektronok figyelembevételével. Ennek megfelelően a benzol 2β energiakülönbséggel stabilabb, mint a lokalizált π -kötéseket tartalmazó, hipotetikus ciklohexa-1,3,5-trién, de 1β energiakülönbséggel stabilabb a nyílt láncú delokalizált hexa-1,3,5-triennél is. Az ilyen típusú ciklusos delokalizált vegyületeket aromásoknak nevezzük. A benzoléhoz hasonló aromás rendszer kialakulásához az alábbi három feltétel szükséges:

- a gyűrűt alkotó atomváz koplanáris (vagy közel koplanáris) legyen,
- valamennyi gyűrűt alkotó atom rendelkezék p_z -atompályával,
- a delokalizációban $4n+2$ számú (n értéke 0 vagy pozitív egész szám) p -elektron vegyen részt (Hückel-szabály).

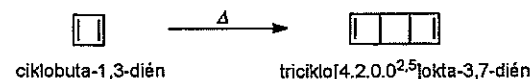
A fentieknek nemcsak semleges, hanem negatív vagy pozitív töltésű molekulák is megfelelhetnek. A legkisebb gyűrűtagszámú aromás vegyületet – a ciklopropenil-kationt – Oláh állította elő.



E vegyület ^1H - és ^{13}C NMR-vizsgálata egyértelműen igazolta a szén- és a hidrogénatomok egymás közötti egyenértékűségét. Hasonlóan aromás sajátágú a ciklopentadiénből deprotonálással előállított ciklopentadienidion vagy a ciklohepta-2,4,6-trién-1-ol-ból nyerhető cikloheptatrieniliumion (az ún. *tropilium-kation*) is.



A monociklusos konjugált poliének, az ún. *annulének*, váltakozva $4n$ és $4n+2$ számú π -elektront tartalmaznak. A legegyszerűbb $[4n]$ -annulén, a ciklobuta-1,3-dién a nyílt láncú megfelelőjénél (buta-1,3-dién) kevésbé stabil, azaz a mezomériaenergia a buta-1,3-dién esetén a nagyobb. A $[4n]$ -annuléneket ezért *antiaromás* rendszereknek nevezzük. Kialakulásuk feltételei a delokalizációban résztvevő p_z -elektronok számának kivételével ($4n+2$ helyett $4n$) azonosak az aromás rendszerével. A ciklobuta-1,3-dién instabilitását igazolja, hogy már alacsony hőmérsékleten is $[2+2]$ típusú cikloaddícióval gyorsan triciklusos dimerré alakul.

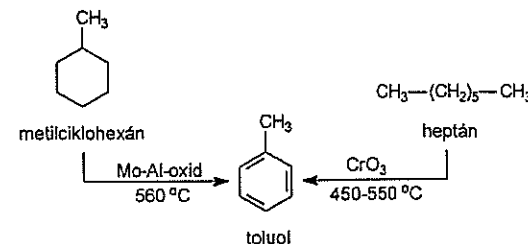


A ciklobuta-1,3-dién antiaromás tulajdonságából adódó instabilitás által is némileg csökken, hogy a molekula a szén-szén egyszeres kötéseinek megnyúlásával inkább téglalap alakot vesz fel. Így ugyanis a kettős kötések közötti konjugáció minimális lesz.

Monociklusos aromás szénhidrogének előállítása

Természetes forrásból

A benzol és homológjai nagy mennyiségben a kőszénkátrányban és különféle kőolajfélésekben fordulnak elő, melyekből frakcionált desztillációval nyerhetők ki. E vegyületekhez juthatunk egyrészt a cikloparaffintartalmú ásványolaj-frakciók dehidrogénezésével, másrészt a paraffinbázisú ásványolaj-frakciók dehidrociklizációjával is.

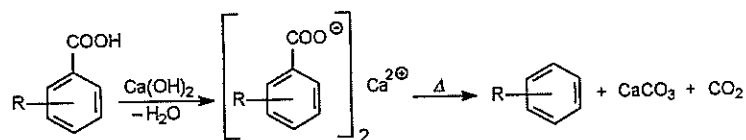


Etin trimerizálásával

Az etin benzollá történő trimerizálódását ($3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$) *Berthelot* (1866) ismerte fel (l. 175. old.).

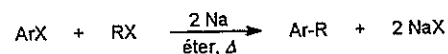
Aromás karbonsavak kalciumsójának hevítésével

Ezt az átalakulást a benzoésav ($\text{R}=\text{H}$) kalcium-hidroxiddal való hevítése kapcsán *Mitscherlich* (1833) fedezte fel, és azt a helyes következtetést vonta le, hogy a benzoésav a benzol származéka.



Aromás szénhidrogénekből és származékaiból

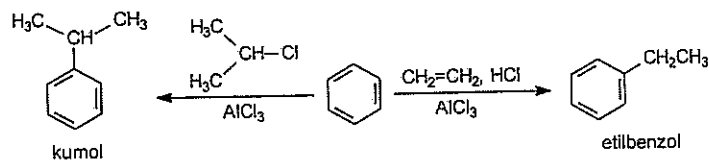
Aromás halogénszármazékokból (ArX) (alkánok előállításaként l. 147. old.) *Wurtz-féle* szintézissel állíthatunk elő különféle oldalláncot tartalmazó aromás szénhidrogéneket.



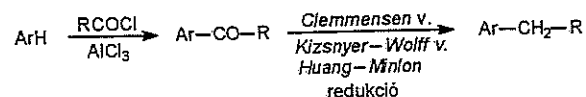
A kapcsolási reakcióban melléktermékként izolált policiklusos biaril (Ar-Ar), valamint R-R szerkezetű alkán is keletkezik, melyektől a főtermékként képződő Ar-R szénhidrogén általában könnyen megtisztítható.

A *Friedel-Crafts*-reakción és az aromás oxovegyületek redukcióján alapuló szintézismódszereknek ipari jelentőségük is van.

A *Friedel-Crafts*-alkilezés során aromás szénhidrogénekből alkil-halogenidekkel vagy olefinekkel oldalláncot tartalmazó aromás szénhidrogének nyerhetők (l. 189. old.).

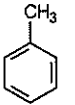
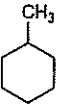


Ha a *Friedel-Crafts*-reakciót savhalogeniddel (R-COCl) végzik (azaz *Friedel-Crafts*-féle acilezés történik), akkor aromás oxovegyület keletkezik, melynek karbonilcsoportját az alkánok előállításánál már ismertetett módszerekkel redukálják metilén-csoporttá (l. 146. old.).



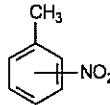
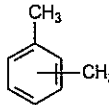
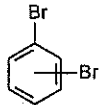
Monociklusos aromás szénhidrogének fizikai tulajdonságai

A monociklusos aromás szénhidrogének szintelen, szobahőmérsékleten többnyire folyékony, jellegzetes illatú anyagok. Nagyfokú telítetlenségük miatt erősen kormozó lánggal égnék. Vízben nem, szerves oldószerekben, így más aromás és nemaromás szénhidrogénekben jól oldódnak vagy korlátlanul elegyednek. Forráspontjuk molekulatömegükkel nő. A benzol és szénhidrogén-származékainak forráspontja az azonos szénatomszámú cikloalkánokéval jó egyezést mutat.

				
Fp. (°C)	80,1	80,7	110,6	101
Op. (°C)	5,5	8,6	-96	-126

A benzolnak és a ciklohexánnak a toluolhoz, illetve a metilciklohexánhoz viszonyított számottevően magasabb olvadáspontja e molekulák nagyfokú szimmetriája által stabilizált kristályszerkezetével magyarázható. A tiszta benzol szokásos kereskedelmi neve a kristálybenzol. Ez a név arra utal, hogy már jeges hűtésre kristályokká dermed, viszont csekély szennyezés (pl. tiofén) esetén – a fellépő olvadáspont-csökkenés miatt – ilyen enyhe hűtssel nem kristályosítható.

A benzol diszubsztituált származékai közül a *para*-izomerek olvadáspontja általában számottevően magasabb, és ez lehetővé teszi az *o*-, *m*-, *p*-izomer keverékéből a *p*-izomer egyszerű kristályosítással való elkülönítését.

Op. (°C)			
<i>orto</i>	-9,6	-25	6
<i>meta</i>	15	-48	-7
<i>para</i>	54,5	13	87,3

Monociklusos aromás szénhidrogének kémiai tulajdonságai

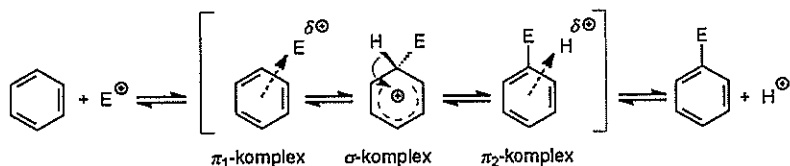
A benzol és homológjainak kémiai viselkedését stabil aromás jelleg határozza meg, ezért legjellemzőbb kémiai reakciójuk a szubsztitúció. E reakciókban ugyanis, úgyszintén mindig aromás termék képződik. A szubsztitúciós reakciók leggyakoribb típusában a támadó reagens elektrofil részecske: kation vagy nagy mértékben polározott, illetve polározható molekula, melynek reakcióképes pozitív polározottságú centruma van. E reagenssel szemben az

aromás vegyület nukleofil partnerként viselkedik, ami az aromás π -szextett polarizálhatóságával és elektrondonor tulajdonságával függ össze. Az aromás vegyületek elektrofil reakció-társak által kiváltott szubsztitúcióját *aromás elektrofil szubsztitúciónak* (jelölése S_EAr) nevezzük.

A benzol és homológjai mind az addíciós, mind pedig az oxidációs reakciókra jóval kevésbé hajlamosak, ezek az átalakulások csak erőlyes körülmények között mennek végbe.

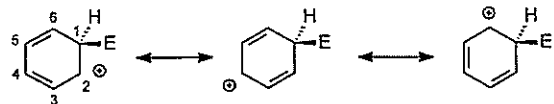
Az aromás elektrofil szubsztitúció reakciómechanizmusa

Hasonlóan az alkének addíciós reakcióihoz, a támadó ágens (elektrofil) az aromás szénhidrogén szénatomjait nem közelítheti meg az aromás gyűrű síkjában, hanem csak erre merőleges vagy közel merőleges irányból. A reakció első lépésében laza π -komplex keletkezik, amely nemaromás σ -komplexszé (az ún. *Wheland-intermedierré*) alakul át. Az átalakulás általános mechanizmusát az alábbiakban a benzol példája szemlélteti, ahol az E^+ elektrofil reagenst jelent.



Az elektrofil részecske a π_1 -komplexben még nem kötődik határozottan egyik szénatomhoz sem, és a benzol szimmetrikus π -elektronrendszere az elektrofil részecske számára közel egyenletes potenciáletteret jelent. Az így kialakuló donor-akceptor kapcsolatot *töltésátviteli (charge-transfer) komplexnek* is szokták nevezni.

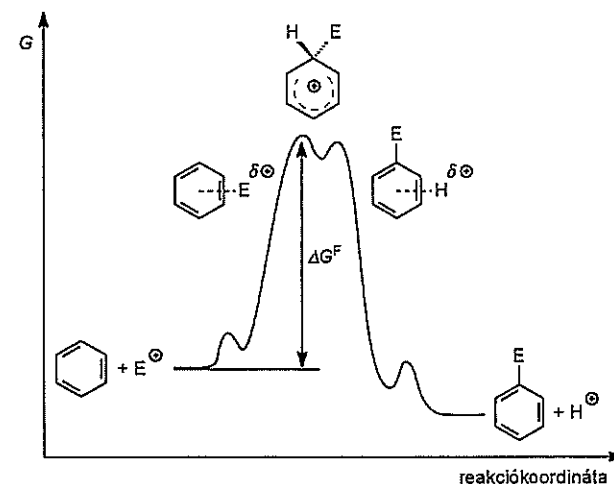
A π_1 -komplexben a még mozgékony elektrofil részecske a benzol valamelyik szénatomjához közelebb kerülve a π -szextett egyik elektronpárjával σ -kötést létesít. A σ -komplex keletkezésekor megszűnik a benzol aromás rendszere, mivel az elektrofil részecskéhez kapcsolódó szénatom már nem sp^2 , hanem sp^3 hibridállapotú. A π -elektronrendszertől visszamaradó négy elektron továbbra is az öt szénatom p_z -pályái által kialakított delokalizált molekulapályákon helyezkedik el, miközben töltéshiány, azaz egységnyi pozitív töltés keletkezik. Ez a pozitív töltés, mint azt a mezomer határszerkezeti képletek mutatják, nem egyenletesen oszlik el az öt szénatomon, hanem legnagyobb részben három szénatom (C-2, -4, -6) környezetében lokalizálódik.



A kinetikai vizsgálatok szerint az elektrofil szubsztitúció legnagyobb szabadenergia-változást igénylő lépése az aromás állapot megszűnésével létrejövő σ -komplex kialakulása. Ez ad magyarázatot arra is, hogy a benzol elektrofilekkel szemben miért kevésbé reakcióképes, mint az etén, jóllehet mindkét vegyületből első lépésben π -komplex típusú köztitermék keletkezik. Míg az etén esetén ez a komplex a π -kötésnek a felnyílását követően karbéniumion

típusú köztitermék (l. 160. old.) alakul át, addig a benzol esetén a ciklohexadienil-kation (σ -komplex) csak az aromás rendszer megszűnésével keletkezik. Lényeges különbség van a két reakció között a pozitív töltésű köztitermékek továbbalakulását, azaz stabilizációját illetően is. Az etén esetén a nagy elektrofilitású etil-kation egy nukleofil részecskét, többnyire aniont (pl. Br^- , HSO_4^- stb.) köt meg, és létrejön az addíciós végtermék. A benzolból képződő σ -komplex mezomériastabilizált kation, melynek továbbalakulását nem elsősorban a 1,2- vagy 1,4-addícióval megvalósuló pozitív töltésvesztés, hanem a *rearomatizáció* segíti. A benzolból képződött σ -komplex tehát protont ad le, és így a szubsztitúciós reakció lezárul.

A 2.9. ábra a benzol elektrofil szubsztitúciós reakciójának energiaváltozását szemlélteti.



2.9. ábra. A benzol elektrofil szubsztitúciójának energiaprofilja

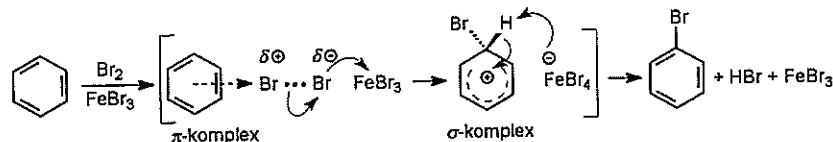
A reakció energiaprofilja nemcsak azt tükrözi, hogy a négy elemi lépésből álló exoterm folyamat sebességmeghatározó lépése a σ -komplex kialakulása, hanem arra is utal, hogy az egyes komplexeket (π_1 , σ , π_2) megelőző átmeneti állapotok energiája csak kissé különbözik a megfelelő komplexekétől. Minthogy a *Hammond*-megfogalmazás szerint, „ha két állapot egymást követően jelentkezik a reakciófolyamatban és azok közel azonos energiájúak, akkor kölcsönös átalakulásuk a molekulaszervezetnek csak kismértékű átrendeződését vonja maga után” (*Hammond-elv*), ezért a π_1 -komplex szerkezete kiindulási anyagszerű, a π_2 -komplexé pedig termékszerű, valamint a σ -komplexet megelőző átmeneti állapot szerkezete a σ -komplexeéhez hasonló. A *Hammond-elvből* az is következik, hogy a szerkezeti tényezőknek (elektronos, szterikus) a σ -komplex stabilitására gyakorolt hatása lesz a döntő a benzolszármazékok viszonylagos reakciósebessége szempontjából.

Szubsztitúciós reakciók

Az aromás vegyületek legfontosabb elektrofil szubsztitúciós reakciói a halogénezés, nitrálás, a *Friedel-Crafts*-féle alkilezés és acilezés, valamint a szulfonálás.

Brómozás

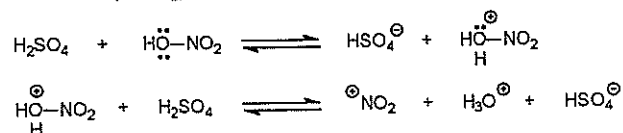
A benzol és bróm elegye *Lewis*-sav katalizátor [célszerűen vas(III)-bromid] jelenlétében enyhe melegítés hatására hidrogén-bromid-gáz fejlődése közben brómbenzollá alakul.



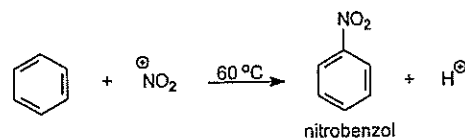
A katalizátor a π -komplex erősen polarizált brómmolekulájából lehasítja a bromid-aniont, tehát felszabadul a bróm-kation, amely a π -szextett egy elektronpárjával kialakítja a σ -kompleket. Ez a komplex pedig, mint az előzőekben láttuk, protonvesztéssel az aromatisáció révén stabilizálódik. A protonlehasadást segíti a tetrabromoferrát-anion (*Lewis*-bázis) protonmegkötő képessége is, amely végezetül hidrogén-bromidra és vas(III)-bromidra esik szét.

Nitrálás

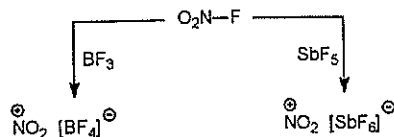
A nitrálást az aromás szénhidrogének legjellemzőbb reakciójának szokták nevezni. A leggyakrabban alkalmazott nitrálószer a *nitrálósav*, a tömény salétromsav és a tömény kénsav 1:2 molarányú elegye. A kénsav mint erősebb sav protonátadás (sav-bázis reakció) révén elősegíti a nitróniumion ($^+\text{NO}_2$) keletkezését.



Az elektrofil szubsztitúciós reakciót a nitróniumion indítja el.



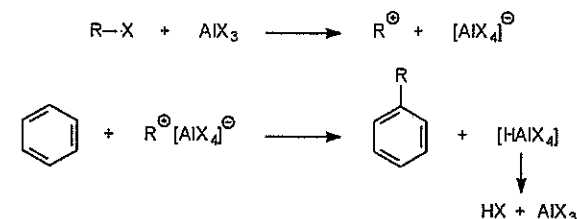
A legerélyesebb nitrálószer *Oláh*nak sikerült előállítania nitrozil-fluoridból ($\text{O}_2\text{N}-\text{F}$) bór-trifluoriddal, illetve antimon-pentafluoriddal.



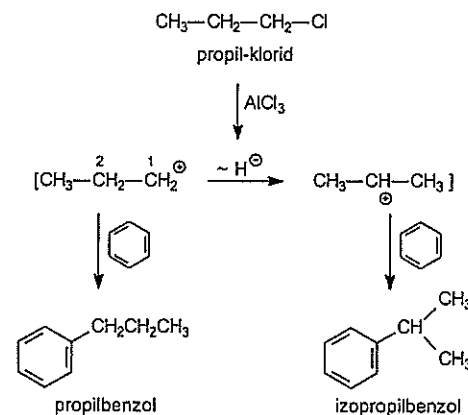
E kristályos vegyületekben a kation a nagy elektrofilitású nitróniumion, az anion pedig a csekély nukleofilitású stabilis BF_4^- - és SbF_6^- -ion.

Friedel-Crafts-féle alkilezés

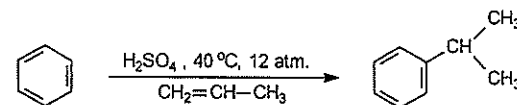
Az aromás szénhidrogének alkil-halogenidekkel *Lewis*-sav, olefinekkel pedig erős sav jelenlétében jó termeléssel alkilezhetők. A *Lewis*-sav katalizátor szerepe az elektrofil ágens, a megfelelő karbéniumion létrehozásában nyilvánul meg.



A reakció terméke a benzol alkilszármazéka. Az átalakulás primer alkil-halogenidek esetén izomer vegyületeket eredményez, mert a *karbéniumion* *intermedier* 2,1-hidridion-vándorlással könnyen átalakul.

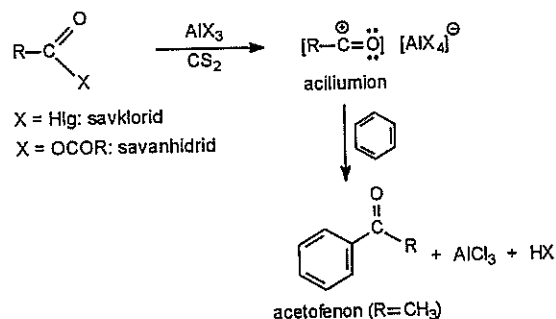


Meg kell említeni, hogy az alkilcsoport elektronküldő hatása révén fokozza az aromás mag reaktivitását, ezért az alkilezés során polialkilezett termékek is keletkeznek. Ipari szempontból jelentős az olefinekkel végzett alkilezés. Az olefineket, mint láttuk (l. 161. old.) erős savak (pl. HBr , H_2SO_4 , H_3PO_4) könnyen protonálják, és az átmenetileg így képződő karbéniumionok igen hatékony alkilezőszerek.

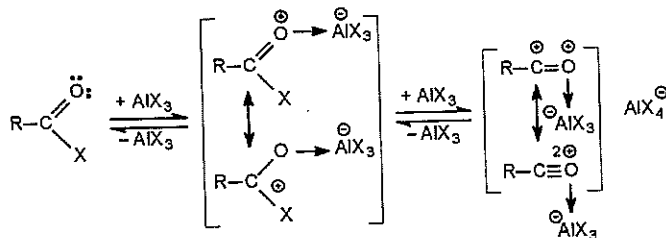


Friedel–Crafts-féle acilezés

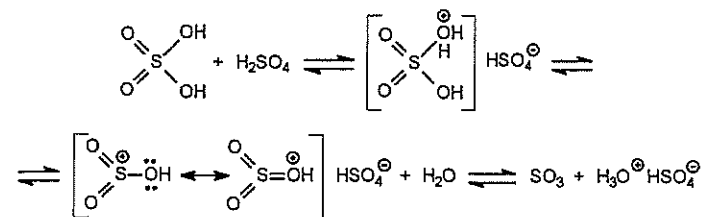
Aromás szénhidrogének savszármazékokkal (pl. savkloriddal, savanhidriddel) Lewis-sav katalizátor jelenlétében aromás oxovegyületekké alakíthatók. A katalizátor (pl. AlX_3 , BX_3 , ZnCl_2 , stb.) hatására a savszármazékokból a megfelelő aciliumion keletkezik, amely erős elektrofil sajátsága révén készségesen reagál az aromás szénhidrogénnel.



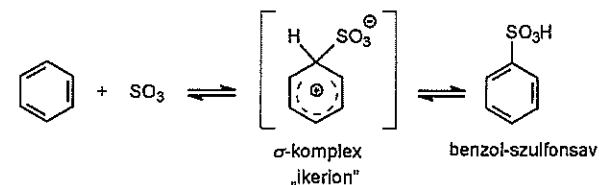
A Friedel–Crafts-féle acilezés során – ellentétben az alkilezéssel – az első acilcsoport beépítése után nem keletkeznek kétszeresen acilezett termékek, mivel az erősen elektronszívó acilcsoport dezaktiváló hatást fejt ki. A másik lényeges különbség a Friedel–Crafts típusú alkilezés és acilezés között, hogy míg az alkilezéshez katalitikus mennyiségű Lewis-sav elegendő, addig az acilezéshez az ekvivalenst kissé meghaladó mennyiségű katalizátorra van szükség. Ennek az az oka, hogy a Lewis-sav először koordinatíván az acilezőszer oxigénjéhez kapcsolódik, majd egy újabb molekula Lewis-savval egyensúlyi folyamatban képződik a kívánt aciliumion.

**Szulfonálás**

Aromás szénhidrogénekből tömény vagy esetenként füstölő kénsav (óleum) hatására jó hozammal aril-szulfonsavak képződnek. Ezt a műveletet szulfonálásnak nevezzük. E reakcióban a reagens a kén-trioxid (SO_3), amely a kénsavból a következő egyensúlyi folyamatban keletkezik.



A benzol és kén-trioxid reakciója a következő:



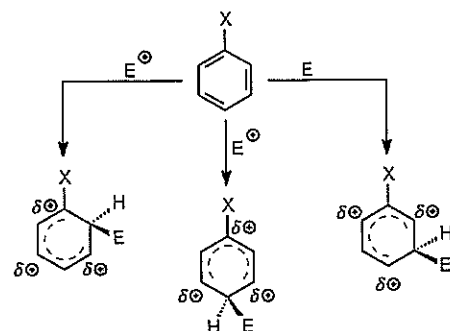
A közbelső termékként keletkező ikerion típusú σ-komplex protonvándorlással stabilizálódik. A szulfonálási reakció valamennyi lépése – ellentétben az előbb ismertetett elektrofil reakcióval (Friedel–Crafts-féle acilezés) – reverzibilis, és ezért a szulfonsavszármazékok hevítéssel esetenként izomerizálhatók (l. 202. old.), vagy híg sav (pl. HCl) jelenlétében melegítéssel a szulfonsavcsoport eltávolítható a molekulából.

Elektrofil szubsztitúciós reakciók irányítási szabályai

A monoszubsztituált benzol elektrofil szubsztitúciós reakciója statisztikusan 40%–40% *o*- és *m*-izomert és 20% *p*-izomert kellene, hogy szolgáltatson. A Friedel–Crafts-reakció ismertetésekor azonban már utaltunk arra, hogy a benzolgyűrűhöz kapcsolódó különféle csoportoknak az elektrofil szubsztitúció sebességét befolyásoló hatásuk van, ami abban nyilvánul meg, hogy a tényleges izomerarány jelentősen eltér a statisztikustól. A regioizomerek arányát kinetikusan kontrollált irreverzibilis reakcióban az egyes intermedierekhez vezető reakciók aktiválási energiája közötti különbség, termodinamikusan kontrollált reverzibilis reakcióban pedig az izomerek termodinamikai stabilitása közötti különbség határozza meg.

Az elektrofil szubsztitúció általános mechanizmusával kapcsolatban részletesen foglalkoztunk azzal a kérdéssel is, hogy milyen a reakciósebességet meghatározó átmeneti állapot szerkezete. Minthogy az átmeneti állapot szerkezete a legtöbb elektrofil reakcióban közel áll a σ-komplex szerkezetéhez, ezért minden olyan hatás, amely az átmeneti állapot, illetve a σ-komplex stabilitását növeli (csökkenti), gyorsítja (lassítja) a reakciót. A szubsztituens irányító hatása abban áll, hogy elektronos tulajdonsága és térigénye révén eltérő hatást gyakorol az *o*-, *p*- és *m*-izomerekhez vezető reakció átmeneti állapotaira.

Monoszubsztituált benzolszármazékok esetén az *o*-, *p*- és *m*-izomerekhez vezető átalakulások σ-komplexeit a következő elektroneloszlás jellemzi.



A töltéeloszlás jól szemlélteti, hogy az *o*- és *p*-izomerek σ -komplexeiben a szubsztituens (*X*) viselő szénatomnak – eltérően a *m*- σ -komplextől – részleges pozitív (δ^+) töltése van, és ezért a stabilitásukat a szubsztituens elektronos hatása lényegesen nagyobb mértékben befolyásolja, mint a *m*- σ -komplext.

Ha az *X* csoport elektronküldő tulajdonságú, akkor a keletkező pozitív töltésű σ -kompleksek a benzolból képződő σ -komplekshöz képest stabilabbak, és így mindhárom izomer gyorsabban képződik, mint a benzol hasonló S_EAr reakciójában a megfelelő monoszubsztituált benzol. Az *o*- és *p*-izomerekhez vezető σ -komplexben azonban a részleges pozitív töltés az *X* szubsztituens viselő szénatomon is megjelenik és a szubsztituens elektronküldő hatása révén a stabilizáló hatás fokozott. A Hammond-elvnek megfelelően ezért a hozzájuk vezető átmeneti állapotok energiája is kisebb, és így nagyobb mennyiségben keletkeznek az *o*-/*p*-izomerek. Az *o*-/*p*-irányító szubsztituenseket korábban *elsőosztályú* szubsztituenseknek is nevezték.

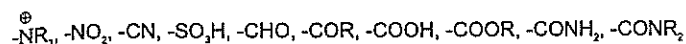
Ha azonban a szubsztituens elektronvonzó tulajdonságú, akkor ez a hatás mindhárom σ -komplekre destabilizálólag hat, azaz az *o*-, *m*- és *p*-izomerek lassabban képződnek, mint ha a benzolt reagáltatnánk. Minthogy ez a hatás az *m*-szubsztituált izomerhez vezető σ -komplex esetén érvényesül legkevésbé (a részleges pozitív töltés az *X* szubsztituens viselő szénatomon eleve nem jelenik meg), így az ehhez vezető átmeneti állapot energiája a legkisebb, azaz a *meta*-izomer képződik a leggyorsabban. Az elektronvonzó szubsztituenseket *m*-irányító, vagy korábban *másodosztályú* szubsztituenseknek nevezzük.

Az aromás vegyületekben előforduló *o*-/*p*- és *m*-irányító szubsztituenseket irányító hatásuk mértékének csökkenő sorrendjében soroljuk fel.

Elsőosztályú (*o*-, *p*-irányító) szubsztituensek:



Másodosztályú (*m*-irányító) szubsztituensek:



Az *m*-irányító szubsztituensek elektronvonzó tulajdonsága a $-I$ ($-\text{NR}_2$) vagy a $-I$ és $-M$ effektusuknak köszönhető. Az *o*-/*p*-irányító szubsztituensek elektronküldő tulajdonsága pe-

dig a $+I$ ($-\text{R}$), a $+I$ és $+M$ ($-\text{O}^{\oplus}$), a $+M$ ($-\text{Ar}$) és a $+M > -I$ ($-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCOR}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$) effektusaikkal kapcsolatosak. Az elsőosztályú szubsztituensek között a halogének a legkevésbé *o*- és *p*-irányítók. Ennek oka az, hogy elektronvonzó ($-I$) tulajdonságukat magányos elektronpárjuk $+M$ effektusa nem számottevő mértékben kompenzálja. Az elektronegativitás ($I < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$) növekedése és a polarizálhatóság ($F < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$) csökkenése miatt azt várhatnánk, hogy a fluorbenzol a legkevésbé reakcióképes. A tapasztalat azonban az, hogy a reaktivitás $\text{PhH} > \text{PhF} > \text{PhCl} \approx \text{PhBr} > \text{PhI}$ sorrendben változik. Ennek magyarázata az, hogy a fluoratom kicsiny mérete ($1s^2, 2s^2 2p_x^2, 2p_y^2 2p_z^1$) folytán magányos elektronpárjának és az aromás gyűrű π -rendszerének kölcsönhatásából ($+M$) származó aktiválás ellensúlyozza az elektronegativitásból ($-I$) származó dezaktiváló hatást. A jódbenzol esetében pedig az induktív elektronszívás csökken oly mértékben, hogy már alig dezaktivál, ugyanakkor az *o*-/*p*-irányítást a gyengébb mezomer ($+M$) kölcsönhatás még elősegíti.

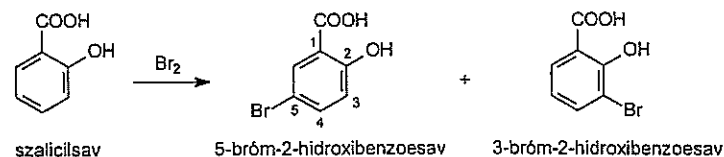
A reagáló csoportok (a szubsztituens és az elektrofil reagens) térigénye és a benzolgyűrűhöz kapcsolódó szubsztituenseknek a σ -kompleksek stabilitását meghatározó tulajdonságai együttesen befolyásolják az elektrofil szubsztitúció irányát. Mindezek mellett az elektrofilek reakciókészségének is fontos szerepe van. Hatásuk szemléltetésére néhány jellegzetes példát a 2.5. táblázatban tüntettünk fel.

2.5. táblázat. Izomerek képződési aránya különféle elektrofilekkel

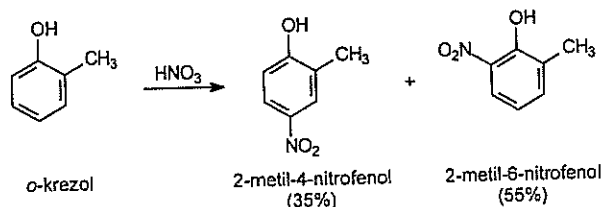
Szubsztrátum	Elektrofil	<i>o</i> - (%)	<i>p</i> - (%)	<i>m</i> - (%)
toluol	$\text{NO}_2^{\oplus}$	64	33	3
	Br_2	33	66	1
	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}^{\oplus}$	39	33	28
<i>tert</i> -butilbenzol	$\text{NO}_2^{\oplus}$	6	88	6
	Br_2	1	88	1
nitrobenzol	$\text{NO}_2^{\oplus}$	6	1	93

A szubsztituens és az elektrofil méretének növelése az *o*-izomer mennyiségének csökkenéséhez vezet, a reagens elektrofilitásának fokozása pedig csökkenti a szubsztituens irányító hatását.

Poliszubsztituált benzolszármazékok S_EAr reakciói a szubsztituensek együttes irányító hatásai mellett játszódnak le, és az irányító hatások általában additív jellegűek.

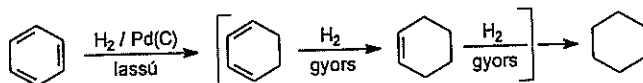


Ha a gyűrűben lévő csoportok irányítása eltérő, azaz nem azonos szénatomra irányul hatásuk, akkor mindig a nagyobb mértékben aktiváló csoport határozza meg az elektrofil belépésének helyét.



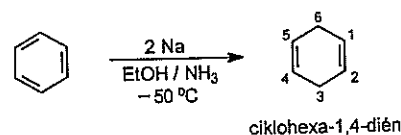
Addíciós reakciók

A benzol és homológjai erőlyes körülmények között katalitikusan aktivált hidrogénnel részlegesen vagy akár teljesen redukálhatók.

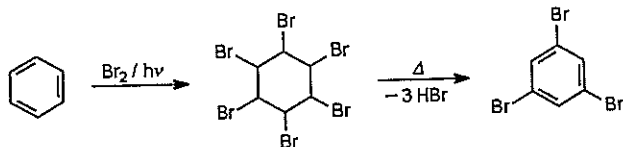


A reakció első lépése – az aromás rendszer megbontása – lassú endoterm ($\Delta H^\circ = +23 \text{ kJ mol}^{-1}$) folyamat, melyet két gyors exoterm reakció ($\Delta H^\circ = -110 \text{ kJ mol}^{-1}$ és -120 kJ mol^{-1}) követ.

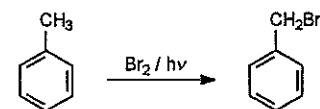
A részleges redukció előnyösebben valósítható meg alkálifémekkel (pl. Na, Li) cseppfolyós ammóniában protonforrás (pl. EtOH) jelenlétében. Ez az eljárás a *Birch*-redukció, melynek során a reakció mechanizmusából adódóan jó hozammal ciklohexa-1,4-dién keletkezik.



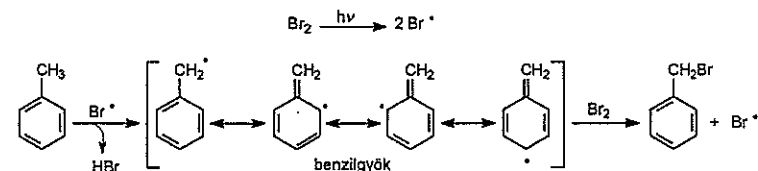
A benzol ultraibolya fényben brómmal is készségesen reagál, és a gyökös mechanizmusú addícióban hexabromciklohexán sztereoizomerek elegye képződik, melyből hevítéssel hidrogén-bromid lehasadásával 1,3,5-tribrombenzol állítható elő.



Oldalláncot tartalmazó aromás szénhidrogének hasonló körülmények között eltérő módon reagálnak. Toluolból brómmal ultraibolya fényben ugyanis jó hozammal benzil-bromid keletkezik.



A reakciót ez esetben is a brómmolekulából keletkező brómgyök indítja el, amely azonban nem az aromás magot támadja meg, hanem a mezomériastabilizált benzilgyök keletkezése közben a metilcsoport hidrogénjét hasítja le.

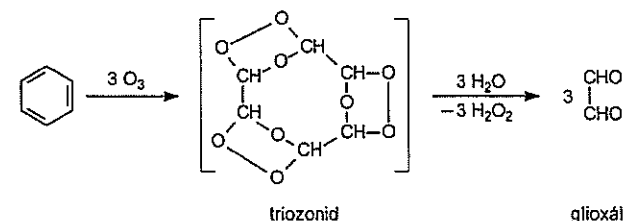


A reakció következő lépésében a benzilgyökkel újabb brómmolekula reagál és benzilbromid, valamint egy újabb brómgyök képződik, amely láncreakciót indít el. A reakció lánccsökkentő lépésében kis mennyiségben benzilidén-dibromid és benzilidén-tribromid is keletkezik.

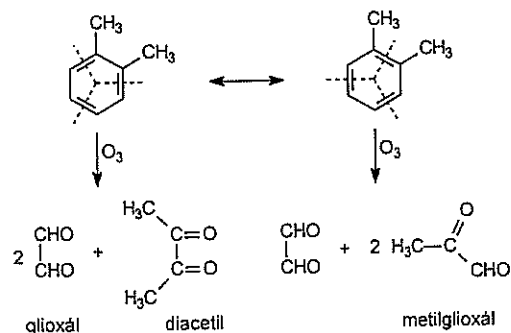


Oxidációs reakciók

A benzol ellenáll az oxidációs behatásoknak; a *Baeyer*-próbát (l. 165. old.) nem adja és csak különleges módszerekkel oxidálható. Ózonnal – mint igen erőlyes oxidálószerrel – azonban már szobahőmérsékleten is reakcióba lép és triozonid keletkezik, amely vízzel reagálva glioxállá bomlik el.

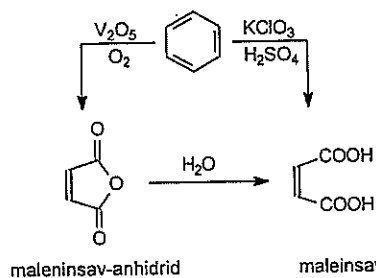


Az ozonidos lebontást főként régebben széles körben alkalmazták természetes eredetű telítetlenséget hordozó szerves anyagok szerkezetfelfedezésében. Például, a kőszénkátrányból izolálható *o*-xilol ozonidos lebontása nemcsak a metilcsoport szomszédos szénatomokhoz való kapcsolódását bizonyította, hanem az aromás gyűrű mezomer szerkezetének igazolásául is szolgált.

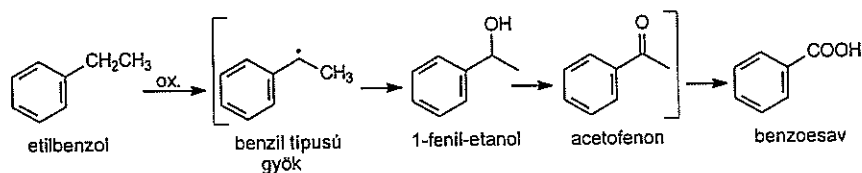


Megállapították ugyanis – miként a fenti séma is mutatja – hogy a glioxál, a metilglioxál és a diacetil 3:2:1 arányban képződik, azaz a mezomer határszerkezeti formákkal csak együttesen írhatjuk le helyesen az *o*-xilol szerkezetét.

A benzol kálium-kloráttal kénsavban maleinsavvá, az ún. oxidáló kontakton ($\text{V}_2\text{O}_5/\text{O}_2$) pedig maleinsav-anhidriddé oxidálható. Az utóbbi reakciót használják a maleinsav ipari gyártására is.



A benzolhomológokban ugyancsak megfigyelhető a benzolgyűrű nagyfokú stabilitása az oxidációs behatásokra. Ugyanis az oxidálószer (pl. KMnO_4 , CrO_3) mindig az oldallánc α -szénatomját támadja meg, amennyiben ezen szénatomhoz legalább egy hidrogénatom kapcsolódik. Az oxidáció az első lépésben keletkező benzil típusú gyök nagyfokú stabilitásával magyarázható. Az α -szénatomon végbemenő oxidáció – jól választott oxidálószerrel, illetve megfelelő reakciókörülmények esetén – irányítható, de az oxidálószer feleslegével mindig a megfelelő szubsztitúciójú benzoészav keletkezik.

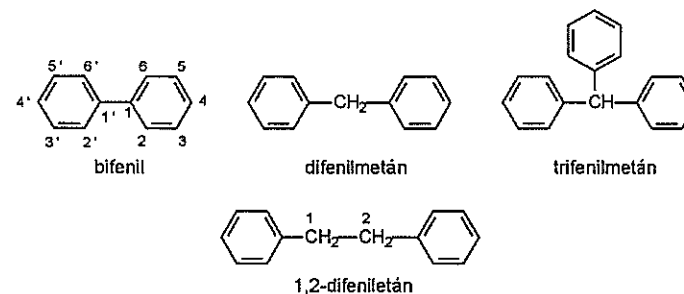


Policiklusos aromás szénhidrogének

A policiklusos aromás szénhidrogének molekulái két vagy több benzolgyűrűből épülnek fel. E vegyületek szerkezetüket tekintve az izolált és kondenzált policiklusos szénhidrogének csoportjába sorolhatók.

Izolált policiklusos aromás szénhidrogének

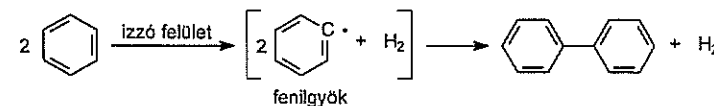
E vegyületek két vagy több benzolgyűrűből épülnek fel úgy, hogy azok vagy közvetlenül σ -kötéssel vagy pedig egy, illetve több szénatom közvetítésével kapcsolódnak egymáshoz.



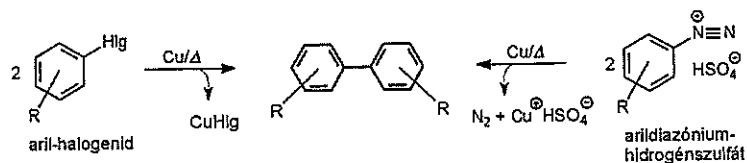
E vegyületek közül a legfontosabbak a bifenil és a trifenilmetán.

Bifenil és származékai

A bifenil kis mennyiségben a kőszénkátrányban fordul elő, melynek lepárlása során valószínűleg másodlagosan benzolból képződik, ugyanis már *Berthelot* (1866) is megfigyelte, hogy a vörösizzású üvegcsövön átáramló benzolgőz részben bifenillé alakul.

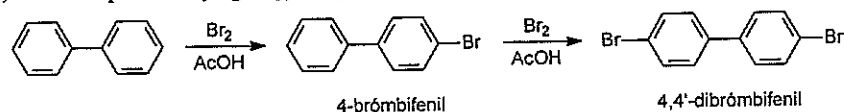


Benzol pirolízise során reaktív fenilgyökök keletkeznek, melynek dimerizációja vezet a bifenilhez. A bifenil ipari előállítását is ezzel a módszerrel valósítják meg. Laboratóriumi körülmények között a bifenilt, valamint származékait a megfelelő aril-halogenidekből *Ullmann*-szintézissel vagy a könnyen hozzáférhető arildiazónium-hidrogénszulfátok termikus kezelésével állíthatják elő.



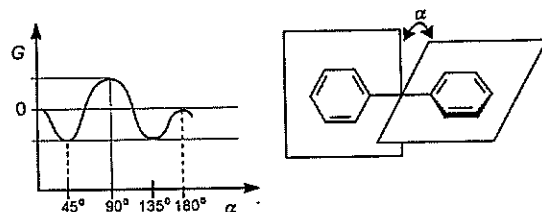
Mindkét átalakítás finom eloszlású rézpor hatására játszódik le, amely a megfelelő réz(I)-sóvá alakul, miközben a szubsztátumból az elektronátadás révén a szén-szén kötés kialakításához szükséges arilgyök keletkezik.

A bifenil és származékai elektrofil szubsztitúciós reakciókra hajlamosak. Az elektrofil főleg *para*-helyzetbe lép be. Az átalakulás a benzolból kiinduló hasonló reakcióhoz képest gyorsabban játszódik le, mert egyrészt a fenilcsoportok konjugációs kölcsönhatásuk révén aktiválják egymást, másrészt pedig az *orto*- σ -komplex kialakulása energetikailag kedvezőten, a fenilcsoport aránylag nagy térfogánya miatt.

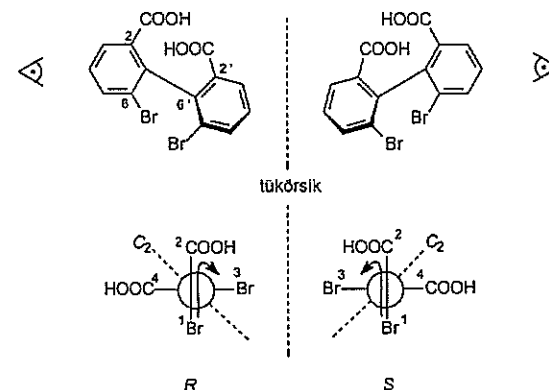


Az elektrofil reagenst feleslegben alkalmazva 4,4'-diszubsztituált származék keletkezik.

A bifenilben a két aromás gyűrű π -elektronrendszerének kölcsönhatása függ a molekula konformációjától.



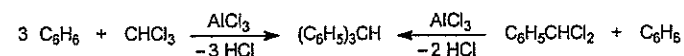
Ha a két gyűrű koplanáris ($\alpha = 0^\circ$), akkor π -elektronrendszereik kölcsönhatása energetikailag ugyan kedvező, de az *orto*-helyzetű hidrogének között számottevő *van der Waals*-taszítás lép fel. Ez lényegesen csökken, ha a gyűrűk síkja 45° -kal elfordul. Az elfordulás mértékét tovább növelve a molekula energiája a konjugáció csökkenése révén növekszik. Ha a két gyűrű síkja merőleges egymásra, akkor jöllehet az *orto*-helyzetű hidrogének közötti taszítással már nem kell számolni, de a konjugációs kölcsönhatás teljes megszűnése miatt energiadús állapot alakul ki. Nagy térkitöltésű *orto*-helyzetű szubsztituensek esetén a koplanáris állásban olyan nagy feszültség lép fel, hogy a szén-szén kötés körüli rotáció gátoltta válik, mivel a rotáció megnövekedett energiaigényét a hőmozgás átlagos energiája ($t = 24^\circ\text{C}$ -on a $\Delta G \geq 84 \text{ kJ mol}^{-1}$) már nem fedezi. Ha a molekula mindkét gyűrűjén két-két különböző *orto*-helyzetű szubsztituens van (pl. COOH , Br), akkor a rotáció megszűnése miatt két egymással fedésbe nem hozható tükörképi viszonyban álló izomer (enantiomer) különíthető el.



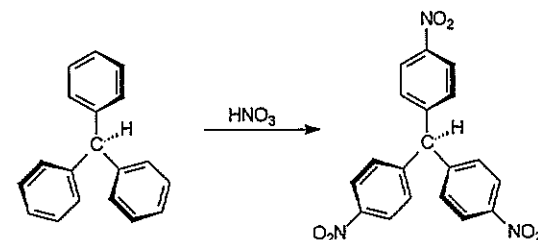
A korábbiak szerint (l. 68. old.) a sztereoisomériának ezt a formáját *atropizomériának* nevezzük. Az atropizomériát nem az aszimmetrikus szénatom jelenléte, hanem a gátolt rotáció miatt fellépő *axiális kiralitás* okozza. Az *axiális* jelző arra utal, hogy az ilyen molekulának – eltérően az aszimmetriacentrumot tartalmazó molekuláktól (*centrális kiralitású* molekuláktól) – kiralis szerkezetük ellenére szimmetriatengelyük van. A feltüntetett példán a molekula kétfogású szimmetriatengelyét (C_2) – a *Newman*-projekciós ábrán – szaggatott vonal jelöli. Az enantiomerek elnevezése (*R* vagy *S*) ez esetben is a *C.I.P.* konvenció alapján történik, melynek egyik alapszabálya kimondja a kiralitástengely szemlélődőhöz közelebb eső végén elhelyezkedő ligandumok elsőbbségét. A ligandumokat így megszámozzuk a fenti ábra szerint megállapíthatjuk a körüljárási irányt. Ha ez az óramutató járásával megegyező, akkor *R*, ha ellentétes akkor *S* jelű a konfiguráció.

Trifenilmetán és származékai

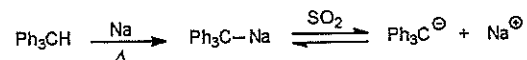
A trifenilmetán könnyen nyerhető *Friedel-Crafts*-szintézissel benzolból és kloroformból, illetve benzilidén-dikloridból.



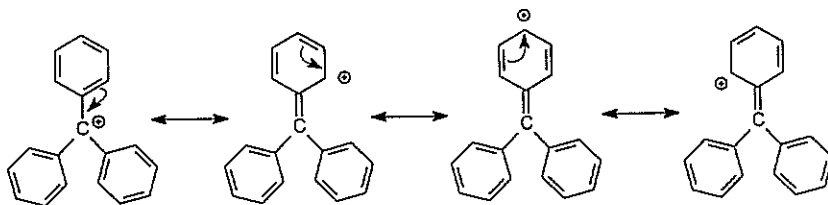
A trifenilmetánban a fenilcsoportok síkjai az *orto*-helyzetű hidrogénatomok között fellépő *van der Waals* kölcsönhatás miatt propellerszerűen helyezkednek el, és ez a térszerkezet az elektrofil szubsztitúciós reakciókkal (pl. nitrálással) nyerhető származékokra is jellemző.



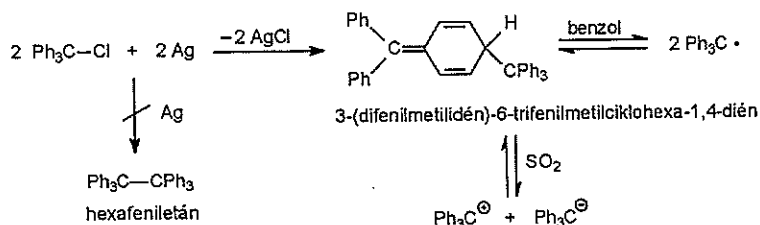
Az aromás jelleg mellett megfigyelhetjük a CH-csoport különleges reakcióit is. Így a trifenilmetán levegő és nedvesség gondos kizárása mellett nátriummal melegítve trifenilmetán-nátriummá alakul, melynek vízmentes cseppfolyós kén-dioxidos oldata vezet az elektromos áramot.



Ez azt jelzi, hogy trifenilmetán-nátrium trifenilmetil-karbanionra és nátrium-kationra disszociál. A trifenilmetil-kation nagyfokú stabilitását az sp^2 hibridállapotú szénatomhoz kapcsolódó fenilcsoportok π -rendszerével való kölcsönhatás magyarázza.



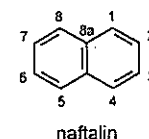
Hasonló módon értelmezhető a trifenilmetanid-anion (Ph_3C^-) és a trifenilmetilgyök ($\text{Ph}_3\text{C}^\bullet$) nagyfokú stabilitása is. A tritilsoport szterikus zsúfoltsága miatt a tritil-halogenidek Wurtz-reakciója (Gomberg-reakció) nem a várt hexafeniletánhoz vezet, hanem egyik fenilcsoporton *para*-helyzetben lejátszódó gyökös addícióval ciklohexa-1,4-dién-származék keletkezik.



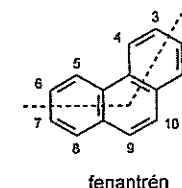
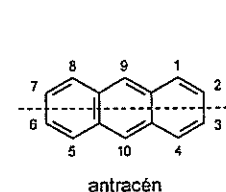
E vegyület C- CPh_3 kötése a szterikus feszültség miatt olyan gyenge, hogy mérsékelt poláris aprotikus oldószerben (pl. benzolban) homolízissel a stabil trifenilmetilgyökre disszociál, míg az erősen poláris kén-dioxidban trifenilmetil-kation és -anion keletkezik.

Kondenzált policiklusos aromás szénhidrogének

A kondenzált gyűrűs, aromás szénhidrogénekben legalább két gyűrűnek két *orto*-helyzetű szénatomja közös. Legegyszerűbb és legrégebben ismert képviselőjüket, a *naftalint* a kőszénkátrány frakcionált desztillációjával különítették el.



A három és a háromnál több gyűrűt tartalmazó aromás szénhidrogéneket a gyűrűk összekapcsolódása szerint a *lineárisan* és *angulárisan* kondenzált vegyületek csoportjába sorolhatjuk. A lineáris anelláció alatt azt értjük, hogy a gyűrűk középpontja egy egyenesre, míg az angulárisan (*angulus*, latinul szög) anelláltak esetén tompaszögű törtvonalra esik. Lineárisan anellált vegyület az *antracén*, melynek angulárisan anellált izomerje a *fenantrén*. A naftalinhoz hasonlóan e vegyületek is a kőszénkátrány ismert alkotói.



A három molekula gyűrűrendszerének szokásos számozását az alapvázukon tüntettük fel. Monoszubsztituált származékaikat tekintve a naftalin esetén kettő (C-1, C-2), az antracén esetén három (C-1, -2 és C-9), a fenantrén esetén pedig már öt (C-1, -2, -3, -4 és C-9) izomer írható fel. A szubsztituensek számának növelésével a konstitúciós izomerek száma természetesen számottevően növekszik.

Mindhárom vegyület „csökkent” aromás sajátosságú. Jóllehet az aromaticitás feltételei (l. 182. old.) teljesülnek, de a p_z -pályák kölcsönhatásából adódó mezomériaenergia kisebb, mint a benzol mezomériaenergiájának kétszerese, illetve háromszorosa (2.6. táblázat).

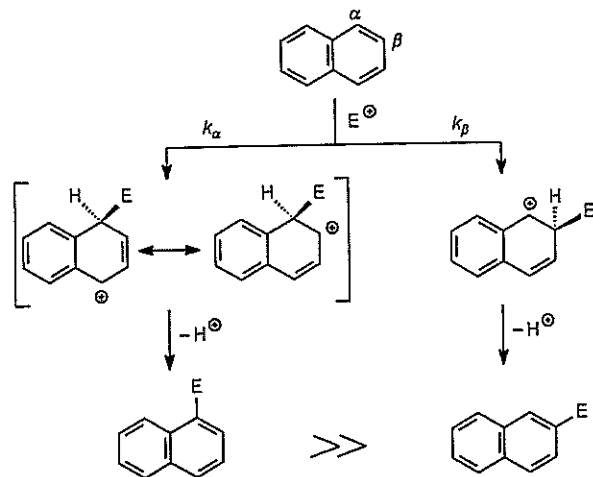
2.6. táblázat. Kondenzált rendszerek mezomériaenergiája

Név	Mezomériaenergia (kJ mol ⁻¹)	
	számított	mért
benzol	—	150
naftalin	300	255
antracén	450	359
fenantrén	450	414

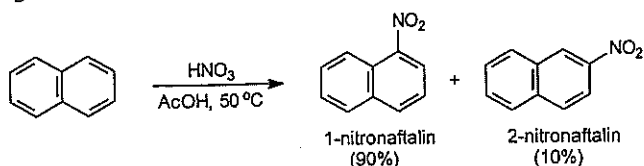
E vegyületek aromás jellegének csökkenését reaktivitásuk is tükrözi.

Elektrofil szubsztitúciós reakciók ($S_E \text{ Ar}$)

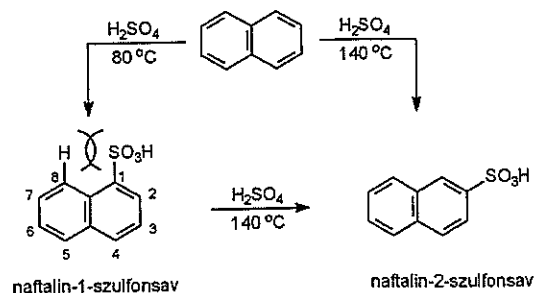
A kondenzált gyűrűs, aromás szénhidrogének elektrofil szubsztitúciós reakciói a benzolhoz képest könnyebben játszódnak le. A naftalin esetén az elektrofil az α - (C-1) vagy β -helyzetű (C-2) szénatomhoz kapcsolódhat.



A végtermékekhez vezető σ -komplexek közül az α -helyzetű szubsztitúció σ -komplexe a stabilabb. Ha eltekintünk a szubsztituátlan gyűrűben lévő π -szextett stabilizáló hatásától, akkor a pozitív töltés ebben a σ -komplexben nem egy szénatomra (C-1) lokalizálódik, hanem három szénatomon (C-2, -3 és C-4) oszlik el. Tehát a Hammond-elv értelmében az α -izomerhez vezető átalakulás igényel kisebb aktiválási energiát ($\Delta G_a^\ddagger \ll \Delta G_b^\ddagger$) és így a kinetikus kontroll révén ($k_\alpha > k_\beta$) az α -szubsztituált származék az elektrofil szubsztitúciós reakció főterméke. Ezért például, a naftalin nitrálásánál az 1-nitronaftalin keletkezik túlnyomó többségben.

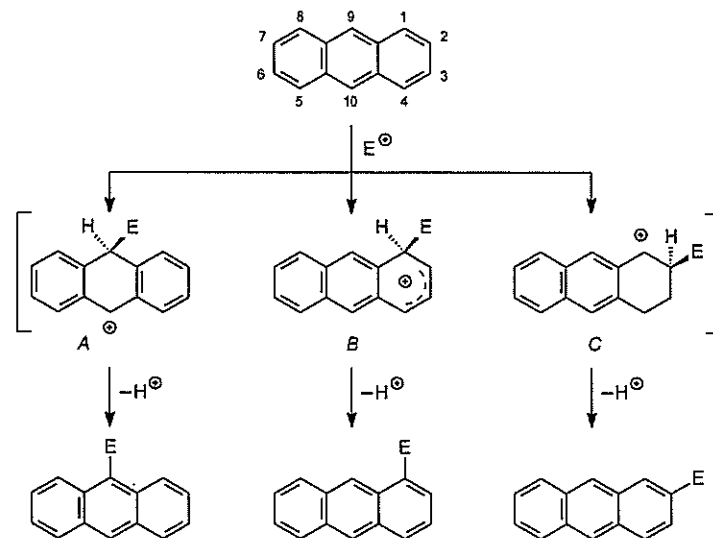


A naftalin 140 °C-on végzett szulfonálásakor, amely a 2-naftalinszulfonsav képződéséhez vezet, már a termodinamikus kontroll érvényesül.

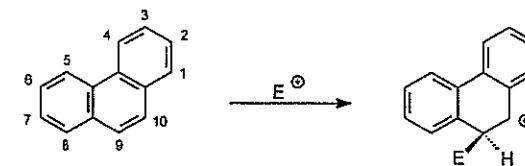


Elsőször ekkor is a kinetikusan kontrollált termék, a naftalin-1-szulfonsav keletkezik, amely magas hőmérsékleten a termodinamikailag stabilabb naftalin-2-szulfonsavvá rendeződik át. Az α -izomer kisebb stabilitását elsősorban a C-8 helyzetű ún. *peri*-állású hidrogén és a szulfonsavcsoport közötti *van der Waals*-féle kölcsönhatás okozza.

Az antracén esetén már három monoszubsztituált termék (C-1, -2 és C-9) keletkezését várhatjuk. E termékekhez vezető σ -komplexek (A, B, C) közül az A σ -komplex a legstabilabb, mivel ebben a karbéniumion nem a csökkent aromás sajátosságú naftalin, hanem a kétszeres „benzolrendszer” stabilizálja.



A fenantrén esetén az elektrofil támadása – teljesen hasonló gondolatmenet alapján – a C-9 helyzetű szénatomon a legkedvezőbb.

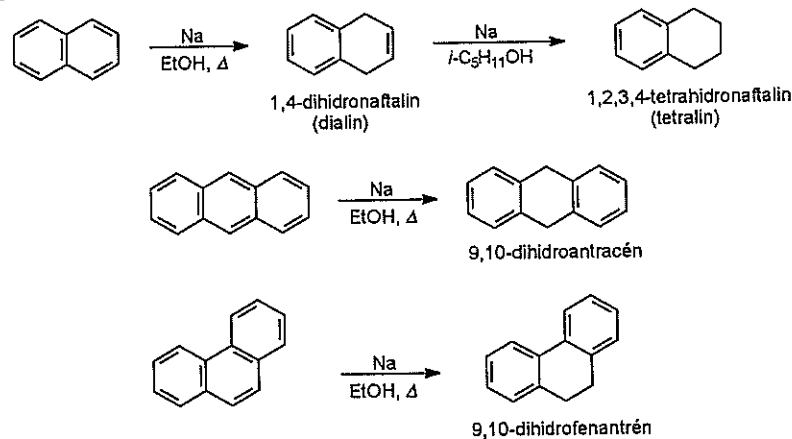


A C-1, -2, -3 vagy -4 helyzetben történő támadás során ugyanis a csökkent aromás sajátosságú naftalinegységet tartalmazó σ -komplex alakul ki.

A kondenzált policiklusos szénhidrogénekhez kapcsolódó szubsztituensek a gyűrűrendszer további elektrofil szubsztitúciójára ugyanúgy hatnak, mint a benzolszármazékok esetén. Elektronküldő szubsztituensek stabilizálják, elektronszívók pedig destabilizálják a reakció átmeneti állapotát. A második szubsztituens hatásaként általában ugyancsak a kinetikus kontroll érvényesül; kivétel a magasabb hőmérsékleten végzett alkilezés és szulfonálás, ahol az egyes lépések reverzibilis volta miatt lehetőség van a termodinamikus kontroll érvényesülésére is.

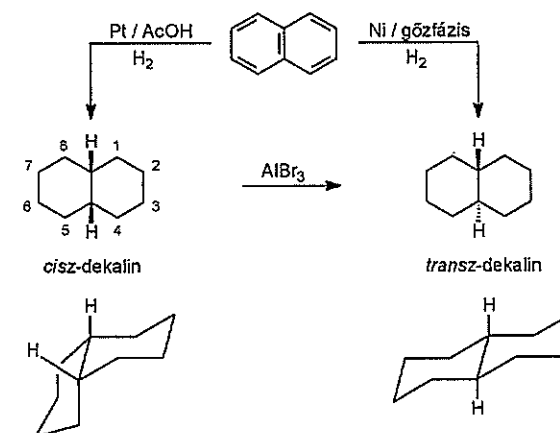
Addíciós reakciók

A policiklusos aromás szénhidrogének mezomériaenergiája (1. 2. 6. táblázat) nagyobb, mint a benzolé. Ennek ellenére e vegyületek könnyebben készíthetők addíciós reakciókra, mint a benzol. A látszólagos ellentmondás oka az, hogy e reakció során a policiklusos aromás állapot megszűnésekor a mezomériaenergiának csak kis részevész el, mivel az átalakulásban nem érintett gyűrűben benzolrendszer alakul ki. Így a naftalin, antracén és fenantrén forrásban lévő etil-alkoholban fémnátrium hatására keletkező ún. naszcens hidrogénnel könnyen a megfelelő dihidroszármazékká redukálható.



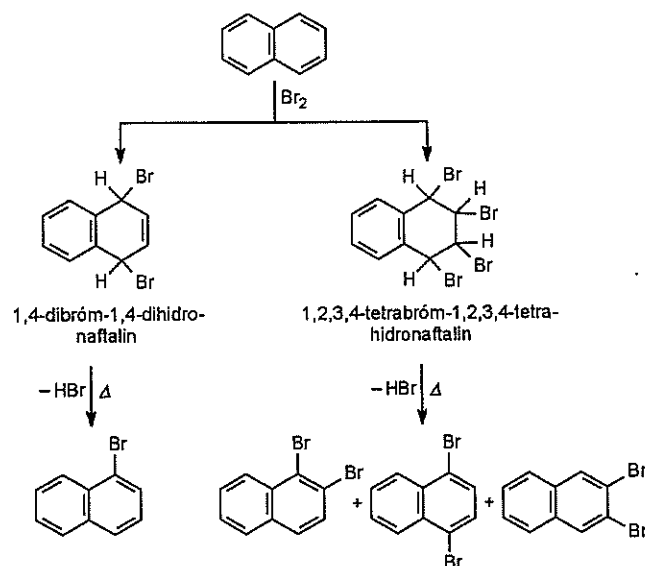
A naftalin esetén az egyik gyűrű aromás jellegének megőrzése mellett további hidrogén addíciójára is van lehetőség. Ugyanis, ha a dialint nagyobb szénatomszámú és ezért magasabb forráspontú alkoholban (pl. izoamil-alkoholban) fémnátriummal reagáltatjuk, akkor jó eredménnyel 1,2,3,4-tetrahidronaftalin, a *tetralin* keletkezik.

A teljesen telített perhidroszármazékok előállítása – hasonlóan a benzol hidrogénezéséhez – csak erélyes körülmények között valósítható meg. A naftalin katalitikus hidrogénezésekor az alkalmazott körülményektől függően *cisz-* vagy *transz-dekalin* keletkezik.

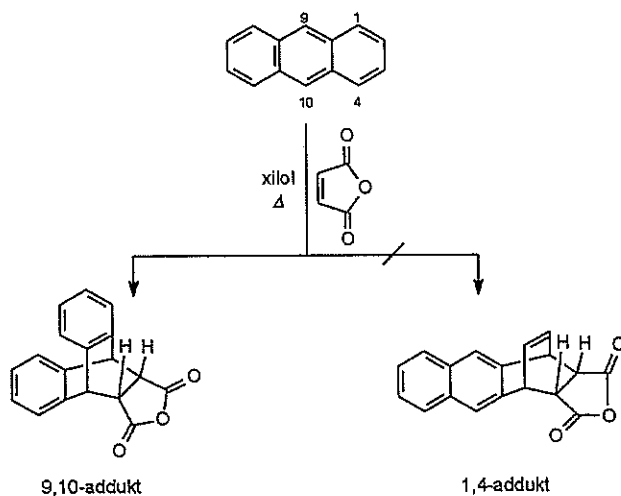


E két perhidronaftalin-származék közül a *transz* gyűrűanellált vegyület a termodinamikailag stabilabb ($\Delta G = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). A *transz-dekalin*-molekulában a termodinamikailag kedvező szék konformációjú gyűrűk illeszkedése révén a kis térigényű hidrogének vannak az energetikailag kedvezőtlen *axiális* helyzetben, míg a *cisz-dekalin*-ban az egyik sztereocentrum konfigurációjának megváltozása miatt, a hidrogénnél sokkal nagyobb metilénecsoport foglalja el ezt a pozíciót. E két izomer közötti termodinamikai különbség kísérletileg is igazolható. A *cisz-dekalin* alumínium-tribromid hatására *transz-dekalinná* izomerizálódik.

A kondenzált policiklusos szénhidrogének halogénnel is könnyebben reagálnak, mint a benzol. Így például, a naftalin, ellentétben a benzollal – *Lewis*-sav katalizátor távollétében vagy UV-besugárzás nélkül is – gyökös mechanizmusú addíciós reakcióba lép a brómmal, és 1,4-dibróm-1,4-dihidro- és 1,2,3,4-tetrabróm-1,2,3,4-tetrahidronaftalin képződik. E vegyületekből hevítés hatására rearomatizációval 1-brómnafalin, illetve 1,2- 1,4- és 2,3-dibrómnafalin keletkezik.



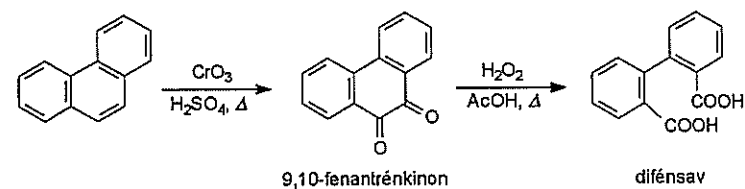
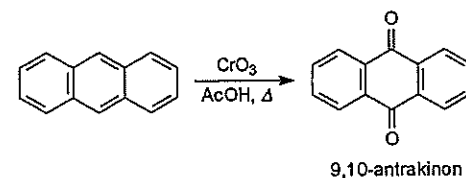
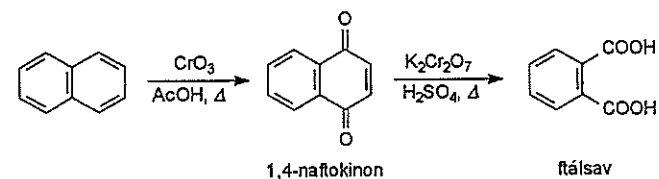
A három kondenzált policiklusos aromás alapszénhidrogén közül egyedül az antracén képes maleinsavanhidriddel mint fokozott reakciókészségű dienofillel *Diels-Alder* típusú cikloaddíciós reakcióba lépni. Az adduktumban a maleinsavanhidrid 9-es és 10-es helyzetben kapcsolódik az antracénmolekulához.



A cikloaddíció regioszelektivitása (9,10- vagy 1,4-addíció) a *Clar*-féle szabály alapján értelmezhető, mely szerint: annál nagyobb a kondenzált policiklusos molekula stabilitása, minél több „benzolegységet” tartalmaz.

Oxidáció

A kondenzált policiklusos aromás szénhidrogének oxidációs átalakításai is jelzik, hogy ezeknek a vegyületeknek az aromás jellege kevésbé kifejezett, mint a benzolé. Mindhárom alapszénhidrogén – ellentétben a benzollal – már enyhe körülmények között *kinon* típusú származékká oxidálható, melyekből a 9,10-antrakinon kivételével erősebb körülmények között a megfelelő aromás karbonsavszármazékok keletkeznek.



Az antrakinon nagy stabilitása azzal értelmezhető, hogy kinoid gyűrűjének mindkét π -kötése része az aromás gyűrűnek, amely megakadályozza a szén-szén kötés karbonsavhoz vezető oxidatív hasítását.

3. fejezet

SZÉNHIIDROGÉNEK HALOGÉNSZÁRMAZÉKAI

Halogénszármazékok csoportosítása és nevezéktana

A szénhidrogének egy vagy több hidrogénatomját halogénatomra cserélve a megfelelő – szén–halogén (C–X) kötést tartalmazó – halogénszármazékhoz jutunk.

A halogénezett szénhidrogének csoportosítása az alábbiak szerint történhet.

1. A halogének száma szerint (mono-, di-, polihalo-vegyületek)
2. Dihalogének esetén a halogének viszonylagos helyzete szerint
 - a) geminális (pl. CH_3CHX_2)
 - b) vicinális (pl. $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{X}$)
 - c) diszjunkt (pl. $\text{XCH}_2[\text{CH}_2]_n\text{CH}_2\text{X}$, $n=1, 2, \dots$)
3. A halogénatomot viselő szénatom rendűsége szerint
 - a) primer (pl. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$)
 - b) szekunder (pl. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-X}$)
 - c) terciér (pl. $(\text{CH}_3)_3\text{C-X}$)
4. A szénhidrogénváz jellege szerint
 - a) alifás:
 - i) telített
 - ii) telítetlen

A halogén és a telítetlenség relatív helyzete szerint

 - a) vinil-halogenidek (pl. $\text{H}_2\text{C=CHX}$)
 - b) allil-halogenidek (pl. $\text{H}_2\text{C=CHCH}_2\text{X}$)
 - b) aliciklusos
 - c) aromás

A halogén és az aromás gyűrű relatív helyzete szerint

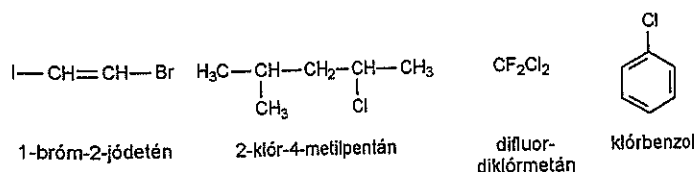
 - a) aril-halogenidek (pl. PhX)
 - b) benzil-halogenidek (pl. PhCH_2X)

A halogénvegyületek elnevezése a szubsztitúciós és csoportfunkciós nomenklatúra szabályai szerint történhet.

Szubsztitúciós nomenklatúra

A halogénvegyületek nevében a halogénatomra mindig előtagként utalunk (utótagként, vagyis főcsoportként nem szerepelhet). A szénlánc kiválasztására vonatkozó szabályok azonosak a szénhidrogénekre vonatkozókkal.

Például:

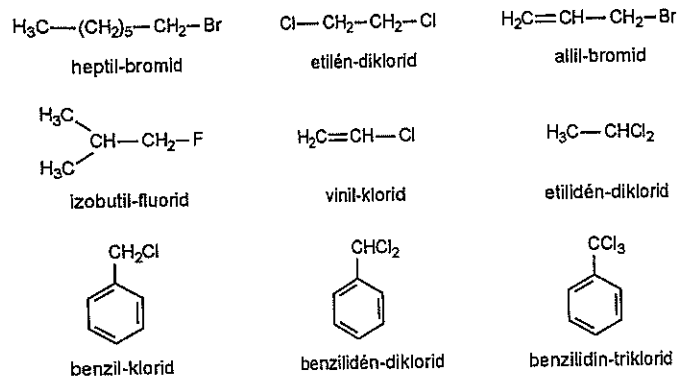


Csoportfunkciós nomenklatura

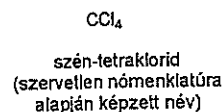
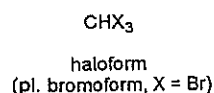
Halogénezett alkánok akkor jelölhetők csoportfunkciós névvel, ha

- a halogén el nem ágazó alkil- vagy alkilén-csoporthoz, illetve
- elfogadott triviális névvel rendelkező szénhidrogén-csoporthoz kapcsolódik.

A funkciócsoport-név a *halogenid*. A név két részét kötőjellel kapcsoljuk össze. Például



Triviális nevek:



Halogénszármazékok szerkezete

A halogénvegyületekben a szén-halogén kötés – a halogénnek szénhez viszonyított nagyobb elektronegativitása miatt – erősen polarizált, a szénatom parciálisan pozitív, a halogénatom parciálisan negatív töltésű ($\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$). Ennek megfelelően dipólusmomentumuk jelentős (pl. a metil-klorid dipólusmomentuma: 1,94 D). A szén-halogén kötés polaritásának mértéke a halogén minőségétől ($\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-I}$) és a szénatom hibridizációjától ($sp > sp^2 > sp^3$) függ.

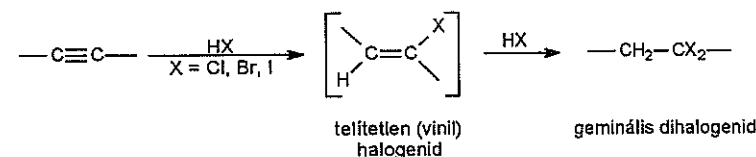
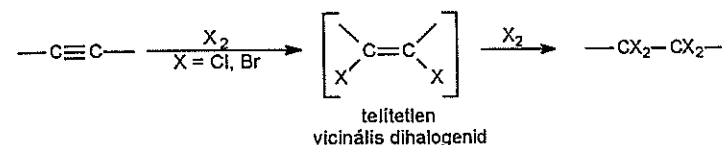
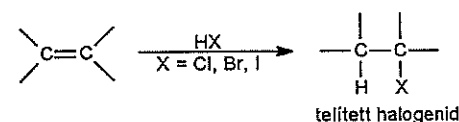
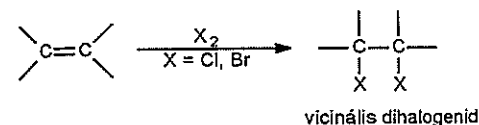
Halogénszármazékok előállítása

Alifás halogénvegyületek előállítása

Az alifás klór- és brómvegyületek ipari előállítása leggyakrabban gyökös mechanizmusú szubsztitúciós reakcióval történik (alkil-fluoridok és alkil-jodidok azonban ezen az úton nem állíthatók elő (l. 150. old.).

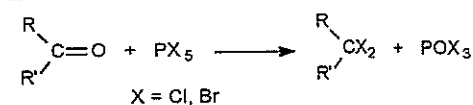
Telítetlen vegyületek addíciós reakciójával

Alkének és alkinek elemi halogénnel vagy hidrogén-halogéniddel addíciós reakcióban klór-, bróm- és jódvegyületeket eredményeznek.



Oxovegyületek átalakításával

Oxovegyületek szervetlen savhalogenidekkel, például foszfor-pentahalogéniddel reagálva geminális dihalogénvegyületekké alakíthatók.

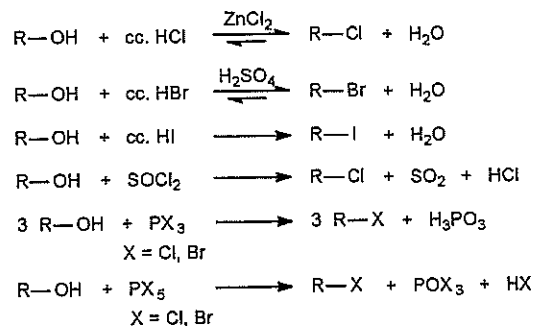


R és R' = alkil- vagy arilcsoport

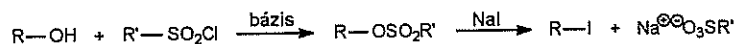
A metil-kezonokból trihalometánt eredményező haloform reakciót az oxovegyületeknél ismertettük (l. 317. old.).

Alkoholokból nukleofil szubsztitúciós reakcióval

A reakciót végezhetjük szerves savhalogenidekkel vagy hidrogén-halogenidekkel, az utóbbiak reakciókészsége a $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ sorrendet követi.

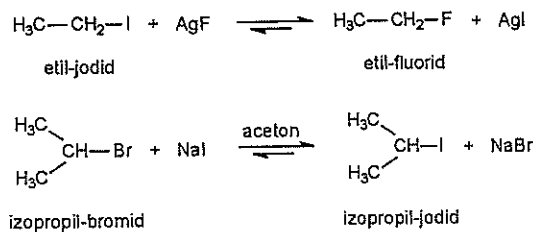


Főként jodidok előállítására alkalmazzuk az alkoholokból metánszulfonsav- vagy toluolszulfonsav-kloriddal könnyen hozzáférhető szulfonsavészterek nátrium-jodiddal kivitelézt reakcióját. Alkoholok S_N -reakcióival később bővebben foglalkozunk (l. 245. old.).



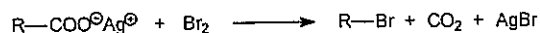
Alkil-halogenidekből halogéncserével: Finkelstein-reakcióval

Ez a módszer kloridokból fluoridok előállítására is alkalmas. Jodidok előállítására is gyakran alkalmazzák.



Alkánkarbonsav ezüstójából: Hunsdiecker-reakcióval

A kiindulási karbonsavnál eggyel kisebb szénatomszámú brómvegyület állítható elő ezen az úton.



Aromás halogénvegyületek előállítása

Aromás halogénvegyületek előállításának leggyakoribb módja a közvetlen halogénezés. Az elektrofil szubsztitúciós reakcióban a halogén reaktivitásának növelésére katalizátorként rendszerint valamilyen Lewis-savat, például vas(III)-halogenidet használnak (l. 188. old.).

Aromás fluor- és jódvegyületek előállítására jó módszer a megfelelő diazóniumvegyület nukleofil szubsztitúciós reakciója (l. 297. old.) is.

Oldalláncban klórozott vagy brómozott aromás vegyületek, azaz például benzil típusú aralkil-halogenidek az alifás halogénszármazékokhoz hasonlóan, gyökös mechanizmusú reakcióval állíthatók elő.

Halogénszármazékok fizikai tulajdonságai

A halogénvegyületek általában szintelen vegyületek, forráspontjuk a $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ sorrendben csökken.

A legtöbb halogénvegyület vízben alig vagy egyáltalán nem oldódik, viszont szerves oldószerekkel jól elegyedik. A több halogénatomot tartalmazó kis szénatomszámú vegyületek maguk is jó oldószerei a szerves vegyületek többségének.

Halogénszármazékok kémiai tulajdonságai

Reaktivitásuk szempontjából a szén-halogén kötés polaritása mellett, annak polarizálhatóságát is figyelembe kell venni.

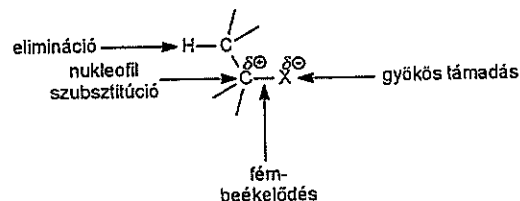
Polaritás:	$\text{C-F} > \text{C-Cl} > \text{C-Br} > \text{C-I}$
Polarizálhatóság:	$\text{C-F} < \text{C-Cl} < \text{C-Br} < \text{C-I}$
Reaktivitás:	$\text{C-F} < \text{C-Cl} < \text{C-Br} < \text{C-I}$

A halogénvegyületek reaktivitását a további szubsztituensek, különösen mezomériára képes csoport(ok) jelenléte befolyásolhatja. Ennek megfelelően az alifás és aromás halogénvegyületek kémiai tulajdonságai egymástól jelentősen eltérnek.

Alifás halogénvegyületek jellemző reakciói

- *Nukleofil szubsztitúció* (S_N), amely a halogénatom más atomra vagy atomcsoportra történő cseréjét eredményezi.
- *Elimináció* (*E*), amely során hidrogén-halogenid (HX) vagy dihalovegyületből elemi halogén (X_2) hasad ki a molekulából.
- *Reakciók fémekkel* fémorganikus vegyületek képződése közben.
- *Redukció* alkánokká.

Alkil-halogenidek reakciói (X=halogén):

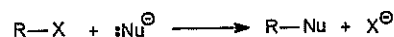


Aromás halogénvegyületek jellemző reakciói

- Elektrophil szubsztitúció az aromás gyűrűn.
- Reakciók fémekkel fémorganikus vegyületek keletkezése közben (hasonlóan az alifás halogénvegyületekhez).
- Nukleofil szubsztitúció (S_N) csak különleges reakciókörülmények mellett és/vagy szerkezeti adottságok esetén.

Nukleofil szubsztitúció (S_N)

Halogénvegyületek és nukleofilek S_N reakciójában a halogént viselő szénatom és a reagens nukleofil centruma között jön létre új kémiai kötés.



ahol X = Cl, Br, I

Nu = O, S, N, F, Cl, Br, I, C, P stb. atom, vagy atomot tartalmazó csoport

A reakció nagyon sokféle nukleofillel végbemegy, és a kiindulási halogénvegyület is lehet klorid, bromid vagy jodid egyaránt. A nukleofil szubsztitúció azonban nem kizárólagosan a halogénvegyületekre jellemző, nem csupán halogénatom lehet egy molekula ún. *távozócsoportja*.

Az S_N reakciók csoportosíthatók mechanizmusuk és molekularitásuk (l. 33. old.) szerint, így megkülönböztethetők monomolekuláris (S_N1) és bimolekuláris (S_N2) reakciók.

A halogénvegyületek reaktivitása és a reakció mechanizmusa döntően a szubsztátum és a reagens szerkezetétől, és kisebb mértékben a reakciókörülményektől függ. Mivel az alifás és aromás halogénvegyületek reaktivitása és reakcióik jellegzetességei egymástól jelentősen különböznek, indokolt, hogy nukleofil szubsztitúciós reakcióikat is külön tárgyaljuk.

Alkil-halogenidek nukleofil szubsztitúciója

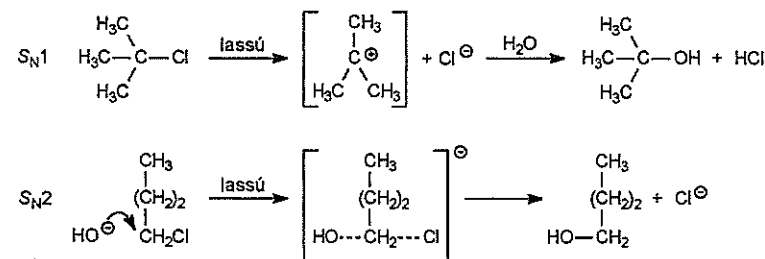
E reakció típus a preparatív kémiában kiemelt fontosságú, mivel igen nagyszámú vegyület előállításának gyakorlati módja (3.1. táblázat).

3.1. táblázat. Nukleofil szubsztitúciós reakciók

Alkil-halogenid	Nukleofil	Termék
R—X	$^{\ominus}OH$	R—OH
	$^{\ominus}OR'$	R—O—R'
	$^{\ominus}SH$	R—SH
	$^{\ominus}SR'$	R—S—R'
	$^{\ominus}Y$ (F, Cl, Br, I)	R—Y
	NH_3	$R-NH_3^{\oplus} X^{\ominus}$
	$^{\ominus}CN$	R—CN + R—NC
	$^{\ominus}NO_2$	R—NO ₂ + R—ONO

A reakció jellegéből fakadóan az alkil-halogenidek nukleofil szubsztitúciója a termék vonatkozásában *alkilezés*, ami a nukleofil minőségétől függően lehet O-, N-, C-alkilezés.

Az alifás nukleofil szubsztitúciós reakciók mind monomolekuláris, mind bimolekuláris mechanizmus szerint játszódhatnak. A monomolekuláris S_N1 reakciók sebességmeghatározó (lassú) lépése a C—X kötés heterolízise, karbokation képződése. A karbokation már gyors lépésben reagál tovább a nukleofillel. Az alifás S_N2 reakcióban viszont a C—X kötés hasadása és a C—Nu kötés létesülése egy lépéses (*koncertikus*) bimolekuláris folyamatban megy végbe. Ennek megfelelően a két reakció típus kinetikája is eltérő: első-, illetve másodrendű.



monomolekuláris
bimolekuláris

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

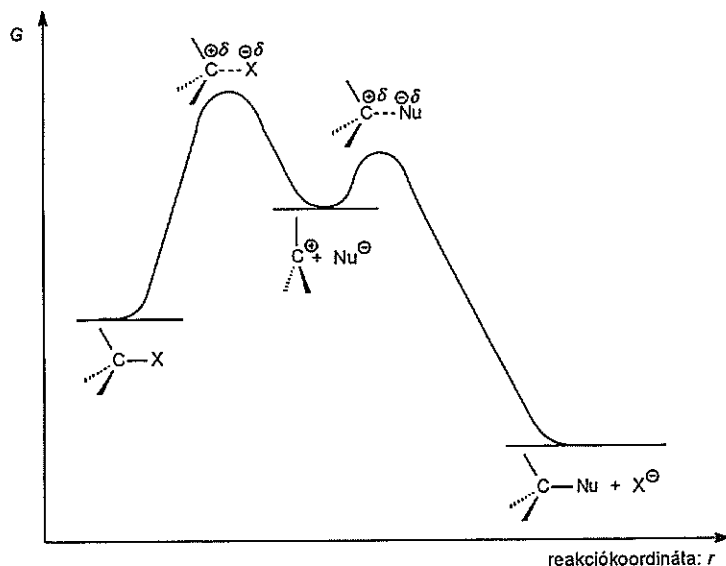
$$v = k [R-X][Nu]$$

S_N1
 S_N2



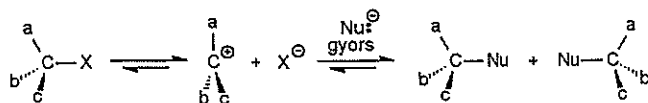
Alifás monomolekulás nukleofil szubsztitúció

A reakció két lépésben játszódik le, energiaprofiljára két maximum és egy nagy energiájú lokális minimum jellemző: az első maximum a karbéniumion képződéséhez vezető átmeneti állapothoz, a második, kisebb maximum a karbocation és a nukleofil közötti kötéshez vezető átmeneti állapothoz rendelhető. A két maximum közötti minimum a köztitermék, a karbocation energiállapota (3.1. ábra).



3.1. ábra. Az S_N1 reakció energiaprofilja

A reakciómechanizmus teljesen összhangban van a kísérletileg tapasztalható sztereokémiai következményekkel. Az sp^2 hibridállapotú centrális atomot tartalmazó és ezért planáris szerkezetű karbéniumion, amelynek betöltetlen p -pályája merőleges az sp^2 -pályák síkjára, a nukleofil mindkét oldalról támadhatja: így királis centrum esetén ($a \neq b \neq c$), az egyik enantiomerből kiindulva, elméletileg a termék a két lehetséges sztereoizomernek 1:1 arányú keveréke, azaz *racemizáció* várható.

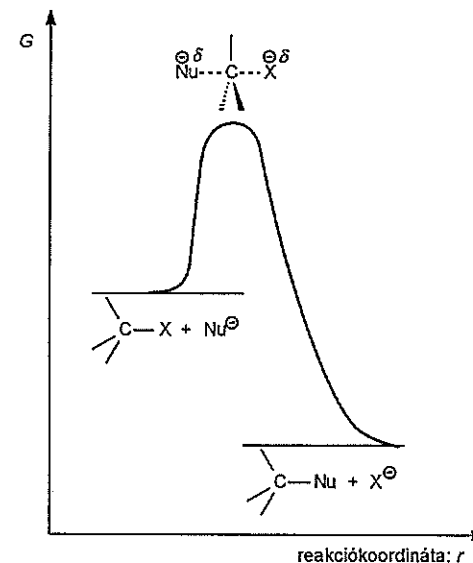


A *racemizáció* megvalósulásához azonban az is szükséges, hogy a heterolízissel képződő karbéniumion és a nukleofil egymástól eltávolodjanak, önállóan szolvatálódjanak, azaz külön-külön szolvátburokkal rendelkezzenek. Előfordulhat azonban az is, hogy a távozó csoport és a karbéniumion szoros ionpárt képezve közös szolvátburokban foglal helyet, és ezáltal a távozó csoport ellentétes oldaláról jövő támadás válik inkább kedvezményezetté. Így az

inverzióval képződő sztereoizomer nagyobb arányban lesz jelen a *retencióval* képződő termékhez képest. E két elvi lehetőség eseti megvalósulása elsősorban a karbéniumion stabilitásától és az oldószertől függ: stabilis karbéniumion és gyenge nukleofilitással rendelkező oldószerekben számíthatunk teljes *racemizációra*.

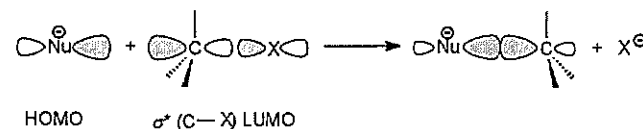
Alifás bimolekulás nukleofil szubsztitúció

Az S_N2 reakció egy lépésben megy végbe, és energiaprofilja egyetlen átmeneti állapottal jellemezhető (3.2. ábra).

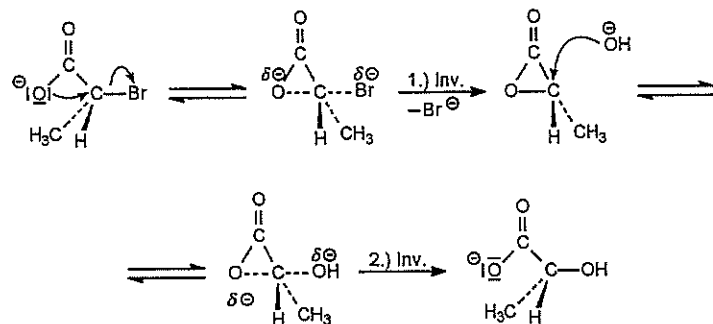


3.2. ábra. Az S_N2 reakció energiaprofilja

A reakció átmeneti állapotában a belépő nukleofil, a központi szénatom és a távozó csoport egy egyenesbe esik (180° -os szöget zárnak be). A reakcióban a C-X kötés fellazulásával (megnyúlásával) egyidejűleg (de nem szükségszerűen azonos mértékben!) alakul ki a C-Nu kötés: a reakció *koncertikus*, a kötéshasadás és -létesülés időbeni lefolyása azonban nem szükségszerűen szinkron folyamat. Mindez jól értelmezhető a *határmolekulapályák* analízisével is. A nukleofil ágens és az alkil-halogenid a kötéslétesülés (és energianyereség) szempontjából legkedvezőbb elrendeződése akkor valósul meg, ha a belépő nukleofil HOMO és a C-X kötés LUMO átlapolása a legnagyobb mértékű, vagyis, ha egymással 180° -os szöget zárnak be. E mechanizmus a reagáló centrum teljes *inverzióját* is megmagyarázza.



Némelykor az ún. *szomszédcsoport* részvétel miatt a nukleofil szubsztitúció sztereokémiai végeredménye teljes retenció. Például a 2-brómpropionsavból híg nátrium-hidroxidban a tejsav képződése retencióval megy végbe, amelynek oka az, hogy a reakció két lépésben játszódik le, azaz összességében páros számú inverzió történik.



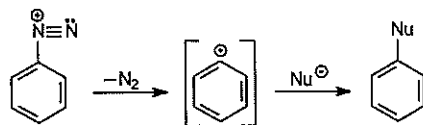
Aril-halogenidek nukleofil szubsztitúciója

Aril-halogenidek szén-halogén kötése a szokásos körülmények között kivitelezett nukleofil szubsztitúciós reakcióban általában nem reaktív, erre csak különleges reakciókörülmények és meghatározott szerkezeti feltételek adnak lehetőséget.

Aromás monomolekulás nukleofil szubsztitúció

Ez a reakciótípus kétféle mechanizmussal valósulhat meg. Az egyik, amelyet S_N1Ar szimbólummal jelölünk, és az alifás S_N1 reakció formális analógjának tekinthető, míg a másik, az ún. *arinmechanizmus*, amely eliminációs-addíciós lépéseken át megy végbe.

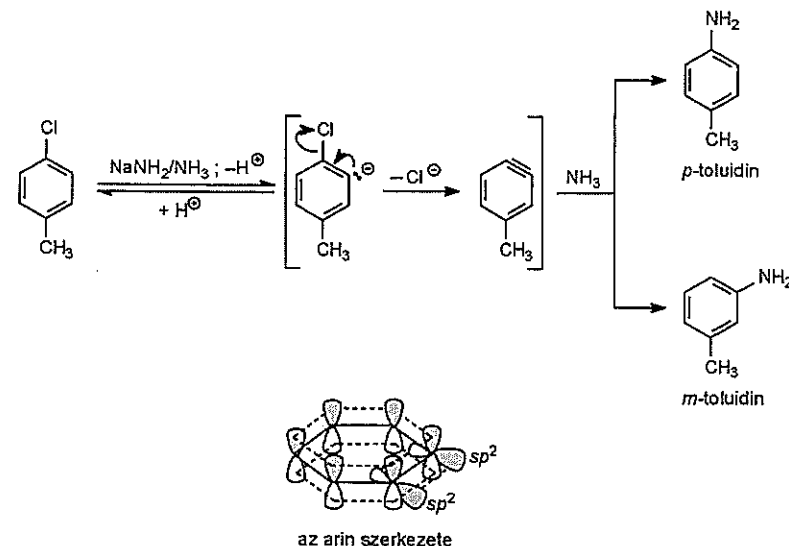
S_N1Ar -reakció. Aromás halogénvegyületekből ($Ar-X$) csak különleges körülmények esetén képződik Ar^+ -ion, mivel a $C_{sp^2}-X$ kötés heterolízisének energiaigénye igen nagy (a $C_{sp^3}-X$ kötés heterolíziséhez képest jóval nehezebben megy végbe), és ráadásul a képződő karbéniumion stabilitása is csekély. Kivételes példaként szolgálnak az aril-diazóniumvegyületek nukleofil szubsztitúciós reakciói, amelyek végbemenetelét az teszi lehetővé, hogy energetikailag előnyös, irreverzibilis folyamatban, nitrogénvesztéssel képződik az Ar^+ -ion.



Arinmechanizmusú nukleofil szubsztitúció

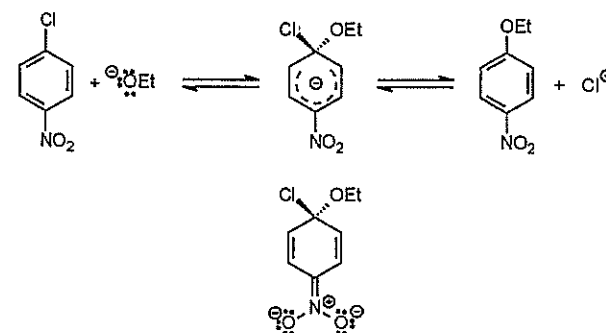
A reakció szubsztátuma olyan aril-halogenid, amely elektronszívó csoportot nem tartalmaz. A reakció során valamilyen erős bázis hatására deprotonálással, majd halogenid-vesztéssel nagyreaktivitású, formálisan hármas kötést tartalmazó arinmolekula képződik (ellentétben az acetilénnekkel, a harmadik $C-C$ kötés is sp^2-sp^2 -pályák között valósul meg),

amely a nukleofil partnerrel gyors lépésben alakul át a terméké. A sebességmeghatározó lépés – a szerkezettől függően – lehet a deprotonálás vagy a halogenid távozása. Ilyen reakció esetén, a belépő nukleofil nem szükségszerűen a halogént viselő szénatomhoz kapcsolódik, hanem a szomszédos szénatomra is beléphet, azaz ún. *cine*-szubsztitúció történik.



Aromás bimolekulás nukleofil szubsztitúció

Az aromás bimolekulás nukleofil szubsztitúció (szimbóluma: S_N2Ar) mechanizmusa eltér az alifás bimolekulás nukleofil szubsztitúció mechanizmusától. Aromás szubsztátum esetében a reakció köztiterméken, az ún. *Meisenheimer*-komplexeen keresztül, két lépésben megy végbe. Az átmeneti állapotban és a köztitermékben a negatív töltés diszpergálásához elektronszívó szubsztituens, például nitrocsoporthoz szükséges.



A kétlépéses reakció bármelyike lehet sebességmeghatározó. Ez elsősorban a szubsztátum szerkezetétől függ, bár a belépő nukleofil felépítése is befolyásolhatja. Többnyire a nukleofil támadása a lassúbb lépés.

Figyelemre méltó megállapítást tehetünk az aromás nukleofil szubsztitúció és az aromás elektrofil szubsztitúció összehasonlításával: vannak közös, de ugyanakkor eltérő sajátosságok. Mindkét reakció egy sp^3 hibridállapotú szénatomot is tartalmazó, az energia–reakciókoordináta diagramon nagy energiájú, de helyi minimumban helyet foglaló, intermediereken megy keresztül; ez a köztitermék az elektrofil szubsztitúcióban pozitív, a nukleofil szubsztitúcióban viszont negatív töltéssel rendelkezik.

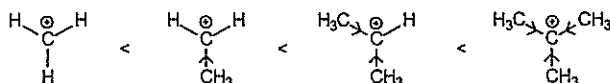
Nukleofil szubsztitúciót befolyásoló tényezők

A nukleofil szubsztitúciós reakciók mechanizmusa a szubsztátum, a távozó és belépő csoport szerkezetétől, és az oldószertől függ elsősorban. A reakció lefutását katalizátor is befolyásolhatja.

A szubsztátum szerkezetének hatása

a) Alkil-halogenidek

Mind az S_N1 , mind az S_N2 reakció esetében elektronos szempontból a centrális szénatomhoz kapcsolódó $+I$ és hiperkonjugációs-effektussal rendelkező elektronküldő alkilcsoportok növekvő számú jelenléte kedvező, mivel fokozzák az $R-X$ kötés polarizációját, és pozitív töltést diszpergáló képességük miatt az átmeneti állapot stabilitását (ez utóbbi hatás különösen karbokation intermedierek, azaz S_N1 reakció esetén jelentős).

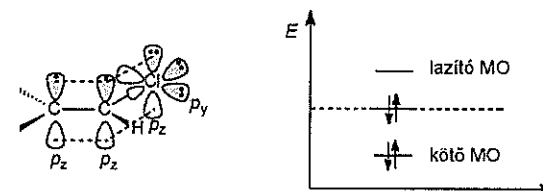


A centrális szénatomhoz kapcsolódó alkilcsoportok szterikus hatása azonban a két mechanizmusban eltérő. Az S_N1 reakció átmeneti állapotában a kiindulási vegyülethez képest a halogénatom távozása miatt csökken a *szterikus zsúfoltság*, ami energetikailag kedvező folyamat. A legjelentősebb a szterikus „megkönnyebbülés” a *tercier*-halogenidek átmeneti állapotában. Az S_N2 reakció átmeneti állapota zsúfoltabb a kiindulási vegyülethez képest, mégpedig *tercier*-halogenidek esetén a legnagyobb mértékben.

Az elektronos és szterikus hatások eredőjeként a centrális szénatom rendűsége szerint a reaktivitás S_N1 reakcióban a *tercier* > *szekunder* > *primer* sort követi, míg S_N2 reakcióban a *primer* > *szekunder* > *tercier* sor szerint változik. *Primer*-halogenidek szinte mindig S_N2 , *tercier*-halogenidek viszont S_N1 mechanizmus szerint reagálnak.

b) Vinil-halogenidek és aril-halogenidek

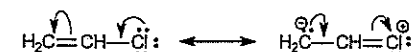
E vegyületek csökkent reakciókészsége nukleofil szubsztitúciós reakciókban a molekulapálya-elmélet alapján könnyen magyarázható. A halogénatom egyik, két elektront tartalmazó – és a $C=C$ π -kötésrendszer p_z -pályáival közel párhuzamosan orientált – p -pályája, valamint a π -kötésrendszer kölcsönhatásba lép, és a három pálya lineáris kombinációja három új molekulapályát hoz létre. Ezek közül a nettó energianyereséggel képződő két pálya összesen négy elektront tartalmaz (3.3. ábra). (Aril-halogenidek esetén hasonló jellegű kölcsönhatásban az aromás rendszer teljes π -elektronrendszere részt vesz).



3.3. ábra. A vinil-klorid szerkezete és MO-inak energiája

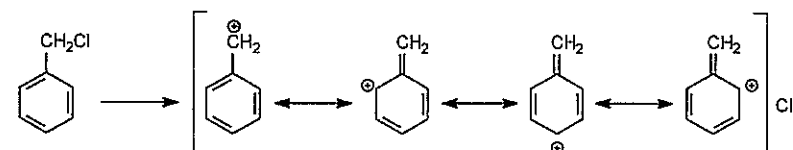
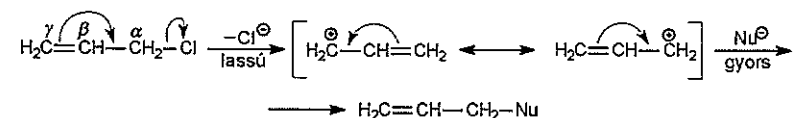
Az eredmény mind a vinil-, mind pedig az aril-halogenidek esetén azonos: a szén–halogén kötés fokozott stabilitása, kisebb polarizáltsága és polarizálhatósága.

A mezomériaelmélet is hasonló következtetéshez vezet. A klóratom $+M$ effektusa miatt a $C-Cl$ kötés a szokásosnál erősebb (egyszeresnél nagyobb kötésrend), ennek megfelelően reaktivitása az alkil-halogenidekhez képest mind S_N1 , mind S_N2 reakcióban jóval kisebb.

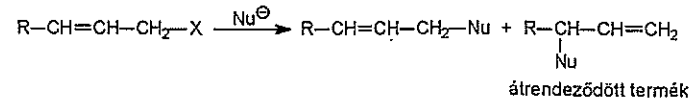


c) Allil- és benzil-halogenidek

Mindkét vegyületcsalád mind S_N1 , mind S_N2 reakcióban fokozott reaktivitású. Ez a tény elektronos okokra vezethető vissza, és mind a molekulapálya, mind a mezomériaelmélet alapján magyarázható. Az S_N reakció mindkét típusának átmeneti állapotát elektronküldő szubsztituens stabilizálja, így az allilcsoport olefin kötése felől, illetve a benzilcsoport aromás elektronrendszere felől a centrális szénatom felé irányuló elektronáramlás csökkenti az átmeneti állapot energiáját és így az aktiválási energiát is. Tehát e vegyületektől mind S_N1 , mind S_N2 mechanizmusú reakcióban fokozott reakciókészség várható. Az S_N1 reakció allil- és benzil-kationjának mezomer szerkezetét az alábbiakban mutatjuk be.



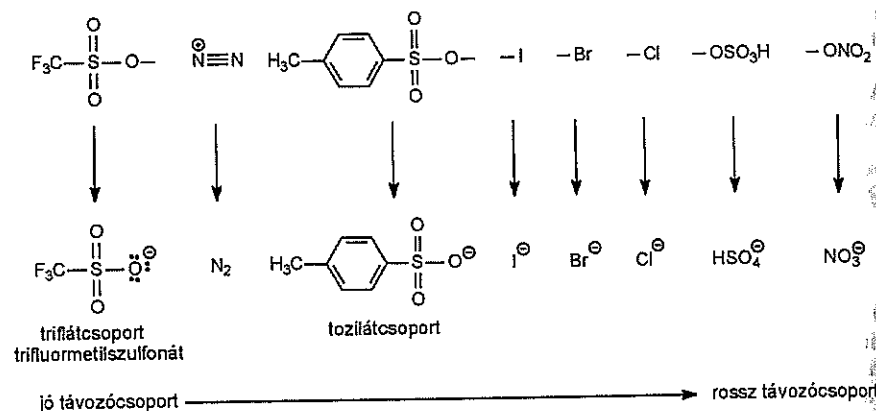
Amennyiben az allil-halogenid halogént viselő szénatomja elsőrendű (α -szénatom), és β -helyzetű olefin szénatomja alkilcsoporttal egyszeresen vagy kétszeresen helyettesített, úgy a nukleofil szubsztitúciós reakcióban gyakran *allilátrendeződés* is bekövetkezik.



A távozócsoport szerepe

Mind az alifás, mind az aromás nukleofil szubsztitúciós reakcióban a C-X kötés hasadása annál könnyebben következik be, minél nagyobb stabilitású az X távozócsoport (ez anion típusú kilépő csoport esetében az X^- bázis konjugált savának erősségével is jellemezhető: minél erősebb sav H-X, annál stabilisabb az X^-).

Távozócsoportok:



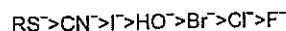
A semleges nitrogénmolekula is kiváló távozócsoport: ezzel függ össze a diazóniumvegyületek fokozott S_N1 reaktivitása. Ezzel szemben, kifejezetten gyenge távozó készséggel bírnak az $-\text{OH}$ -, $-\text{OR}$ - és $-\text{NH}_2$ -csoportok. A hidrox-, az alkoxi-, valamint az aminocsoport-savas közegben protonálódással – a már lényegesen jobb távozócsoportként viselkedő oxónium-, illetve ammóniumcsoporttá alakíthatók.

A halogénvegyületek gyakran megfigyelt mechanizmusfüggő reaktivitása szintén jól értelmezhető az előzők alapján. Például, az aromás bimolekuláris nukleofil szubsztitúciós reakciókban, miként említettük, gyakran az első lépés, vagyis a nukleofil támadása a lassú, sebességmeghatározó lépés; ilyen esetben a halogénvegyület reaktivitása a halogének növekvő $-I$ effektusa szerint, azaz a $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ sorrendben változik. Amennyiben viszont a második lépés, a halogenidion távozása a sebességmeghatározó, úgy a halogenid bázicitása szerinti, azaz előbbivel pont ellentétes sorrend érvényesül.

A támadó nukleofil szerepe

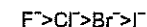
A nukleofilitás, mint már korábban említettük, nem azonos a bázicitással. Előbbi kinetikai tulajdonság, melyet egy elektrofilrel, rendszerint egy telített szénatommal szemben mutatott reaktivitással jellemeznek, utóbbi viszont termodinamikai paraméter, amely a jól definiált protonaffinitást fejezi ki. A nukleofilítást – bár összefügg a bázicitással – szterikus tényezők jelentősen befolyásolják. Halogénidek esetében minél nagyobb az ion mérete, annál nagyobb a nukleofilitása. E jelenség azzal magyarázható, hogy a nagyobb méretű gyengébben kötött külső elektrópárral, tehát nagyobb polarizálhatósággal függ össze. Az oldószer azonban jelentősen befolyásolhatja a nukleofilítást.

Protikus poláris oldószerben, például etanolban, a nukleofilitás az alábbi sorrendben változik:



vagyis a jobban szolvatálódó ion kevésbé reaktív.

Dipoláris aprotikus oldószerben, például acetonban, viszont a halogenidek reaktivitása megfordul:



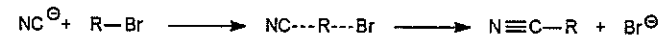
Ez esetben ugyanis a nemsolvatált (*csupasz* vagy *meztelen*) ionok nukleofilitása és bázicitása azonos sorrendet követ.

Az S_N2 reakció sebességét a nukleofil ágens koncentrációja jelentősen befolyásolja: minél nagyobb a koncentrációja, annál gyorsabb a reakció, ugyanakkor az S_N1 reakció sebességére nincs hatással, hiszen e reakció sebességmeghatározó lépésének kinetikai egyenletében csak a szubsztátum koncentrációja szerepel.

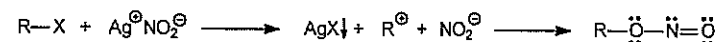
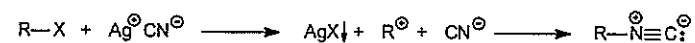
Ambidens nukleofilek

Az *ambidens* (jelentése: *kétfogú*) nukleofil ágensek, amelyek több nukleofil centrummal rendelkeznek, az alkilezési reakcióban többféle terméket eredményezhetnek. Tipikus ambidens nukleofil reagens a cianid- és a nitrit-anion. Termékként előző reakciójában C-alkilezéssel nitril, N-alkilezés révén izonitril képződhet. A nitrit-anion N-alkilezése nitrogyület, O-alkilezése viszont salétromossav-észter keletkezéséhez vezet. A tapasztalatok szerint a termékarányt az alkilezés mechanizmusa befolyásolja.

Az S_N2 mechanizmusú reakció a jobban polarizálható, kisebb elektronsűrűségű centrummal, a szénatommal, illetve nitrogénatommal megy végbe.



Az S_N1 mechanizmusú alkilezés viszont a nagyobb elektronsűrűséggel rendelkező nukleofil centrumon, a nitrogénatomon, illetve az oxigénatomon játszódik le.



A reakcióban képződő, rosszul oldódó ezüst-halogenid a karbéniumion képződését elősegíti.

Az oldószer szerepe

Az oldószer S_N1/S_N2 arányt befolyásoló hatása a kiindulási vegyületek és az átmeneti állapot szolvatációja révén érvényesül.

A karbokation intermedieren át lejártszódó S_N1 reakciójában az átmeneti állapot és a kilépő anion szolvatációs igénye jelentős, ennek megfelelően protikus poláris oldószer, például víz, alkohol, előnyös a reakció szempontjából. A bimolekuláris S_N2 reakció viszont aprotikus, különösen dipoláris aprotikus oldószerben, például dimetil-formamidban, dimetil-szulfoxidban gyorsabb, amikor is a reagens nukleofilitása kiválóan érvényesülhet.

Katalizátor szerepe

Katalizátorral a szubsztrátum reaktivitását kétféleképpen is növelhetjük. Elektrofil Lewis-savakkal, így például Ag^+ -ionokkal a szén-halogén kötés heterolízisét segíthetjük elő, így ez elsősorban $\text{S}_{\text{N}}1$ reakcióban hatékony.

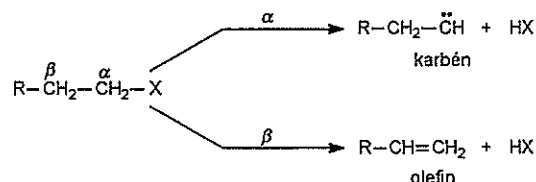


Alkil-klorid és alkil-bromid szubsztrátumok reaktivitását nukleofil katalizátorként ható jodid-ion hozzáítással növelhetjük, amikor is szubsztrátumként az *in situ* képződött nagyobb reaktivitású alkil-jodid vesz részt a reakcióban. Ez a módszer különösen $\text{S}_{\text{N}}2$ reakciókban előnyös.

Eliminációs reakciók (E)

Az eliminációs reakciókat az eliminálódó csoportok eredete szerint kétféle reakciótypusba sorolhatjuk. 1,1- vagy α -eliminációról és 1,2-, vagy β -eliminációról beszélhetünk.

Az α -eliminációban közttermékként egy karbén képződik (egyik jól ismert példája a kloroformból történő HCl eliminációs reakció). A termodinamikai szempontból előnyösebb β -elimináció sokkal gyakoribb reakció.



A β -eliminációs reakciók preparatív jelentősége sokkal nagyobb, ezért behatóbban ezzel a reakciótypussal foglalkozunk.

 β -Eliminációs reakció

A β -eliminációs reakció is különféle mechanizmussal mehet végbe. A nukleofil szubsztitúciós átalakulásokhoz hasonlóan, molekularitás szerint csoportosíthatók. Így *mono*- és *bimolekuláris* ($\text{E}1$, illetve $\text{E}2$) β -eliminációs mechanizmust különböztetünk meg. További felosztásuk alapját az eliminációban résztvevő $\text{C}-\text{X}$ és $\text{C}-\text{H}$ kötés felhasadásának időbeli lefolyása képezi. E szempontokat együttesen figyelembe véve, elvileg többféle mechanizmus lehetséges; a leggyakrabban azonban háromféle eliminációs mechanizmus fordul elő:

$\text{E}1$: a $\text{C}_\alpha-\text{X}$ kötés szakad fel először

$\text{E}1\text{cB}$: a $\text{C}_\beta-\text{H}$ kötés szakad fel először

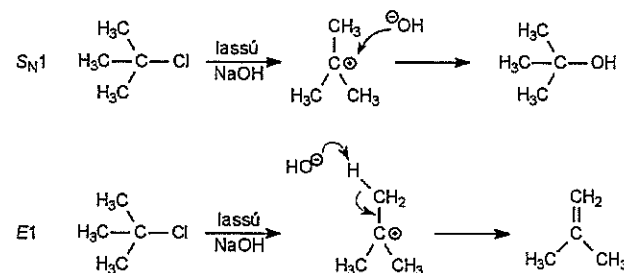
$\text{E}2$: mindkét kötés ugyanabban a lépésben szakad fel

E mechanizmusok egy-egy reakció esetében gyakran nem önállóan, hanem együttesen érvényesülnek.

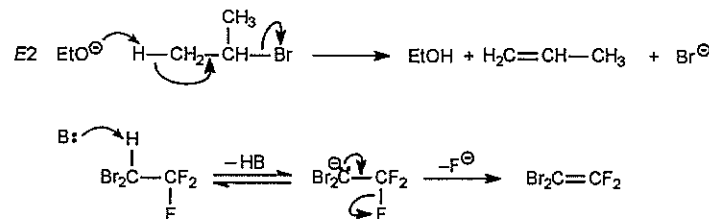
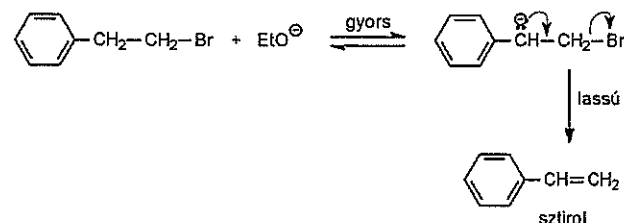
a) Monomolekuláris eliminációs reakciók

$\text{E}1$ reakció. Ennél a reakciónál az első, sebességmeghatározó lépés ugyanaz, mint az $\text{S}_{\text{N}}1$ reakció esetében, vagyis egy reaktív karbéniumion képződik (a reakció elsőrendű kinetikát követ), amely a követő lépésben alakul tovább, mégpedig: vagy a jelenlévő nukleofillel az

α -szénatomon reagál (l. előbb), vagy a β -szénatomról történő protonvesztéssel olefint képez. Például, a *tert*-butil-klorid lúgos hidrolízise esetén *tert*-butil-alkohol ($\text{S}_{\text{N}}1$) és/vagy izobutén ($\text{E}1$) képződhet.



$\text{E}1\text{cB}$ reakció. Mechanizmusát tekintve, az első, gyorsabb lépésben a halogénvegyület konjugált bázisa (innen az elnevezés), a megfelelő karbénion képződik, melyből a második sebességmeghatározó lépésben, a távozócsoport kilépésével alakul ki a végtermék. Példaként a sztírolhoz és egy halogénezett alkénhez vezető eliminációs reakció szolgál.



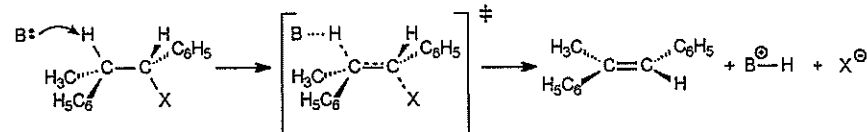
Ez a reakciótypus egyébként jóval ritkább, mint az $\text{E}1$ vagy $\text{E}2$ mechanizmus. Elsősorban akkor mehet végbe, ha a szubsztrátum elektronszívó csoporttal rendelkezik, amely a karbéniont stabilizálni képes, valamint ha a példában szereplő brómatom helyén rosszabb távozócsoport (például F , $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) van.

b) Bimolekuláris eliminációs reakciók ($\text{E}2$)

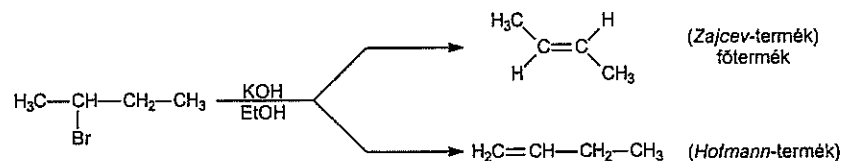
A $\text{C}-\text{X}$ és $\text{C}-\text{H}$ kötések hasadása kinetikai szempontból egy lépésben, koncertikus mechanizmus szerint játszódik le (a két kötés szakadása azonban nem szükségszerűen szinkron módon megy végbe). Az átmeneti állapot felépítésében a halogénvegyület és a bázis egyaránt részt vesz.

Az eliminációs reakció sztereo- és regiokémiája

Egy eliminációs reakcióban sztereo- és/vagy regioizomer olefinek képződhetnek. A lehetséges kétféle sztereoizomer közül általában az *E* geometriai izomer a stabilisabb, és az képződik túlnyomóan vagy kizárólagosan. Az *E2* reakció lefutását az eliminálódó csoportok sztereo- és regiokémiai viszonyai jelentősen befolyásolják. A lehetséges átmeneti állapotok közül az lesz a kedvezőbb, amelyben az eliminálódó csoportok az egy síkban lévő $\text{H}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{X}$ szerkezeti egységben antiperiplanáris helyzetet foglalnak el (*anti*-elimináció); e reakció terméke az *E*-olefin. Ezt az esetet illusztrálja a következő példa is.



Regioizomer olefinek képződésére azoknak a halogénvegyületeknek β -eliminációs reakciójában van lehetőség, amelyek kétféle α -hidrogénnel rendelkeznek.



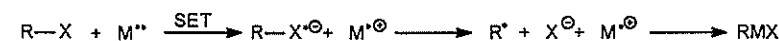
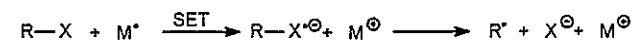
A két regioizomer alkén közül a többszörösen szubsztituált olefinkötést tartalmazó *Zajcev*-termék termodinamikailag stabilisabb, mint a kevésbé szubsztituált *Hofmann*-termék (vö. olefinek stabilitása). A regioizomerek aránya az elimináció mechanizmusától függ. A monomolekuláris *E1* mechanizmus szerint lejátszódó reakciókban általában a *Zajcev*-termék képződik túlnyomóan. Az *E2* mechanizmus esetében a két izomer arányát több tényező is befolyásolja, így a szubsztrátum, különösen a távozócsoport szerkezete, az alkalmazott bázis térkitöltése és az oldószer típusa. Így erősen elektronszívó, nagyobb térkitöltésű távozócsoport (pl. bróm helyett $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$) esetében a bázis a savasabb, szterikusan jobban hozzáférhető protonokat szakítja le (ugyanennek a protonnak a támadását segíthetjük elő nagy térkitöltésű bázissal is).

Szubsztitúció és elimináció egymás mellett

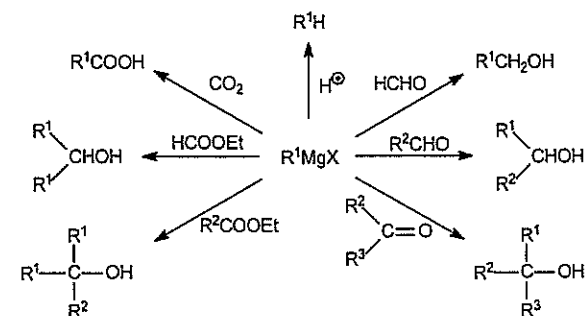
A tapasztalatok szerint a szubsztitúció/elimináció aránya a monomolekuláris mechanizmus ($S_N1/E1$) esetében nagyobb, mint a bimolekuláris ($S_N2/E2$) esetben. Az $S_N2/E2$ arányt a reagens nukleofilitásával és a hőmérséklettel befolyásolhatjuk: kisebb nukleofilitás, nagyobb bázicitású reagens és magasabb hőmérséklet az eliminációnak kedvez. Ha a reagens nukleofilitása és bázicitása összemérhető, úgy a két reakció egymás mellett is lejátszódhat.

Reakció fémekkel

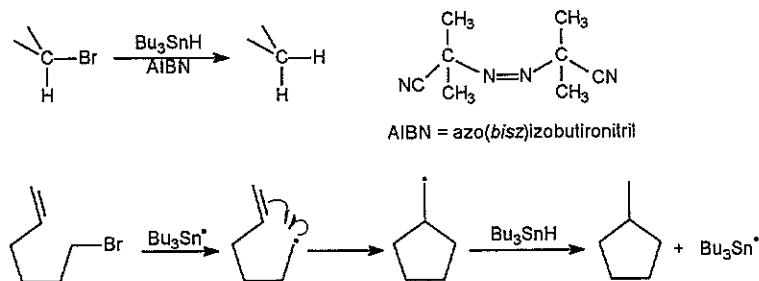
A monohalogen-vegyületek fémekkel *egyelektron*-átmenettel járó, ún. SET (jelentése: single electron transfer) reakcióban reagálnak.



Fémnátriummal *Wurtz*-reakcióban alkánok (l. alkánok szintézise), lítiummal lítiumorganikus vegyületek keletkeznek. A kétértékű magnézium esetében éteres oldatban a fém bekelődésével magnéziumorganikus, *Grignard*-vegyületek, cinkkel cinkorganikus vegyületek képződnek. E fémorganikus vegyületek karbanion szolgáltatására képesek, és így elektrofilekkel készségesen reagálnak. Különösen a *Grignard*- és lítiumvegyületek igen sokrétűen alkalmazhatók a szintetikus kémiában. A *Grignard*-vegyületek fontosabb reakcióit foglaltuk össze az alábbi ábrán.

**Gyökös reakciók**

Alkil-bromidok és alkil-jodidok gyökös reakcióban, tributil-ónhidriddel a megfelelő alkánra redukálhatók. Abban az esetben, ha a szén-halogén kötés homolízisével képződő gyökös centrumtól megfelelő távolságban egy olefinkötés is jelen van, úgy gyűrűzárási reakció is végbemehet.



Fontosabb származékok

A halogénvegyületeket, főként a poliklórszármazékokat (diklór-metán, kloroform) korábban a vegyiparban oldószerként elterjedten használták. Toxicitásuk és környezetvédelmi szempontok miatt ma egyre inkább háttérbe szorulnak. Gyógyászati alkalmazásukat is toxicitásuk korlátozza.

Az egyik legismertebb szerves oldószer a kloroform, májkárosító hatású, ráadásul állás közben belőle oxidációval a szintén erősen toxikus foszgén keletkezik. Ennek a gyökös folyamatnak az elkerülésére, sötét üvegben kell tárolni.

A difluordiklórmétán Freon 12 néven ismert, hűtőberendezések hűtőgázaként alkalmazták. Ma kiszorulóban van, mert hasonlóan egyéb halogénezett szénhidrogénekhez károsítja a Föld ózonsztratoszférát.

A preparatív kémiában alkilezőszerként gyakran alkalmazzuk az alkil-halogenideket. Főként a reaktívabbak mutagének és rákkeltők lehetnek.

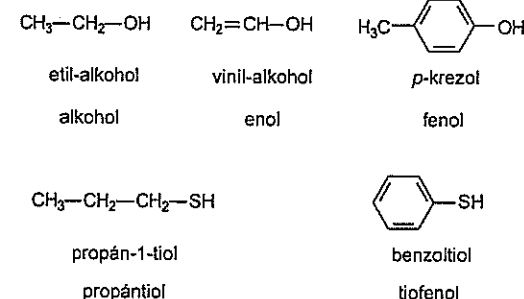
4. fejezet

SZÉNHIĐRÓGÉNEK HIDRÓXISZÁRMÁZÉKAI ÉS KÉNTARTALMÚ ANALÓGJAIK

Alkoholok és fenolok, tiolok és ariltiolok

Szénhidrogének valamely hidrogénatomjának hidroxicsoportha való cseréjével a megfelelő hidroxiszármazékhoz jutunk, mégpedig sp^3 hibridállapotú szénatom szubsztitúciójánál *alkohol*, sp^2 hibridállapotú szénatom esetén *enol* vagy *fenol* kapunk.

Az alkoholokkal analóg kéntartalmú vegyületeket *tioloknak* (régén *merkaptánoknak*), a fenol kéntartalmúját *benzoltiolnak* (korábban *tiofenolnak*) nevezzük.



Az enolok az oxo-enol tautóméria miatt legtöbb esetben oxo formában léteznek, így a vinil-alkohol sem létezik, képződését követően acetaldehiddé alakul (l. acetilén és víz reakcióját). Az oxo-enol tautóméria az oxovegyületek reaktivitásában fontos szerepet játszik (l. 315. old.).

Alkoholok, fenolok, tiolok és származékaik előfordulása

A kis szénatomszámú alkoholok ritkán és kis mennyiségben fordulnak elő a természetben. Származékaik (éterek, észterek) viszont nagyon elterjedtek a növényvilágban. A hosszabb szénatomszámú alkoholok szabad formában is fellelhetők, főként mint a viaszok (l. karbonsavszármazékok) és illóolajok komponensei. Sok bonyolult szerkezetű alkohol szénhidrátokhoz kapcsolódva glikozidként halmozódik fel a növényekben. Ezekkel a természetes anyagok körében foglalkozunk részletesebben (l. 495. old.).

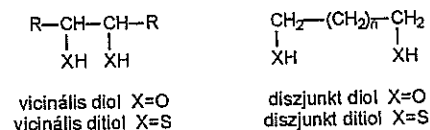
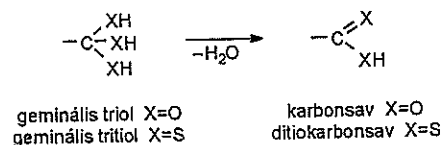
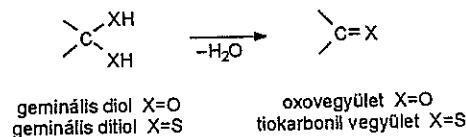
A kén számos, főként élő szervezetek felépítő molekulákban fordul elő, így például az —SH funkciós csoport a ciszteinben és a koenzim-A-ban.

A különböző fenolvegyületek a növényvilágban nagyon elterjedtek, például a növények elfásodott szövete, a lignin túlnyomórészt koniferil-alkohol és különféle fenolok polimerje.

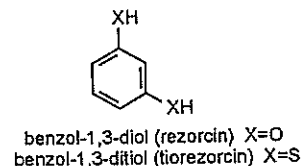
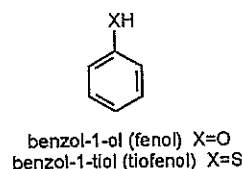
Egyes kőolajokban és kátrányokban is előfordulnak fenolszármazékok, amelyek kőszénkát-rány száraz desztillációjával nagyobb mennyiségben is kinyerhetők. A különböző fenol-éterek és fenolglükozidok ugyancsak megtalálhatók számos növényi és állati szervezetben. A növényi savak között is nagy számban találunk fenolokat.

Alkoholok, fenolok és kéntartalmú analógjaik csoportosítása

Az alkoholokat a szénatom rendszere szerint a halogénszármazékokhoz hasonlóan csoportosítjuk, így megkülönböztetünk *primer*, *szekunder* és *tercier* alkoholokat. Feloszthatjuk őket a hidroxilcsoportok száma, azaz értékűség szerint is, mégpedig egy- vagy többértékű alkohollá. A többértékűek lehetnek *geminális*, *vicinális* vagy *diszjunkt* elrendeződésűek. A geminális diolok az oxovegyületek hidratálásával képződő bomlékony vegyületek. A geminális trihidroxi-származékok a karbonsavakból vízfelvétellel vezethetők le, önállóan nem létezők, csak egyes származékaik, például észterek stabilak. Az alkoholok kéntartalmú analógjainak, a tioloknak a csoportosítása is hasonlóan történik.

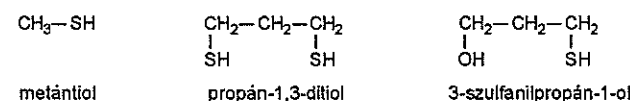
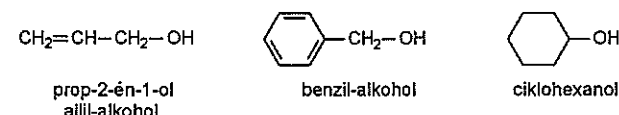
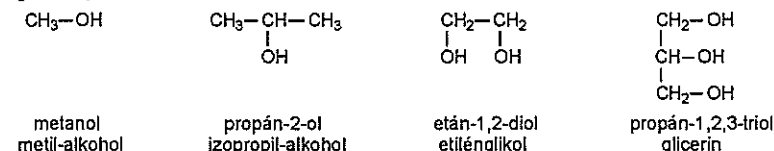


A fenolok (tiofenolok) ugyancsak lehetnek egy- vagy többértékűek.



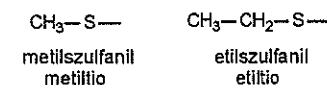
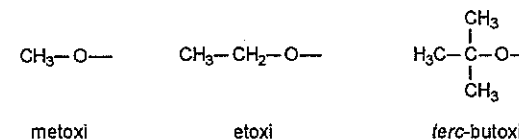
Alkoholok, fenolok és kéntartalmú analógjaik nevezéktana

Alkoholok elnevezése a szubsztitúciós nomenklatúra szerint az alapszénhidrogén nevéből -ol utótag hozzáillesztésével történik. Előtagként a hidroxil megnevezés használatos. Csoportfunkciós névalkotás esetén pedig a szénhidrogéncsoport nevéhez az *alkohol* szót illesztjük. Az alkoholokkal analóg kéntartalmú vegyületeket -tiol utótaggal ellátva *tioloknak* (régebben *merkaptánoknak*), a fenol kénmegfelelőjét *benzotiolnak* (régebben *tiofenolnak*) nevezzük. Előtagként mindkét esetben a *szulfanil* megnevezés használatos. Mindkét vegyülettípus számos képviselőjének triviális neve is van.

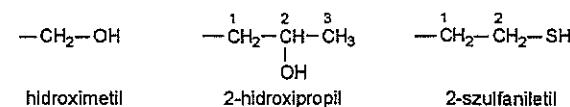


Az alkoholokból levezethető csoportok elnevezésére a *metoxi*, *etoxi*, *propoxi* stb. (általában *alkoxi*) neveket használjuk.

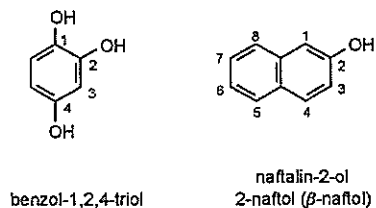
A tiolokból származtatott csoportok elnevezésére a *metilszulfanil*- (vagy régebben *metil-tio*-) stb., azaz általában *alkilszulfanil* neveket használjuk.



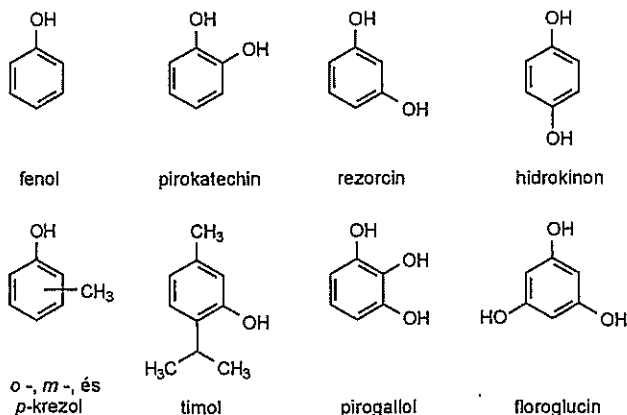
A hidroxil- vagy szulfanilcsoportot tartalmazó alkilcsoportok névadására az alábbi példák szolgálnak:



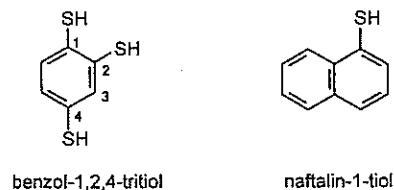
Fenolok elnevezésénél az alapszénhidrogén nevéhez szintén az *-ol* végződést illesztjük.



Számos fenol esetében a gyakorlatban csak a triviális nevet használjuk.



A fenolok kéntartalmú megfelelőit régebben a fenol nevéből a *tio-* előtag hozzáillesztésével képezték. Ma a szabályok itt is csak a *-tiol* utótag és *szulfanil-* előtag használatát engedik meg.



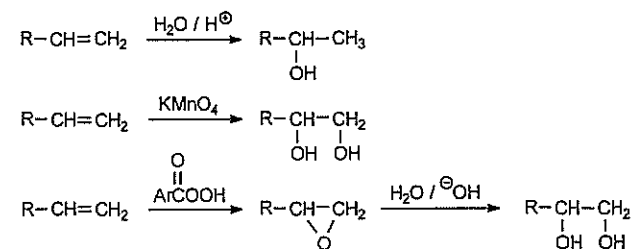
Alkoholok előállítása

A különböző rendű és értékű alkoholok előállítására igen sokféle és változatos módszer ismeretes, az alábbiakban csak a leggyakoribb eljárásokat említjük.

Alkénekből

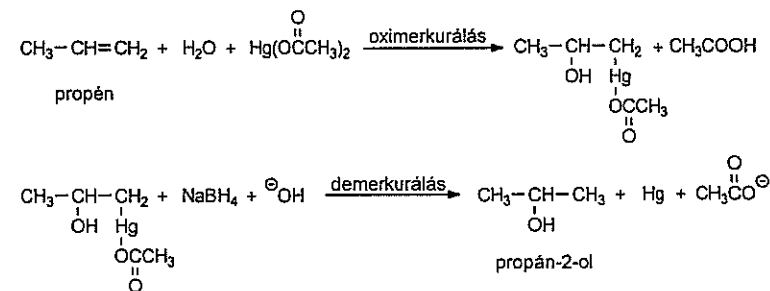
Alkének hidratálásával, hidroxilezésével, epoxidálásával

Ezekkel a reakciókkal – mint a telítetlen szénhidrogének addíciós és oxidációs átalakulásai – már foglalkoztunk (l. 165. old.).



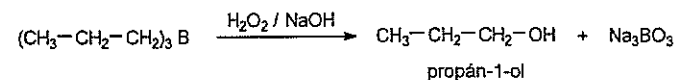
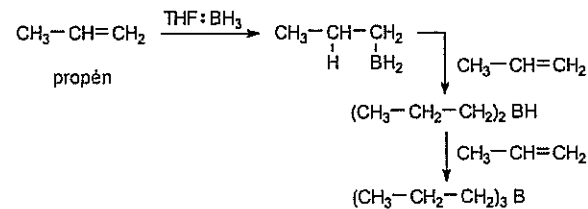
Alkének oximerkurálását követő redukciójával

Alkének vízáddíciója higany(II)-acetát jelenlétében higanyszármazékot (oximerkurálás) eredményez, melyből nátrium-tetrahidrido-boráttal lúgos közegben végzett redukcióval alkoholt kapunk. A reakció nagyfokú regioszelektivitást mutat és követi a *Markovnyikov*-szabályt.



Alkének hidrobórlást követő oxidációjával

A borán tetrahidrofuránnal képzett komplexe alkének jelenlétében háromlépéses addícióban trialkilboránt képez. A trialkilborán hidrogén-peroxidos oxidációja és hidrolízise olyan alkoholt eredményez, ami megfelel az olefin *anti-Markovnyikov*-orientáció szerinti vízáddíciójának.



Alkil-halogenidekből lúgos hidrolízissel

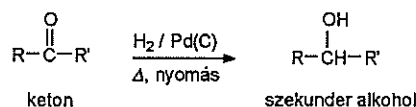
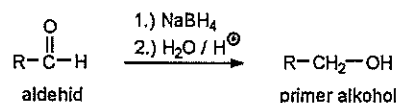
A reakciót az alkil-halogenideket tárgyaló fejezetben már részletesen ismertettük (l. 214. old.).



Oxovegyületekből

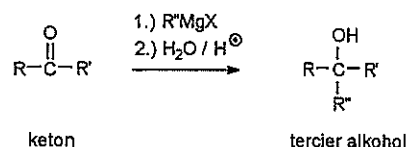
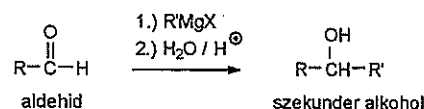
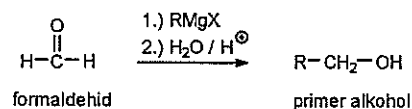
Redukciós módszerekkel

Az aldehidek és ketonok redukciója alkoholokhoz vezet. A redukció végrehajtható katalitikus hidrogénezéssel, Pd- vagy Ni-katalizátor jelenlétében vagy fémhidridekkel (LiAlH_4 , NaBH_4). A redukció során aldehidekből primer alkoholt, ketonokból szekunder alkoholt nyerünk. A reakciók mechanizmusát az oxovegyületeknél (l. 313. old.) tárgyaljuk.



Grignard-reakcióval

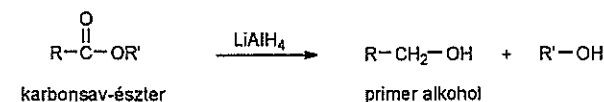
A Grignard-reagens segítségével formaldehidből primer alkoholt, más aldehidekből szekunder alkoholt, illetve ketonokból tercier alkoholt lehet előállítani. A reakciókat bővebben az oxovegyületeknél (l. 311. old.) mutatjuk be.



Karbonsavakból és savszármazékokból

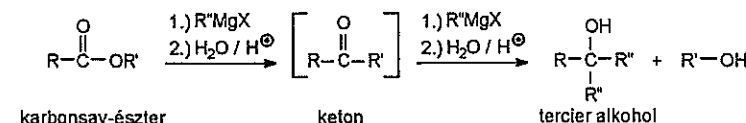
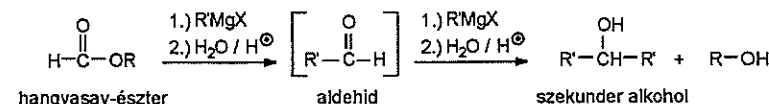
Karbonsavak és észterek redukciójával

A karbonsavak és észterek lítium-tetrahidrido-alumináttal (LiAlH_4) primer alkoholokká alakíthatók.



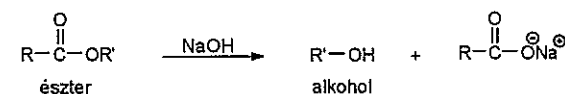
Észterekből Grignard-reakcióval

A hangyasav észtereinek Grignard-reakciója szekunder alkoholt, egyéb karbonsavészterek pedig tercier alkoholt eredményeznek. A folyamat a karbonsavszármazékokra jellemző addíciós-eliminációs mechanizmusú szubsztitúciós reakció (l. 346. old.) szerint játszódik le és első lépésben aldehidek vagy ketonok képződnek, amelyek újabb Grignard-reagenssel addíciós reakcióval eredményezik az alkoholokat.



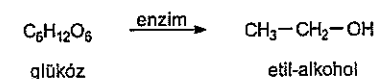
Észterek hidrolízisével

Észterek lúgos hidrolízisével (elszappanosítással) alkoholt és a megfelelő karbonsav sóját lehet előállítani. A módszer gyakorlati szempontból is fontos, mivel a természetben számos alkohol észterként, például gyümölcsészterként, viaszként, illetve zsírként fordul elő.



Egyéb ipari módszerekkel

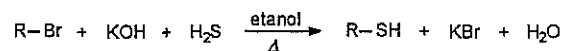
Az etil-alkoholt nagy mennyiségben szénhidráttartalmú növényi alapanyagok (burgonya, kukorica, cukorgyári melasz, gyümölcs stb.) biológiai fermentációjával állítják elő. Egyes enzimek az összetett szénhidrátokat glükózzá bontják, melyből az ún. szeszes erjedés eredményeként etanol képződik.



Tiolk előállítása

Alkil-halogenidekből S_N-reakcióval

Alkil-halogenidek lúgos közegben kén-hidrogén-felesleg mellett tiolokká alakulnak.

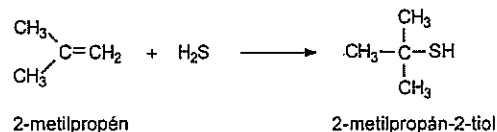


Az alkoholos kálium-hidroxid-oldaton átbuborékolgatott kén-hidrogénből kálium-hidrogén-szulfid szabadul fel és ez szolgáltatja a HS⁻-iont.

A kén-hidrogén-felesleg visszaszorítja a képződött tiol reakcióját az alkil-halogeniddel, amely dialkil-szulfid melléktermékhez vezetne.

Olefinekből kén-hidrogén addíciójával

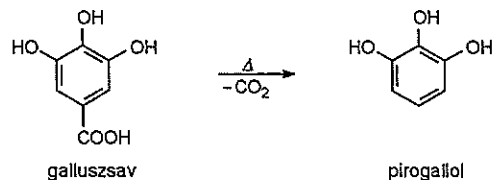
A reakció az alkének hidratációjával analóg folyamat.



Fenolok előállítása

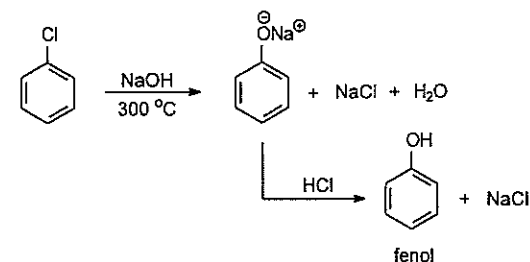
Természeti forrásból

A növényvilágban gyakoriak a különböző fenolgyeületek, például a növényi savak közül az egyik legelterjedtebb a galluszsav, melynek decarboxilezésével könnyen előállítható a pirogallol.



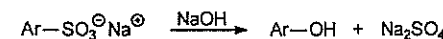
Aril-halogenidekből alkáliömllesztéssel

A csökkent reaktivitású aril-halogenidekből lúg hatására erőlyes körülmények között arin-mechanizmusú S_N-reakcióban fenol képződik (l. 218. old.).



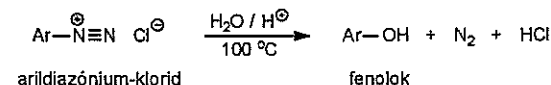
Aril-szulfonsavak alkáliömllesztésével

Aromás szulfonsavak nátriumsóinak alkáliömllesztése fenolok laboratóriumi és ipari előállítására alkalmas.



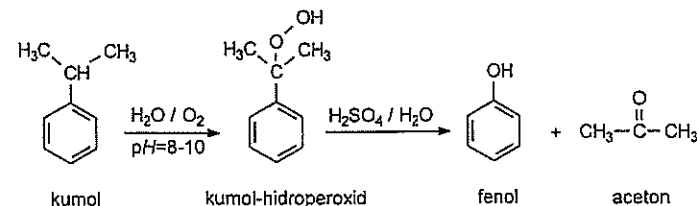
Diazóniumsók hidrolitikus bontásával

Az aromás primer aminok diazotálásával képződő diazóniumsók (l. 297. old.) vizes savas melegítéssel fenolokká alakulnak.



A fenol ipari szintézise

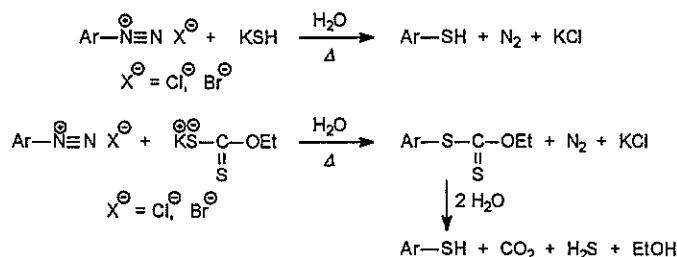
A fenol az egyik legfontosabb alapanyaga a műanyaggyártásnak, például a fenol-formaldehid gyantáknak, illetve a gyógyszeriparnak, például az *aszpirin*nek. A fenol ipari előállításának leggazdaságosabb módja kumolból indul ki, amit a kőolaj krakkolásánál nyert propén és a benzol *Friedel-Crafts*-reakciójával állítanak elő (l. 189. old.). A kumolt lúgos-vizes közegben levegővel oxidálják kumol-hidroperoxiddá, amit híg kénsavval fenollá és acetonná bontanak el. A melléktermékként képződő aceton szintén fontos vegyipari alapanyag.



Ariltiolok előállítása

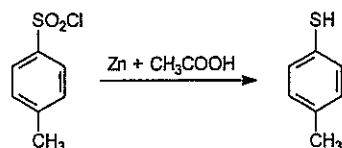
Diazóniumvegyületekből

Diazóniumvegyületekből a diazóniumcsoport szulfanilcsoportra való cseréjével tiofenolok nyerhetők. A reakció elvégezhető kálium-hidrogén-szulfiddal, vagy az ún. xantogenátos módszerrel (*S*-kálium-*O*-etil-ditio-karbamáttal) vizes közegben.



Szulfonsavkloridokból

Szulfonsavkloridok redukciója a megfelelő tiofenolszármazékhoz vezet.



Alkoholok, fenolok és tiolok fizikai tulajdonságai

Az egyértékű alkoholok homológ sorának tagjai C_{11} -ig folyékony halmazállapotúak, C_{12} -től pedig kristályos vegyületek. A kisebb szénatomszámú alkoholok a hidrogénkötés kialakítására alkalmas hidroxilcsoportnak köszönhetően könnyen képeznek asszociátumokat, így forráspontjuk viszonylag magas, és jól oldódnak vízben. A nagyobb szénatomszámú alkoholok oldékonyságát döntően a hosszabb alkilcsoportok között kialakuló diszperziós kölcsönhatások befolyásolják, így vízben nem, ellenben apoláris oldószerekben jól oldódnak. Az azonos szénatomszámú izomer alkoholok esetében az elágazások hatására általában csökken a forráspont és megnő az olvadáspont. A 4.1. táblázat néhány fontosabb alkohol olvadáspont- és forráspontadatait tartalmazza.

4.1. táblázat. Alkoholok olvadás- és forráspontja

Szénlánc	Név	Képlet	Op.(°C)	Fp.(°C)
C_1	metanol	CH_3OH	-97,8	64,7
C_2	etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114,5	78,4
C_3	propán-1-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	-127	97,2
	propán-2-ol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-89,5	82,5
C_4	bután-1-ol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	-89,8	118
	bután-2-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	-114,7	99,5
	2-metilpropán-1-ol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	108,1
	2-metilpropán-2-ol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25,6	82,9

A tiolok illékony, kellemetlen szagú vegyületek, melyek gyengébb hidrogénkötéseket alakítanak ki mint az alkoholok, ezért a megfelelő alkoholoknál alacsonyabb a forráspontjuk, és vízben gyengébben oldódnak (4.2. táblázat).

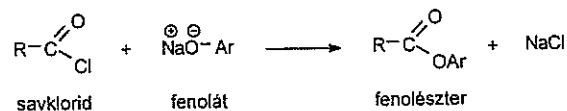
4.2. táblázat. Tiolok olvadás- és forráspontja

Szénlánc	Név	Képlet	Op.(°C)	Fp.(°C)
C_1	metántiol	CH_3SH	-123	6
C_2	etántiol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	-144	37
C_3	propán-1-tiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SH}$	-113	67
	propán-2-tiol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHSH}$	-131	58
C_4	bután-1-tiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	-116	98

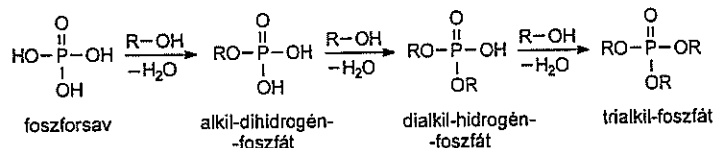
Az egy- és többértékű fenolok általában kristályos, színtelen vegyületek, legtöbbjük desztillálható. A hidroxicsoporthoz számának növekedésével a vízben való oldhatóság nő és csökken az oldhatóság szerves oldószerekben. A 4.3. táblázat a fenol és néhány fontosabb származékának adatait tartalmazza.

4.3. táblázat. Fenol és fenolszármazékok olvadáspont- és forráspontadatai

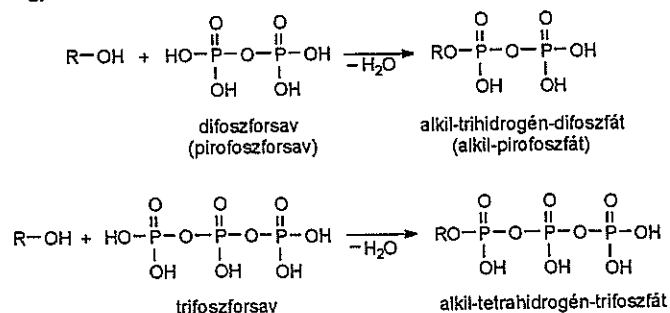
Név	Képlet	Op.(°C)	Fp.(°C)
fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	42	181,4
α -krezol	$\alpha\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	30,8	190,8
m -krezol	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	11,7	202,8
p -krezol	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	34,6	202,3
timol	$2,5\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	51,5	232
α -naftol	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	96	278
β -naftol	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	122	294

**Szervetlen savak észterei**

Foszforsav észterei. Alkohokok foszforsavval alkil-foszfátot képeznek.

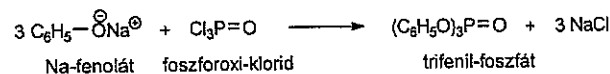


A foszforsavból vízkilépéssel képződő anhidridek, a difoszforsav (pirofoszforsav) és a trifoszforsav ugyancsak észtert képeznek az alkoholokkal.

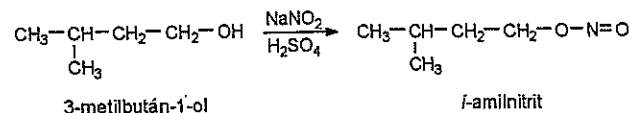


Az alkoholok foszforsav-észterei fontos szerepet játszanak az élő szervezetben lejátszódó kémiai folyamatokban. Például, a szénhidrátok foszforsavas észterei az ún. *cukorfoszfátok* az anyagcsere-folyamatokban nélkülözhetetlenek. A *nukleinsavak* és a *nukleotid polifoszfát koenzimek* felépítésében ugyancsak részt vesznek a különböző foszforsavak.

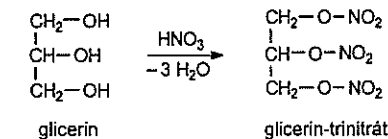
A fenolok Na-sója foszforoxi-kloriddal szintén észtert eredményez, mégpedig trifenil-foszfátot.



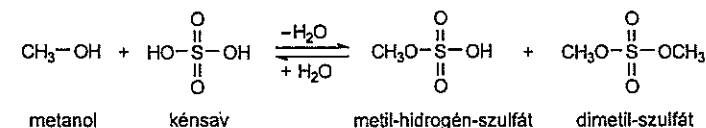
Salétromossav észterei. Az alkoholok salétromossavval képzett észterei az alkil-nitritek. A gyógyászatban *amilnitrit* néven értágítóként alkalmazott vegyület a 3-metilbután-1-ol salétromossavas észtere. Előállításakor a reakcióelegyben nátrium-nitritből kénsav segítségével szabadítják fel a reagensként használt salétromossavat.



Salétromsav észterei. Az alkoholokat salétromsavval észteresítve alkil-nitrátok nyerhetők. Az iparban robbanóanyagként, a gyógyászatban pedig értágítóként használják a glicerintri-nitrátot, amit helytelenül *nitroglicerinn* néven is emlegetnek.

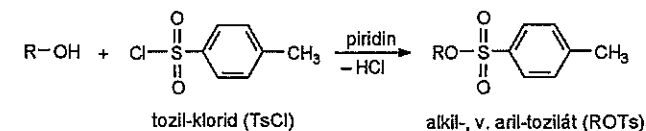


Kénsav észterei. Olefinek előállítási lehetőségeként már találkoztunk az alkoholok és a kénsav magas hőmérsékleten (170 °C) végrehajtott reakciójával (l. 159. old.). Az átalakítást 100 °C-on végezve alkil-hidrogén-szulfát (kénsavfészter) és dialkil-szulfát (kénsavészter) keverékét kapjuk. A reakcióban melléktermékként dimetil-éter is keletkezik (l. 255. old.).



A metanol kénsavésztere a dimetil-szulfát erőlyes metilezőszer, alkalmas hidroxilcsoport és aminocsoport metilezésére. Használatakor körültekintően kell eljárni, mivel nagyon erős mérég.

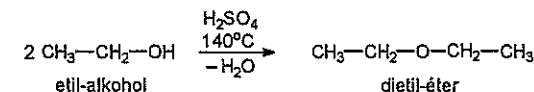
Szulfonsavak észterei. Az alkoholok és fenolok szulfonsavakkal képzett észterei a szulfonátok. A gyakorlatban különösen a *p*-toluolszulfonsav (metánszulfonsav) észterei az ún. *tozilátok* (*mezilátok*) jelentősek (l. 245. old.). Előállításukra az alkoholt vagy a fenolt savmegkötő (piridin) jelenlétében *p*-toluol-szulfonsavkloriddal (tozil-kloriddal = TsCl) reagáltatják.



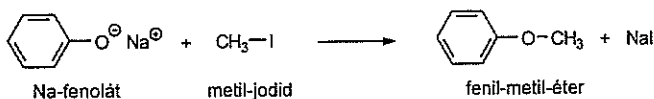
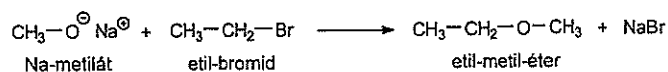
A tozilátok rendszerint jól kristályosodó vegyületek.

Alkoholok és fenolok alkilezése – éterképzési reakciók

Az első szerves kémiai szintézisek egyike volt az etil-alkohol és kénsav reakciója, ami dietil-étert eredményezett (*Cordus*, 1540). Az átalakulás során – mivel a hőmérséklet nem magasabb 140 °C-nál – éter képződik és nem olefin (l. 255. old.).



Az alkoholok és fenolok *O*-alkilezésére a leggyakrabban alkalmazott módszer a *Williamson*-féle éterszintézis. A reakcióban tetszőleges alkoholát- vagy fenolátion reagál alkil-halogeniddel S_N2 mechanizmus szerint.

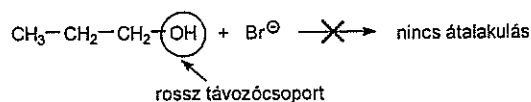
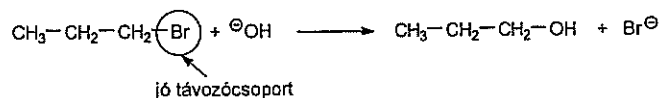


Az éterszintézisekkel a későbbiekben részletesen foglalkozunk (l. 255. old.).

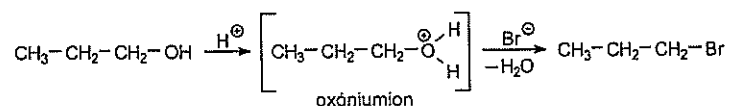
Alkoholok nukleofil szubsztitúciós reakciói

Alkoholok savkatalizált S_N -reakciói

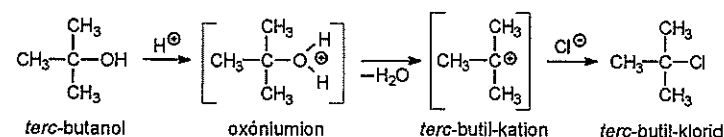
Az alkil-halogenidek S_N -reakcióinak tárgyalásánál már foglalkoztunk azzal a ténnyel, hogy a halogén annál jobb távozócsoport, minél gyengébb bázis a kihasadó halogenidion. Az alkoholok hidroxilcsoportja rossz távozócsoport, mivel az HO^- -ion nagyon erős bázis, így semleges vagy lúgos közegben nem cserélhető ki.



Savas közegben viszont végbemegy a reakció, mivel a bázikus oxigén protonálódásával képződő oxóniumion már jó távozócsoport, amely gyengén bázikus vízmolekula formájában kihasad.



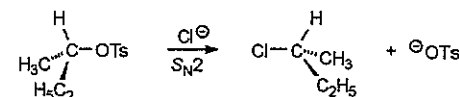
Primer és szekunder alkoholok esetében erőlyes körülményeket kell alkalmazni (vízmentes $\text{ZnCl}_2 + \text{cc.HCl}$), de a reakcióképesebb tercier-, allil- és benzil-alkoholok esetében már a vizes cc.HCl hatására is végbemegy a reakció. A primer alkoholok S_N2 -mechanizmus szerint reagálnak nukleofilekkel, a fokozott reakciókészségű alkoholok pedig kétlépéses S_N1 folyamatban alakulnak át. Ez utóbbi reakcióra példa a *tert*-butanol reakciója sósavval. A fokozott reakciókészség az intermedier karbokation nagy relatív stabilitásával és a hozzá vezető reakcióút alacsonyabb aktiválási energiaigényével magyarázható.



A különböző rendű alkoholok $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$ reagenssel (*Lucas*-reagenssel) szemben mutatott eltérő reaktivitása laboratóriumi körülmények között az alkoholok rendűségének meghatározására alkalmas. A fenolok nem reagálnak nukleofilekkel még erőlyes körülmények között sem.

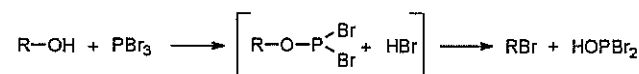
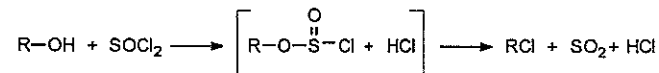
Hidroxilcsoport cseréje szulfonsavészterből kiindulva

Az alkoholok szulfonsavészterei könnyen reagálnak nukleofil partnerekkel, mivel a kihasadó RSO_2O^- -ion gyenge bázis, tehát az alkil- és arilszulfonátionok jó távozócsoportnak tekinthetők. A gyakorlatban legtöbbször a *p*-toluolszulfonsav észtereit (tozilátok) használjuk. A reakció S_N2 típusú, tehát a reakciócentrumon inverzió játszódik le.



Hidroxilcsoport halogéncseréje szervesen savhalogenidekkel

A hidroxilcsoport halogéncseréje történhet szulfinil-kloriddal (SOCl_2) vagy foszforhalogenidekkel (PBr_3 , PCl_5 stb.). A reakciók első lépésében szervesen észter képződik, amit nem lehet izolálni. A második lépésben a nukleofil kiszorítja a jó távozó észtercsoportot.



Intramolekuláris nukleofil szubsztitúció (S_Ni)

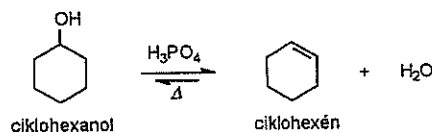
Királis alkoholok szulfinil-kloriddal konfigurációváltozás nélkül alakulnak alkil-halogeniddé. A jelenség úgy értelmezhető, hogy az intermedier észter klóratomja molekulán belüli nukleofil támadással (S_Ni reakcióval) kiszorítja az észtercsoportot.



Alkoholok eliminációs reakciói

Ásványi savak (H_2SO_4 , H_3PO_4) katalizálta β -eliminációs reakcióban alkoholokból magas hőmérsékleten olefineket lehet előállítani (l. 159. old.). A reakció megfordítható, az ellentétes irányú folyamat megfelel az alkének savkatalizált hidratálásának. Az elimináció teljes-

sé tehető a víz megkötésével, illetve a képződő olefin eltávolításával. Például, a ciklohexanol foszforsavas reakcióját 140 °C-on végezve a képződő ciklohexén kidesztillál a reakcióelegyből, és ezáltal az egyensúlyi reakció a kívánt termék képződésének irányába tolódik el.



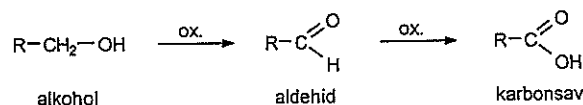
Az eliminációs készség az alkohol rendűségével nő. Primer alkoholok esetében E2 mechanizmussal, a szekunder és a terciér alkoholoknál E1 mechanizmussal megy végbe a folyamat. Az E1 reakció karbokation intermediere azonos az S_N1 reakció köztermékével (l. 222. old.), ami ebben az esetben is magyarázatot ad a magasabb rendű alkoholok fokozott reakciókészségére. Az alkoholok dehidratálása során mindig a stabilabb olefin képződik nagyobb arányban, tehát követik a *Zajcev*-szabályt (l. 226. old.).

Alkoholok és fenolok oxidációs reakciói

Az alkoholok könnyen oxidálhatók aldehidekké, ketonokká vagy karbonsavakká. Az oxidációs módszerek igen változatosak mind a laboratóriumban, mind az iparban. Az etil-alkohol oxidációja az élő szervezetben is könnyen lejátszódik.

Primer alkoholok oxidációja

A primer alkoholokból az alkalmazott oxidálószerrel függően aldehidet vagy karbonsavat lehet előállítani.



Az oxidáció első lépésében képződő aldehid még az alkoholoknál is könnyebben oxidálható, ezért aldehidet csak speciális oxidálószerrel lehet alkoholból előállítani. Ilyen oxidálószer a *Collins*-reagens, ami króm-trioxid és piridin vagy piridin-HCl komplexe.



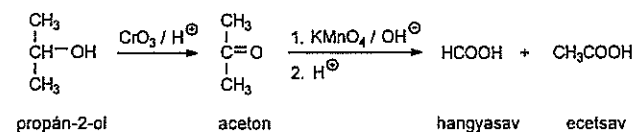
Ugyancsak aldehidet, mégpedig acetaldehidet eredményez az élő szervezetben az etil-alkohol enzimatis oxidációja is.

Az alkoholokat karbonsavvá oxidálják az alábbi oxidálószerrel:

- KMnO_4 lúgos oldata
- *Jones*-reagens (H_2CrO_4 : krómsav, amit a reakcióelegyben CrO_3 -ból H_2SO_4 -ból állítanak elő)
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ és 10%-os H_2SO_4 elegye.

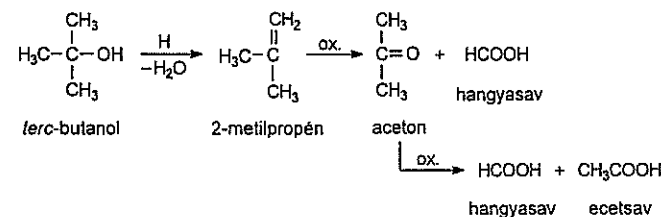
Szekunder alkoholok oxidációja

A szekunder alkoholok az előbb említett oxidálószerrel ketonokká oxidálhatók. Általában savas közegben végzik a reakciót, mivel a képződő keton lúgos közegben enolformán keresztül a szén-szén kötés hasadásával karbonsavvá oxidálódik.



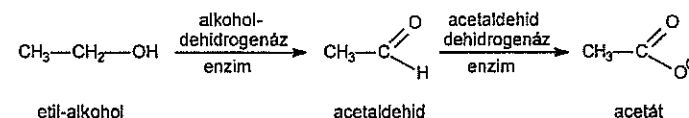
Terciér alkoholok oxidációja

A terciér alkoholok lúgos közegben nem oxidálhatók. Savas közegben viszont az alkohol savkatalizált dehidratálásával olefin képződik, amelyből a már korábban megismert módon lánchasadással karbonsavak nyerhetők.



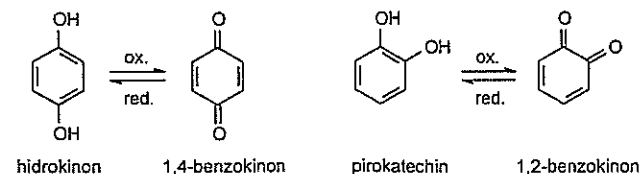
Az etanol biológiai oxidációja

Az emlősök szervezetében, mégpedig a májban az etil-alkohol oxidációját acetaldehiddé az *alkohol-dehidrogenáz* enzim katalizálja. Az oxidálószer nem maga az enzim, hanem az enzimhez kötött koenzim a *nikotinamid-adenin-dinukleotid* (NAD^+). A keletkező acetaldehid továbboxidálódik acetáttá, ami az *acetylkoenzim-A* (*Ac-Co-A*) képződésében játszik szerepet. Az *Ac-Co-A* és *NAD* bonyolult szerkezetű vegyületek, képletüket és biológiai szerepüket később tárgyaljuk (l. 511. old.).



Fenolok oxidációja

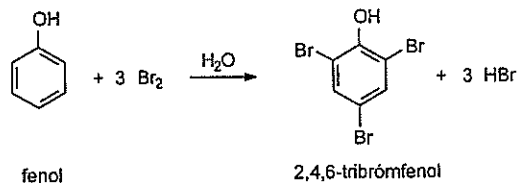
A fenolok, különösen a kétértékűek általában érzékenyek oxidációra. A hidrokinonból és a pirokatechinból oxidációval a megfelelő kinonokat lehet előállítani.



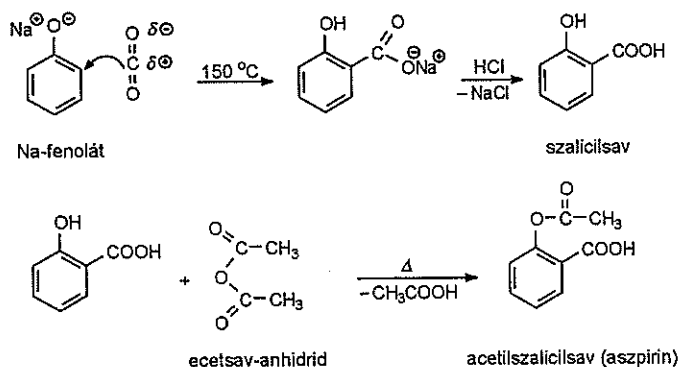
Az oxidáció enyhe körülmények között, például FeCl_3 -oldattal is megvalósítható és reverzibilis folyamat. A kinonok konjugált kötőrendszerük miatt színes vegyületek.

A fenolok aromás gyűrűjén lejátszódó reakciók

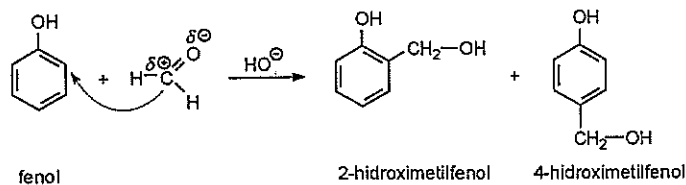
Korábban már láttuk, hogy a fenolos hidroxilcsoport – különösen a fenoxidion – az aromás gyűrű *orto*- és *para*-helyzeteiben jelentősen növeli az elektronsűrűséget. Ennek köszönhetően, már enyhe körülmények között is végbemennek az $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ reakciók. Például, brómos vízzel reagáltatva a fenolt tribrómfenol képződik.



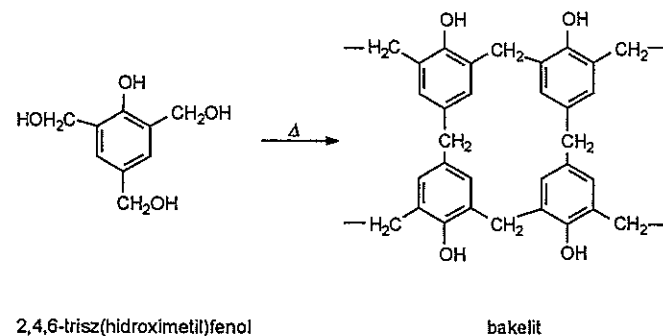
Ipari szempontból különösen fontos két gyengén elektrofil oxovegyülettel lejátszódó elektrofil szubsztitúció. Az egyik a Kolbe-féle (1859) szalicilsav-szintézis, az egyik első, modern gyógyszeripari szintézis. Nátrium-fenolát és szén-dioxid 150°C -on az ún. *karboxilezési* reakcióban szalicilsavat eredményez, melynek ecetsavanhidriddel végrehajtott acilezése *aszpirin*hez vezet (Hoffmann, 1897).



A másik iparilag fontos reakció a fenol és formaldehid között végbemenő *hidroximetilezési* reakció.



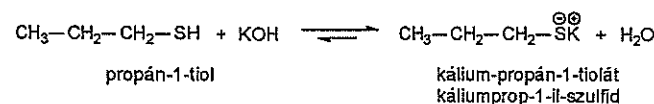
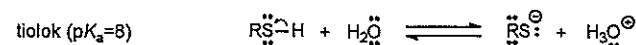
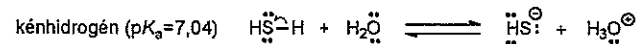
Amennyiben a formaldehidet feleslegben alkalmazzák, akkor mindkét *orto*-, valamint *para*-helyzetbe belép a hidroximetil-csoport és a keletkező 2,4,6-trisz(hidroximetil)fenol hevítés hatására vízkilépés mellett polikondenzációs műanyaggá, *bakelit* alakul (Baekeland, 1909).



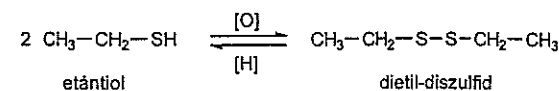
Tiolok és tiofenolok kémiai tulajdonságai

Az analóg oxigén- és kéntartalmú vegyületeknek sok hasonló kémiai tulajdonságuk mellett, néhány lényegesen eltérő sajátosság is van.

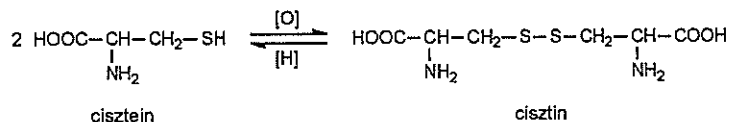
A kénatom nagyobb méretű és könnyebben polarizálható, mint az oxigén, ezért az S-H kötés gyengébb, mint az O-H kötés. Ebből következik, hogy a tiolok nemcsak az alkoholoknál, hanem a víznél is erősebb savak, így már vizes léggel is sőt képeznek.



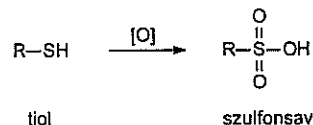
A fentiekkel függ össze, hogy az alkiltiolát-anion gyengébb bázis, ugyanakkor erősebb nukleofil, mint az alkoxidion. A gyengébb S-H kötéssel kapcsolatos tiolok nagyfokú érzékenysége oxidálószerrel szemben. Már a levegő oxigénjének vagy más enyhe oxidálószernek (pl. I_2 vagy $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) a jelenléte diszulfidokhoz vezet. A reakció megfordítható, így redukálószerrel (pl. $\text{Zn} + \text{HCl}$) hatására visszanyerhető a tiol.



A *cisztein* nevű aminosav oxidáció hatására *cisztinné* alakul. Az így kialakuló diszulfidhid fontos szerepet játszik az élő szervezetet felépítő fehérjék másodlagos szerkezetének kialakulásában (l. 471. old.).



Erélyes oxidálószer (pl. persavak, KMnO_4 stb.) hatására a tiolok szulfonsavakká alakíthatók.



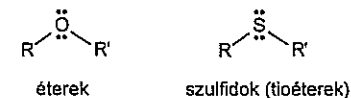
Az alkil és arilszulfonsavak észterei (l. mezilátok, tozilátok 243. old.) fontos szerepet töltenek be az alkoholok S_N -reakcióiban.

5. fejezet

ÉTEREK ÉS KÉNTARTALMÚ ANALÓGJAİK

Éterek és szulfidok csoportosítása és nevezéktana

Étereknek nevezzük azokat a vegyületeket, amelyekben két egyértékű szénhidrogéncsoportot egy oxigénatom kapcsol össze, és így e vegyületekre a $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ kötésrendszer a jellemző. Kéntartalmú analógjaik a tioéterek, amelyek szerkezetüket tekintve az éterekből oly módon származtathatók, hogy az oxigénatomot kénatom helyettesíti.



Az éterek és a tioéterek a víz, illetve a hidrogén-szulfid (kénhidrogén) származékainak is tekinthetők, mégpedig úgy, hogy hidrogénatomjaikat szénhidrogéncsoport helyettesíti. E származtatás alapján a szulfidokat régebben tioétereknek is nevezték.

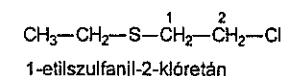
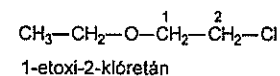
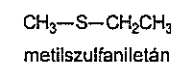
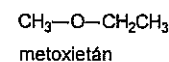
Az éterek és tioéterek a bennük szereplő szénhidrogéncsoportok szerkezete szerint osztályozhatók, és így

- egyszerű ($\text{R} = \text{R}'$) vagy vegyes ($\text{R} \neq \text{R}'$)
- nyílt láncú vagy gyűrűs (O - és S -heterociklusos vegyületek)
- telített vagy telítetlen

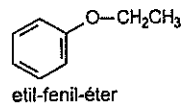
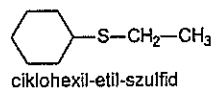
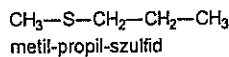
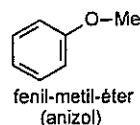
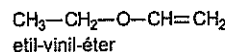
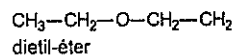
éterekről, illetve tioéterekről beszélhetünk.

Elnevezésük háromféle módon történhet: a szubsztitúció, a csoportfunkciós vagy a helyettesítési nevezéktan szerint, de az alkil-aril-éterek és ciklusos éterek körében gyakori a triviális név használata is.

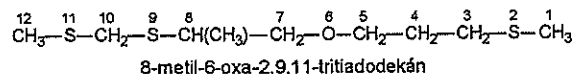
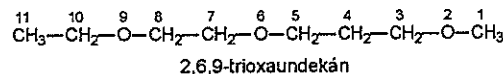
A szubsztitúciós neveket az alkoxi- (alkilszulfanil-) előtag és az RH alapvegyület nevéből képezzük.



A csoportfunkciós neveket úgy építjük fel, hogy az éter, szulfid funkciós csoportnév előtt betűrendben, kötőjellel elválasztva felsoroljuk az R - és R' -csoportok nevét.



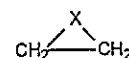
A helyettesítési neveket a lineáris poliéterek és polyszulfidok elnevezésére használjuk. Ez különösen előnyös aszimmetrikus szerkezetek elnevezésére, melyek több oxigént és/vagy kénatomot tartalmaznak.



A ciklusos éterek elnevezése többféleképpen történhet. Ha az oxigénatom közvetlenül a gyűrűrendszer két szénatomjához kapcsolódik, akkor elnevezhető a vegyület

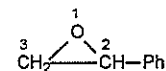
- heterociklusos vegyületként (l. 392. old.),
- epoxi áthidalást jelölő el nem váló előtag alkalmazásával,
- a szubsztituenst jelölő *epoxi* előtagot használva, melyet a többi elváló előtaggal együtt betűrendben sorolunk fel,
- az *oxid* funkciós csoportnévvel.

A háromnál nagyobb tagszámú gyűrűs étereket heterociklusos vegyületként nevezzük el. A kéntartalmú analógok elnevezése mindenben hasonló a ciklusos éterekével, azzal a változtatással, hogy az *epoxi* helyett *epitio*, *oxa* helyett *tia*, *oxid* helyett *szulfid* szó szerepel a névben.

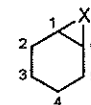


(a) szerint: oxirán (X = O)
tírirán (X = S)

(d) szerint: etilén-oxid (X = O)
etilén-szulfid (X = S)



(a) szerint: 2-feniloxirán
(d) szerint: sztirol-oxid

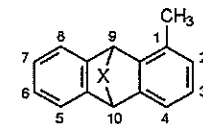


(a) szerint: 7-oxabicyclo[4.1.0]heptán (X = O)

(c) szerint: 1,2-epoxicyklohexán (X = O)

(a) szerint: 7-tiabiciklo[4.1.0]heptán (X = S)

(c) szerint: 1,2-epitiociklohexán (X = S)



(b) szerint: 1-metil-9,10-dihidro-9,10-epoxiantracén (X = O)
1-metil-9,10-dihidro-9,10-epitioantracén (X = S)



(a) szerint: tetrahidrofuran (X = O)
(THF)

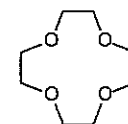
(a) szerint: tetrahidrotiofén (X = S)



(a) szerint: tetrahidropirán (X = O)
(THP)

(a) szerint: tetrahidrotiopirán (X = S)

A gyűrűs éterek különleges csoportját az ún. koronaéterek képezik. Elnevezésük a korona alapnévhez illesztett, a gyűrű tagszámra és az éteres oxigénatom számára utaló szám megadásával történik.

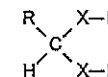


[12]-korona-4

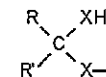
A geminális diolokból (ditiolokból), valamint a geminális triolokból levezethető *félacetálok* (tiofélacetálok), *acetálok* (tioacetálok), *félketálok* (tiofélketálok), *ketálok* (tioketálok), illetve *ortoészterek* mind elnevezésüket, mind kémiai sajátságukat tekintve az éterek (tioéterek) különleges csoportját képezik.



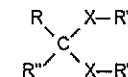
X = O félacetál
X = S tiofélacetál



acetál
tioacetál



félketál
tiofélketál

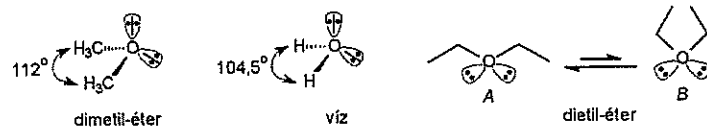


ketál
tioketál

Mínt hogy e vegyületek aldehidekből, ketonokból és karbonsavakból állíthatók elő, ezért ezeket az oxovegyületeknél tárgyaljuk részletesen (l. 309. old.).

Éterek és szulfidok szerkezete

A víz és az éterek molekulájában egyaránt sp^3 hibridállapotú az oxigénatom, az éterekben azonban a szénhidrogéncsoportok között fellépő *van der Waals*-féle kölcsönhatás miatt a szén–oxigén–szén kötőszög nagyobb a víz hidrogén–oxigén–hidrogén kötőszögénél.



Az NMR-vizsgálatok is igazolták, hogy a hosszabb szénláncú éterekben – már a dietil-éternél is – az elvileg lehetséges két „szélső” téralkat (A és B) közül a zegzugos, nyújtott láncú (A) a kedvezőbb.

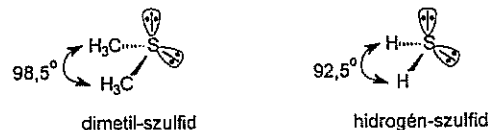
Az éterek és szulfidok hasonlósága és különbözősége az oxigén és kén belső szerkezeti felépítésének azonosságaira és eltéréseire vezethető vissza, miként ezt a periódusos rendszerben elfoglalt helyük is tükrözi. A két atom azonos oszlopban, de különböző periódusban található. A C–S kötéstávolság jóval nagyobb, mint a C–O kötéstávolság, ennek megfelelően a kötési energiák a kötéstávolsággal fordítottan arányosak (5.1. táblázat).

5.1. táblázat. Kötéstávolságok és kötésienergiák

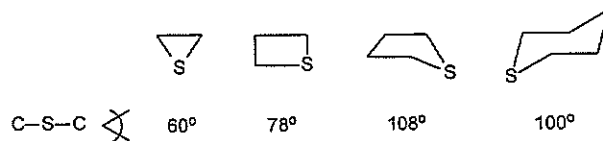
Kötés	Kötéstávolság (nm)	Kötési energia (kJ mol^{-1})
C–O	143	350,5
C–S	182	266,5

A C–S kötés apoláris, mivel a szén- és kénatom elektronegativitása azonos (2,5). A kénatom elektronegativitása kisebb, mint az oxigénatomé (3,5) és a kén központi atommagtöltését két lezárt elektronhéj is árnyékolja (O: $1s^2, 2s^2 2p^4$; S: $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^4$), s így a atommag pozitív töltésének a viszonylag távoli vegyértékhéjra gyakorolt hatása csekély mértékű.

Az éterek és tioéterek kötőszögében is eltérés mutatkozik, azonos szubsztituensek esetén a kénvegyületekben a kötőszögek jóval kisebbek.



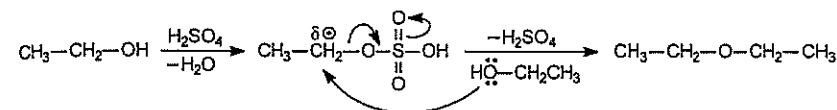
Mivel a 90° körüli kötőszögek csaknem megegyeznek a kénatom p -pályái által bezárt szöggel (90°), ezért a tioéterekben a lokalizált σ -kötések közelítőleg $C(sp^3)$ – $S(p)$ típusúnak tekinthetők. Tapasztalat szerint a gyűrűs tioéterekben azonban a szén–kén–szén kötőszögek a 90° -tól számottevően eltérhetnek.



Éterek előállítása

Alkoholok dehidratálásával

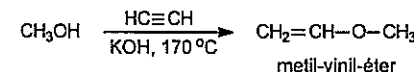
Primer alkoholokat nem túl magas hőmérsékleten (pl. etanol esetében 140°C -on) kénsavval reagáltatva, alkohol feleslege mellett nem eliminációs reakció (l. 245. old.) lép fel, hanem éterképződés megy végbe.



Az átalakulás első lépésében a kénsavnak az alkohollal képzett félésztere (alkilhidrogén-szulfát) keletkezik, melyben az oxigént viselő szénatom pozitív polározottsága számottevően nő, és egy újabb molekula alkohol nukleofil támadásával (S_N -reakció) éterkötés alakul ki.

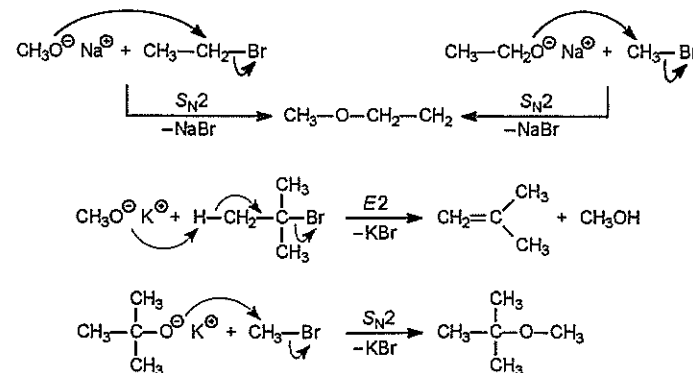
Alkoholok vinilezésével

Alkoholokat acetilénnel reagáltatva vinil-étereket kapunk (l. 174. old.).

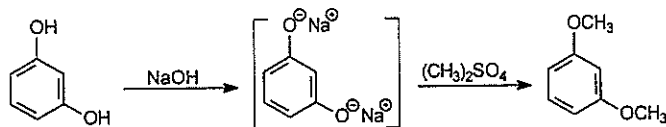


Alkoholok vagy fenolok O-alkilezésével (Williamson-szintézis)

Alkoholok és fenolok bázikus közegben végzett O-alkilezésének lehetőségét *Williamson* (1850) ismerte fel. E módszer dialkil és alkil–aril vegyes éterek előállítására egyaránt alkalmas (l. 244. old.). A nukleofil szubsztitúciós reakció megtervezésekor számolni kell azonban az alkil–halogenid eliminációs reakciókészségével is.

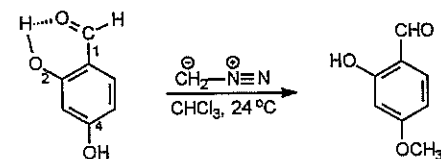


A fenolok *O*-alkilezése a fenolátok nagyfokú stabilitása miatt vizes közegben is elvégezhető például dialkil-szulfátokkal (így dimetil-szulfáttal) vagy szulfonsav-észterekkel (így *p*-toluol-szulfonsav-metilészterrel).



Fenolok és vinil-alkoholok *O*-alkilezése diazoalkánokkal

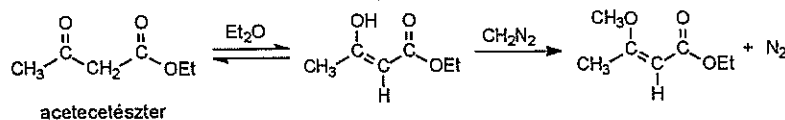
A diazoalkánok (l. 294. old.) enyhe körülmények között éteres vagy kloroformos oldatban készségesen reagálnak megfelelően savas hidrogént tartalmazó vegyületekkel: így például karbonsavakkal, fenolokkal és vinil-alkoholokkal is. A leggyakrabban alkalmazott reagens a diazometán, amely metil-éterek jó hozamú előállítását teszi lehetővé. Minthogy a reakció sikere a hidroxilcsoport savasságától függ, ezért ezzel a reagenssel regioszelektív alkilezés is megvalósítható.



β -rezorcináldehid

Például a β -rezorcináldehidnek csak a *p*-helyzetű hidroxilcsoportja metilezhető ilyen módon, mivel az *orto*-helyzetű hidroxilcsoport savassága a stabil hattanagú kelátgyűrűs szerkezet miatt csekély mértékű.

A β -oxosavak észtereire oldatban a részleges enolforma jellemző. E tautomer alak hidroxilcsoportja diazometán feleslegével könnyen metilezhető.

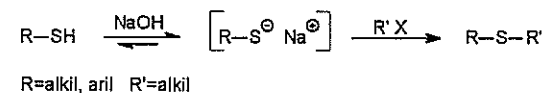


acetecetészter

Tioéterek előállítása

Tioalkoholok és tiofenolok *S*-alkilezésével

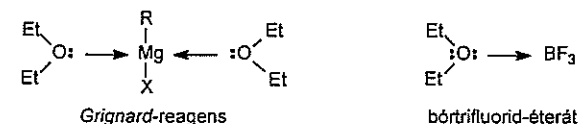
A *Williamson*-szintézis az -SH-csoport alkilezésére is alkalmas. A tioalkoholok az alkoholoknál erősebb savak, ezért alkáli-hidroxidokkal tiolátokká alakíthatók (l. 249. old.), a tiolátok alkilezése pedig a megfelelő szulfidokat eredményezi.



A szulfidok, ellentétben az éterekkel alkil-halogenidekkel reagálnak, s akár stabilis triszubsztituált szulfóniumsókká alakíthatók (l. 260. old.), ezért a tioéterek előállításánál az alkilezőszert nem szabad feleslegben alkalmazni.

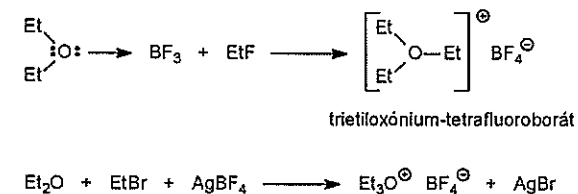
Éterek kémiai tulajdonságai

Az éterkötés általában stabilis, lúggal, híg savakkal, oxidálószerekkel nem bontható meg (kivétel az epoxidok és a vinil-éterek), ezért az étereket gyakran alkalmazzák szerves reakciók oldószereként is. Az oxigén – magányos elektronpárja révén – komplex vegyületek képzésére teszi képessé az étereket. Ennek köszönhető, hogy például a *Grignard*-reagens, a BF_3 vagy az AlCl_3 jól oldódik éterekben.



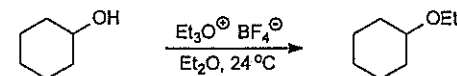
A koordinatív kötés olyan stabilis, hogy például a bórt trifluorid-éterát bomlás nélkül desztillálható.

Ha bórt trifluorid-éterátot etil-fluoriddal zárt térben állni hagyjuk, akkor trietiloxónium-tetrafluoroborát, az ún. *Meerwein-só* képződik. Ezt a vegyületet kapjuk meg a dietil-éternek etil-bromiddal ezüst-tetrafluoroborát jelenlétében végzett alkilezése során is.



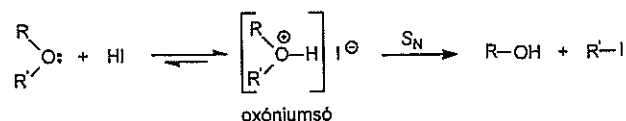
trietiloxónium-tetrafluoroborát

A trialkiloxónium-tetrafluoroborátok kristályos vegyületek, kén-dioxidos oldatuk vezet az elektromos áramot és éterré alakulás közben alkil-kation leadására hajlamosak, és így már semleges közegben is hatékony alkilezőszerként viselkednek.

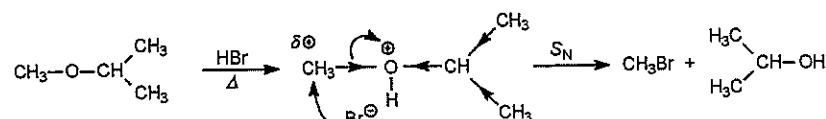


Éterek hasítása

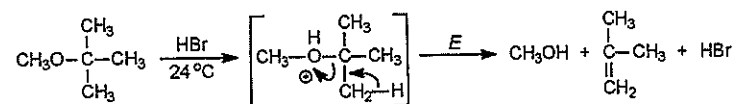
Éterekből erős ásványi savakkal (pl. HI, HBr) oxóniumsó képződik, amely nukleofil reagen-
sekkel könnyen támadható, miközben az éterkötés felhasad.



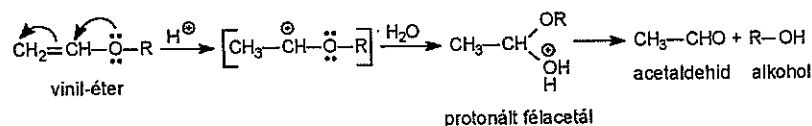
Az oxóniumion elektronvonzó hatására ($-I$ -effektus) a szomszédos α -helyzetű szénatomo-
kon az elektronhiány jelentősen megnő és a nukleofil (pl. I^- vagy Br^-) támadása a nagyobb
elektronhiányú szénatomon következik be.



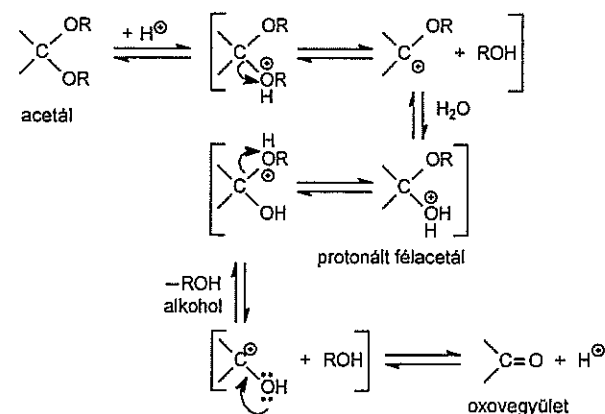
A *tert*-butil-éterek hasítása enyhe savas behatásra már szobahőmérsékleten is elvégezhető,
mivel e vegyületekben a szén–oxigén kötés hasadása nem nukleofil szubsztitúcióval ($\text{S}_\text{N}2$),
hanem eliminációval (E) játszódik le.



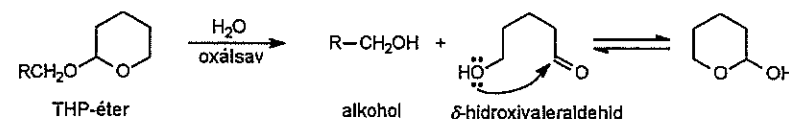
Az enol-éterek hasítása a konjugációs kölcsönhatás miatt híg ásványi savakkal (pl. vizes só-
sav) is megvalósítható, mivel a protonálódás nem az oxigénen, hanem a β -szénatomon tör-
ténik.



A reakcióban először félacetál keletkezik, amely az acetálokhöz hasonlóan híg savakkal
könnyen elhidrolizálható a megfelelő oxovegyületté és alkohollá.

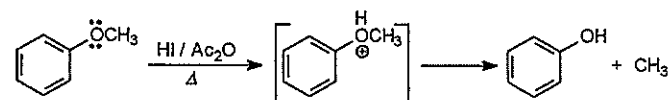


Enyhe körülmények között valósítható meg a tetrahidropiránil(THP)-éterek hasítása is.

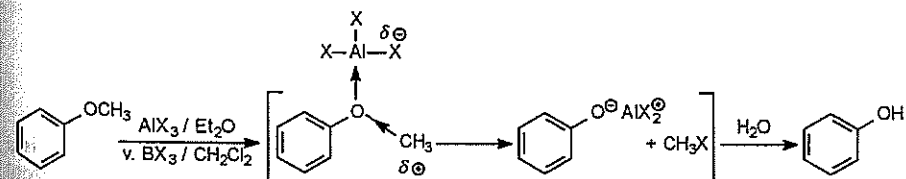


Mínt hogy e vegyületek szerkezetüket tekintve acetáloknak tekinthetők, így vizes hidrolízi-
suk a megfelelő alkoholhoz és δ -hidroxivaleraldehidhez vezet.

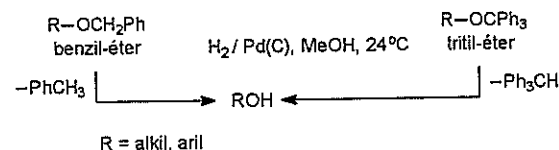
A fenol-étereknél a fellépő konjugációs kölcsönhatás gátolja az oxóniumion képződését,
és ezért az éterkötés hasítása erélyesebb körülményeket igényel.



Az éterkötés hasítása elvégezhető enyhe körülmények között Lewis-savakkal (pl. AlCl_3 ,
 BBr_3) vízmentes éterben, benzolban vagy diklórmétánban is. A reakció első lépésében a
Lewis-sav koordinatív kötéskötődik az éterkötés oxigénatomjához, miáltal a kötésben résztvevő
szénatom pozitív polárizottsága számottevően nő, ami elősegíti a halogénid nukleofil táma-
dására lejátszódó szén–oxigén kötés hasadását.

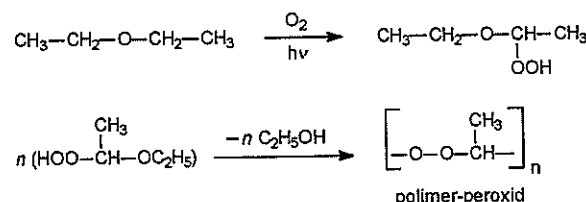


A benzil- és trifenilmetil(tritil)-éterek igen enyhe körülmények között katalitikus hidro-
génezéssel is hasíthatók.



Éterek oxidációja

Az éterek jóllehet oxidatív behatásoknak ellenállnak, oxigénnel különösen fény hatására már szobahőmérsékleten is *autooxidációs* folyamat révén *explozív* tulajdonságú polimer-peroxid-típusú anyaggá alakulnak át.

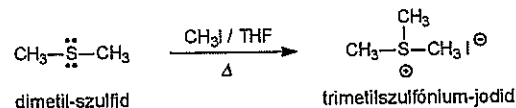


A peroxid Fe^{2+} -ionnal kimutatható és eltávolítható.

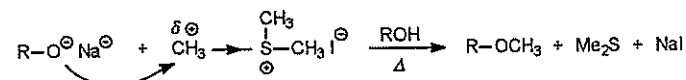
Tioéterek kémiai tulajdonságai

Tioéterek alkilezése

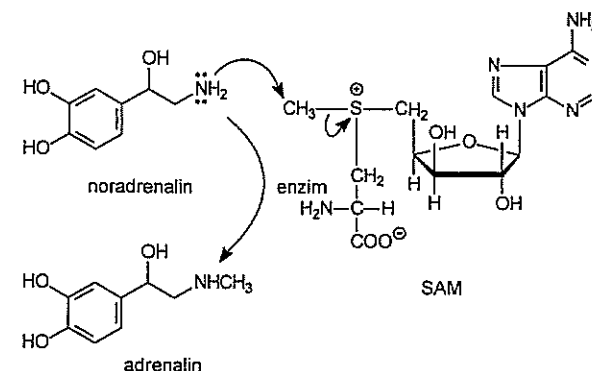
Az előzőekben már utaltunk arra, hogy a kén és az oxigén eltérő elektronszerkezetéből adódóan a kénatom nukleofilítása számottevően nagyobb az oxigénatoménál, ezért a tioéterek, eltérően az éterektől, szulfóniumsókat képezve készségesen reagálnak alkil-halogenidekkel.



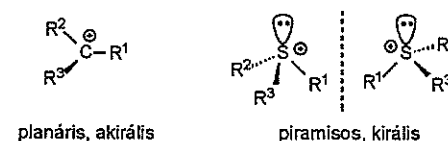
Mínt hogy a trialkilszulfónium-sókban a kénatomhoz kapcsolódó szénatomok pozitív polarizáltsága jelentősen megnő, ezért e vegyületek alkilezőszerként is használhatók.



Fontos megemlíteni, hogy az élő szervezetekben lejátszódó ún. *biológiai metilezés* is a trialkilszulfónium-sóknak ezen a tulajdonságán alapszik. A trialkilszulfónium-só szerkezetű *S*-adenozilmethionin (SAM) szolgáltatja ugyanis a metilcsoportot a biológiai nukleofilek számára.



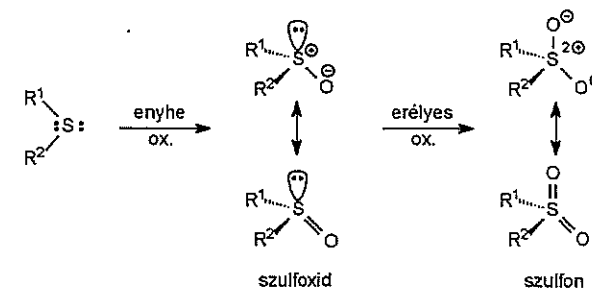
A szulfónium-kation térszerkezete a fizikai (pl. röntgendiffrakciós) vizsgálatok szerint eltér a karbéniumionétól, azaz nem planáris, hanem piramisos. Ennek megfelelően különböző ligandumok esetén a molekula királis.



A királis szulfónium-kation szobahőmérsékleten nem racemizálódik, mivel a pozitív töltésű kénatom inverziója igen nagy energiát igényel, így az enantiomerek racém elegye külön-külön is létképes enantiomerekre választható szét.

Tioéterek oxidációja

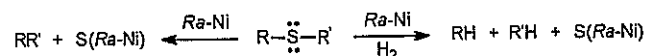
A tioéterek könnyű oxidálhatósága is a kén és az oxigén eltérő elektronszerkezetével magyarázható. Enyhe körülmények között (pl. perjódssavval, számított mennyiségű hidrogén-peroxiddal jégecetes oldatban) *szulfoxidokká*, erősebb körülmények mellett (feleslegben vett hidrogén-peroxiddal vagy kálium-permanganáttal) pedig *szulfonokká* oxidálhatók.



Az $R^1, R^2 \ddot{S}=O$ típusú vegyes szulfoxidok éppúgy, mint az $R^1, R^2, R^3 \ddot{S}^{\oplus}$ típusú szulfónium-kationok – a piramisos térszerkezet folytán – királis molekulaszervezetűek, és így enantiomer vegyületepárokat alkotnak. Mivel szobahőmérsékleten a szulfoxid-kénatom konfigurációja stabilis, azaz nem játszódik le inverzió, ezért az enantiomer szulfoxidok keveréke szintén rezolválható.

Tioéterek hasítása (deszulfurálás)

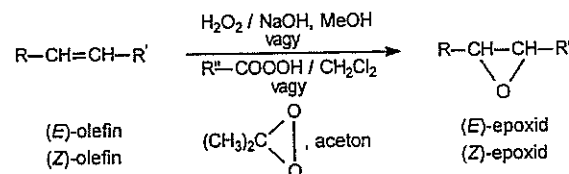
Szulfidok Raney-nikkel katalizátor jelenlétében hidrogénezve a megfelelő szénhidrogének ké alakíthatók, de hidrogén távollétében a deszulfurálást követően szintén szénhidrogének képződnek.



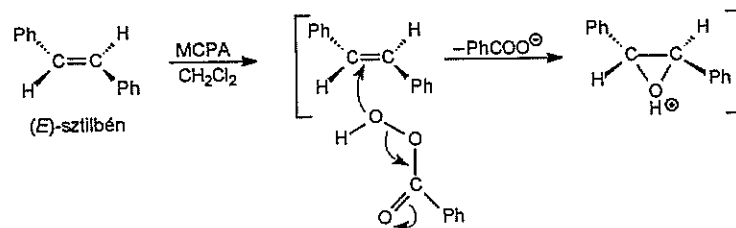
Ciklusos éterek előállítása

A ciklusos éterek közül különleges kémiai tulajdonságaik okán kizárólag az *epoxidokkal* és a *koronaéterekkel* (etilenglikol nagy gyűrűtagszámú polimerjei) foglalkozunk.

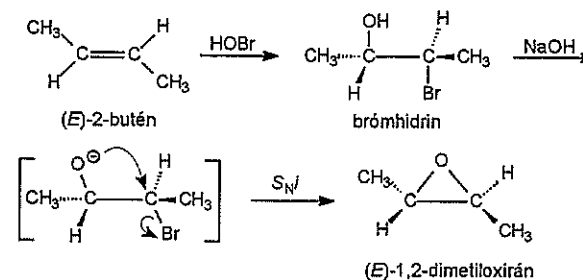
Az alkének oxidációjának ismertetésekor (l. 165. old.) az epoxidok előállítására általánosságban már utaltunk. E reakció lúgos közegben hidrogén-peroxiddal, savas közegben pedig szerves persavakkal [pl. perecetsavval, *m*-klórperbenzoesavval (MCPA)], semleges közegben pedig dimetildioxiránval valósítható meg.



Mivel ezeknek az oxidálószereknek az oxigénátadása *koncertikus* (egylépéses) folyamat, ezért a kiindulási olefin sztereokémiáját (*E* vagy *Z*) a keletkező epoxid megőrzi.



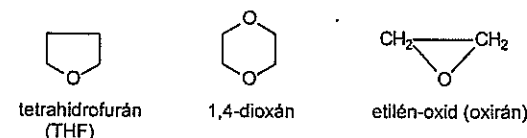
Alkének hipohaloidsavas (HOBr vagy HOCl) elektrofil addíciójában keletkező halohidrinek lúgos kezelése is jó eredménnyel az epoxidokhoz vezet.



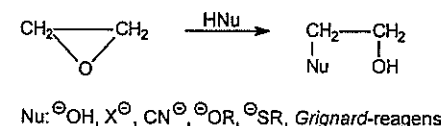
A koronaéterek előállítása az oxiránok kémiai tulajdonságán alapszik, ezért a következő fejezetben foglalkozunk ezekkel az ismeretekkel.

Ciklusos éterek kémiai tulajdonságai

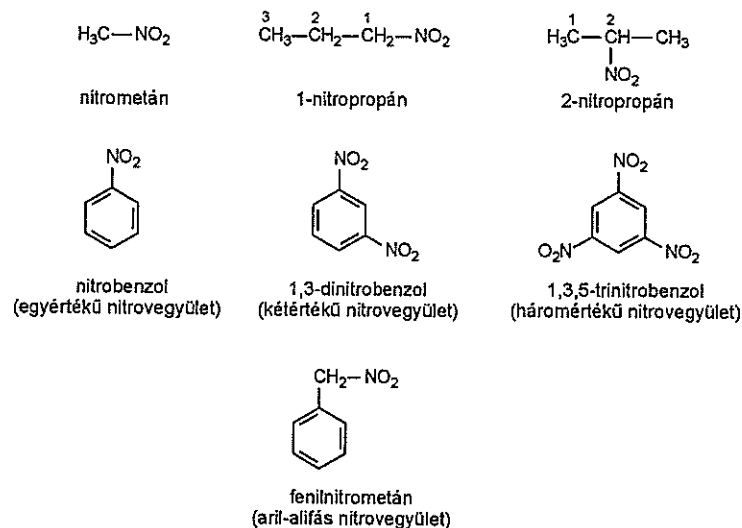
A ciklusos éterek kémiai tulajdonságait alapvetően a gyűrű mérete, a gyűrűfeszülés határozza meg. Míg a tetrahydrofuran (THF) vagy az 1,4-dioxán stabil vegyületek, addig az etilén-oxid (*oxirán*) rendkívül reaktív molekula.



Nukleofilekkel a gyűrű könnyen felnyílik.



E gyűrűfelynyitási reakció alkalmas a koronaéterek előállítására is. Benzil-alkoholból kiindulva – alkoholáton keresztül – etilén-oxiddal etilenglikol-monobenziléter állítható elő, amely további három etilén-oxid-molekulával olyan poliétert ad, melynek háromlépéses gyűrűzárása (aktiválás, védőcsoport eltávolítása, éterkötés kialakítása) a [12]-korona-4-étert szolgáltatja.

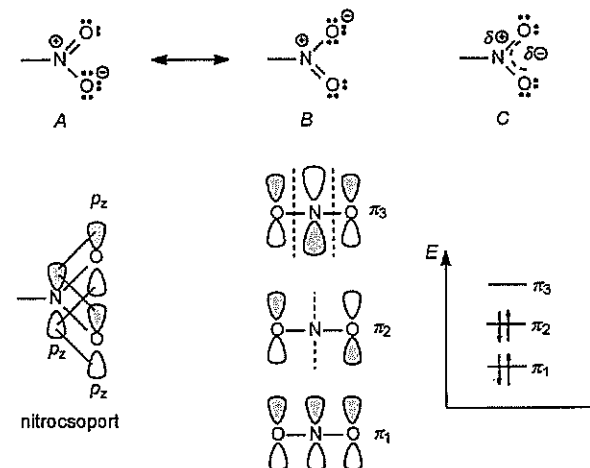


Nitrovegyületek csoportosítása és szerkezete

A nitrovegyületek felosztása történhet a nitrocsoportok száma szerint, ennek megfelelően megkülönböztetünk egy- és többértékű nitrovegyületeket. Egy másik csoportosítás alapját a nitrocsoporthoz kapcsolódó szénatom rendűsége képezi, eszerint első-, másod- és harmadrendű nitrovegyületek között tehetünk különbséget.



A nitrocsoport szerkezetét az alábbiakban feltüntetett *A* és *B* mezomer határszerkezetekkel jellemezhetjük, illetve a delokalizáció a *C* szerkezettel is kifejezhető. A molekulapálya-elmélet alapján a nitrocsoport π -elektronrendszerét három MO-val írhatjuk le, melyek betöltése az oxigén egy-egy, valamint a nitrogén két elektronjával valósul meg. A nitrocsoport szerkezete hasonlít az allil-anion felépítéséhez, azaz azt mondhatjuk, hogy a két szerkezet *izokonjugált*. Ez azt jelenti, hogy a *konjugációban* résztvevő atomok kapcsolódása mindkét esetben hasonló geometriával valósul meg, a *konjugálódó* pályákhoz tartozó centrumok száma (három) azonos, és a *konjugációban* résztvevő pályákat azonos számú (négy) π -elektron tölti be.

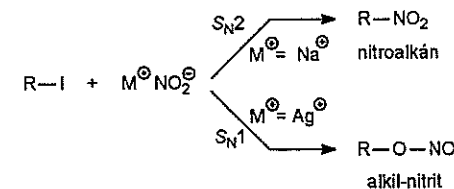


Nitrovegyületek előállítása

Alifás nitrovegyületek előállítása

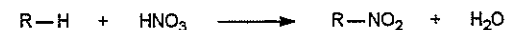
Alkil-halogenidekből

Az alifás nitrovegyületek laboratóriumi előállítása leggyakrabban alkil-jodidok és nátrium-nitrit reakciójával történik. A reakcióban a nitroalkán mellett alkil-nitrit is képződhet a nitrit-anion *ambidens* (kétfogú) jellegének megfelelően. Az *N*- és *O*-alkilezés aránya, azaz a nitroalkán-/alkil-nitrit termékarány a reakciókörülményekkel (oldószer, reakciópartnerek) befolyásolható. Általában, az S_N2 mechanizmus érvényesítése a nitroalkán-képződést, az S_N1 mechanizmusé a nitrit-észter képződését segíti elő: így például nátrium-nitrittel főtermékként nitroalkánok, viszont ezüst-nitrittel (a rossz oldhatósága miatt csapadékként leváló ezüst-halogenid elősegíti a karbéniumion képződését) főtermékként alkil-nitritek képződnek.



Paraffin-szénhidrogénekéből

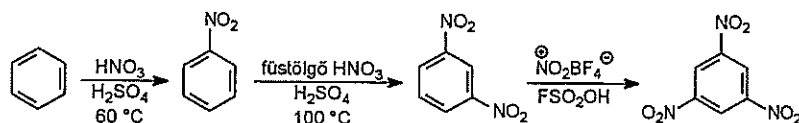
Nitrovegyületek elegyéhez juthatunk paraffin-szénhidrogének salétomsavas nitrálásával (l. 152. old.).



Aromás nitrovegyületek előállítása

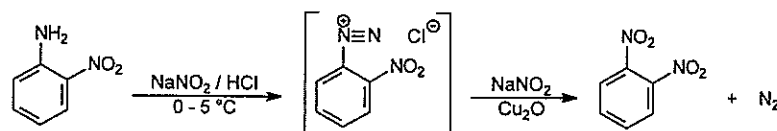
Aromás szénhidrogénekből

Aromás nitrovegyületek előállítására a leggyakrabban alkalmazott módszer a nitrocsopont nitrálás útján való közvetlen bevitel (l. 188. old.). Benzol nitrálását nitrálósavval végezve nitrobenzolt, erősebb körülmények között 1,3-dinitrobenzolt kapunk. Az 1,3,5-trinitrobenzol ilyen módon nem állítható elő, de könnyen nyerhető az *Oláh* által bevezetett nitronium-tetrafluoroborát segítségével. A reakció elektrofil szubsztitúció (l. 186. old.).



Primer aromás aminből

Primer aromás aminok aminocsoportja nitrocsoporra cserélhető. Az aminből első lépésben salétromossavval diazóniumsót nyernek, melyet *Sandmeyer*-reakcióval, azaz nátrium-nitráttal réz(I)-oxid jelenlétében alakítanak át a nitroszármazékká. Ennek a reakciónak a közvetlen nitrálással nem hozzáférhető nitrovegyületek előállításában van szerepe.



Nitrovegyületek fizikai tulajdonságai

A nitrovegyületek forráspontja és olvadáspontja – a nitrocsoport jelentős dipólusmomentuma következtében kialakuló erős dipól-dipól kölcsönhatásai miatt – jóval magasabb a megfelelő szénhidrogénekéhez és azok más monoszubsztituált származékaihoz képest.

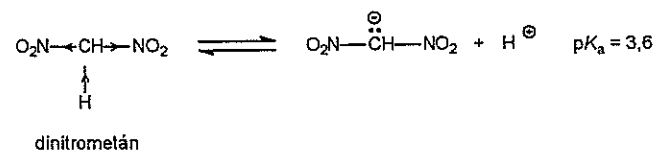
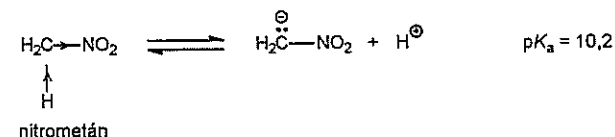
A nitroparaffinok színtelen, jellegzetes illatú, általában bomlás nélkül desztillálható vegyületek. Vízben alig, vagy egyáltalán nem oldódnak, viszont lúgban oldódnak és többnyire szerves oldószerekkel is jól elegyednek. A mononitro-származékok általában színtelenek, a több nitrocsoportot tartalmazó származékok sárga színűek.

Az aromás nitrovegyületek többsége szobahőmérsékleten szilárd, kristályos anyag – kivétel a nitrobenzol, mely folyadék, forráspontja 207 °C. A nitrocsoportok számával az olvadáspont általában nő. Vízben alig, tömény salétromsavban és számos szerves oldószerben viszont jól oldódnak.

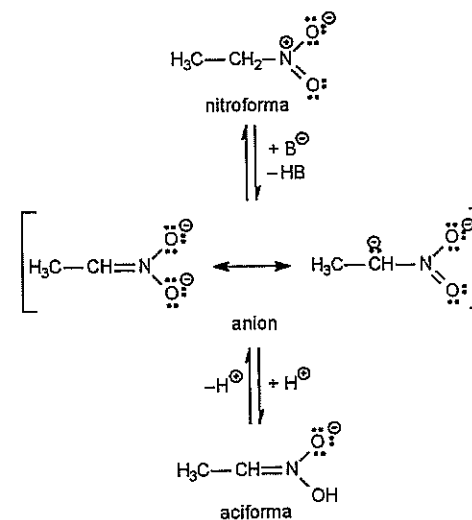
Nitrovegyületek kémiai tulajdonságai

Aciditás

A nitrovegyületek kémiai viselkedését a nitrocsoport erős elektronszívó tulajdonsága határozza meg. A primer és szekunder alifás nitrovegyületek a CH-savak körébe tartoznak, bázisokkal sőt képeznek. Az α -szénatomon levő hidrogén(ek) savas jellegű(ek), a nitrocsoport $-I$ effektusa és a deprotonálással képződő konjugált bázis stabilitása miatt. A nitrocsoportok számával a savasság nő.

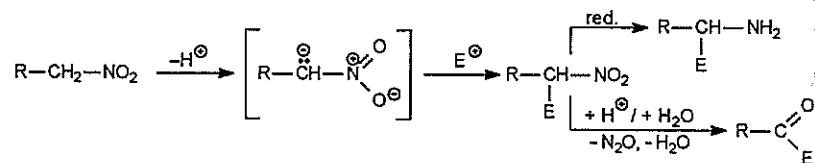


A nitrovegyület (pseudosav) deprotonálásával a mezomerstabilizált nitronát-anion képződik, amely ambidens nukleofil. Protonálása mind a nitroformát, mind az aciformát (nitronsav) eredményezheti, az előbbi termodinamikusan stabilisabb, viszont az aciforma képződik gyorsabban. A pseudosav és az aciforma egymással tautomer egyensúlyban vannak.



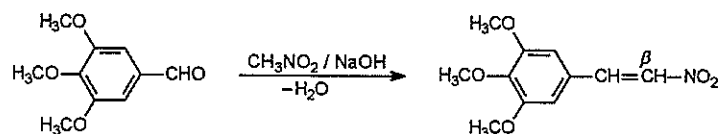
Nef-reakció

A nitrovegyület α -szénatomjának deprotonálódásával képződött anion reakcióba lép elektrofil reagensekkel (pl. E^+ = alkil-kation). Az így képződött termék könnyen redukálható aminná, illetve a *Nef-reakcióban* erős ásványi savakkal karbonilvegyületté alakítható.



Nitroaldol-reakció

A primer alifás nitrovegyületek CH -aciditásuknak megfelelően oxovegyületekkel kondenzációs reakcióba lépnek, így például 3,4,5-trimetoxibenzaldehidből lúgos közegben nitrometánnal 3,4,5-trimetoxi- β -nitrosztírol állítható elő.

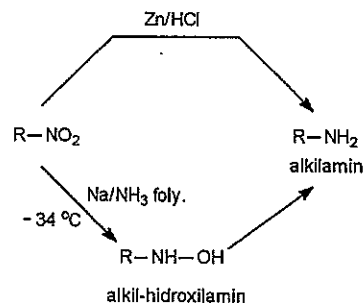


3,4,5-trimetoxibenzaldehid

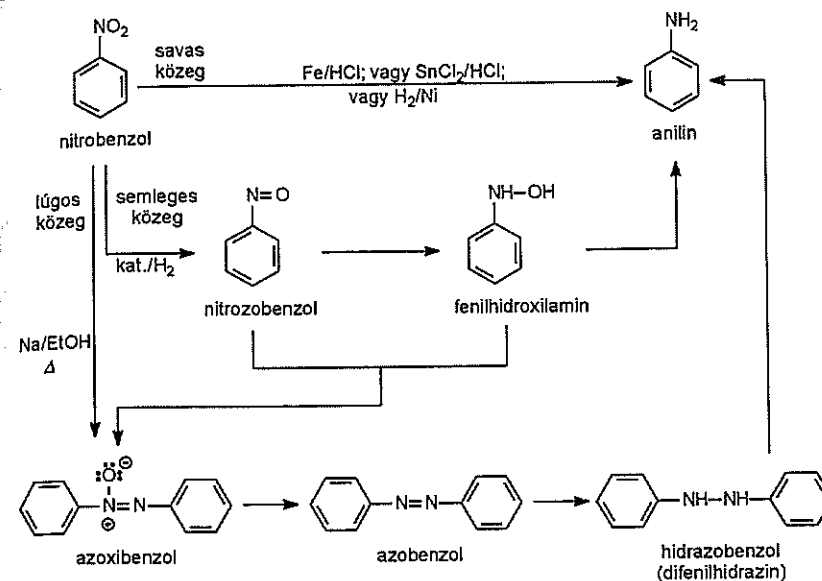
3,4,5-trimetoxi- β -nitrosztírol

Redukció

Az alifás nitrovegyületek könnyen redukálhatók a megfelelő alkil-aminná. Enyhe, szelektív redukció esetén közbenső terméként *N*-alkil-hidroxilamin nyerhető.



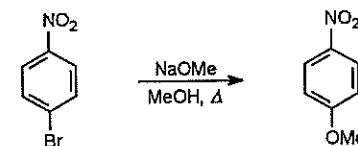
Az aromás nitrovegyületek nitrocsoportja is könnyen redukálható. A redukció körülményeitől függően a nitrobenzol redukzív átalakítása többféle, esetenként elkülöníthető terméket vezet anilinhez. A redukció erősen savas közegben, például *Béchamp*-redukcióval, azaz olcsó vasforgáccsal híg sósavas közegben, továbbá gyengén savas közegben, semleges vagy lúgos körülmények mellett, valamint katalitikus hidrogénezéssel is elvégezhető.



Aromás elektrofil és nukleofil szubsztitúció

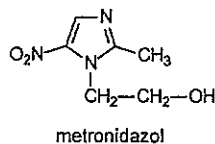
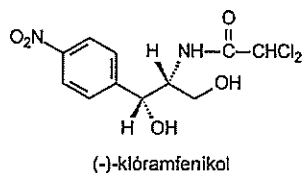
Az aromás gyűrűhöz kapcsolódó, $-I$ és $-M$ effektusú nitrocsoport elektrofil ágensek támadását megnehezíti, azaz deaktiváló szubsztituens. Ennek következménye, hogy nitrálás során a második nitrocsoport lassabban lép be az elsőnél (a nitrobenzol nitrálása sokkal lassabb folyamat, mint a benzol hasonló reakciója). *Friedel-Crafts*-reakciók nem is mennek végbe aromás nitrovegyületekkel, ezért használható a nitrobenzol oldószerként ilyen típusú reakcióknál.

Az előbbiekből következik, hogy a nitrocsoporthoz képest *orto*- vagy *para*-helyzetű halogén könnyen kicserélhető nukleofillel (l. 219. old.).

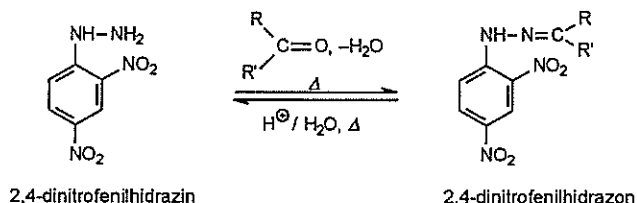


Fontosabb nitroszármazékok

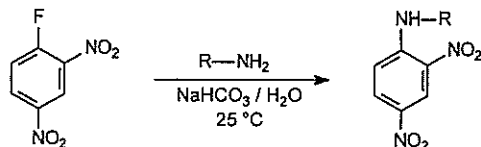
A nitrovegyületek toxicitása ipari és különösen gyógyászati felhasználásukat korlátozza. A negyvenes évek második felében izolálták a *Streptomyces venezuelae* baktérium által termelt szélesspektrumú antibiotikumot a *klóramfenikolt*, amely sokáig fontos szerepet játszott az antibiotikum-terápiában, ám toxicitása miatt ma már kevésbé használatos. Gyógyászati-lag fontos nitrovegyület a *Trichomonas vaginalis* elleni szer, a *metronidazol* is.



A preparatív kémiában gyakran alkalmazzák a 2,4-dinitrofenilhidrazint oxovegyületek tisztítására és azonosítására. Kívánt esetben, a jól kristályosodó, sárga csapadékként képződő hidrazonból az oxovegyület savas hidrolízissel visszanyerhető.



N-terminális aminosavak jelölésére a peptidkémiaiában reagensként használatos az 1-fluor-2,4-dinitrobenzol (2,4-dinitrofluorbenzol) (l. 470. old.).



Az alifás származékok közül a nitrometán (forráspontja 102 °C) fontos dipoláris aprotikus oldószer, valamint szintéziseknél reagens.

7. fejezet

AMINOK, DIAZO-, DIAZÓNIUM- ÉS AZOVEGYÜLETEK

Alifás és aromás aminok

Az alifás és aromás aminok a természetben egyaránt előfordulnak, például, az előbbieket a fehérjék bomlástermékeiként, az utóbbiak a köszénkátrány alkotóiként. Szerkezetüket tekintve az ammóniából származtathatók, a hidrogénatomok helyettesítésével.

Aminok csoportosítása és nevezéktana

Az aminok csoportosítása és elnevezése kapcsolódik származtatásukhoz. Az aminok feloszthatók a rendűség alapján, a nitrogénhez kapcsolódó szénhidrogén minősége és értékűsége szerint. Ennek megfelelően megkülönböztetünk *primer*, *szekunder*, *tercier* aminokat és *kvaterner* ammóniumvegyületeket; továbbá *alifás* (telített, telítetlen, és ciklusos), *aromás* és *aril-alifás* aminokat; illetve értékűségük szerint (az aminocsoportok száma szerint) *mono*-, *di*-, *tri*- és *poliaminokat*.

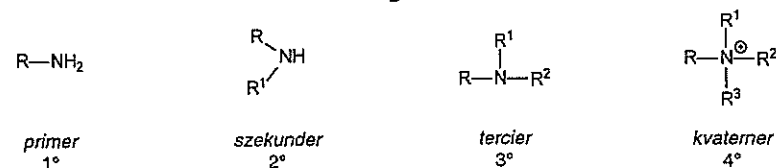
Az aminok rendűségét nem a nitrogénhez kapcsolódó szénatom rendűsége szabja meg, mint például az alkoholok esetében, hanem a nitrogénatomhoz közvetlenül kapcsolódó szénatomok száma.

Az aminok elnevezése történhet *csoportfunkciós* névvel, melyet az amin utótaggal ellátva a szubsztitúciós nomenklátúra elvei szerint képeznek. Bonyolultabb szerkezetű aminok esetében használatosabb a *szubsztitúciós* nomenklátúra. Ez utóbbi esetben az alapszénhidrogén nevéhez, és nem pedig a belőle képezhető csoport nevéhez kapcsolódik az amin, diamin, triamin végződés. A *triviális* nevek használata általánosan elfogadott a nitrogéntartalmú heterociklusok körében, de kivételes esetben mind az alifás, mind az aromás aminok jelölésére is használják.

A kvaterner ammóniumvegyületeket szerkezetüknek megfelelően sóként nevezik el.

Aminok felosztása és elnevezése

Rendűség szerint:



R – R³: alifás vagy aromás szénhidrogéncsoport

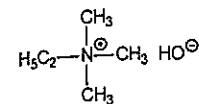
A nitrogénhez kapcsolódó szénhidrogéncsoport minősége szerint:

	Csoportfunkciós név	Szubsztitúciós név	Triviális név
Alifás			
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	propil-amin	propán-1-amin	
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	N-metil-etil-amin	N-metiletánamin	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	N,N-dimetil-izopropil-amin	N,N-dimetil-propán-2-amin	
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	izopentil-dietil-amin	N,N-dietil-3-metilbutánamin	
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$		3-aminopropán-1-ol	
Enamin			
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NH}_2$	propenil-amin	prop-1-én-1-amin	
Aliciklusos			
$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}_2$	ciklohexil-amin	ciklohexánamin	
Aromás			
$\text{Ph}-\text{NH}_2$	fenil-amin		anilín
$\text{Ph}-\text{NH}-\text{Ph}$	difenil-amin		
Aralkil			
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	benzil-amin		

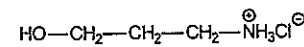
Az aminocsoportok száma szerint:

	Csoportfunkciós név	Szubsztitúciós név	Triviális név
Diamin			
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	etiléndiamin	etán-1,2-diamin	
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$	pentán-1,5-diil-diamin	pentán-1,5-diamin	kadaverin
Triamin			
$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		pentán-1,2,5-triamin	
Poliamin			
	hexametiléntetramin		urotropin

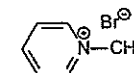
Kvaterner ammóniumvegyületek és egyéb triviális elnevezésű aminok:



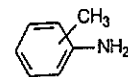
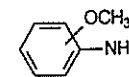
(etil-trimetilammónium)-hidroxid



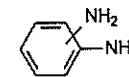
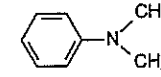
(3-hidroxi-propil)ammónium-klorid



N-metilpiridínium-bromid

toluidin
o-, m-, p-metilánilín

o-, m-, p-metoxianilín

feniléndiamin
(o-, m-, p-benzol-diamin)

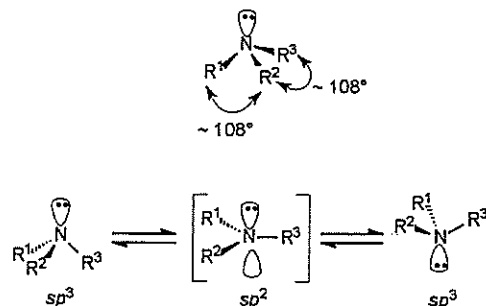
N,N-dimetilánilín

Néhány N-tartalmú heterociklusok:

Képlet	Triviális név	Helyettesítéses név
	pirrol	1-azaciklopenta-2,4-dién
	imidazol	1,3-diazaciklopenta-2,4-dién
	piridin	azabenzol
	pirimidin	1,3-diazabenzol
	pirrolidin	azaciklopentán
	piperidin	azaciklohexán
	kinuklidin	1-aza-biciklo[2.2.2]oktán

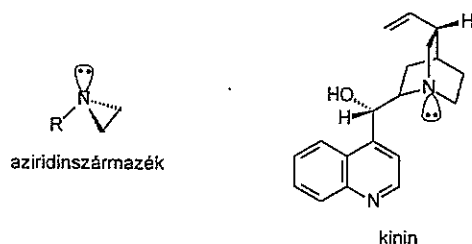
Aminok szerkezete

Az aminok szerkezetét a nitrogénatom sp^3 hibridizációjának megfelelő trigonális piramisos geometria jellemzi, az N–C vegyértékszögek értéke pedig közelítőleg 108° . Ha azonban a nitrogénatom nemkötő elektronpárját is ligandumnak tekintjük, akkor tetraédres elrendeződésről beszélhetünk, és így a különböző szubsztituenseket tartalmazó tercier aminok szimmetriatulajdonságukat tekintve királis vegyületek. Míg az sp^3 hibridállapotú szénatomok csak kötéshasadással és újraképződéssel készíthetők inverzióra, addig a nitrogénatomhoz kapcsolódó ligandumok térhelyzetüket oly módon változtatják meg, hogy a nitrogénatommal létesített kötésük eközben nem hasad fel.

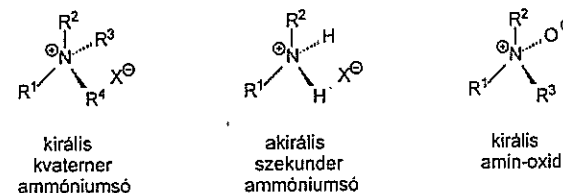


Ezt a folyamatot *piramidális* vagy *konfigurációs inverzió*nak nevezzük.

Az sp^3 hibridállapotú, semleges nitrogénatom inverziója kis energiaigényű ($20\text{--}25 \text{ kJ mol}^{-1}$), de lényegesen nagyobb lehet ciklusos származékoknál, például aziridinekben (77 kJ mol^{-1}). A maláriaellenes gyógyszer, a *kinin* esetén is a merev kinuklidin gyűrűs szerkezet akadályozza meg a nitrogénatom inverzióját.



A négyszeresen szubsztituált ammóniumsók és amin-oxidok szerkezete tetraédres; amennyiben a szubsztituensek különbözőek – hasonlóan azokhoz a vegyületekhez, melyeknek legalább egy szénatomján négy eltérő szubsztituens van – a molekula királis és az enantiomerek el is különíthetők.

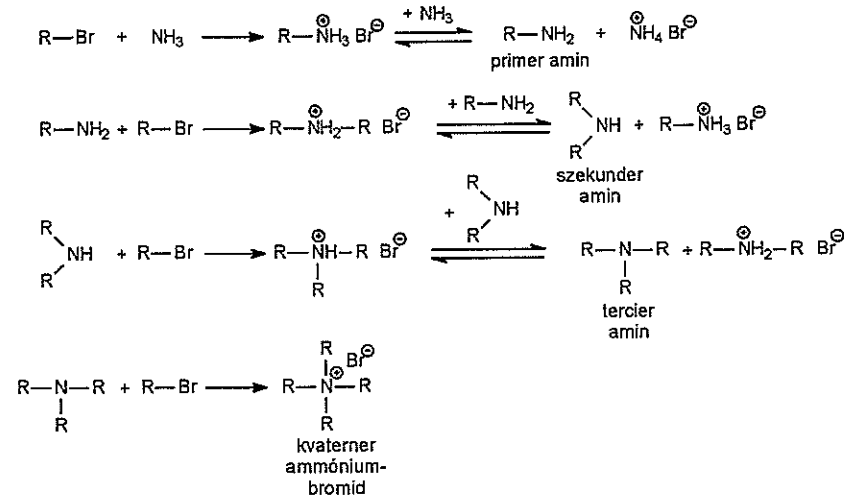


Aminok előállítása

Aminok előállítása S_N -reakciókkal

Ammónia alkilezése

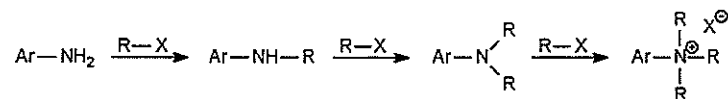
Ammónia mint nukleofil ágens alkilhalogeniddel (főként alkilbromiddal vagy alkiljodiddal) első lépésben primer ammóniumsót képez, amelyet a feleslegben levő (még el nem reagált) ammónia deprotonál primer aminná. A reakció primer amin keletkezésénél azonban nem zárul le. A továbbiakban szekunder ammóniumsó, majd a jelen levő primer amin hatására szekunder amin képződik, majd a reakció kvaterner ammóniumsó keletkezéséig továbbfolytatódik, és keverékterméket eredményez.



A végtermékek arányát befolyásolja ha:

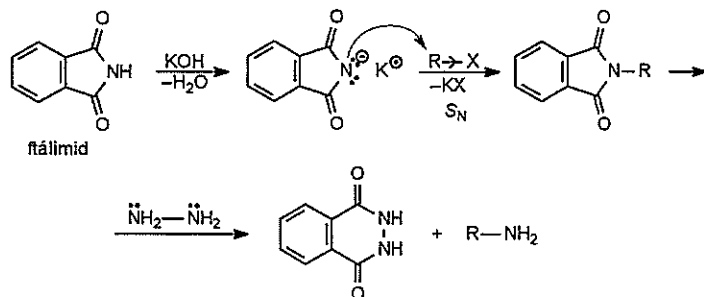
- az alkilezőszer nagy feleslegben van jelen; ekkor főtermékként kvaterner ammóniumsó képződik. Ezt a reakciót *Hofmann-féle kimerítő alkilezésnek* nevezzük;
- az ammónia van nagy feleslegben jelen; ekkor főtermékként primer amin képződik.

Primer aromás aminok alkilezése ugyancsak szekunder, tercier aminokhoz, illetve végül kvaterner ammóniumsókhoz vezet. A különböző rendű aminok keveréke a *Hinsberg-féle* módszerrel (l. 287. old.) elválasztható.



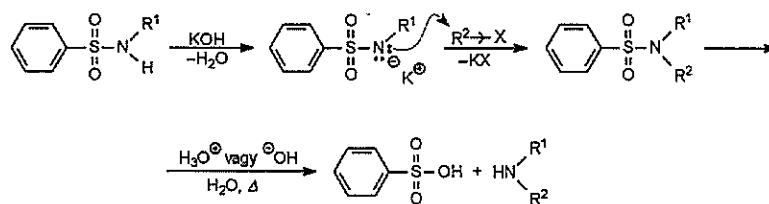
Primer amin előállítása Gabriel-szintézissel

A fentiek szerint ammóniát alkil-halogeniddal reagáltatva különböző rendű aminok és sóik keverékéhez jutunk, mivel az S_N -reakció során a kiindulási és a képződő termékek újabb és újabb reakciókba lépnek egymással közel azonos nukleofilitásuk miatt. Primer amin előállításánál célszerű a *Gabriel-szintézis* szerint, az ammónia kétszeresen acilezett származékából, ftálimidből kiindulni, melynek káliumsójából alkil-halogeniddal *N*-alkil-ftálimid képződik. E vegyületből hidrazinnal egységes primer amin nyerhető.



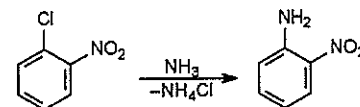
Szekunder amin előállítása *N*-alkil-savamidból

A *Gabriel-szintézis* elvét hasznosítva *N*-alkil-szulfonsavamid káliumsóját alkil-halogeniddal alkilezve *N,N*-dialkil-származék keletkezik, melyből hidrolízissel szekunder amin nyerhető.



Aromás amin előállítása aromás halogénvegyületből

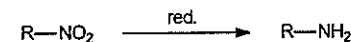
Aromás halogénvegyületek, amennyiben az aromás gyűrűben *orto*- vagy *para*-helyzetben elektronszívó csoportot tartalmaznak, aminokkal S_NAr reakcióban aromás aminokká alakíthatók.



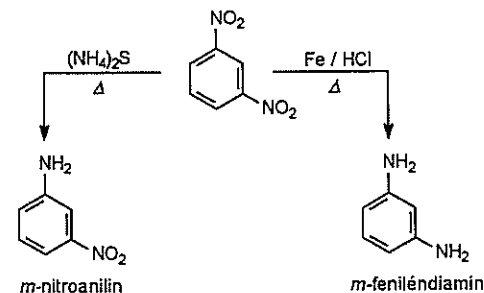
Aminok előállítása redukcióval

Nitrovegyületek redukciója

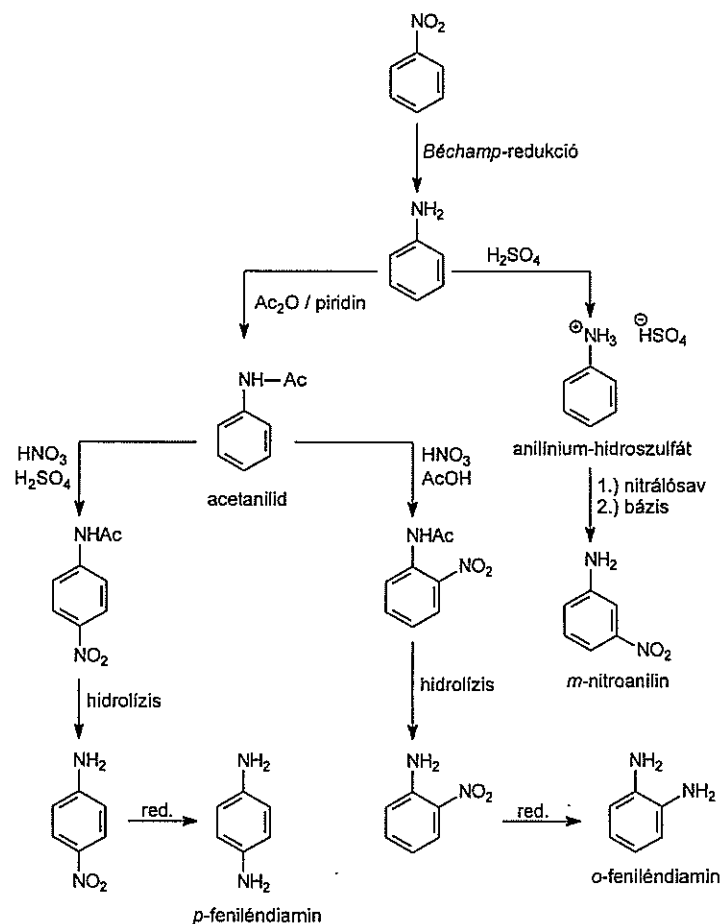
Az alifás és aromás nitrovegyületek eltérő reakciókörülmények mellett redukálhatók a megfelelő primer aminná (l. 270. old.).



Az aromás aminok előállítására leggyakrabban alkalmazott módszer, a *Béchamp-féle* redukció több nitrocsoport esetén is alkalmazható, így *m*-dinitrobenzoltól *m*-feniléndiamin nyerhető.

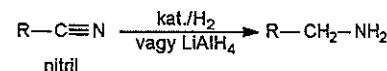


Megoldható a nitrocsoport szelektív redukciója is; *m*-dinitrobenzoltól ammónium-(poli)-szulfiddal *m*-nitroanilin nyerhető. Az *o*- és *p*-nitroanilint és feniléndiamint – az *o*- és *p*-dinitrobenzol körülményes hozzáférhetősége miatt – más módon állítják elő. Mégpedig úgy, hogy a nitrobenzolt először *Béchamp* módszere szerint anilinné redukálják, majd acetaniliddé alakítják és ezután nitrálják. A nitrálás körülményeitől függően, *o*- és *p*-nitroacetaniliden keresztül a hidrolízist követő redukcióval *o*-, illetve *p*-feniléndiaminhoz jutnak. A nitrálásval történő nitrálási lépés előtt acetyl-védőcsoport bevezetése azért szükséges, mert az anilin nitrogénjén protonálódva aniliniumsóvá alakul, ami erős elektronszívó csoportként a nitrálást – a nemkívánatos – *meta*-helyzetbe irányítaná.

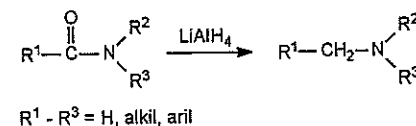


Karbonsavnitrilek és karbonsavamidok redukciója

Alkil- vagy arilkarbonsavnitrilek katalitikusan hidrogénezve vagy komplex fémhidriddel, például lítium-tetrahidrido-aluminnal redukálva primer aminokat adnak.

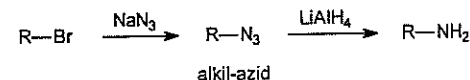


Szubsztituálatlan, mono- vagy diszubsztituált karbonsavamidok ugyancsak a már említett lítium-tetrahidrido-aluminnal a kiindulási vegyülettel azonos szénatomszámú primer, szekunder, illetve tercier aminokká alakulnak.



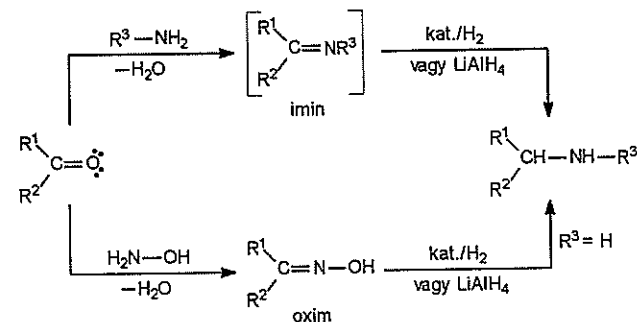
Alkil-azidok redukciója

Alkil-halogenidekből nátrium-aziddal S_N reakcióban alkil-azidot képezve, majd ezt lítium-tetrahidrido-aluminnal redukálva primer amin nyerhető.



Oxovegyületek nitrogéntartalmú kondenzációs származékainak redukciója

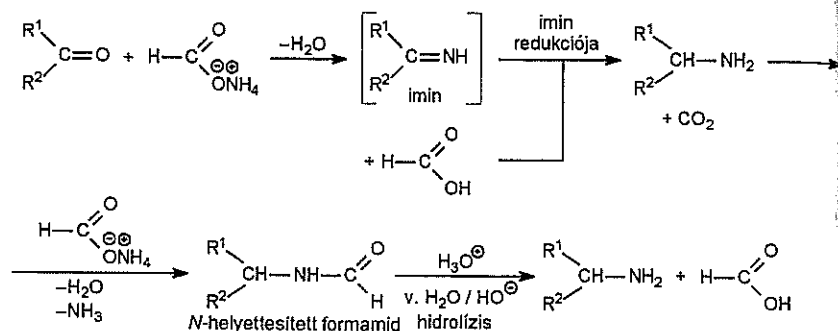
Aldehidekből és ketonokból ammóniával vagy primer aminnal kondenzáció útján aldimin, illetve ketimin, hidroxilaminnal aldoxim, illetve ketoxim képződik, melyek – akár elkülönítés nélkül – katalitikus hidrogénezéssel (vagy komplex fémhidrides redukcióval) aminokká alakíthatók (l. 311. old.).



aldehid: $\text{R}^1 = \text{alkil, aril}, \text{R}^2 = \text{H}$

keton: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{alkil, aril}$

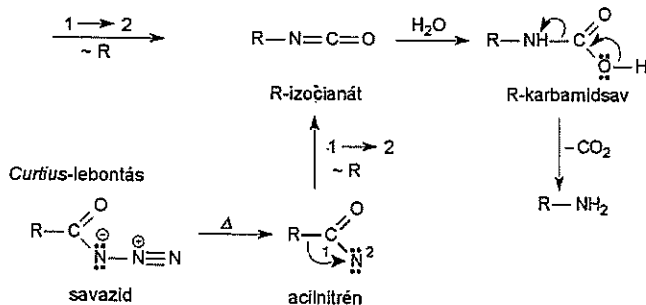
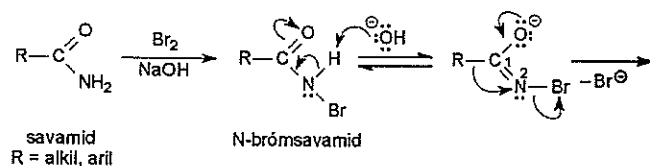
Az aldehidekből vagy ketonokból redukzív körülmények között ún. *Leuckart-Wallach*-reakcióval a megfelelő aminok állíthatók elő. Az oxovegyület feleslegben vett ammónium-formiáttal első lépésben iminné alakul, miközben hangyasav válik szabaddá. Ezt követően a felszabadult hangyasav az imint primer aminná redukálja, ami a feleslegben jelen lévő ammónium-formiáttal formileződik. A képződött hangyasavamidot hidrolizálva nyerhető a primer amin.



Aminok előállítása lebontással

Primer alifás és aromás aminok előállíthatók az ún. *Hofmann*- és *Curtius*-féle lebontással. Mindkét esetben a kiindulási vegyületnél egy szénatommal rövidebb primer amin keletkezik.

Hofmann-lebontás

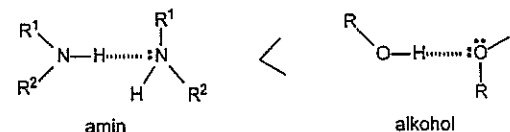


A *Hofmann*-lebontás szubsztituátlan savamidból indul ki, amely vegyület lúgfelesleg jelenlétében lazított hidrogénjének elvesztése után, 1,2-átrendeződésével a megfelelő izocianát-származékká alakul. Az izocianátból vízzel köztiterméként instabil *N*-alkil-, illetve *N*-arilkarbamidsav keletkezik, melyből szén-dioxid-vesztéssel primer amin nyerhető.

A *Curtius*-lebontásnál a kiindulási savazidból is 1,2-átrendeződésével közvetlenül képződhet izocianát, mely izolálható (az is feltételezhető, hogy először nitrogénelimináció történik, és az elektronhiányos (szextett) nitrogént tartalmazó acilnitrén keletkezik). Az előbbieket szerint az izocianát primer aminná alakul át.

Aminok fizikai tulajdonságai

Az aminoknak (miként az alkoholoknak) sokkal magasabb a forráspontjuk, mint a hasonló molekulatömegű szénhidrogéneknek. A kis szénatomszámú aminok poláris jellegükből adódóan egymással dipól-dipól kölcsönhatásba lépnek, illetőleg hidrogénkötéseket képeznek. Ezek – a szénhidrogénekre nem jellemző – intermolekuláris kölcsönhatások okozzák a szénhidrogénektől jelentősen eltérő fizikai tulajdonságokat. Az intermolekuláris hidrogénhid-kötődések az aminokban gyengébbek, mint az alkoholokban.



Mivel hidrogénhid kialakulása tercier aminok esetén nem lehetséges, így forráspontjuk alacsonyabb (7.1. táblázat).

7.1. táblázat. Forráspontok összehasonlítása

Vegyület	Fp. (°C)	Vegyület	Fp. (°C)	Vegyület	Fp. (°C)
CH ₄	-161	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-1	(CH ₃) ₂ NH	7
NH ₃	-33	CH ₃ (CH ₂) ₂ NH ₂	49	(CH ₃) ₃ N	8
H ₂ O	100	CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	97	C ₂ H ₅ OCH ₃	3

Az alacsonyabb szénatomszámú aminok vízben jól oldódnak (jobban, mint az alkoholok és az éterek, mert a nitrogénatom jobb protonakceptor, mint az oxigén), a nagyobb szénatomszámúak (pl. az aromás aminok) esetében a szénhidrogén-maradékok hidrofób jellege kerül túlsúlyba és ezért az oldhatósága romlik. Az aminok szerves oldószerekben jól oldódnak. A kvaterner ammóniumvegyületek és a különböző rendű aminok ammóniumsói ionos szerkezetük révén vízben általában jól, szerves oldószerekben kevésbé vagy egyáltalán nem oldódnak. A kvaterner ammóniumsókat, az ún. *invert szappanokat* (pl. a cetil-trimetilammónium-bromidot) ezért *fázistranszfer (fázisátviteli)* katalizátorként alkalmazzák. Fázistranszfer katalízis: az az eljárás, amelyben katalizátor alkalmazásával egy nukleofil vizes fázisból szerves fázisba viszünk át.

Az aminok kellemetlen szagú vegyületek (pl. a bomló hal szaga származik aminokból). A szagra való utalás sok esetben az amin nevében is tükröződik. A bután-1,4-diamin triviális neve: *putreszcin* (*putresco*: megrothad), a bután-1,5-diamin triviális neve: *kadaverin* (*cada-ver*: hulla) nevezik.

A szén-nitrogén kovalens kötési energia a várakozásnak megfelelően a többszörös kötést tartalmazó vegyületekben nagyobb. A kovalens C=N és C≡N kötési energia nagyobb mértékben közelíti a C-N kötési energia kétszereséhez, illetve háromszorosához, mint az analóg szerkezetű C=C és C≡C csoportok esetében (7.2. táblázat).

7.2. táblázat. Átlagos kötési energiák összehasonlítása

Kötés	Kötési energia (kJ mol ⁻¹)	Kötés	Kötési energia (kJ mol ⁻¹)
C—C	355	C—N	302
C=C	620	C=N	598
C≡C	835	C≡N	854

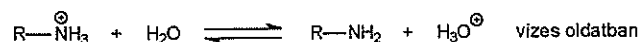
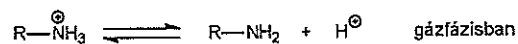
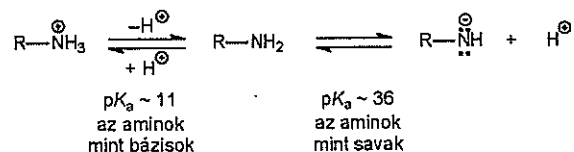
A többszörös szén–nitrogén kötés tehát energetikailag kedvező állapot. Ezért a szén–nitrogén többszörös kötéshez vezető eliminációs reakciók általában készségesebben játszódnak le, mint az olefin- vagy acetilénképződéshez vezető analóg reakciók.

Aminok kémiai tulajdonságai

Bázicitás

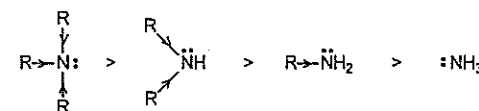
Az aminok bázicitása a közeg függvényében (pl. vizes oldatban vagy gázfázisban) a rendűségtől függ. A bázicitás jellemzésére használhatjuk a pK_b értéket (l. 46. old.), de más szerves vegyületek sav–bázis tulajdonságával való összehasonlíthatóság érdekében célszerűbb az amin konjugált savának, a megfelelő alkil-/aril-ammónium-ionnak a pK_a értékét figyelembe venni.

A pK_a és pK_b értékek összege egy adott konjugált sav–bázis párra vonatkoztatva vizes oldatban 298 °K (25 °C) hőmérsékleten 14 ($pK_a + pK_b = 14$); ezért az adott amin annál erősebb bázis, minél nagyobb a konjugált savi pK_a értéke. Az egyensúly az alábbi egyenletekkel jellemezhető.

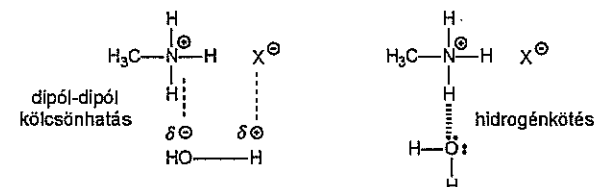


Gázfázisban solvatáció hiányában a bázicitást a szubsztituensek elektronos hatása határozza meg. Elektronküldő csoportok növelik a nitrogénatom elektronsűrűségét és így a bázicitást is.

Bázicitás növekvő sorrendje gázfázisban:

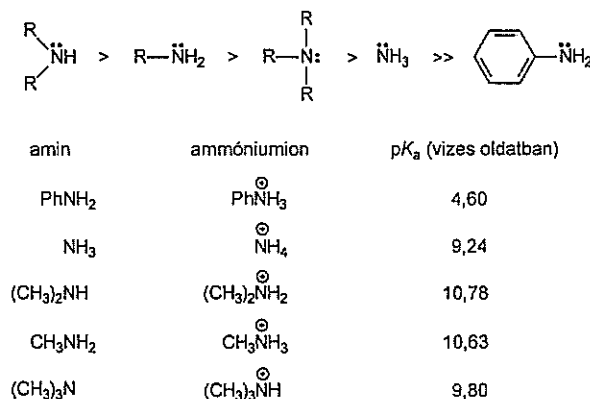


Protikus oldószerben – így vízben is – mindezen túl a dipól–dipól kölcsönhatás és hidrogénkötés hatása is érvényesül.



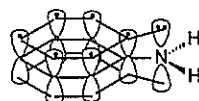
Vizes közegben az alkilcsoportnak kettős hatása van az ammóniumionra. Egyrészt elektronküldő sajátsága révén elősegíti a töltésszpergálódást, s így az iont stabilizálja, másrészt nehezíti az oldószermolekula hozzáférését, azaz a solvatációt. (A solvatáció hiánya pedig destabilizáló tényező.) E két hatás eredője alakítja ki az adott amin bázicitását. Az ammóniumion egyetlen hidrogénjének metilcsoportra történő cseréje közelítőleg egy egész pK egységgel növeli a bázicitást. A második hidrogénnek a cseréjekor azonban a bázicitás már nem változik, mivel a stabilizáló és destabilizáló hatás kiegyenlíti egymást. A harmadik hidrogénatom cseréje után viszont – a solvatáció csökkenése miatt – a destabilizáló hatás kerül túlsúlyba. Így a legerősebb bázisok a szekunder aminok.

Bázicitás növekvő sorrendje vízben:

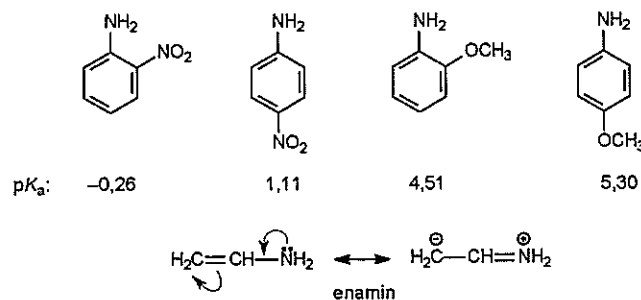


Az aromás aminok sokkal gyengébb bázisok, mint alifás analógjaik. A nitrogénatom nemkötő elektronpárja ugyanis az aromás gyűrűt létesítő szénatomok p_z -pályáival kölcsönhatásba lép (az elektronpár a gyűrű irányába mozdul el, +M effektus), és ezért a nitrogénatom nehezebben protonálódik.

Az anilin szerkezete:



Az anilinszármazékok bázicitását az aromás gyűrűn levő elektronszívó csoportok (pl. nitro-csoport) is csökkentik, míg elektronküldők (pl. metoxycsoport) növelik. A hatás főként *orto*- és *para*-helyzetű szubsztituens esetében kifejezett, de különbség figyelhető meg az *orto*- és *para*-izomerek bázicitása között is. Az *o*- és *p*-nitroanilin bázicitási eltérése döntően abból adódik, hogy az *orto*-nitrocsoport oxigénjének nemkötő elektronpárja kelátgyűrűt képez az amino-csoport egyik hidrogénjével, és ezért az amino-nitrogén elektronsűrűsége a *para*-izomerhez képest csökken. Így az *orto*-izomer jóval gyengébb bázis (erősebb sav) a *para*-izomernél.



Az *o*-metoxianilin esetében az elektronküldő metoxycsoport csekély mértékben árnyékolja a proton belépését, ezért csökken a bázicitás a *para*-helyzetű izomerhez képest (nem csak elektronos, hanem szerikus hatás is fellép).

A rokonszerkezetű enaminoknak a telített láncú aminoknál gyengébb bázicitása szintén a telítetlen kötéssel kialakuló konjugációnak tulajdonítható.

Végül megemlítjük, hogy a többszörös kötésű nitrogénatomot tartalmazó aminok bázicitása – a nitrogénatom hibridállapotában a nagyobb *s*-hányadnak köszönhetően – jóval kisebb, mint a megfelelő alkil-aminoké (vö. piridin és trietil-amin: $pK_a = 5,04$, illetve $10,58$; $pK_b = 8,96$, illetve $3,42$).

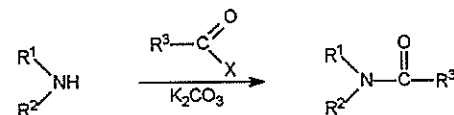
Aminok alkilezése

Aminok alkilezése a kiindulási vegyületeknél magasabb rendű aminokat, főleg kvaterner ammóniumsókat eredményez (l. 277. old.).

Említésre érdemes, hogy aromás aminok (pl. anilin) alkilezése nehezebben megy végbe, mint az alifás aminoké, mivel az aromás aminok alifás társaikhoz képest gyengébb nukleofilek.

Aminok acilezése

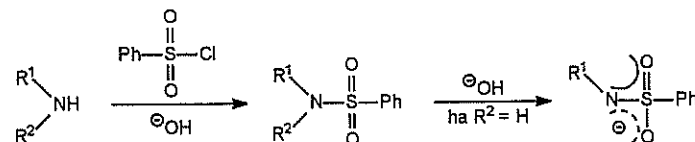
Acilezésnél a primer és szekunder alifás vagy aromás aminok nitrogénatomján a hidrogént acilcsoporttal helyettesítjük, s ennek megfelelően *N*-mono-, illetve *N,N*-disubsztituált savamidokhoz jutunk. Acilezőszerként többnyire savszármazékokat – savkloridot, savanhidridet, észtereket – használunk.



R^1 = alkil, aril savhalogenid : $X = \text{Hlg}$
 R^2 = H, alkil, aril észter : $X = \text{O-alkil}$
 R^3 = H, alkil, aril savanhidrid : $X = \text{R}^3\text{COO}$

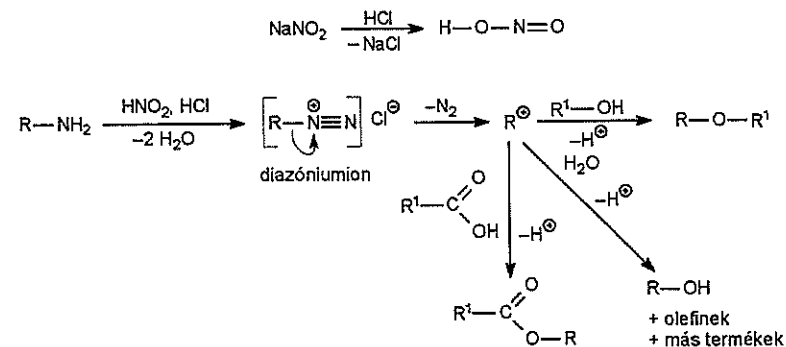
A reakcióban keletkező savat a kálium-karbonát megköti, meggátolva ezáltal a kiindulási amin sóképzését.

Szulfonsavkloriddal végezve a reakciót szulfonamid nyerhető. Ez a reakció a különböző rendű aminok keverékének szétválasztására (*Hinsberg*-féle szétválasztás), illetve az aminok rendűségének megállapítására alkalmas. A primer aminokból benzolszulfonsav-klorid hatására képződő szulfonamid a lúgos reakcióelegyben oldódik (NH-sav), a szekunder szulfonamid olaj vagy csapadék formájában kiválik, míg a tercier amin nem képez szulfonamidot.

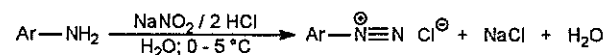


Aminok reakciója salétromossavval

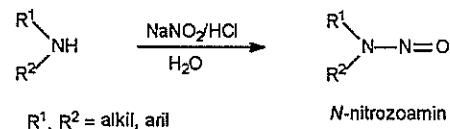
Alifás primer aminok salétromossavval (a salétromossav igen bomlékony, ezért *in situ* nátrium-nitritből sósavval állítják elő) instabilis alkil-diazóniumsóvá (l. 295. old.) alakulnak, amelyekből molekuláris nitrogén kilépése után (ez kvantitatíve keletkezik, s így mérni lehet vele az amin mennyiségét; ez a *Van Slyke*-féle nitrogénmeghatározás) formálisan szubsztitúciós reakcióval alkohol, éter vagy észter képződhet (ha víz, alkohol vagy karbonsav van jelen), eliminációval olefin, átrendeződéssel pedig a pozitív töltés helyének változtatása után egyéb termékek.



Aromás primer aminok salétromossavval stabilisabb aromás diazóniumvegyületeket adnak, amelyeket külön fejezet részben ismertettünk.

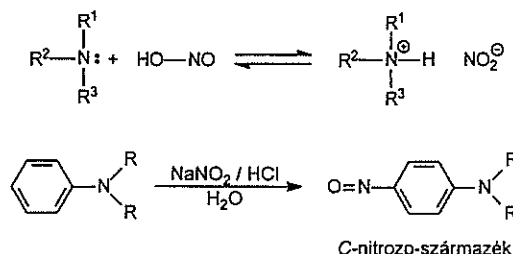


Alifás és aromás szekunder aminokból salétromossavval *N*-nitrozoaminok képződnek.



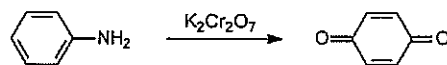
Az *N*-nitrozoaminok erősen rákkeltő vegyületek, a szervezetben is képződhetnek szekunder aminokból alkáli-nitritekkel.

Az alifás tercier aminok salétromossavval csupán sót, az aromás tercier aminok viszont *C*-nitrozo-vegyületeket képeznek.

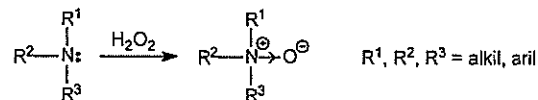


Aminok oxidációja

Az aminok oxidációra érzékenyek, különösen az aromás aminok. Az anilin kálium-bikromát hatására *p*-benzokinonná oxidálódik.



Aminok közül csak a tercier aminok oxidációja vezet teljesen egységes termékhez, mégpedig *N*-oxidokhoz (*terc*-aminoxidokhoz).



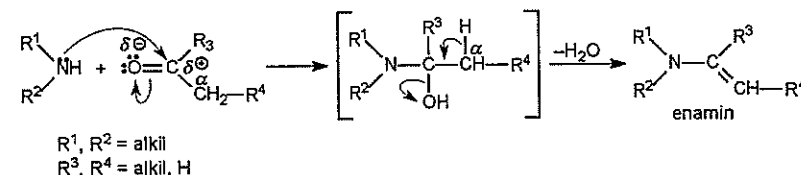
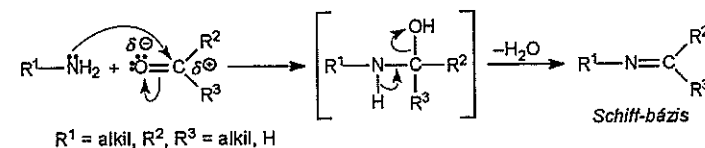
Izonitrilképzés

Primer alifás és aromás aminok kloroformmal és kálium-hidroxiddal kellemetlen szagú izonitrilekké alakulnak, alkoholos közegben. Kloroformból kálilug hatására sósav kilépésével (α -eliminációval) reaktív diklórkarbén képződik, mely hidrogén-klorid kihaladása közben reagál a primer aminnal. Ezt a reakciót *izonitrilpróbának* nevezik, és primer aminok egyszerű és gyors kimutatására használják.



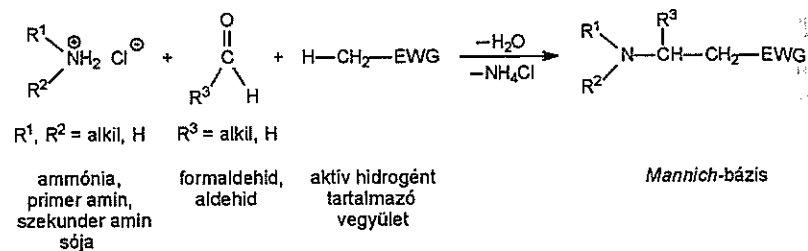
Reakciók oxovegyületekkel

Primer és szekunder aminok oxovegyületekkel labilis addíciós terméket képeznek, amelyek vízesztéssel kondenzációs terméké alakulnak, mégpedig primer aminok esetén *Schiff-bázissá*, szekunder aminok esetén enaminná. Mivel a reakciótermékek redukciója a kiindulási aminhoz képest magasabb rendű aminhoz vezet, ezeknek a reakciónak aminok előállításában van jelentőségük. (l. előbb: redukzív alkilezés).



Mannich-reakció

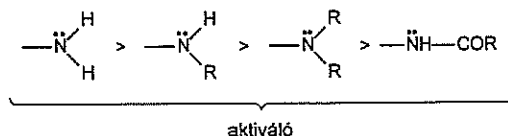
Primer és szekunder aminok hidrokloridjai formaldehid jelenlétében ún. aktív hidrogént tartalmazó vegyületekkel kondenzációs reakcióba lépnek. Az aktív hidrogén helyébe aminometilcsoport kerül és ún. *Mannich-bázis* keletkezik (l. 319. old.).



EWG (elektronvonzó csoport): $-\text{COR}$ $-\text{COOR}$ $-\text{NO}_2$ $-\text{CN}$

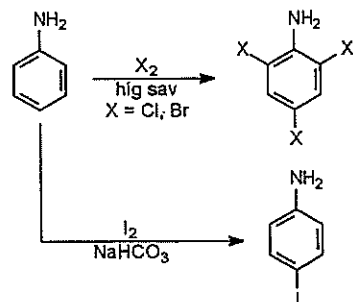
Aromás aminok gyűrűreakciói

Aromás aminok S_E reakcióiban az aminocsoport $+M$ effektusa miatt *orto*- és *para*-irányító, aktiváló szubsztituens. Az aktiváló hatás az alábbiak szerint csökken:

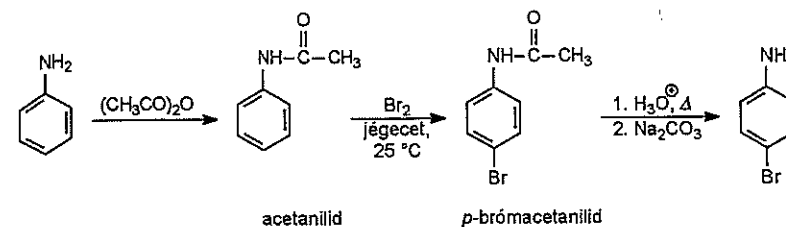


Az aminok fokozott reakciókészsége miatt az S_E reakciók gyakran nem monoszubsztituált, hanem triszubsztituált végtermékekhez vezetnek.

Jellegzetes elektrofil szubsztitúció az anilin halogénezése. A klórozás és brómozás triszubsztituált halogénszármazékhoz vezet, ellentétben a jódozással, amely *p*-jódanilint eredményez.



Az aminocsoport aktiváló hatása acilezéssel csökkenthető, így acetanilid brómozásával főtermékként *p*-brómacetanilidet kapunk. A *para*-helyzetű termék keletkezését szterikus gátlás is segíti. A védőcsoport eltávolítása után a *p*-brómanilinhez jutunk.

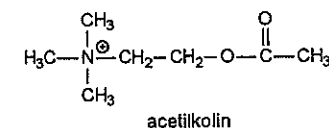


Tömény savas közegben az amino-, alkilamino- és dialkilamino-csoportok protonálódással ammóniocsoporttá alakulnak, amelyek erősen dezaktiválnak, és ezért az elektrofil reagens a kinetikus kontroll következtében a legkevésbé dezaktivált *meta*-helyzetbe lép be (l. 191. old.).

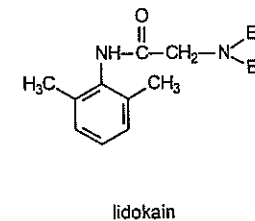
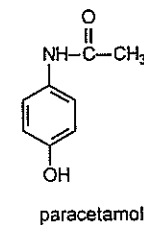
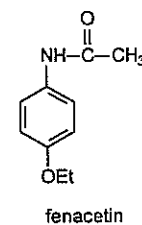
Aminok biológiai jelentősége és fontosabb származékai

Aminok

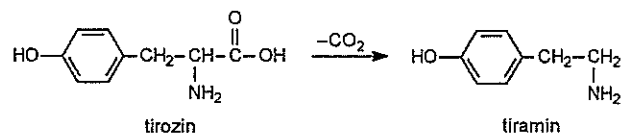
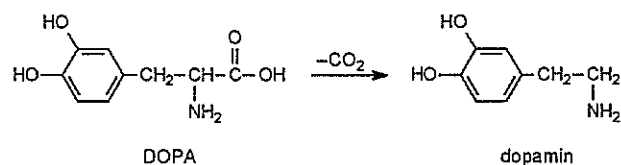
A biológiailag legfontosabb alifás kvaterner ammóniumvegyület az *acetilkolin*, a paraszimpatikus idegrendszer ingerületátvivő anyaga.



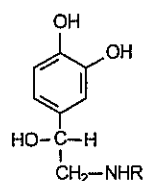
Az acetanilid származékai, a *fenacetin* és aktív metabolitja, a *paracetamol* láz- és fájdalomcsillapító, valamint gyulladáscsökkentő hatású gyógyszerek. A *lidokain* a szív ritmuszavarának kezelésére alkalmas antiaritmias hatású gyógyszer.



Biológiai szempontból szintén fontos endogén vegyület a *dopamin* és a *tiramin*. A dopamin az ingerületátvitelben vesz részt (neurotranszmitter). Bioszintézisének prekursora a *DOPA* bejutva a központi idegrendszerbe dopaminná dekarboxileződik (a dopamin nem képes behatolni a központi idegrendszerbe). A DOPA-t dopaminszint-növelő szerként a *Parkinson-kór* kezelésére használják.



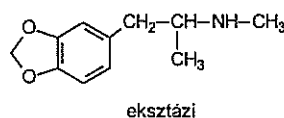
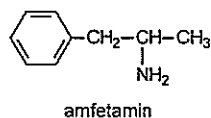
Az adrenalin és a noradrenalin szintén számos biológiai funkcióval rendelkeznek.



R = H noradrenalin

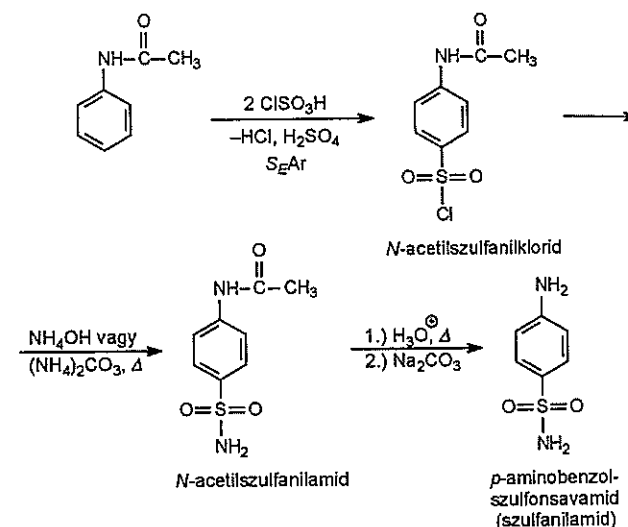
R = CH₃ adrenalin

Az amfetamin és származéka a hírhedt *eksztazi* (Xtasy) a központi idegrendszer izgatószerrel, pszichostimuláns hatásuk van.



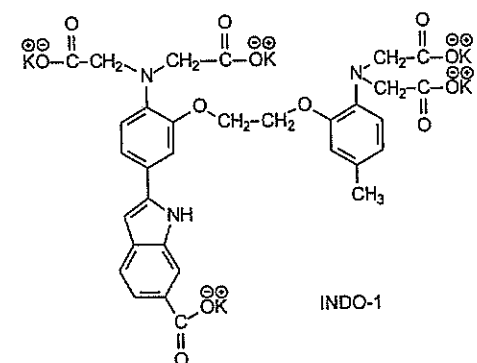
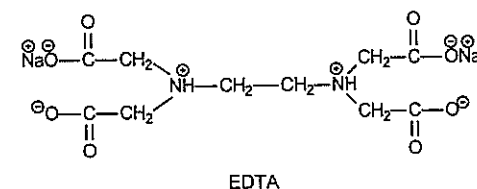
Szulfonamidok

A kemoterápiás gyógyszerek fontos csoportját képezik a szulfonamidok. Alapvegyületük a *p*-aminobenzolszulfonsavamid (szulfanilamid), amit acetanilidból kiindulva klórszulfonálással nyert *N*-acetilszulfanilklorid amidálását követően savas hidrolízissel állítanak elő.



Egyéb származékok

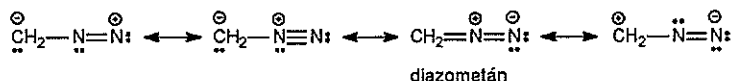
Azoknak az aminovegyületeknek, amelyek fémekkel komplexet képeznek, specifitásuk folytán jelentőségük van az analitikai kémiában és a gyógyszerkémában. Így az etiléndiamin-tetraacetát dinátriumsóját (*EDTA*) analitikai kémiában komplexometriás indikátorként használják, az *INDO-1* vegyületet pedig sejten belüli kalciumion koncentrációjának mérésére alkalmas indikátormolekulaként.



Diazovegyületek

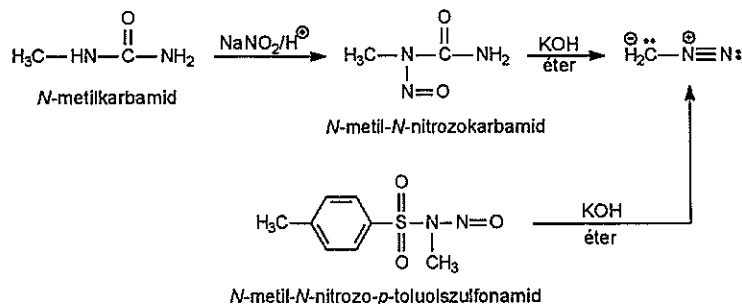
Azokat a vegyületeket, amelyeknek molekulájában a kétértékű *diazocsoport* ($=\dot{N}=\ddot{N}$) egy szénatomhoz kapcsolódik, diazovegyületeknek nevezzük.

Elnevezésük a szubsztitúciós nomenklatura szerint, a *diazo* előtaggal történik. Egyik legismertebb képviselőjük a *diazometán*, melynek felépítése mezomer határszerkezetekkel jellemezhető.

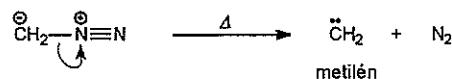


A diazometán előállítása történhet *N*-metil-*N*-nitrozokarbamidból, melyet *in situ* előállított salétromossavval nyernek *N*-metilkarbamidból.

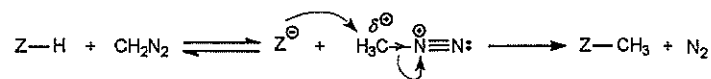
A kevésbé toxikus *N*-metil-*N*-nitrozo-*p*-toluolszulfonamidból kiindulva is jó hozammal állítható elő diazometán, mégpedig a nitrozovegyület éteres oldatának 0–5 °C közötti tömény káliúgos kezelésével.



Mivel a diazometán szobahőmérsékleten gáz-halmazállapotú, valamint rendkívül mérgező és robbanékony vegyület, reagensként éteres oldata használatos. A diazometán hőre vagy fénnel való besugárzásra a fokozott reaktivitását elektrofil metilénre (mint legegyszerűbb karbénre) és nitrogénre bomlik.



A diazometán megfelelő savasságú hidrogént tartalmazó vegyületekkel (ZH) metilezési reakcióba lép. A tényleges metilező ágens, a metándiazónium-kation az átalakulás első lépésében keletkezik, ami a további átalakulás során S_N mechanizmus szerint reagál a ZH-vegyület konjugált bázisával (Z^-).



Az előzőekből következik, hogy a diazometán szobahőmérsékleten szinte pillanatszerűen képez karbonsavakból karbonsav-metilésztert, fenolokból aril-metil-étert és enolokból enol-étert. A kevésbé savas alkoholos hidroxilcsoporttal viszont már nem reagál, mert alkoholokkal nem alakul át metándiazónium-kationná.

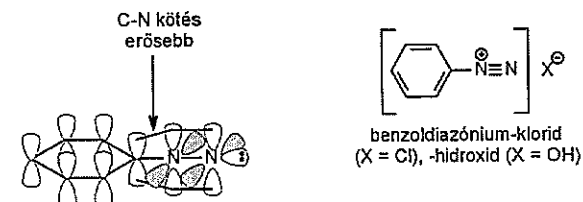
A diazometán (és diazoalkánok) további szintetikus kémiai alkalmazásával az 1,3-dipoláris cikloaddíciók (l. 412. old.) kapcsán foglalkozunk.

Diazóniumvegyületek

A diazóniumvegyületek formálisan valamely szénhidrogén egyetlen hidrogénatomjának *diazóniumcsoporttal* ($-\overset{+}{N}\equiv\text{N}$) való helyettesítésével származtathatók. Az alifás diazóniumsók nagyon bomlékony vegyületek, míg az aromás diazóniumsók stabilitása nagyobb; preparatív jelentőségük is csak az utóbbiaknak van, ennek megfelelően csak az alábbiak ismertetésére szorítkozunk.

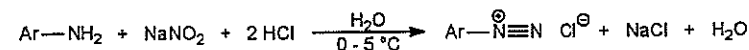
Diazóniumvegyületek szerkezete és nevezéktana

Az aromás diazóniumvegyületekben a nitrogénatomok *p*-pályái és az aromás gyűrűt képező szénatomok *p*-pályái között megvalósuló konjugáció e vegyületek alifás diazóniumsókhoz viszonyított fokozott stabilitását eredményezi. Ugyanakkor reaktivitásuk még mindig jelentős, ami a nitrogénatomok közötti nagy energiatartamú többszörös kötésnek tulajdonítható. A funkciócsoport jelenlétére a *diazónium* utótag utal, előtagként pedig *diazónió* megnevezést kap.

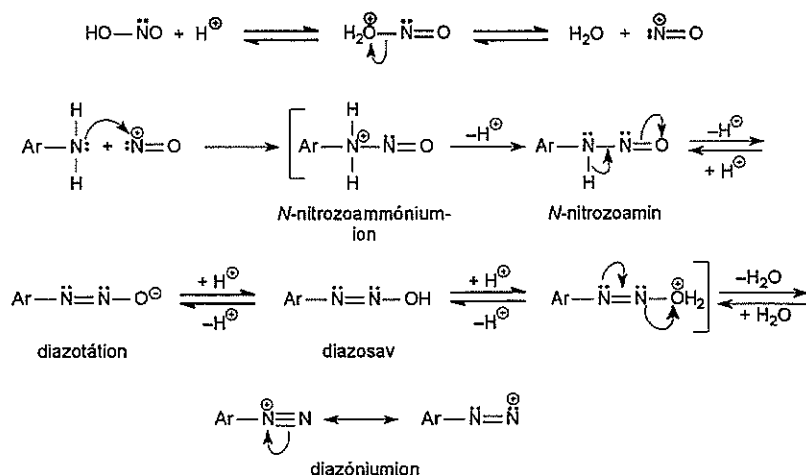


Diazóniumvegyületek előállítása

Aromás diazóniumsók előállítása aromás primer aminok diazotálásával történik. A reakciót nátrium-nitrittel, 2,5–3 mólekvalens híg sósavas közegben, a termék bomlékonysága miatt, alacsony (általában ≤ 5 °C) hőmérsékleten kell végrehajtani.



A diazotálás többlépéses folyamat. A nátrium-nitritből erős sav (pl. sósav) hatására képződött salétromossav vízre és nitrozilkationra bomlik, ez utóbbi az amin nitrogénjével reagálva instabilis *N*-nitrosoammóniumionná alakul. Ebből protonvesztéssel először *N*-nitrosoamin, majd diazosav képződik. Az utóbbi vegyületből protonálódást követő vízeliminációval keletkezik a mezomériastabilizált diazóniumsó.



Diazóniumvegyületek fizikai tulajdonságai

Az aril-diazóniumsók általában színtelen, kristályos vegyületek. Űtésre, hevítésre gyakran robbanásszerű hevességgel bomlanak, ezért izolálás nélkül, közvetlenül a vizes oldatuk kerül felhasználásra.

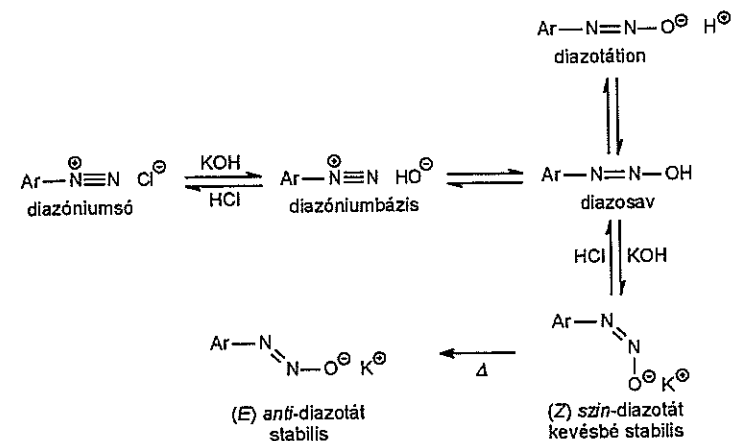
Diazóniumvegyületek kémiai tulajdonságai

Reakció lúggal

Az aril-diazóniumsók híg lúg hatására diazóniumbázissá, majd diazosavvá (más néven diazo-hidroxidá) alakulnak, amely további lúggal *szin-*, illetve *anti*-diazotátot ad.

Megjegyezzük, hogy amennyiben az $-\text{N}=\text{N}-$ azocsoport egyik helyettesítője szénhidrogén-csoport, míg másik kötése egy heteroatomhoz kapcsolódik, úgy általános név szerint *diazénvegyületekről* beszélünk (ennek megfelelően a $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ vegyület neve fenildiazénol, sója pedig a fenildiazénolát).

A stabilisabb *anti* forma képződésének sebességét befolyásolják az aromás gyűrű helyettesítői, és az egyes lépések egyensúlyi helyzete jelentősen függ a pH-tól is.

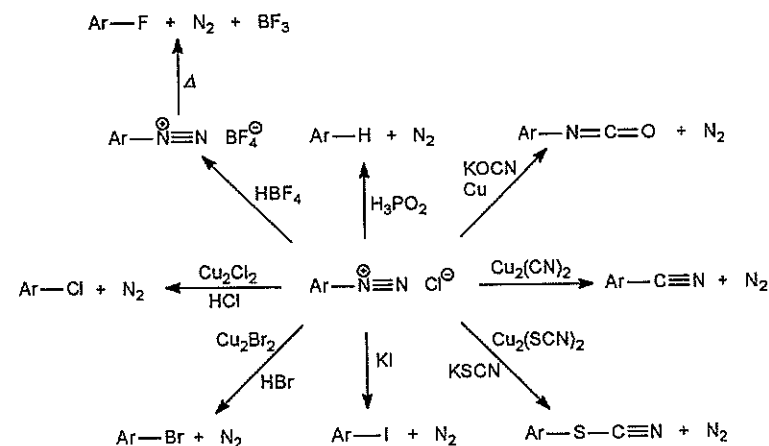


Nitrogénfejlődéses reakciók

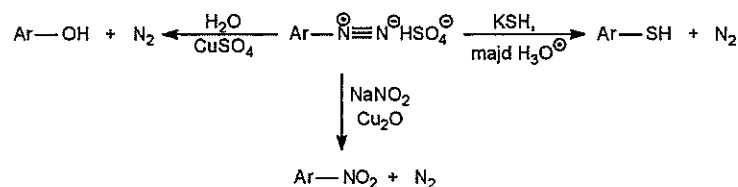
A nitrogénfejlődéssel lejártszódo reakciókra általánosan jellemző, hogy az új nukleofil szubsztituens a diazóniumcsoport helyébe lép be. Ez a reakciót számos, egyébként nehezen elérhető vegyület előállítására nyújt lehetőséget.

A reakciók lejártszódohatnak:

- katalizátor nélkül, hő hatására ($\text{H}-$, $\text{OR}-$, $\text{I}-$, SH -csoportok bevitele);
- réz(I)-só jelenlétében (*Sandmeyer*-reakció; Cl , Br , CN , OCN , SCN bevitele);
- finoman elosztott rézporral (*Gattermann*-reakció; F , Cl , Br , CN , OCN , SCN bevitele).

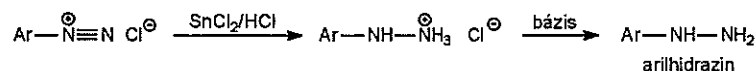


Arilfluoridokat tetrafluoroborát só hevítésével lehet jól előállítani (*Schiemann*-reakció). Hidroxilcsoport bevitelét (*elfőzést*) kátrányos melléktermékek elkerülése érdekében réz(II)-szulfát jelenlétében, hidroszulfátsóból célszerű végezni.



Redukciós reakció

Aromás diazónium-klorid ón(II)-kloriddal sósavas közegben arilhidrazin-hidrokloriddá alakul. Ez a reakció az arilhidrazinok egyik előállítási módja. Az arilhidrazinok (pl. a 2,4-dinitrofenilhidrazin) kiváló oxoreagens, mivel oxovegyületekkel jól kristályosuló hidrazonokat képeznek (l. 312. old.).



Azokapcsolás

Az aromás diazóniumsók jellemző és gyakorlati szempontból legfontosabb átalakulásai az azokapcsolási reakciók (színezékek és indikátorok előállítása), amelyekkel az azovegyületek körében foglalkozunk.

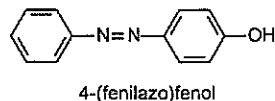
Azovegyületek

Azokat a vegyületeket, amelyekben két egymáshoz kettős kötással kapcsolódó nitrogénhez, azaz egy *azocsoport*hoz ($-\text{N}=\text{N}-$) egy-egy szénhidrogéncsoport kötődik, azovegyületeknek nevezzük.

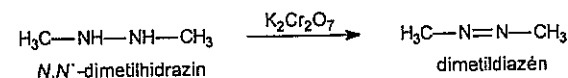
Azovegyületek szerkezete és nevezéktana

Szimmetrikus azovegyületek megnevezése többnyire a szénhidrogén neve elé tett *azo-* előtaggal történik, de elnevezhetők az azovegyületek a *diazén* ($\text{HN}=\text{NH}$) szubsztituált származékaiként is.

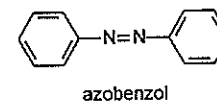
Ha valamely szénhidrogénrészhez főcsoportként megnevezendő szubsztituens kötődik, úgy ezt a vegyületet az alkil-, illetve arilazo- helyettesített származékként nevezzük meg [pl. 4-(fenilazo)fenol].



Az alifás azovegyületek gyakorlati jelentősége csekély. Legegyszerűbb képviselőjük az azometán vagy más néven dimetilidiazén, amely szimmetrikus dimetilhidrazinból kálium-bikromátos oxidációval állítható elő.

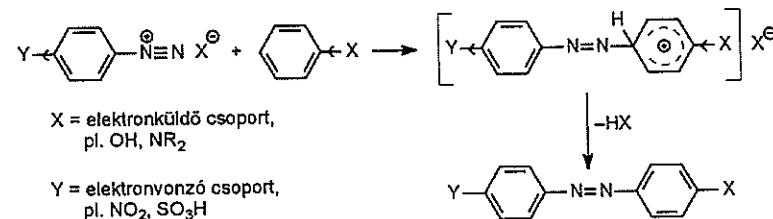


Az aromás azovegyületek alapvegyülete az azobenzol (difenilidiazén), melynek származékai színes és stabilis vegyületek.



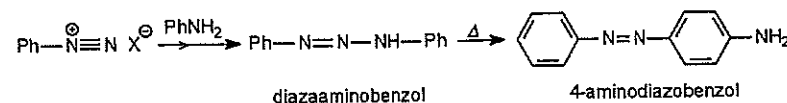
Azovegyületek előállítása

Az aromás azovegyületek egy diazóniumsó és egy elektronszívó csoport(ka)t tartalmazó aromás vegyület reakciójával állíthatók elő. Az $S_E\text{Ar}$ mechanizmusú reakcióban a diazóniumsó az elektrofil ágens, reakciópartnere pedig az aktivált aromás vegyület, általában egy fenol vagy tercier aromás amin.



A reakciómechanizmusnak megfelelően segíti az átalakulást, ha a diazóniumsó aromás gyűrűje *orto*- és *para*-helyzetben elektronszívó csoportot (pl. nitrocsoportot) tartalmaz. Ugyancsak kedvező a reakcióra nézve, ha a kapcsoló komponens aromás gyűrűjéhez elektronszívó szubsztituens (pl. alkilcsoport) kötődik, ezáltal növekszik a gyűrű nukleofilitása.

Fontos megjegyezni, hogy primer aromás amin és diazóniumsó egymással nem azokapcsolási reakció szerint reagál, hanem a diazóniocsoport és az amino-nitrogén összekapcsolódásával diazaaminobenzol, más néven difeniltriazén képződik, ami azonban melegítéssel átrendezhető azovegyületté.



A kapcsolást tercier aromás aminokkal pH=5–7 tartományban célszerű végezni. Kisebb pH-nál a reakció nem sikeres, mivel az aminkomponens protonálódásával a gyengén

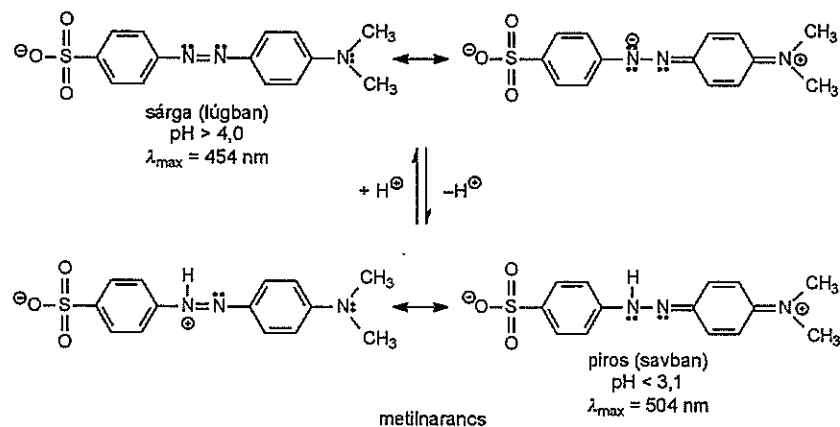
nukleofil *N,N*-diszubsztituált anilíniumsó keletkezik. A 7-nél nagyobb pH esetében viszont a diazóniumsóból történő diazotátképződéssel kell számolni, és sem a diazosav, sem a diazotát nem vihető kapcsolási reakcióba.

Fenolokkal a kapcsolást gyengén lúgos közegben végzik. A lúgos közegben ugyanis fenolát képződik, és a fenolát a fenolnál erősebben aktiválja az S_EAr reakciót, s ezáltal erősebb reakciópartner.

A nitro- vagy halogéncsoportot tartalmazó aromás azovegyületek oldékonysága (bármilyen általánosan használt oldószerben) általában rosszabb a szubsztituátlan vegyülethez képest. A molekulába fenolos hidroxilcsoport bevitele lúgban, aminocsoport jelenléte savban oldódó vegyületet eredményez, míg egy szulfonsavcsoport jelenléte a vegyületet vízoldékonyra teszi.

Azovegyületek felhasználása

Az aromás azovegyületeket a textiliparban színezékként, az analitikai kémiában pedig sav-bázis indikátorként alkalmazzák. A vegyületek színe molekuláik π -elektronrendszerének könnyű gerjeszthetőségével függ össze, azaz már a látható fény is gerjeszteni tudja a HOMO-pályán levő elektronjaikat (l. 84. old.). Az azocsoport protonálódásával azonban megváltozik a gerjesztési energia, ezáltal a protonált és nemprotonált formák színe is különbözik. Ezen a jelenségen alapul indikátorszerepük.



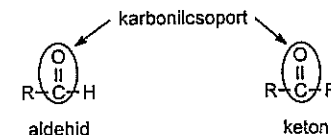
A metilnarancs indikátor színváltozása természetesen független a szulfonsav protonáltság fokától. Azt csak az azocsoport – mint kromofórcsoport – nitrogénjének protonálódása, illetve deprotonálódása határozza meg.

8. fejezet OXOVEGYÜLETEK

Oxovegyületek csoportosítása

Az aldehidek és ketonok a karbonilvegyületek közé tartoznak. E vegyületcsaládba sorolhatók az aldehideken és ketonokon kívül a karbonsavak és származékaik (l. 323. old.), valamint a szén-sav és származékai (l. 379. old.) is. A karbonilvegyületek névadó szerkezeti egysége a *karbonilcsoport* ($>\text{C}=\text{O}$), amelynek része az *oxocsoport* ($=\text{O}$). Nevezéktani hagyományokra visszavezethetően azonban csak az aldehideket és ketonokat szokás *oxovegyületeknek* nevezni.

Az aldehidek karbonilcsoportjának egyik vegyértéke hidrogénhez, másik vegyértéke szénhidrogéncsoporthoz kapcsolódik. Ketonok esetén mindkét vegyértéket szénhidrogéncsoport köti le.



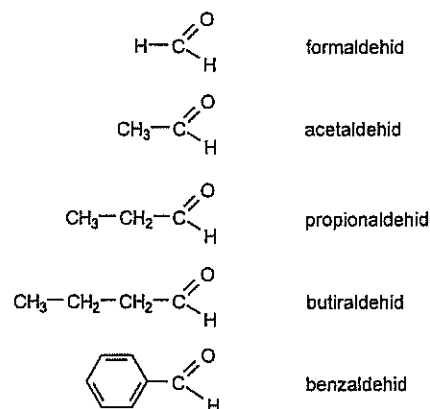
Aldehidek és ketonok előfordulása és nevezéktana

A kisebb szénatomszámú alifás aldehidek és ketonok a természetben nem fordulnak elő, ugyanakkor a nagyobb szénatomszámú ketonok, valamint az aromás aldehidek gyakran alkotói a különféle illóolajoknak.

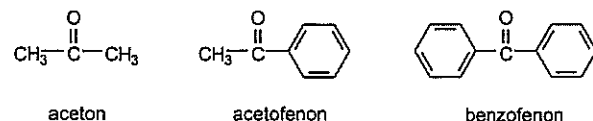
Az aldehidek és ketonok elnevezése általában a szubsztitúciós nevezéktan szabályai szerint történik, de néhány esetben használatos triviális nevük is.

Triviális nevek

A triviális nevet viselő karbonsavakból (l. 325. old.) származtatható aldehideket, a sav latin szótövéhez illesztett *aldehid* utótaggal jelöljük.

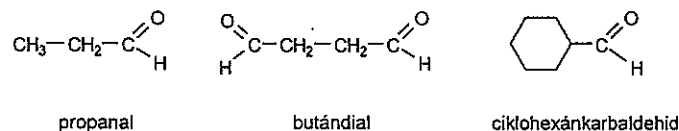


A legegyszerűbb alifás keton triviális neve: *aceton*. A benzolgyűrűt tartalmazó ketonok triviális elnevezése a megfelelő karbonsavak nevéből *ofenon* utótag hozzáillesztésével történik.

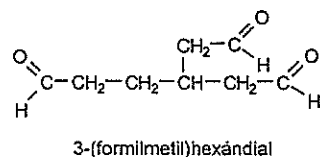


Szisztematikus nevek

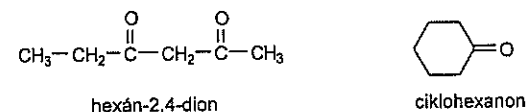
A szisztematikus elnevezés szerint az aciklusos mono- és dialdehideket úgy jelöljük, hogy az azonos szénatomszámú nyílt láncú szénhidrogén nevéhez az *al*, illetve a *dial* utótagot illesztjük. Ennél a névalkotásnál az aldehid funkciós csoport szénatomja az alapvegyület szénvázának része. Más aldehideket a *karbaldehid* utótag segítségével nevezzük el. Ilyenkor a -CHO-csoport szénatomja nem az alapszénhidrogén része.



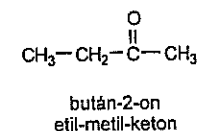
Ha a főcsoport-kiválasztás prioritási sorrendjében nem az aldehidfunkció az elsődleges, akkor a névben az aldehidcsoport jelenlétére a *formil* előtag utal.



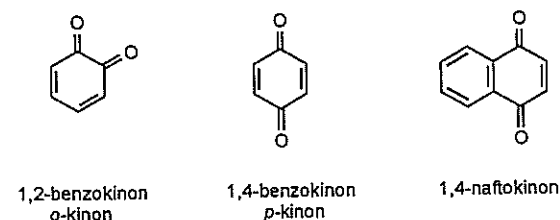
A ketonokat a szubsztitúciós nomenklatura szabályai szerint úgy nevezik el, hogy az alapvegyület nevéhez az *on*, *dion* stb. utótagot kapcsolják. Ha a prioritási sorrendben a ketocsoportot megelőző más funkciós csoporttal is rendelkezik a vegyület, úgy a ketonra az *oxo* előtag utal.



Csoportfunkciós nomenklatura esetén a *keton* névhasználat előtt betűrendben felsoroljuk a karbonilcsoporthoz kapcsolódó két szubsztituens nevét, és a név három részét kötőjellel kötjük össze.

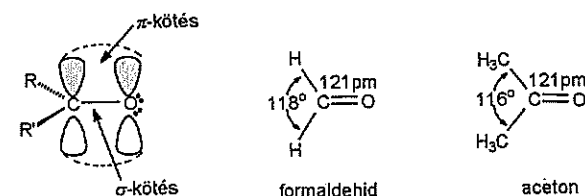


A telítetlen gyűrűs konjugált diketonok a *kinonok*. Nevüket annak az aromás vegyületnek a nevéből képezzük a *kinon* utótag hozzáillesztésével, amelyből származtathatók.



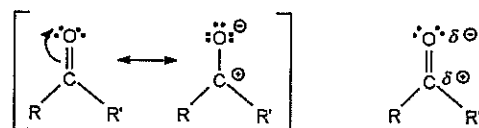
Aldehidek és ketonok szerkezete

A karbonilcsoport szénatomja sp^2 hibridállapotú, a szén és oxigén között egy σ - és egy π -kötés alakul ki, így a háromligandumos szénatom kötőszögei közel 120° -osak.



A szén–oxigén kettős kötés geometriáját tekintve hasonló a szén–szén kettős kötéshez, de a karbonilcsoportban rövidebb a kötőhossz, és az oxigén nagyobb elektronegativitása miatt a

kötés poláris. Az elektroneloszlást két határszerkezeti formával vagy a részleges töltéseloszlások feltüntetésével jellemezhetjük.



A határszerkezeti formák egyike hasonló a karbokationokhoz, ezért a karbonilvegyületek relatív stabilitása is hasonló a karbokationokéhoz. Ez azt jelenti, hogy a ketonok stabilabb vegyületek, mint az aldehidek, mivel az előbbieken több elektronküldő alkilcsoport kapcsolódik a karbonilcsoport szénatomjához.

A szén–oxigén kettős kötés energiatartam szempontjából kedvezőbb kötés, mint a szén–szén kettős kötés. Többek között ez az oka annak, hogy – szemben az olefinek addíciós reakcióival – a karbonilcsoport addíciós reakciói többnyire egyensúlyi folyamatok.

Aldehidek és ketonok előállítása

Alkének és alkoholok oxidációjával

Olefinek oxidatív lánchasítása vagy ozonidos lebontása aldehideket és ketonokat eredményez (l. 165. old.). Primer alkoholok oxidálásával aldehidek, szekunder alkoholok oxidálásával pedig ketonok állíthatók elő (l. 246. old.).

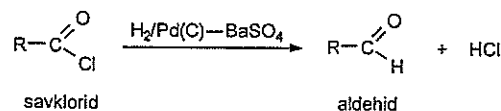
Alkinok hidratálásával

Az acetilén savkatalizált hidratálása acetaldehidet eredményez (l. 174. old.). Hasonló körülmények között hosszabb szénláncú alkinokból ketonok keletkeznek.

Savhalogenidekből redukcióval

Rosenmund-szintézis

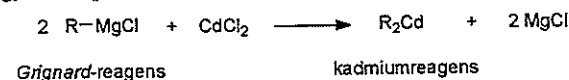
Karbonsavkloridokból katalitikus redukzív dehalogénezéssel aldehidet kapunk (Rosenmund-redukció).



A báriumszulfátra leválasztott palládium katalitikus hatása oly mértékben csökken, hogy a képződő aldehid nem redukálódik tovább.

Karbonsavszármazékokból Grignard-reagenssel

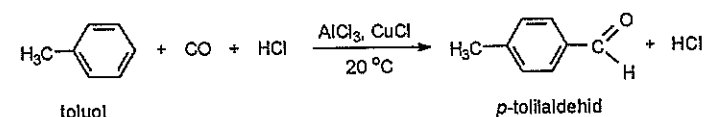
Savszármazékokból Grignard-reagens hatására aldehyd és keton köztterméken át különböző rendű alkoholok képződnek (l. 234. old.). Ha elkerüljük a Grignard-reagens feleslegét (fordított adagolás), akkor az intermedier oxovegyület izolálható. Ketonok előállítására alkalmasabb a Grignard-reagensből nyerhető kadmiumszármazék, mivel ez utóbbi nem reagál a reakcióelegyben képződő ketonnal.



Aromás szénhidrogénekben acilezési reakcióval

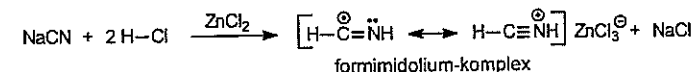
Gattermann–Koch-szintézis

Az aromás ketonok Friedel–Crafts-féle előállításával már korábban megismertkedtünk (l. 190. old.). Hasonló mechanizmus jellemzi az aromás aldehidek Gattermann–Koch-féle szintézisét is. Az utóbbi átalakulásnál a formilium-kation az elektrofil partner, ami Lewis-sav katalizátor jelenlétében képződik a reakcióelegyben sósavból és szén-monoxidból. A formilezési reakció benzol esetében csak nagyobb nyomás hatására, de aktiváló szubsztituens jelenlétében már szobahőmérsékleten is végbemegy.

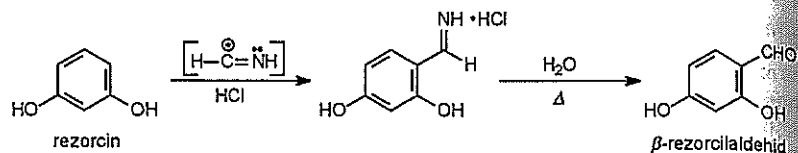


Gattermann-szintézis

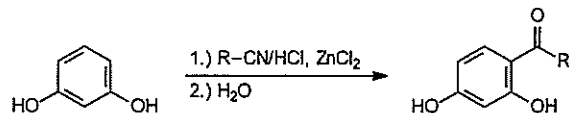
A Gattermann–Koch-reakcióval rokon a Gattermann-szintézis, ami fenolok és fenoléterek formilezésére, azaz fenol- és fenoléteraldehidek előállítására alkalmas. A reakcióban a formilezőszert, a formiliumionnal analóg formimidoliumiont vízmentes éteres oldatban nátrium-cianidból és hidrogén-kloridból cink-klorid jelenlétében állítják elő.



A formimidolium-komplex a fenolokat vagy fenolok étereit S_E -reakciókban a megfelelő aldimin-hidroklorid keletkezése közben készségesen acilezi, melynek savas hidrolízisével kapjuk a kívánt aromás aldehidszármazékot.

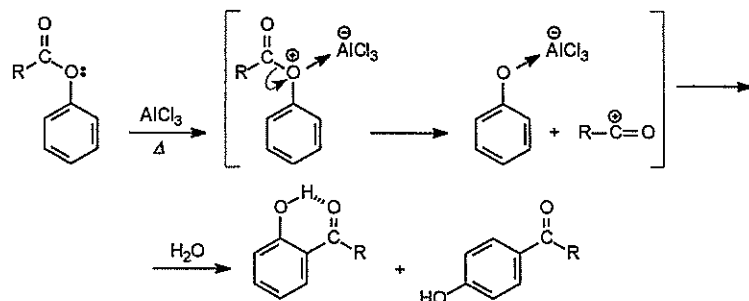


Hasonló a *Gattermann-féle* szintézishez a *Houben-Hoesch-féle* ketonszintézis. A különbség mindössze annyi, hogy a nátrium-cianidot alkil- vagy aril-cianid helyettesíti.



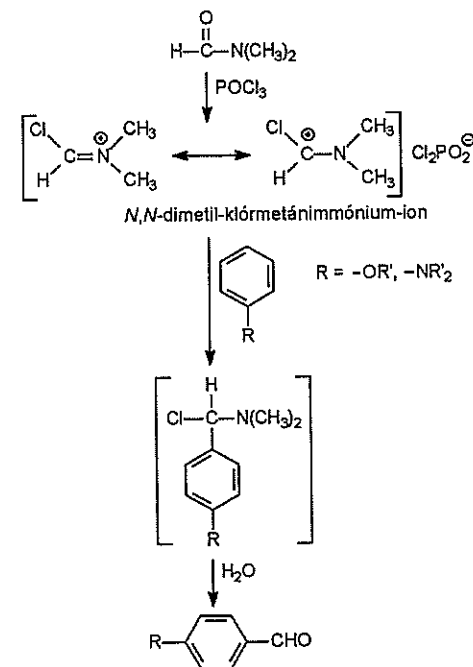
Fries-féle átrendeződés

Aromás ketonok nyerhetők fenolok észtereiből alumínium-trikloriddal a *Fries-féle* átrendeződési reakcióban is.



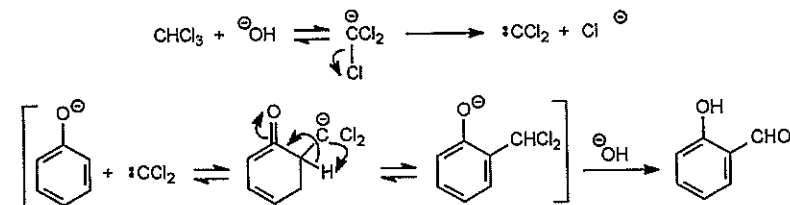
Vilsmeier-szintézis

Amino-aldehidek és fenoléter-aldehidek előállítására alkalmas eljárás a *Vilsmeier-féle* átalakulás. Ennek során a formilezendő vegyület *N,N*-dimetilformamidban melegítés hatására reagál foszforil-kloriddal. A reagens a reakcióelegyen képződő *N,N*-dimetil-klórmetánimmónium-ion, ami elektrofil szubsztitúcióba (S_E) lép az aktivált aromás szénhidrogénnel.



Reimer-Tiemann-szintézis

Fenolok kloroformmal és alkoholos kálium-hidroxiddal is formilezhetők (*Reimer-Tiemann-szintézis*). A reakcióban a kloroformból diklór-karbén keletkezik, amely elektrofil szubsztitúciós reakcióban reagál a fenollal. Az így keletkező benzilidén-dihalogenid hidrolízise (S_N) vezet a végtermékhez.



Aldehidek és ketonok fizikai tulajdonságai

A legegyszerűbb oxovegyület a formaldehid gáz-halmazállapotú, de a legtöbb aldehid és keton jellegzetes illatú folyadék. Forráspontjuk a karbonilcsoport polározottsága miatt kialakuló dipól-dipól kölcsönhatásoknak köszönhetően magasabb, mint az azonos móltömegű szénhidrogéneké, de alacsonyabb, mint az alkoholoké. A kisebb szénatomszámú vegyületek

vízben korlátlanul oldódnak, a szénlánc növekedésével az oldékonyság csökken. Szerves oldószerekben általában jól oldódnak. Néhány aldehid és keton forráspontját és vízoldékonyságát a 8.1. táblázat foglalja össze.

8.1. táblázat. Aldehidek és ketonok fizikai tulajdonságai

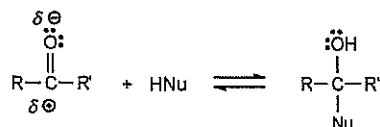
Név	Összegképlet	Fp (°C)	Oldékonyság vízben (g · 10 ⁻² ml ⁻¹)
formaldehid	HCHO	-21	korlátlanul
acetaldehid	CH ₃ CHO	20	korlátlanul
propionaldehid	CH ₃ CH ₂ CHO	49	16
butiraldehid	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	76	7
benzaldehid	C ₆ H ₅ CHO	178	alig
aceton	CH ₃ COCH ₃	56	korlátlanul
etil-metil-keton	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	80	26
acetofenon	C ₆ H ₅ COCH ₃	202	oldhatatlan
benzofenon	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	306	oldhatatlan
ciklopentanon	(CH ₂) ₄ CO	129	csekély
ciklohexanon	(CH ₂) ₅ CO	156	8,7

Aldehidek és ketonok kémiai tulajdonságai

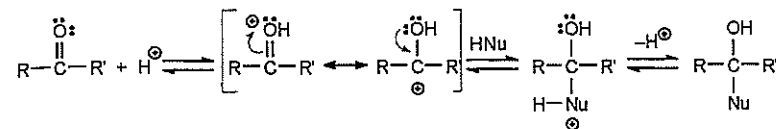
Az oxovegyületek fokozott reakciókészségüknek köszönhetően igen változatos módon alakíthatók át, és ezért a szerves szintéziseknek gyakori kiindulási vegyületei. A karbonilcsoporton végbemenő reakciók lehetnek *addíciós* és *addíciós-eliminációs* folyamatok, valamint *oxidációs-redukációs* átalakulások, illetve a karbonilcsoport melletti ún. *α-szénatomon* végbemenő szubsztitúciós reakciók.

Nukleofil addíciós reakciók

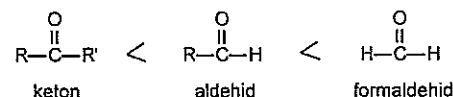
Korábban tárgyaltuk már, hogy az olefinek szén-szén kettős kötése kevésbé polározott, és a π-kötés általában elektrofil reagensekkel támadható. A szén-oxigén kettős kötés pozitívan polározott szénatomja ezzel szemben nukleofilekkel reagál, és a bázikus oxigénatom protont képes megkötni.



A reakció egyensúlyi folyamat. A karbonilszénatom elektrofilitása gyenge nukleofilek esetében savkatalízissal növelhető, miáltal nő a folyamat sebessége. Nem hagyható figyelmen kívül, hogy erősen savas közegben a bázikus H-Nu protonálódhat és így elveszíti nukleofilitását. Ezért fontos, hogy az addíciós reakciók optimális pH-tartományban valósuljanak meg.



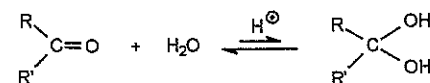
A nukleofil addíciós reakcióban a karbonilcsoporthoz kapcsolódó elektronküldő alkilcsoportok csökkentik a karbonilszénatom pozitív polározottságát, és ezért az oxovegyületek relatív reakciókészsége az alábbiak szerint változik.



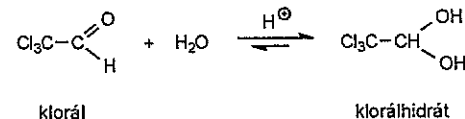
A reakciókészséget a karbonilcsoporthoz kapcsolódó ligandumok térkitöltése is befolyásolja, ugyanis a képződő addíciós termék karbonilszénatomja négyligandumos és nagy térgigényű csoportok esetén kedvezőtlen energiaállapotú.

Reakció vízzel

Az oxovegyületek vizes oldatban hidratálódnak, azaz vizet addíciónálva *geminális diollá* alakulnak.

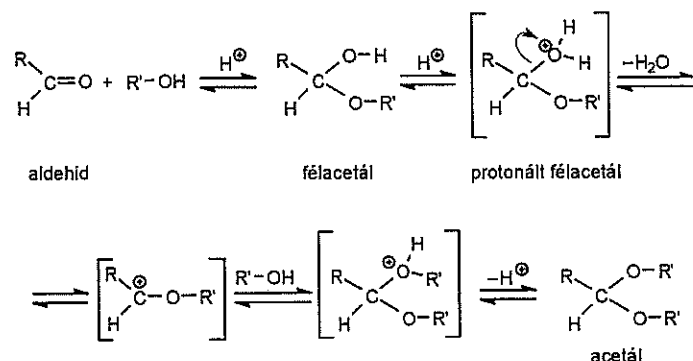


A hidratok bomlékony vegyületek, csak vizes oldatban léteznek. A karbonilcsoporthoz kapcsolódó elektronszívó szubsztituensek fokozzák a hidratforma stabilitását, így például a trikloracetaldehid (*klorál*) hidratja, a klorálhidrát izolálható kristályos vegyület.

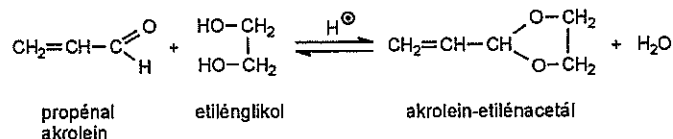


Reakció alkohollal és tiolokkal

A vízhez hasonlóan, alkoholok és tiolok is addíciónálhatók a karbonilcsoportra. Egy molekula alkohol addíciója esetén az aldehidekből instabilis addíciós termék, ún. *félacetál* képződik. Újabb molekula alkohollal a félacetál vízkilépés közben *acetállá* alakul.



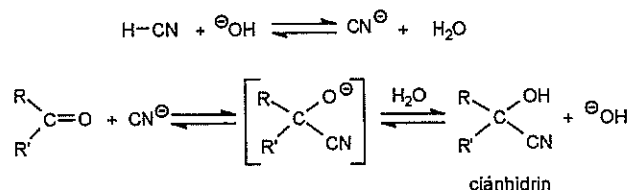
A savkatalizált egyensúlyi folyamat erősen az aldehid irányába tolódik. A félacetálok bomlékonyságuk miatt csak akkor lehet izolálni, ha intramolekuláris addícióval stabil gyűrűs vegyület képződésére van lehetőség. Például, szénhidrátok esetében öt- és hattagú *ciklofélacetál* gyűrű alakulhat ki, amire a gyűrű-lánc tautóméria tárgyalása során már utaltunk (l. 55. old.). A ketonokból hasonló folyamatban képződő terméket *ketáloknak* nevezzük. Az acetálok és ketálok éterkötése savas hatásra sokkal könnyebben hasítható, mint a közönséges éterkötés, ezért az aldehidekből és ketonokból diolokkal képzett gyűrűs acetálok és ketálok felhasználhatók az oxocsoport átmeneti védelmére.



Az alkoholokhoz hasonlóan a tiolok is alkalmasak védőcsoport kialakítására, az így nyert vegyületeket *ditioacetálnak*, illetve *ditioketálnak* nevezzük.

Reakció hidrogén-cianidral

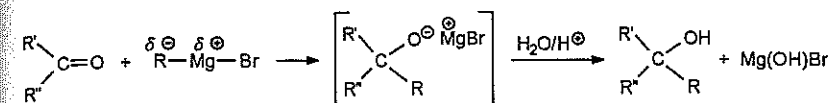
A hidrogén-cianid lúgos közegben savként viselkedik, és a képződő CN^- -anion mint erős C-nukleofil készségesen addicionálódik a karbonilcsoportra, miközben *ciánhidrin* képződik. A reakció katalitikus mennyiségű bázissal is megvalósítható.



A ciánhidrinek sokrétű felhasználást nyerhetnek szerves szintézisekben, mivel mindkét funkciós csoportjuk (OH, CN) változatos módon továbbalakítható.

Reakció Grignard-reagenssel

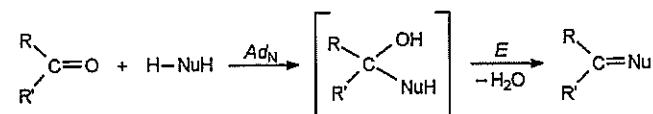
A Grignard-reagens C-nukleofilként irreverzibilis folyamatban reagál a karbonilcsoporttal. Az addíciós termék sav hatására alkohollá alakul.



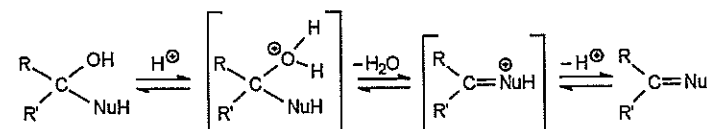
Ez a reakció – a korábban már bemutatott módon (l. 234. old.) – különböző rendű alkoholok előállítására alkalmas.

Kondenzációs reakciók

Ha az oxovegyület nukleofil addíciója során keletkező instabil addíciós termékben a nukleofilhez további hidrogénatom is kapcsolódik, akkor kondenzáció megy végbe.



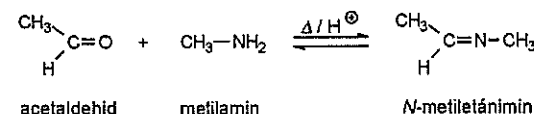
Az OH-csoport kilépését, mint azt az alkoholok esetében (l. 245. old.) is láttuk, savkatalízissal elősegíthetjük.



Oxovegyületekből ilyen módon szén-nitrogén és szén-szén kettős kötésű termékek nyerhetők.

Reakció primer aminokkal

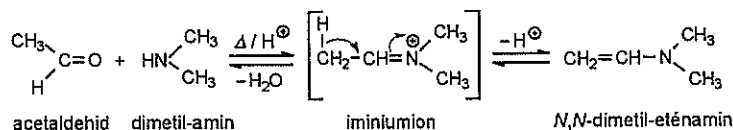
Az aldehidek és ketonok primer aminokkal addíciós-eliminációs reakcióban *iminek* képződése közben reagálnak. Ezeket az imineket *Schiff-bázisoknak* nevezzük.



Az iminek fontos szerepet töltenek be különböző természetes anyagok bioszintézisében, többek között például a *transzaminálásban*, valamint a már ismertetett redukív aminálási reakcióban (l. 281. old.).

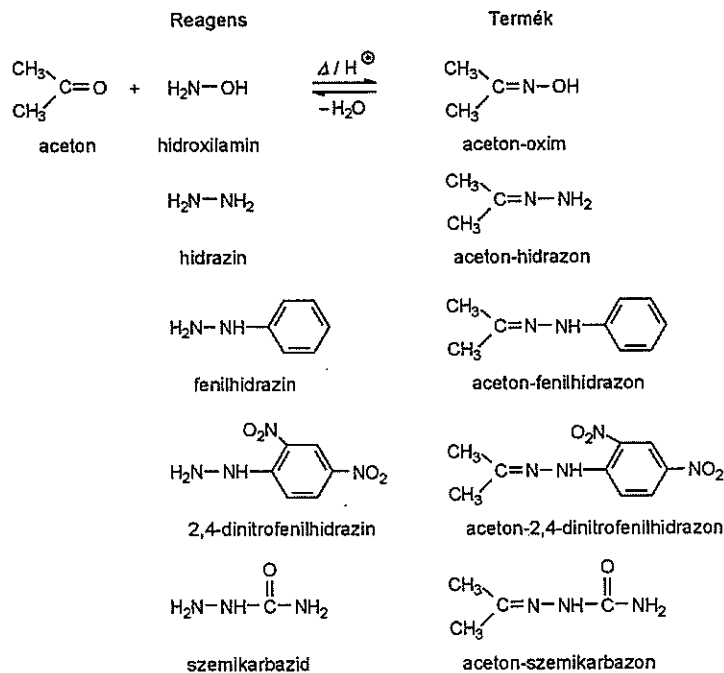
Reakció szekunder aminokkal

Az oxovegyületek szekunder aminokkal *iminiumiont* képeznek, melyből protonvesztéssel *enamin* képződik.



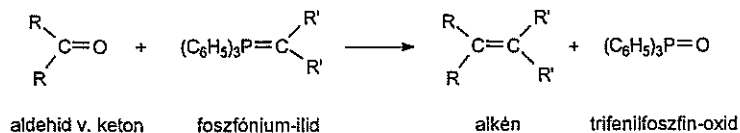
Reakciók hidroxilammal, hidrazinnal és származékaikkal

A címben említett reagensek oxovegyületekkel jól kristályosodó, könnyen azonosítható imin típusú kondenzációs termékeket eredményeznek, ezért ezekhez a reagensekhez kötődő reakciók segítséget nyújtanak aldehidek és ketonok azonosítására vagy keverékeikből történő izolálásukra. A kondenzációs termékekből savas hidrolízissel regenerálhatók az oxovegyületek. Az alábbi képletsor az aceton példáján mutatja be a különböző oxoreagenseket és a képződő termékeket.

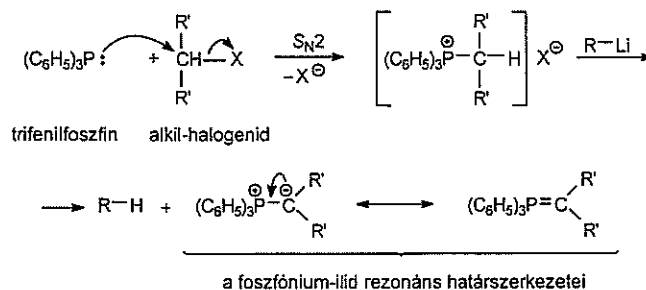


Reakció foszfónium-iliddel (Wittig-reakció)

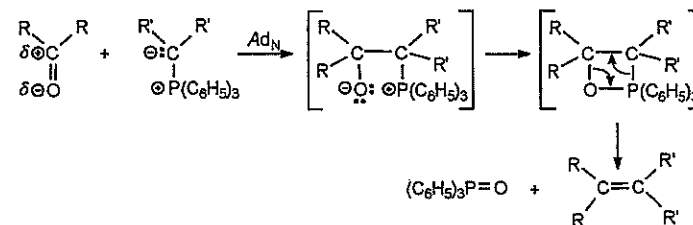
Az oxovegyületek foszfónium-iliddel olefineket eredményeznek.



A negatív polározottságú, tehát nukleofil szénatomot tartalmazó foszfónium-ilidet trifenilfoszfinból és alkil-halogenidből erős bázis (pl. butil-lítium) jelenlétében állítják elő.



A Wittig-reakció addíciós lépésében képződő ikerionos termék az *oxafoszfetánszármazék* gyűrűzárással alakul ki, melyből eliminációval képződik a kívánt olefin.



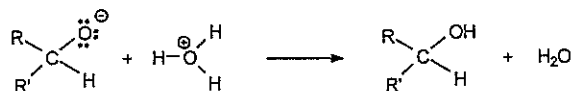
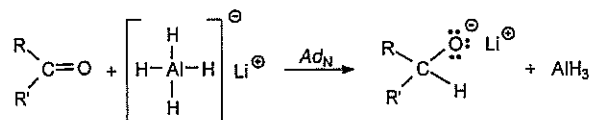
A reakciókban az *E* és *Z* izomer olefinek egyaránt képződhetnek. A reakciókörülmények, valamint R és R' alkalmas megválasztásával az izomerarányt befolyásolni lehet.

Reduktív átalakítások

Oxovegyületekből katalitikus hidrogénezéssel vagy komplex fémhidridekkel történő redukcióval különböző rendű alkoholok nyerhetők (l. 234. old.). Alkalmas módszerekkel oxovegyületekből alkánok (l. 146. old.) és különböző rendű aminok (l. 281. old.) is előállíthatók.

Redukció komplex fémhidridekkel

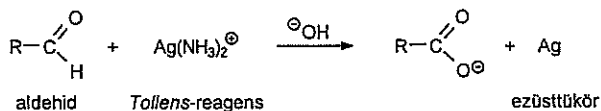
A leggyakrabban alkalmazott fémhidridek a lítium-tetrahidrido-aluminát (LiAlH_4 , rövid. LAH) és a nátrium-tetrahidrido-borát (NaBH_4). Ezek a vegyületek forrásai a hidridanionnak. A hidridanion addicionálódik a karbonilcsoportra alkoxidion képződése közben. Mivel a LAH vízzel hevesen reagál, ezért a reakciót vízmentes közegben (pl. vízmentes éterben vagy THF-ban) végézik. Az alkoxid elbontására savat használnak, hogy elkerüljék az alumínium(III)-hidroxid-csapadék képződését.



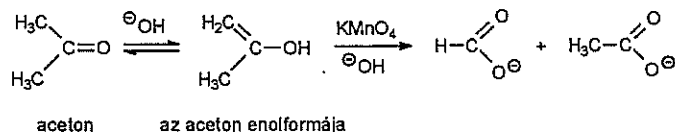
A kevésbé reaktív NaBH₄ vizes vagy alkoholos közegben is alkalmazható.

Oxidatív átalakítások

Az aldehidek oxidációra érzékeny vegyületek, az alkoholok oxidálószerének többsége könnyen karbonsavvá alakítja őket (l. 246. old.). Még a nagyon enyhe oxidálószernek tekinthető Ag⁺-ion is alkalmas az aldehidek oxidálására. A Tollens-reagens (ezüst-ammonia komplex lúgos oldata) aldehidek kimutatására használható, a fémzüst kiválása jelenti a pozitív próbát.

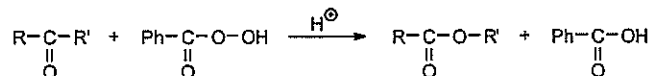


A ketonok erőlyes oxidálószer (pl. lúgos KMnO₄) hatására oxidálódnak, mint azt a szekunder alkoholok esetében már korábban bemutattuk (l. 247. old.). Ilyenkor a ketonok enolformán keresztül lánchasadással alakulnak karbonsavakká. Az oxovegyületek enolformáját érintő reakciókat a következő fejezetben tárgyaljuk.



Baeyer-Villiger-oxidáció

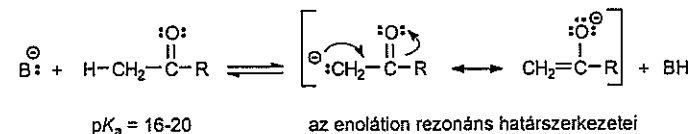
Ketonokból persavak hatására savkatalizált oxigénbeépüléssel járó átrendeződési reakcióval jó kitermeléssel lehet észtereket előállítani.



α-Szénatomon végbemenő reakciók – az enolát-anion reakciói

Az α-hidrogén savassága és az oxo-enol tautomeria

A karbonilcsoport polározottsága az oxovegyületek α-szénatomján is érezteti hatását, nevezetesen az α-hidrogén lazítottá válik. Az így módon savassá vált α-hidrogént bázissal leszakítva enolát-anion képződik.



Az α-hidrogén savasságával függ össze az oxovegyületek oxo-enol tautomeriája.



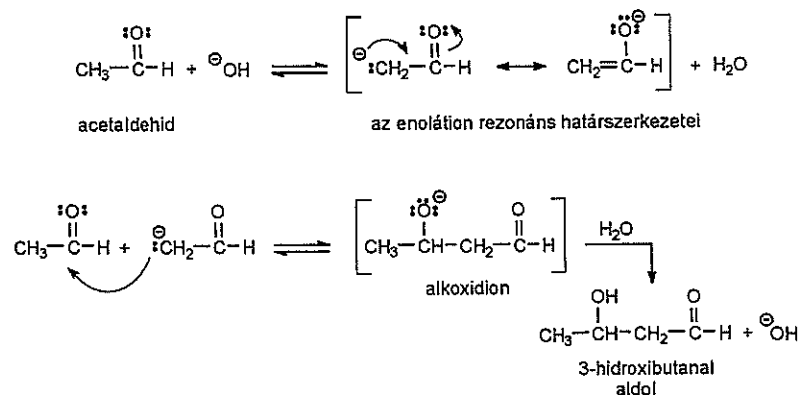
A két izomer egyensúlyi elegye erősen a ketoforma irányába van eltolódva, mivel a C=O kettős kötés termodinamikailag sokkal stabilabb, mint a C=C kettős kötés. Az enolforma bizonyos esetekben stabilizálódhat és az egyensúlyi elegyben nagyobb arányban lehet jelen. Például, a szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú pentán-2,4-dion (acetilacetone) enolformája intramolekuláris hidrogénkötéssel hattagú gyűrűvé alakul.



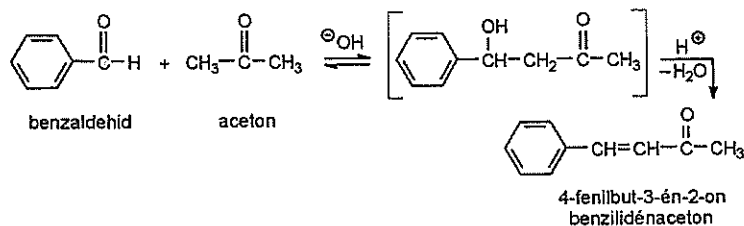
A oxo-enol egyensúlyi átalakulást savval és bázissal egyaránt katalizálni lehet.

Aldoldimerizáció

Azok az aldehidek és ketonok, melyek α-szénatomjához hidrogén kötődik, híg lúgos közegben β-hidroxialdehiddé vagy β-hidroxi-ketonná dimerizálódnak (aldolkondenzáció). A nukleofil addíciós reakcióban az egyik molekula karbonilszénatomjának a másik molekulából képződő enolát-anion a nukleofil partnere. Az acetaldehiddől képződő termék aldehyd és alkohol egyszerre, ezért nevezik az ilyen típusú vegyületeket *aldolnak*.



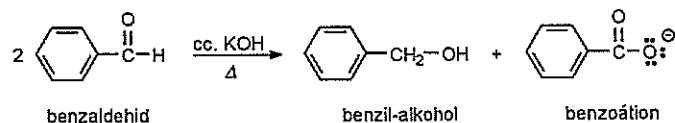
Az aldoldimerizáció végbemehet két különböző oxovegyület között is, az ilyen reakciót *keresztiezett aldoldimerizációnak* nevezünk. Az aldol könnyen dehidratálódhat, mivel az így képződő α,β -telítetlen oxovegyületet a képződő konjugált kötésrendszer stabilizálja. A vízkilépés sok esetben spontán bekövetkezik, de savkatalízissal elő is segíthető.



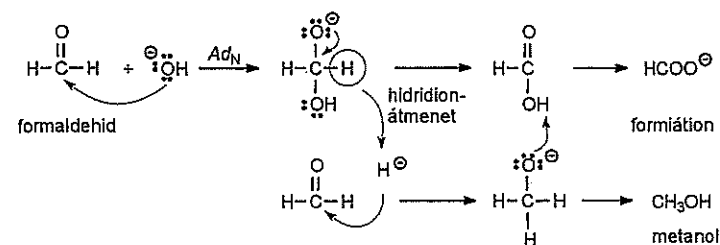
Az ilyen típusú kondenzációs reakciókat, amelyekben új C=C kettős kötés jön létre, gyakran alkalmazzák laboratóriumi és ipari szintézisekben (l. 270. old.).

Cannizzaro-reakció

Azok az aldehidek, amelyek α -szénatomjához nem kapcsolódik hidrogén, vagy amelyek molekuláiban egyáltalán nincs is α -helyzetű szénatom, mint pl. a formaldehidben, nem képesek aldoldimerizációra. Tömény lúgos oldatuk melegítésekor – *diszproporcionálódással* – az aldehid oxidációja és redukciója játszódik le. Például, benzaldehidből benzil-alkohol és benzoátion képződik.

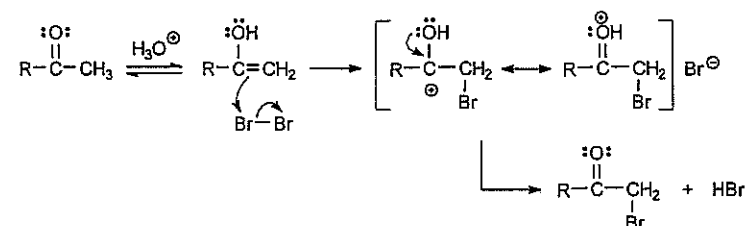


A reakció első lépése a HO^- -ion nukleofil támadása a karbonilcsoportra, amit azután hidridion-vándorlás követ.

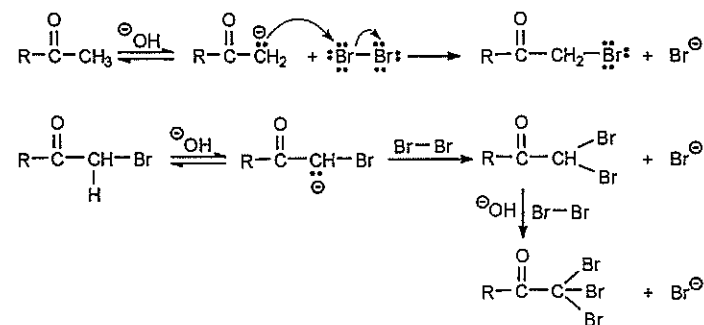


α -Halogénezési reakció

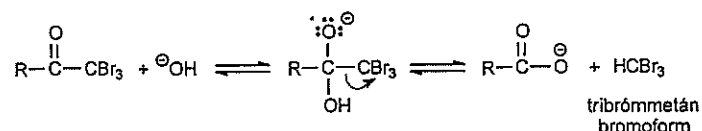
Az α -helyzetű hidrogénatomot tartalmazó ketonok savkatalizált reakcióban könnyen halogénezhetők az α -szénatomon. A savas közegben képződő enol ugyanis az olefinekhez hasonlóan reagál halogénnel.



Az α -halogénketonok enolformává alakulása savas közegben a halogén elektronszívó hatása miatt – ami csökkenti a karbonil-oxigén bázicitását – nem kedvezményezett, ezért újabb halogén belépésére nincs lehetőség. Lúgos közegben a metilketonok mindhárom hidrogénje halogénre cserélhető (*haloform reakció*). Az enolátion halogénezésével képződő α -halogénketon bázis hatására újabb savas hidrogént ad le, mivel az így kialakuló enolátion az elektronszívó halogénatom stabilizálja.



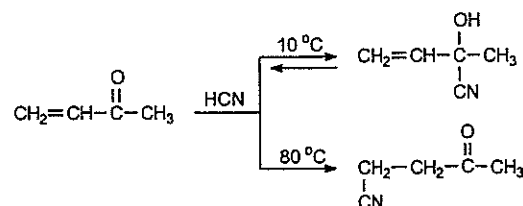
A folyamat végén a trihalogénezett keton a karbonilcsoporton végbemenő szubsztitúciós reakció eredményeként karboxilát-anionná és trihalometánná (*haloform*) alakul.



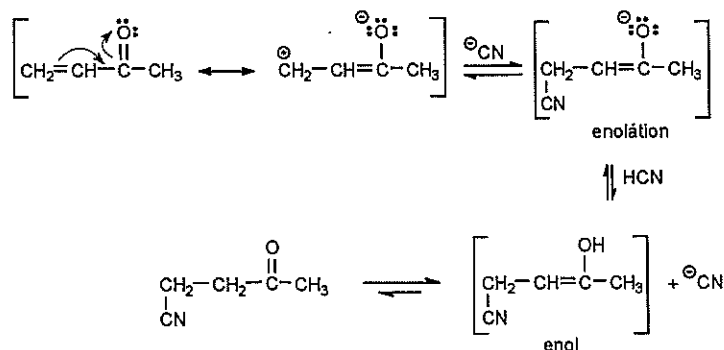
A haloform reakció (pl. jodoform próba a metilketonok és láncvégi szekunder alkoholok kiutatására) analitikai jelentőségén túl, karbonsavak és trihalometánok előállítására is alkalmas.

α,β -Telítetlen oxovegyületek addíciós reakciói. Nukleofil addíció szén-szén kettős kötésre

A metil-vinil-ke-ton HCN-addíciója bázis jelenlétében a reakciókörülményektől függően két különböző terméket eredményez.



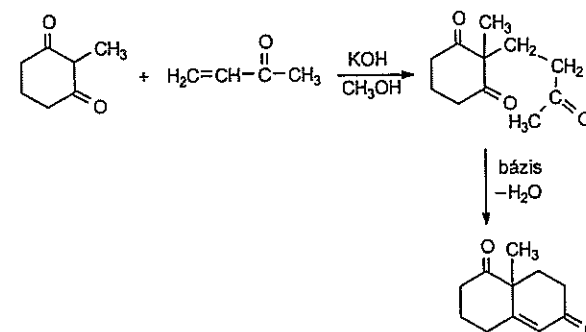
Alacsony hőmérsékleten (10°C) a karbonilcsoporton a szokásos reverzibilis nukleofil addíció játszódik le és instabil ciánhidrin képződik (1,2-addíció, kinetikusan kontrollált termék). Ezzel szemben magasabb hőfokon (80°C) irreverzibilis reakcióban a C=C kettős kötés telítődésével a termodinamikailag stabilabb β -szubsztituált ke-ton keletkezik (1,4-addíció). Ez utóbbi folyamat eltér az olefineknél megismert *elektrofil* addíciótól. Ugyanis a metil-vinil-ke-ton konjugált kötésrendszerén elektroneltolódás játszódik le, amely következtében a β -szénatom elektronhiányossá válik és β -helyzetben történik meg a *nukleofil* támadás.



A fenti folyamat konjugált nukleofil 1,4-addíció, melynek azt a változatát, amelyben egy enolát-anion a nukleofil ágens *Michael*-addíciónak is nevezik.

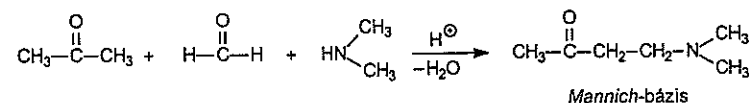
Robinson-anelláció

Az α,β -telítetlen ke-tonok addíciós reakcióit gyakran alkalmazzák anellált többgyűrűs vegyületek (pl. szteroidok) szintézisére. A *Robinson-anellációnak* nevezett reakcióban 2-metilciklohexán-1,3-dion reagál metil-vinil-ke-tonnal és az első lépésben képződő addukt a lúgos közegben aldolkondenzációval azonnal gyűrűvé zárul.

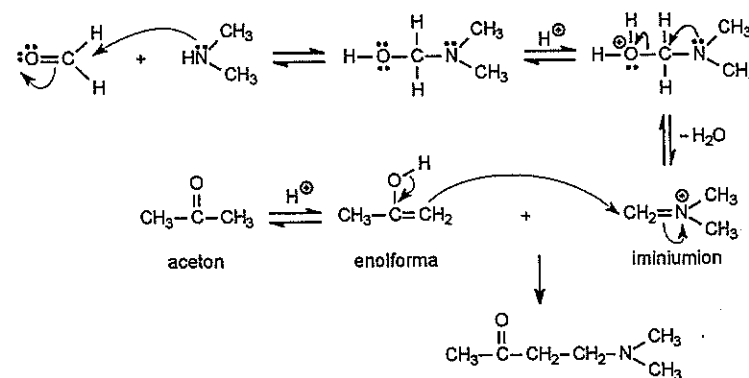


Mannich-reakció (aminoalkilezés)

Lazított hidrogént tartalmazó vegyületek aldehidek és aminok (primer vagy szekunder) jelenlétében aminoalkilezési reakcióban ún. *Mannich-bázissá* alakulnak (l. 289. old.). A reakció mechanizmusát az acetón, formaldehid és dimetilamin példáján mutatjuk be.



A reakció első lépésében a ke-tonnál (pl. acetonnál) reaktívabb formaldehidből és az aminból iminiumion képződik, ami reakcióba lép az acetón enolformájával.

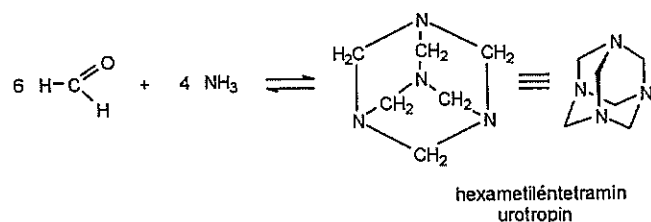


Az élő szervezetekben is végbemehet hasonló folyamat, például az alkaloidok (így a tropánvázis, piperidinvázis és izokinolinvázis alkaloidok) heterociklusos alapváza gyakran Mannich típusú kondenzációs reakcióban képződik.

Fontosabb aldehidek és ketonok

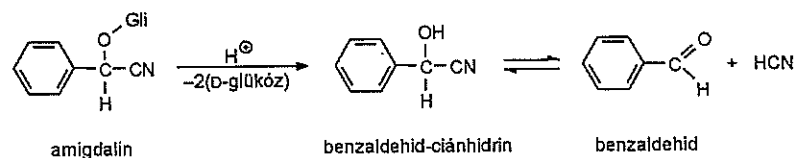
Formaldehid (metanal, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$)

A formaldehidgáz 34–38%-os vizes oldata (*formalin*) baktericid hatású. A formaldehidet nagy mennyiségben használja az ipar műanyagok (fenol-formaldehid gyanta) és gyógyszerek gyártására. Ammóniával képzett addíciós származéka vízvesztéssel a triciklusos hexametiléntetraminná alakul, amelyet a gyógyászatban *urotropin* néven a húgyutak fertőtlenítésére használnak.



Benzaldehid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)

Kellemes mandula illatú folyadék, ami levegőn gyorsan benzoesavvá oxidálódik. A keserűmandula-olaj fő komponense a benzaldehid. A keserűmandulában nem szabadon, hanem ciánhidrinjeként fordul elő, amit *amigdalinnak* neveznek. Sav hatására glikozidos kötéshasadás következik be és az instabil ciánhidrin benzaldehidre és hidrogén-ciánidra bomlik. Ez okozza a keserűmandula mérgező hatását.

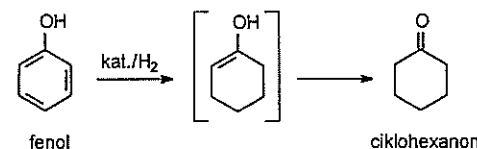


Aceton (2-propanon, dimetil-keton, CH_3COCH_3)

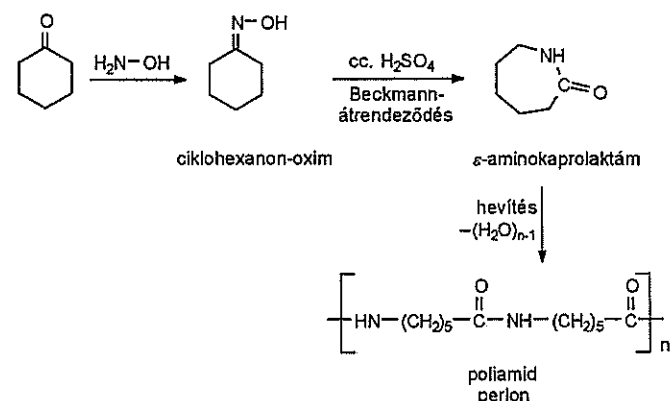
Az aceton kellemes illatú, tűzveszélyes folyadék. Az iparban oldószerként és reagensként egyaránt felhasználják. A fenolgyártás melléktermékeként (l. 237. old.) nagy mennyiségben gazdaságosan előállítható.

Ciklohexanon ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)

A folyékony halmazállapotú, fodormenta szagú ciklohexanon fontos alapanyaga a műszálgártásnak. A ciklohexanon előállítható a pimelinsav Ca-sójának hevítésével (l. 352. old.) de ipari szintézisét a fenol részleges katalitikus hidrogénezésével valósítják meg.



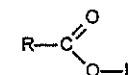
A ciklohexanon hidroxilaminnal oximot képez, melynek kénsavval kiváltott gyűrűtágulással kísért átrendeződési reakciójával, az ún. *Beckmann-féle* átrendeződéssel az ϵ -aminokaprolonsav gyűrűs savamidja az ϵ -aminokaprolaktám képződik. A laktám hevítésekor poliamid-strukturájú vegyület, a perlon keletkezik, ami a *szuperpoliamidoknak* nevezett műanyagok egyik képviselője.



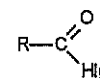
KARBONSAVAK ÉS SZÁRMAZÉKAIK

Karbonsavaknak nevezzük a *karboxilcsoportot* tartalmazó vegyületeket. A karboxilcsoport hidroxilcsoportjának és/vagy a karbonilcsoport oxigénjének más heteroatomra vagy heteroatomot tartalmazó csoportra történő cseréjével pedig karbonsavszármazékokhoz jutunk. Szintetikus szempontból karbonsavszármazékoknak tekintjük azokat a vegyületeket, melyek hidrolízissel karbonsavakká alakíthatók.

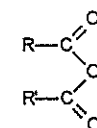
A karbonsavakból a hidroxilcsoport formális eltávolításával a megfelelő acilcsoportot kapjuk, mely nemcsak a karbonsavak, hanem a legtöbb karbonsavszármazék funkciós csoportja is.



karbonsav



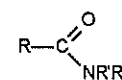
karbonsavhalogenid



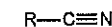
karbonsavanhidrid



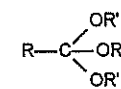
karbonsavészter



karbonsavamid



karbonsavnitril



ortokarbonsavészter

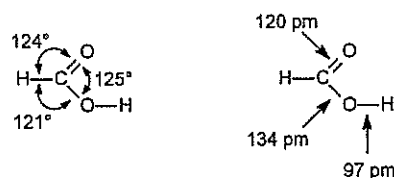
Karbonsavak és származékaik szerkezete és nevezéktana

Karbonsavak

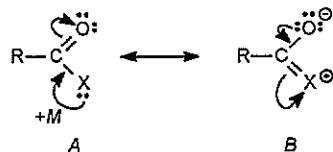
A karboxilcsoportban az sp^2 hibridállapotú karbonilszénatom a karboniloxigénnel, a hidroxilcsoporttal és az R-csoport szénatomjával létesít egy-egy σ -kötést, a negyedik p_z -pályán lévő elektron pedig a karboniloxigénnel képez π -kötést.

A karbonsavakra általában jellemző kötésszögeket és kötéstávolságokat a hangyasav szerkezetén mutatjuk be. A karbonsavakban, miként a többi karbonsavszármazékban is a

C=O kötéstávolság nagyjából azonos az oxovegyületekével és kettős kötés jellegű. Ugyanakkor a C–O kötés rövidebb, mint az alkoholokban (143 pm); mint általában, ez esetben is a Csp^2 –O σ -kötés erősebb, mint a Csp^3 –O σ -kötés.



A karbonsavakban, valamint a karbonsavszármazékokban a karbonilszén és a heteroatom közötti σ -kötés rövidülését a konjugáció is magyarázza: a π -kötés és a hidroxilcsoport oxigénjének egyik magányos elektronpárja közötti kölcsönhatás eredményeként egy tricéntrikus, négyelektronos stabilis rendszer jön létre, melyet két mezomer határszerkezettel jellemezhetünk; az A típusú a karbonsavakra és savhalogenidekre jellemző, észterekben és amidokban viszont a B típusú határszerkezet hozzájárulása a nagyobb.



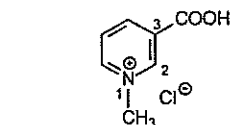
A karbonsavakat és származékaikat csoportosíthatjuk a karboxilcsoportok (savszármazékoknál a megfelelő funkciós csoportok) száma szerint, és *mono*-, *di*-, továbbá *polikarbonsavakról* beszélhetünk. A többértékű karbonsavakon belül pedig a karboxilcsoportok viszonylagos helyzete szerint 1,2 (vagy α), 1,3 (vagy β) (és így tovább) dikarbonsavakat különböztetünk meg. A karboxilcsoportokhoz kapcsolódó szénhidrogéncsoport szerint pedig a karbonsavak feloszthatók alifás telített és telítetlen (kettős és/vagy hármas kötést tartalmazó), egyenes vagy elágazó szénláncú, továbbá aromás és heteroaromás karbonsavakra.

A karbonsavak szisztematikus elnevezése a szubsztitúciós nomenklátúra szabályai szerint történik.

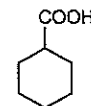
A karboxilcsoport neve előtagként *karboxi*, míg utótagként, ha a karboxilcsoport szénatomja része az alapvegyületnek, akkor *sav* (többnyire nyílt láncú vegyületeknél), ha nem, akkor *karbonsav* (többnyire gyűrűs vegyületeknél). A funkciós csoportok rangsorában a karbonsav (karboxilcsoport) elsőbbséget élvez a karbonsavszármazékokkal (rangsorban: *anhidridek*, *észterek*, *savhalogenidek*, *amidok*) szemben.

A nyílt láncú vegyületekben a karboxilcsoport – ha a vegyület mono-, illetve dikarbonsav – szükségképpen a láncvégen van, így helyzetszámát nem kell megadni és szénatomja a szénlánc része.

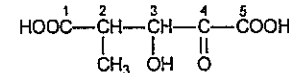
Közvetlenül gyűrűhöz kapcsolódó karboxilcsoport, vagy kettőnél több karboxilcsoportot tartalmazó nyílt láncú vegyület esetében az elnevezés az alapvegyületként megadott szénhidrogén nevéhez fűzött *karbonsav* utótaggal történik.



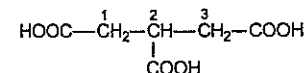
3-karboxi-1-metilpiridinium-klorid



ciklohexánkarbonsav



3-hidroxi-2-metil-4-oxopentándisav



propán-1,2,3-trikarbonsav

Sok karbonsavnak előfordulásukra utaló latin vagy görög eredetű, triviális neve is van (pl. a *hangyasav*, *ecetsav* és a *vajsav* neve latin eredetű: *formica* jelentése hangya; *acetum*, ecet; *butyrum*, vaj). A leggyakoribb triviális neveket, a megfelelő acilcsoport nevével együtt a 9.1. táblázatban ismertetjük.

9.1. táblázat. Karbonsavak triviális nevei

Képlet	A sav neve	Az acilcsoport neve
Telített monokarbonsavak:		
HCOOH	hangyasav	formil
CH ₃ COOH	ecetsav	acetil
CH ₃ CH ₂ COOH	propionsav	propionil
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	vajsav	butiril
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	valeriansav	valeril
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	kapronsav	kaproil
(CH ₃) ₂ CHCOOH	izovaajsav	izobutiril
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	izovaleriansav	izovaleril
(CH ₃) ₃ CCOOH	pivalinsav	pivaloil
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	laurinsav	lauroil
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	mirisztinsav	mirisztol
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	palmitinsav	palmitoil
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	sztearinsav	sztearoil
Telített dikarbonsavak:		
HOOC–COOH	oxálsav	oxalil
HOOC–CH ₂ –COOH	malonsav	malonil
HOOC–CH ₂ –CH ₂ –COOH	borostyánkősav	szukcinil
HOOC–(CH ₂) ₃ –COOH	glutársav	glutaril
HOOC–(CH ₂) ₄ –COOH	adipinsav	adipoil
HOOC–(CH ₂) ₅ –COOH	pimelinsav	pimeloil

9.1. táblázat 1. folytatása

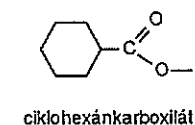
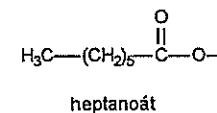
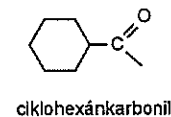
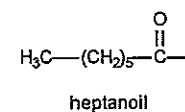
Képlet	A sav neve	Az acilcsoport neve
Telítetlen mono- és dikarbonsavak:		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	akrilsav	akrilóil
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$	propioisav	propioil
	krotonsav	krotonil
	izokrotonsav	izokrotonil
	olajsav	oleoil
	elaidinsav	elaidinóil
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	linolsav	linóil
	linolénsav	linolenóil
	maleinsav	malenóil
	fumársav	fumaróil
Aromás karbonsavak:		
	benzoesav	benzóil
	1-naftoesav	1-naftóil

9.1. táblázat 2. folytatása

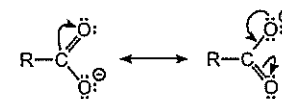
Képlet	A sav neve	Az acilcsoport neve
	ftálsav	ftalóil
	izoftálsav	izoftalóil
	tereftálsav	tereftalóil

A karbonsavakból kétféle csoport vezethető le. Az egyik, a már említett, a karboxilcsoport hidroxilcsoportjának elhagyásával képzett *acilcsoport*, melyek elnevezése a sav nevéhez fűzött *oil* végződéssel történik (a triviális nevű savak acilcsoportjának nevét a triviális név alapján képezzük).

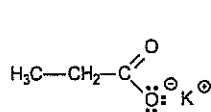
A karbonsavakból származtatható másik csoport a karboxilcsoport hidrogénatomjának elhagyásával kapott *savmaradék*, melyek elnevezése savra végződő név esetén *oát*, karbonsavra végződő név esetén *karboxilát* végződéssel történik.



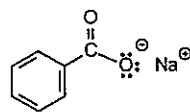
A karbonsavak karboxilátanionjának két ekvivalens határszerkezete van. A karboxilátanionban a negatív töltés a két oxigénatomon delokalizálódva egyenlő arányban oszlik meg.



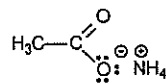
A karbonsavak elnevezésénél elsőként a fémion, majd a savmaradék nevét adjuk meg.



kálium-propionát



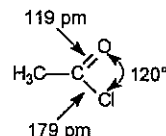
nátrium-benzoát



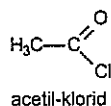
ammónium-acetát

Karbonsavhalogenidek

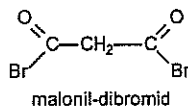
A *karbonsavhalogenidek* karbonsavakból származtathatók a karboxilcsoport hidroxilcsoportjának halogénatomra történő cseréjével. A karbonsavhalogenidekre jellemző kötősszögek és kötéstávolságokat az acetil-klorid példáján mutatjuk be; a rezonanciastabilizált kötésrendszer szén–oxigén kötése kettős kötés jellegű és a szén–halogén kötés az alkilhalogenidekhez képest csak kissé rövidül meg.



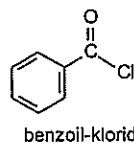
A névalkotás a csoportfunkciós nomenklátúra szabályai szerint történik és így az acilcsoport neve után a *halogenid* funkciós csoportnevet kapcsoljuk. Ha a csoportfunkció nem elsődleges az elnevezésnél, úgy a savhalogenid-csoport előtagként *halogénkarbonil* nevet kap.



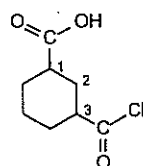
acetil-klorid



malonil-dibromid



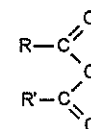
benzoi-klorid



3-(klórkarbonil)-ciklohexánkarbonsav

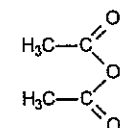
Karbonsavanhidridek

A *karbonsavanhidridek* formálisan karbonsavakból származtathatók, mégpedig a karboxilcsoport hidroxilcsoportjának *aciloxi-* vagy *ariloxicsopontra* történő cseréjével. Az azonos karbonsavakból nyert anhidrideket *egyszerű anhidrideknek*, a különböző karbonsavakból képzett anhidrideket pedig *vegyes anhidrideknek* nevezzük.

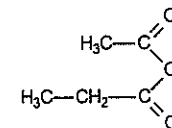


R = R' egyszerű karbonsavanhidrid
R ≠ R' vegyes karbonsavanhidrid

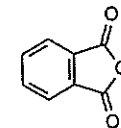
Elnevezésük általában úgy történik, hogy a megfelelő karbonsav nevének *sav* utótagja *savanhidridre* módosul. Vegyes anhidrideknél a megfelelő karbonsavakat abc rendben soroljuk fel, majd ehhez illesztjük az *anhidrid* utótagot. Ciklusos savanhidridek a megfelelő savak alapján kapják nevüket (pl. *ftálsav-anhidrid*).



ecetsav-anhidrid



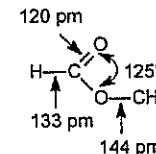
ecetsav-propionsav-anhidrid



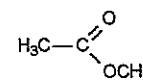
ftálsav-anhidrid

Karbonsavészterek

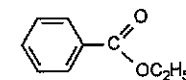
Az *észterek* karbonsavakból a karboxilcsoport hidroxilcsoportjának *alkiloxi-* vagy *ariloxi-*csoportra való cseréjével származtathatók. Az észterek szén–oxigén egyes kötésének hossza is kisebb, mint az alkoholok szén–oxigén kötéshossza.



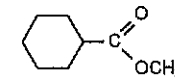
Az észterek szisztematikus elnevezése csoportfunkciós névalkotással történik (az ún. *körülírási* névképzés már kevésbé használatos). Az észterek csoportfunkciós nevében, amennyiben az észter-funkciós csoport főcsoport, elsőként az alkohol/fenol komponens alkil/aril csoportját tüntetjük fel, utána pedig a karbonsavkomponens savmaradékát. Az alkil/aril rész neve az észtercsoportban nem előtag, hanem a főcsoport része!



szisztematikus név: metil-acetát
körülírási név: ecetsav-metilészter

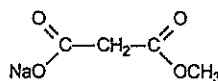


etil-benzoát
benzoesav-etilészter

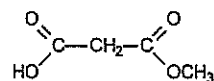


metil-ciklohexánkarboxilát
ciklohexánkarbonsav-metilészter

Di- és polikarbonsavak sói, savanyú észterei és észtereiének sói (pl. dikarbonsav *félészter-félsó*) nevében az előtagok felsorolási sorrendje: kation, alkil/arilcsoport, hidrogén.



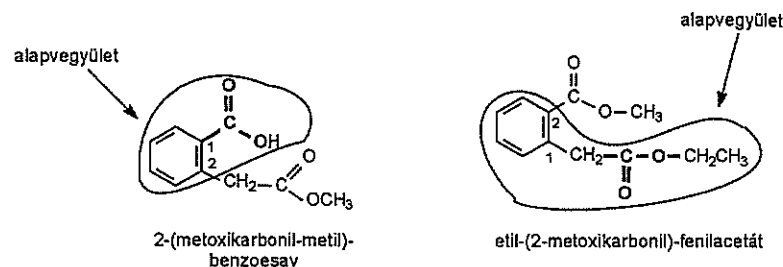
nátrium-metil-malonát



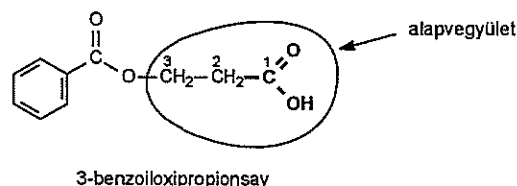
metil-hidrogén-malonát

Ha az észter-funkcióscsoportnál magasabb rangú csoport (pl. karboxilcsoport) is jelen van, akkor az utóbbi lesz a főcsoport, és az észtercsoportot *alkil/ariloxikarbonil* előtagként kell megadni.

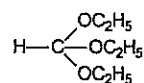
a) A főcsoport a karbonsavkomponensben



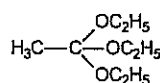
b) A főcsoport az alkoholkomponensben



Az észterekhez hasonló módon nevezzük el az *ortoésztereket* is, melyek a hipotetikus ortokarbonsavak észterei.



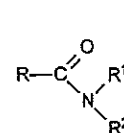
trietyl-ortoformiát



trietyl-ortoacetát

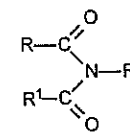
Karbonsavamidok

A *karbonsavamidok* (primer amidok) az ammónia egy, a *diacil-*, illetve *triacilaminok* pedig az ammónia két vagy mindhárom hidrogénjének acilcsoporttal való helyettesítésével származtathatók.



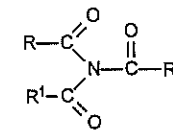
savamidok

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$:
szubsztituálatlan (primer)
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 \neq \text{H}$:
monoszubsztituált
 $\text{R}^1, \text{R}^2 \neq \text{H}$:
diszubsztituált (tercier)
savamid



diacilaminok (imidek)

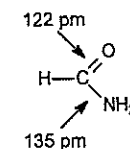
$\text{R}' = \text{H}$:
szubsztituálatlan
 $\text{R}' \neq \text{H}$:
monoszubsztituált
diacilamin (savimid)

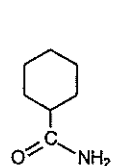
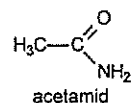
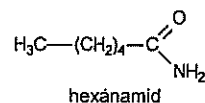


triacilaminok

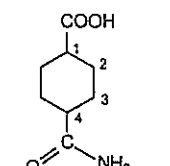
A savamidok nevében a savamidcsoportra az *amid*, illetve *karboxamid* utótag utal, előtagként a *karbamoil* vagy *acilamino* név használatos.

A karbonsavamidokban a karbonil szén-nitrogén kötés jóval rövidebb, mint az aminok szén-nitrogén kötése, ami az aminocsoport jelentős $+M$ effektusának a következménye. Az egyszersenél nagyobb kötésrend miatt a szén-nitrogén kötés körüli elfordulás gátolt (pl. az energiáját a *formamidban* 75 kJ mol^{-1}).

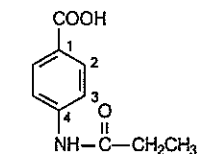




ciklohexánkarboxamid

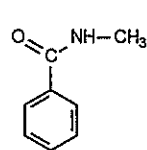
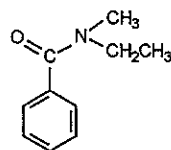
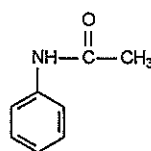


4-karbamoilciklohexán-1-karbonsav

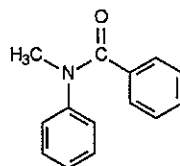


4-propionilaminobenzoészav

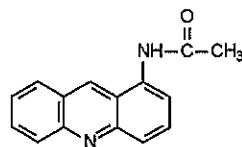
Az amid-nitrogénen *mono- és diszubsztituált* amidokat (amennyiben a karbonsavréssz bonyolultabb, mint az aminrész) *N*-szubsztituált amidként nevezzük el (a nitrogénatom helyettesítőit előtagokként adjuk meg). Ha a savamid anilinszármazék, az *amid* utótag *anilid* utótagra változik.

*N*-metilbenzamid*N*-etil-*N*-metilbenzamid

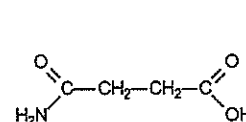
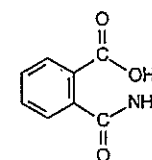
acetanilid

*N*-metilbenzanilid

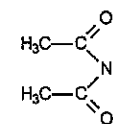
Ha a molekula aminrésze bonyolultabb, mint a karbonsav része, akkor a név *N*-acil-aminként adható meg.

*N*-acetilakridin-1-amin

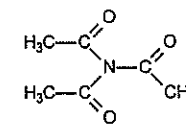
A triviális nevű karbonsavak monoamidjait *amidsavként* nevezzük el.

szukcinamidsav
3-karbamoilpropánsavftalamidsav
2-karbamoilbenzoészav

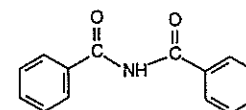
Az azonos acilsoporttal helyettesített savamidokat diacilaminként, illetve triacilaminként (kivétel: di- és triacetamid) nevezzük el.



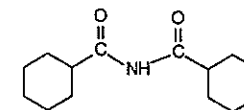
diacetamid



triacetamid

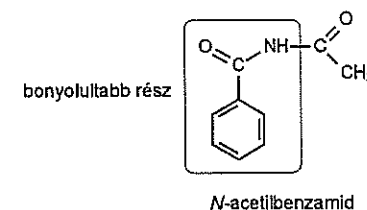


dibenzamid



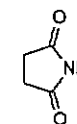
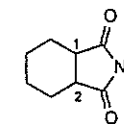
bisz(ciklohexánkarbonil)-amin

Különböző acilsoportok esetén, a bonyolultabb acilsoportot tartalmazó savamid *N*-acil-származékaként nevezzük el a vegyületet.



A gyűrűs diacilaminokat *imidként*, illetve *karboximidként* nevezzük el.

A savimidek elnevezésénél a *sav* utótag (általában triviális nevű savaknál) *imide*-re, a *dikarbonsav* utótag *dikarboximide*-re változik. Az imidek másik elnevezési módja a heterociklusként való megjelölés.

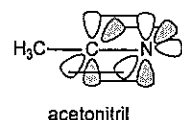
szukcinimid
pirrolidin-2,5-dion1,2-ciklohexándikarboximid
oktahidroizindol-1,3-dion

Karbonsavnitrilek

A *karbonsavnitrilek* a karbonsavakból a karboxilcsoport *cianocsoportra* történő cseréjével származtathatók. A nitrilek izomerjei az *izonitrilek*.

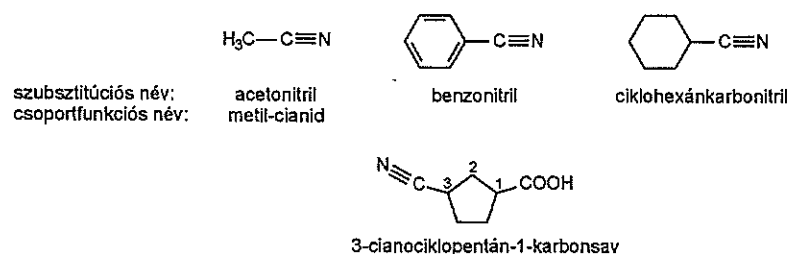


A nitrilcsoportban az *sp* hibridállapotú szénatom két hibridpályája egy-egy σ -kötést létesít a nitrogénnel és a nitrilcsoportot viselő szénnel, fennmaradó két *p*-pályájának egy-egy elektronjával a nitrogénatom megfelelő *p*-pályájának egy-egy elektronjával két π -kötést képez; a nitrogénatom kötésben részt nem vevő elektronpárja *sp* hibridpályán foglal helyet. A nitrilek szerkezetét az *acetonitril* példáján mutatjuk be.



A nitrileket a szubsztitúciós nomenklatúra szerint karbonsavszármazékokként nevezzük el. Az aciklusos mono- és dinitrilekben a *sav*, *disav* utótagokat *nitril*, *dinitril* utótaggal váltjuk fel és annak a szénhidrogénnek a neve után írjuk, amelyből a sav nevét levezettük (pl. hexán-nitril, hexándinitril). A triviális nevű karbonsavakból levezethető nitrileket úgy nevezzük el, hogy az acilcsoport nevének szótövéhez illesztjük az *onitril* végződést (pl. acetonitril).

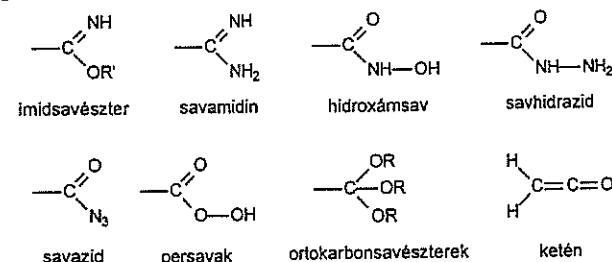
Azokat a nitrileket, melyekben a cianocsoport olyan karboxilcsoportot helyettesít, amelynek nevét karbonsav utótaggal képeztük, *karbonitril* utótaggal látjuk el. A nitrilek csoportfunkciós nevét úgy képezzük, hogy megnevezzük az előtagot (a példában metil-) és hozzátesszük a *cianid* funkciós csoportnevet. A cianocsoport előtagként *ciano* megnevezést kap.



Egyéb karbonsavszármazékok

Imidsav-észterek, karbonsav-amidinek, hidroxámsavak, karbonsavhidrazidok, karbonsav-azidok, persavak, ortokarbonsavészterek és ketének sorolhatók még a karbonsavszármazékokhoz; kisebb jelentőségük miatt csupán szerkezetük rövid jellemzésére és bemutatására szorítkozhatunk.

A *karbonsavhidrazidok*, *hidroxámsavak* és *azidok* a karbonsavak karboxilcsoportjában lévő hidroxilcsoport cseréjével származtathatók. Az *imidsav-észterek* és az *amidinek* a karboxilcsoport oxigénatomjának imidcsoporttal, hidroxilcsoportjának alkoxicssoporttal, illetve aminocsoporttal való helyettesítésével vezethetők le. Karbonsavak hidrogénjének hidroxilcsoporttal történő helyettesítésével a megfelelő *persavakat* kapjuk. A karboxilcsoport karbonil- és hidroxilcsoportjának alkoxicssoporttal történő cseréjével pedig *ortokarbonsav-észterekhez* jutunk. A *ketének* kumulált kettős kötésű vegyületek. Az alapvegyületben, a keténben a láncvégi szénatomhoz két hidrogénatom kapcsolódik. A kötésrendszerében résztvevő π -pályák egymásra merőlegesek, akárcsak a megfelelő szénhidrogén analóg vegyület, az allén esetében (propa-1,3-dién).



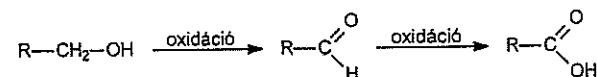
Karbonsavak és származékaik előállítása

Karbonsavak előállítása

Oxidációs módszerek

Alkánok oxidációja alifás karbonsavak keverékét (l. 153. old.), olefinok oxidációja az olefinnél kisebb szénatomszámú alifás karbonsavat eredményez.

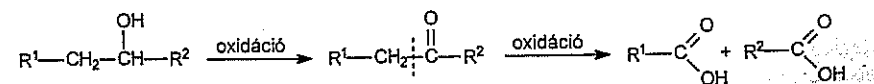
Alifás karbonsavak jól kivitelezhető előállítási módszere primer alkoholok oxidációja.



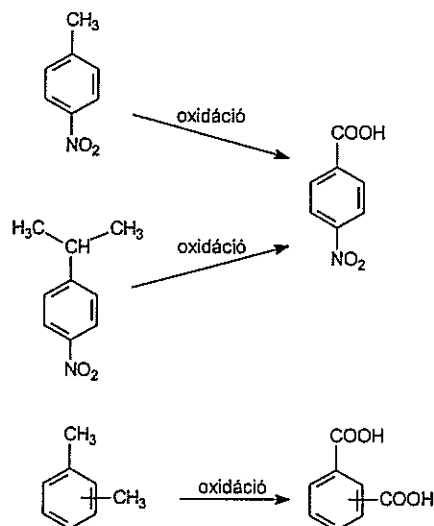
Az oxidálószernek lehetnek kálium-permanganát, króm-trioxid, persav, hidrogén-peroxid, salétromsav, a levegő oxigénje megfelelő katalizátor, így kobalt(III)-só jelenlétében ecetsavban.

A reakció intermediere a megfelelő aldehid. Ertelemszerűen, a kiindulási vegyület lehet aldehid is, ilyenkor az oxidáció enyhébb körülményeket igényel.

Alifás karbonsavak szekunder alkoholokból vagy ketonokból is előállíthatók, ilyenkor azonban lánchasadás következik be. Gyűrűs ketonból dikarbonsav képződik.

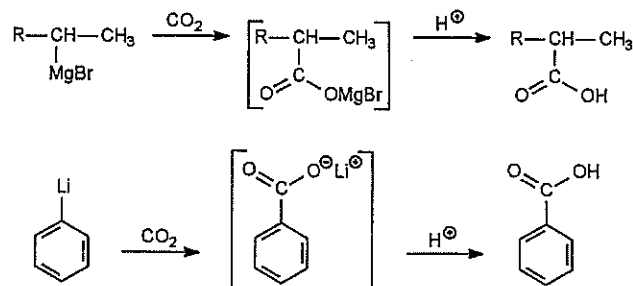


Aromás karbonsavak monoalkilbenzoltól is előállíthatók oxidációval. Az oxidálhatóság feltétele az, hogy a benzil-szénatomon, vagyis azon a szénatomon, amelyen keresztül az oldallánc a gyűrűhöz kapcsolódik, legalább egy hidrogénatom legyen jelen. A gyökös mechanizmusú reakcióban ugyanis a stabil benzilgyök képződik intermedierként. Ha di- vagy trialkil-benzolszármazékot oxidálunk, akkor a megfelelő di-, illetve trikarbonsavat kapjuk. Oxidálószerként lúgos közegben kálium-permanganátot vagy kénsavas közegben nátrium-dikromátot használnak.



Karboxilezési reakciók

A fokozott nukleofilitású, anionos jellegű szénatomot tartalmazó fémorganikus vegyületek, elsősorban Grignard- és lítiumorganikus vegyületek szén-dioxiddal nukleofil addícióba (Ad_N) lépnek és a kiindulási vegyületnél eggyel nagyobb szénatomszámú karbonsavak képződnek.



Megjegyezzük, hogy a szalicilsav fenoltól történő előállítása (Kolbe-szintézissel) rokon módszernek tekinthető (l. 248. old.).

Hidrolízises módszerek

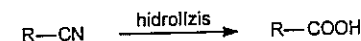
Észterek hidrolízise

A zsírsavak nagy számban fordulnak elő a természetben észterek, így zsírok és viaszok formájában (a zsírok nagyobb szénatomszámú karbonsavak glicerinnel, a viaszok pedig nagyobb szénatomszámú egyértékű alkoholokkal képzett észterei). Ezekből a vegyületekből savval, lúggal vagy enzimmel végzett hidrolízissel nyerhetők ki.



Nitrilek hidrolízise

A könnyen hozzáférhető alifás (l. 340. old.) és aromás nitrilek (l. 297. old.) savas vagy lúgos hidrolízise a megfelelő karbonsavat szolgáltatja.

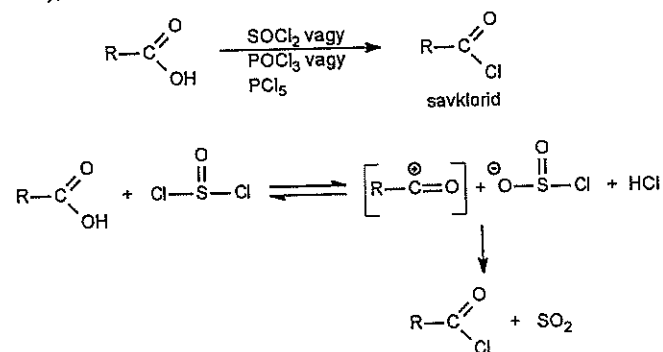


Egyéb módszerek

Karbonsavak nyerhetők dietil-malonátból, illetve etil-acetoacetátból az ún. malonészter- és acetecetészter-szintézisekkel. Ezeket a reakciókat részletesen a helyettesített karbonsavaknál ismertetjük (l. 375. old.).

Karbonsavhalogenidek előállítása

Karbonsavkloridokat leggyakrabban karbonsavból állítják elő főként szulfinil-dikloriddal (tionil-kloriddal), foszfor-oxikloriddal vagy foszfor-pentakloriddal.

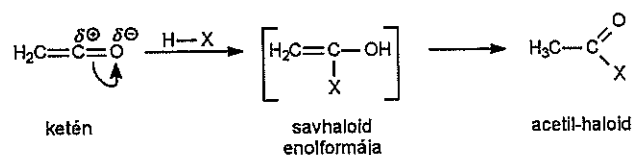
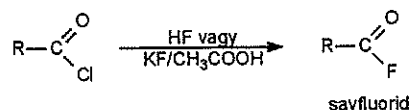
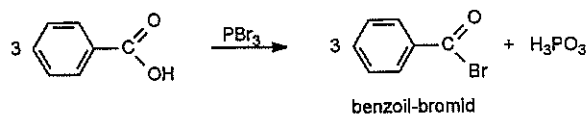


A szulfinil-dikloriddal végzett reakció nagy előnye az, hogy gáz-halmazállapotú melléktermékek (kén-dioxid és sósavgáz) képződnek, amelyek a reakcióelegyből könnyen eltávoznak.

Savbromidok foszfor-tribromiddal nyerhetők ugyancsak karbonsavakból (v.ö. alkil-halogenidek alkoholokból történő előállítása).

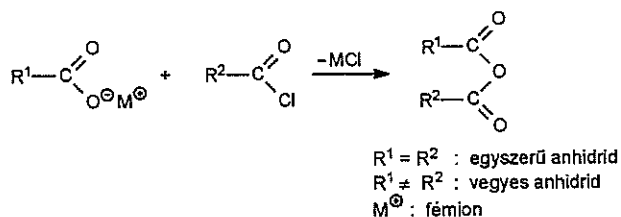
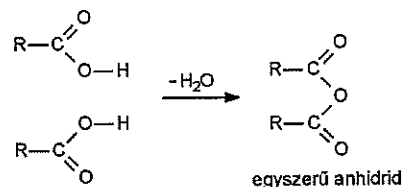
Savfluoridokat savkloridokból hidrogén-fluoriddal, vagy ecetsavban kálium-fluoriddal végzett reakcióval lehet előállítani.

Keténekből hidrogén-halogenidekkel addíciós reakcióban ugyancsak savhalogenid képződik.



Karbonsavanhidridek előállítása

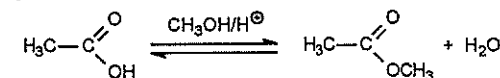
Egyszerű anhidrideket többnyire a megfelelő karbonsavakból ecetsav-anhidriddel vagy foszfor-pentoxiddal történő vízelvonással lehet előállítani.



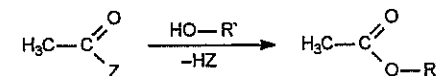
Vegyes anhidrideket az egyik karbonsav sójából a másik karbonsav kloridjával lehet nyerni. Természetesen ez a módszer alkalmas egyszerű anhidridek előállítására is.

Észterek előállítása

Karbonsavaknak alkoholokkal/fenolokkal ásványi sav katalízissel végzett kondenzációját *Fischer-féle észterezésnek* nevezzük. A reakció egyensúlyra vezet, de a képződő víz folytonos eltávolításával, illetve a kiindulási anyagok koncentrációjának növelésével a reakció az észterképződés irányába eltolható. A reakció mechanizmusát a karbonsavak kémiai tulajdonságainál ismertetjük.

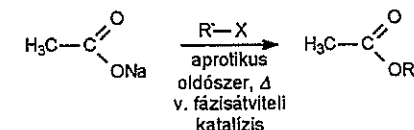
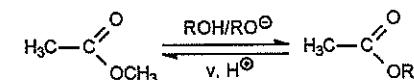


A karbonsavak reaktívabb származékaival, a savhalogenidekkel és savanhidridekkel az alkoholok/fenolok egyirányú reakcióban jó termeléssel adnak észtereket. Észterekből bázikus, vagy savas közegben alkohollal/fenollal más észtereket is előállíthatunk; a reakciót *átészterezésnek* nevezzük (a reakció szigorúan vége alkoholízis).



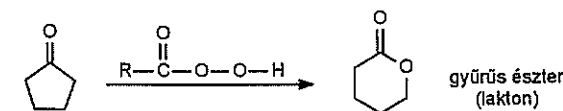
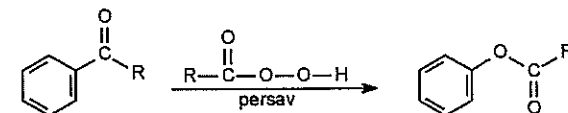
$\text{Z} = \text{Cl, Br}$ acetil-klorid, acetil-bromid (savhalogenid)

$\text{Z} = \text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ecetsav-anhidrid (savanhidrid)



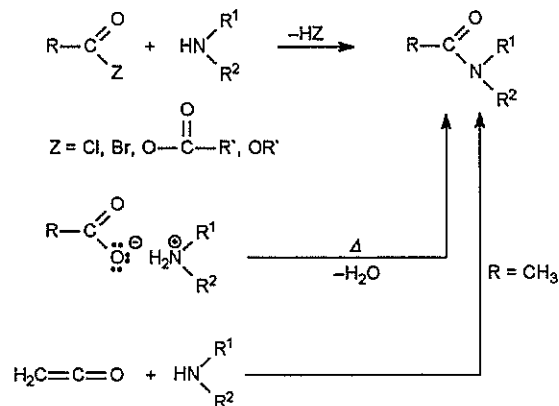
Karbonsavak aprotikus oldószerben vagy fázisátviteli katalízis körülményei között alkil- vagy benzil-halogenidekkel szintén észterekhez vezetnek.

Az oxovegyületeknél már ismeretett persavakkal végzett *Baeyer-Villiger-féle oxidációval* ugyancsak előállíthatók aciklusos, valamint ciklusos észterek (*laktonok*).

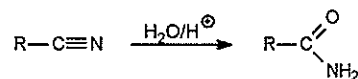


Karbonsavamidok előállítása

Karbonsavamidok legegyszerűbben primer és szekunder aminok acilezésével nyerhetők. Acilezőszerként savhalogenideket, savanhidrideket, észtereket vagy keténeket használnak. Az amidok karbonsavak aminokkal képzett sóinak hevítésével is nyerhetők.



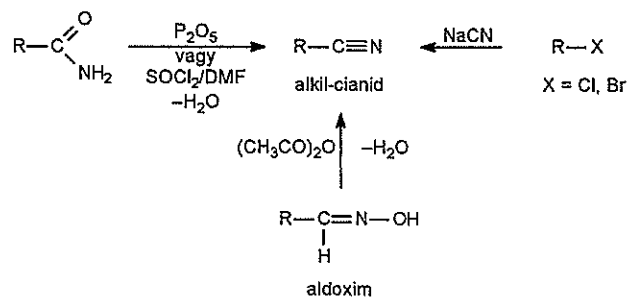
Karbonsavnitrilek részleges hidrolízise szubsztituátlan (primer) karbonsavamidokat eredményez.



Karbonsavnitrilek előállítása

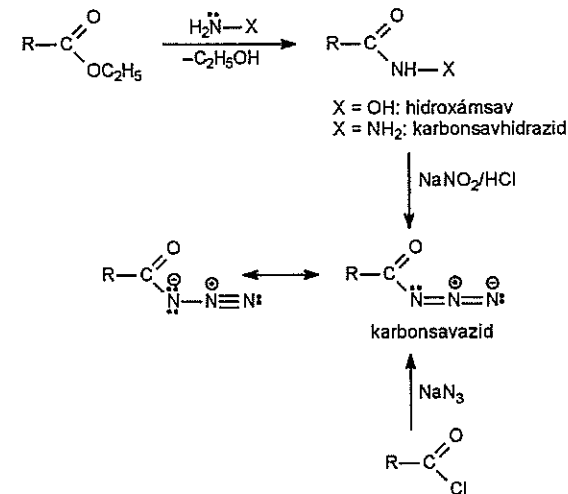
Alifás nitrilek (alkil-cianidok) alkáli-cianidok alkilezésével könnyen nyerhetők. Alkilezőszerként például alkil-halogenidek alkalmazhatók.

A nitrilek másik előállítása szubsztituátlan karbonsavamidokból vagy aldoximokból vízelvonással történhet.



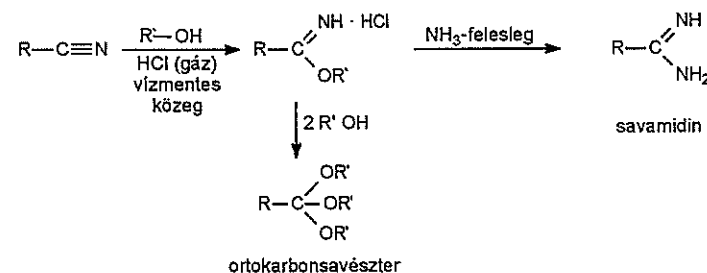
Egyéb karbonsavszármazékok előállítása

A hidroxámsavak, karbonsavhidrazidok és savazidok hidroxil-amin, hidrazin, illetve alkilazidok acilezési reakcióival állíthatók elő. Az acilezés végezhető észterekkel vagy savkloridokkal. A karbonsavazidok a karbonsav-hidrazidok nitrozálásával is nyerhetők.

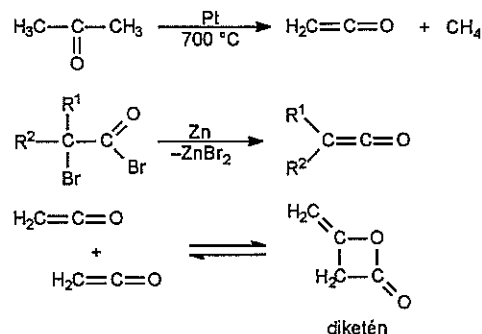


Az imidsavészterek sósavszói savnitrilekből alkohollal száraz hidrogén-klorid-gáz jelenlétében vízmentes közegben állíthatók elő (*Pinner-reakció*).

Az imidsavészterekből ammóniával karbonsavamidinek, alkohollal pedig ortokarbonsavészterek nyerhetők.



A ketén előállítása történhet acetone pirolízisével. Szubsztituált ketének a megfelelő α -bromsavbromidból fémcinkkel állíthatók elő. A ketén egyensúlyi reakcióban diketéné dimerizálódik.

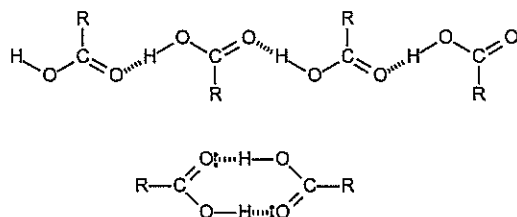


Karbonsavak és karbonsavszármazékok fizikai tulajdonságai

Karbonsavak és származékaiknak egyes vegyületcsoportjai homológ sorokat alkotnak, vagyis bizonyos tulajdonságaik, például forráspontjuk a szénatomszám növekedésével arányosan változik.

Fizikai tulajdonságaikat funkciós csoportjuk száma és jellege, különösen annak hidrogénkötést létesítő hajlama, valamint szénláncelágazásai befolyásolják.

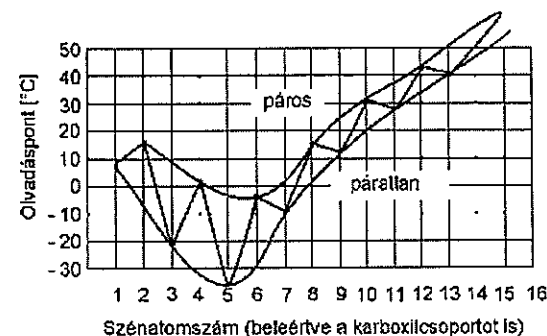
Az egyenes szénláncú *alifás monokarbonsavak* homológ sorának első kilenc tagja folyadék, a többi szilárd vegyület. A karbonsavak forráspontja szénatomszámukhoz viszonyítva általában magas, a molekulák intermolekuláris asszociációjának köszönhetően. Folyadékfázisban a hidrogénhidkötéseken keresztül főként fonalszerű, a forráspont hőmérsékletén pedig dimer asszociátumok jellemzik.



A kisebb szénatomszámú karbonsavak bomlás nélkül légköri nyomáson, a nagyobb szénatomszámúak azonban magas forráspontjuk miatt csak vákuumban desztillálhatók.

A kisebb szénatomszámú vegyületek szúrós szagúak, C₄-C₉-ig terjedően sok esetben kellemetlen illatúak (pl. vajsav, izovajsav, pivalinsav), a magasabb szénatomszámúak általában szagtalanok.

A karbonsavak olvadáspontja a szénatomszámmal nem lineárisan növekszik, és az olvadáspont szabályszerű menete csak akkor állapítható meg, ha a páros és páratlan szénatomszámú karbonsavak sorozatát külön-külön vizsgáljuk (9.1. ábra).

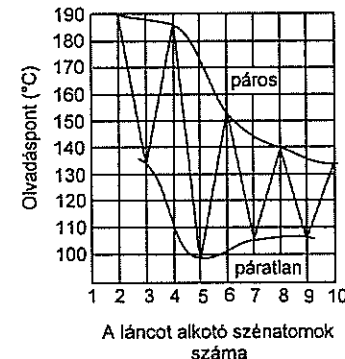


9.1. ábra. Alifás monokarbonsavak olvadáspontgörbéje

A páratlan és a páros szénatomszámú karbonsavak térkémi okok miatt más-más kristályrendszerben kristályosodnak, így olvadáspontjuk két különböző görbe mentén változik.

A homológ sor első négy tagja a *hangyasav*, az *ecetsav*, a *propionsav* és a *vajsav* vízzel minden arányban elegyednek. A hidrofíli tulajdonság a karbonsav karboxilcsoportján alapul. A szénhidrogénlánc hosszának növelésével a molekula *hidrofób* tulajdonsága erősödik, és a hosszabb szénláncú karbonsavak főként zsírolgó (*lipofil*) oldószerekben oldódnak.

Az *alifás dikarbonsavak* homológ sorozatának egymást követő tagjainál az olvadáspont a monokarbonsavakhoz hasonló módon a két karboxilcsoport egymáshoz viszonyított *cisz*-, illetve *transz*- helyzete miatt váltakozó görbét mutat (9.2. ábra).



9.2. ábra. Alifás dikarbonsavak olvadáspontgörbéje

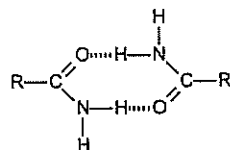
A dikarbonsavak szilárd halmazállapotú, kristályos vegyületek, alacsonyabb szénatomszámú tagjaik vízben jól oldódnak.

A *karbonsavhalogenidek* (a ketének után) a legalacsonyabb forráspontú karbonsavszármazékok. Vízzel, protikus oldószerekkel heves kémiai reakcióba lépnek.

A *karbonsavanhidridek* forráspontja magasabb a megfelelő karbonsavhalogenidek forráspontjánál.

A *karbonsavészterek* forráspontja is jóval alacsonyabb a megfelelő karbonsavakénál, mivel hidrogénhíd kialakulására nincs lehetőség. A zsírsavaknak alacsonyabb szénatomszámú alkoholokkal képzett észterei kellemes, gyümölcsillatú folyadékok. A magasabb szénatomszámú észterek szilárd, kristályos vegyületek.

A *karbonsavamidok* amid-nitrogénen hidrogént tartalmazó képviselői, a karbonsavakhoz hasonlóan asszociátumokat képeznek és ezért forráspontjuk magas. A formamid kivételével jól kristályosodó vegyületek.



A kisebb szénatomszámú alifás savamidok vízben jól oldódnak és bomlás nélkül desztillálhatóak.

A *karbonsavnitrilek* nagy dipólusmomentumuk következtében szintén asszociátumokat képeznek, és így a forráspontjuk magas. A hidrogén-cianid (mint a hangyasavból levezethető nitril) és az acetonitril vízben is, a magasabb szénatomszámú nitrilek pedig poláris szerves oldószerekben jól oldódó vegyületek.

Karbonsavak és karbonsavszármazékok kémiai tulajdonságai

A karbonsavszármazékok reaktivitása három fő reakciótípus szerint csoportosítható:

- Sav-bázis reakciók.
- A karbonilcsoport (illetve nitrilek esetében a nitrilcsoport) nukleofil reagensekkel végbemenő reakciói: acilezési reakciók.
- A karbonilcsoporthoz α -helyzetű szénatomon végbemenő reakciók.

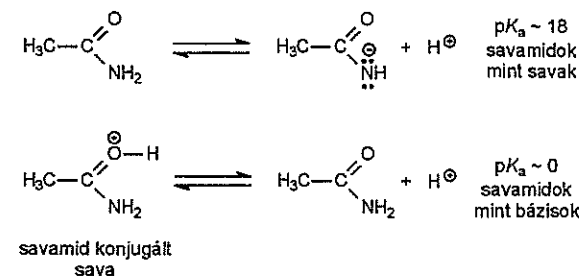
Sav-bázis reakciók, aciditás

A karbonsavszármazékok aciditását az 1. fejezetben már ismertetett szerkezeti tényezők határozzák meg (l. 46. old.). Az egyes származékok sav-bázis tulajdonságait foglaljuk össze az alábbiakban.

A karbonsavak rendszerint jóval erősebb savak az alkoholoknál, de jóval gyengébb savak az ásványi savaknál.

	pK_a		pK_{a1}	pK_{a2}
HCl	-7	HOOC—COOH	1,27	4,27
H ₃ C—COOH	4,76	HOOC—CH ₂ —COOH	2,85	5,70
H ₃ C—CH ₂ —OH	16			

A karbonsavszármazékok közül a karbonsavamidoknak – formailag – savas hidrogénjük van. Az alifás karbonsavamidok aciditása azonban közel 13 nagyságrenddel kisebb, mint a karbonsavaké (vö. pl. acetamid – ecetsav), viszont 10 nagyságrenddel nagyobb, mint a megfelelő aminosavaké.



Az alifás karbonsavak helyettesített származékai annál erősebb savak, minél nagyobb számú és erősebben elektronszívó csoport kapcsolódik az alifás lánchoz, és azok minél közelebb vannak a karboxilcsoporthoz (l. 10. fejezet).

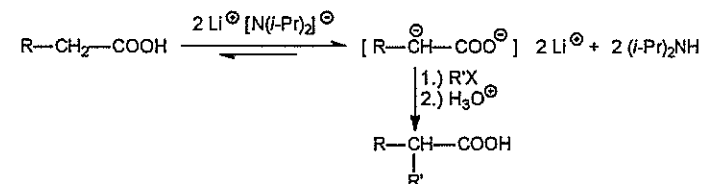
A karbonsavak bázisokkal jól kristályosodó sókat képeznek, melyek vizes oldatban nagymértékben hidrolizálnak, mivel gyenge savak sói.



A karboxilát-anion bázicitása jelentős nukleofilítással párosul, így könnyen vehet részt nukleofil reakciókban.



Az α -hidrogént tartalmazó karbonsavak erős bázisokkal dianionokat képeznek, melyek alkilezésével (S_N -reakció) α -helyzetben szubsztituált karbonsavakat lehet előállítani.

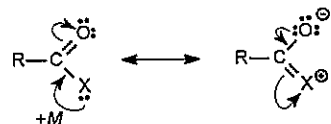


Acilezési reakciók

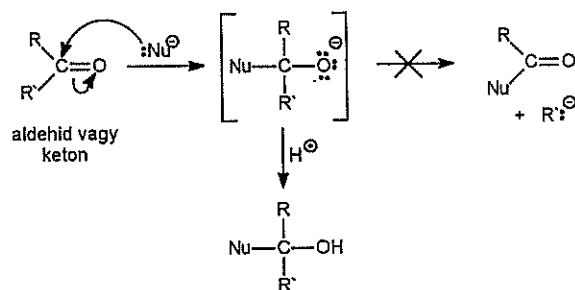
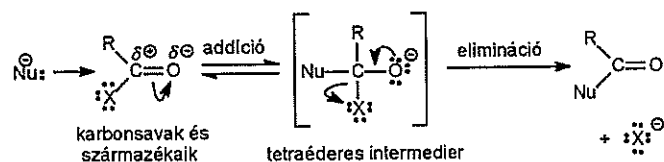
Az *acilezési reakciókban* egy szerves molekula hidrogénatomját *acilcsoporttal* helyettesítjük. Az acilcsoport bevitelére képes karbonsavszármazékot acilezőszernek is nevezzük. E reakciókat az acilezendő atom szerint osztályozhatjuk, és így oxigén, kén, nitrogén és szén, azaz O-, S-, N-, C-acilezést különböztethetünk meg. Az acilezőszer nukleofilekkel szembeni reaktivitását több tényező együttesen határozza meg, melyek közül a karbonilcsoport poláritása meghatározó.

A karbonsavaknak és származékainak az oxovegyületekkel közös szerkezeti eleme a karbonilcsoport, ezért e vegyületek is készségesen reagálnak nukleofil ágensekkel. Az eltérő kémiai környezet következtében a reakció végeredménye azonban különböző.

A karbonsavszármazékok viszonylag stabil molekulák a heteroatom (X) nemkötő elektronpárja és a karbonilcsoport π -kötése közötti – három centrumon (az O, C, X atomokon) megvalósuló – delokalizáció miatt.



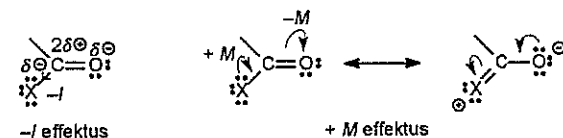
Ugyanakkor az acilcsoporthoz közvetlenül kapcsolódó heteroatom vagy heteroatomot magában foglaló funkció csoport heterolízise viszonylag könnyen végbe megy, mivel az X-anionok gyenge bázisok, így jó távozócsoportok. Az oxovegyületeknél viszont aldehidek esetében a hidrogénatom, ketonoknál pedig az aril- vagy alkilcsoport heterolízise termodinamikai szempontból nagyon kedvezőtlen, mivel ehhez hidridanionnak, illetve aril- vagy alkil-anionnak kellene lehasadnia, melyek erős bázisok, következésképpen rossz távozócsoportok. E különbség következménye az, hogy míg az oxovegyületek nukleofil ágensekkel addíciós reakcióba lépnek (l. 308. old.), addig a karbonsavak és származékaik nukleofilekkel addíciós-eliminációs mechanizmusú szubsztitúciós reakció szerint reagálnak.



A kétlépcsős reakciónak rendszerint az addíció a sebességmeghatározó lépése és ezért a reakciót *nukleofil acilszubsztitúciónak* hívjuk (S_NAc).

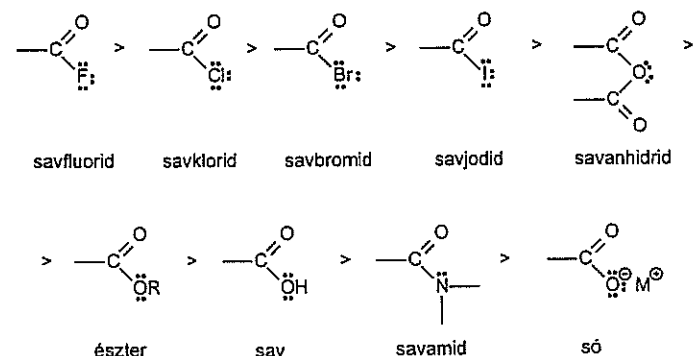
Az egyes karbonsavszármazékok nukleofilekkel szembeni reaktivitását két ellentétes hatás alakítja:

- a) Az egyik hatás az adott karbonsavszármazék X helyettesítőjének $-I$ effektusa; ez minél nagyobb, annál nagyobb a karbonilszénatom elektrofilitása, azaz annál inkább nő a származékok acilező készsége.

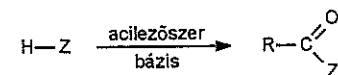


- b) A másik, ezzel ellentétes hatás az X-csoport nemkötő elektronpárja és a karbonilcsoport π -kötése közötti delokalizáció (az X-csoport $+M$ effektusa). Minél nagyobb mértékű ez a kölcsönhatás, annál inkább csökkenti a reaktivitást, mivel jobban stabilizálja az alapállapotot, mint az átmeneti állapotot.

Mindezek következtében a karbonsavszármazékok nukleofilekkel szembeni relatív reaktivitása, azaz acilező készsége csökkenő sorrendben az alábbiak szerint változik.



A savhalogenidek a ketének után a legreaktívabbak, aminek következményeként a reaktívabb karbonsavszármazékokból a kevésbé reaktívak a megfelelő reagensekkel (l. később) többnyire S_NAc reakcióval előállíthatók. Alkoholok, enolok vagy fenolok acilezésével (O -acilezés) észtereket, alifás vagy aromás tiolok (tiofenolok) acilezésével (S -acilezés) tioésztereket, ammónia és különböző rendű aminok acilezésével (N -acilezés) szubsztituált-, mono- vagy diszubsztituált savamidokat, a szén acilezési reakciójában (C -acilezés) pedig aldehideket vagy ketonokat nyerhetünk.



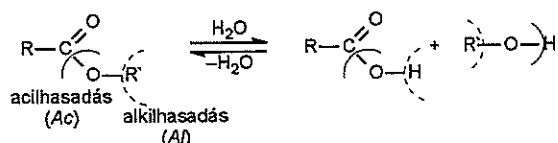
$Z = -OR, -OAr, -SR, -SAr, -NR^1R^2, Ar, CH$ -savas vegyület

Az acilezési reakciók mechanizmusa

Az acilezés az előzőekben ismertetett S_NAc típusú reakció. Az aromás rendszereknél azonban, miután az acilezőszer a reagens, a reakciót *aromás elektrofil szubsztitúciós* (S_EAr) reakciónak tekintjük.

Az észterek képződése karbonsavból és alkoholból, valamint az észterek hidrolízise karbonsavra és alkoholra egy egyensúlyra vezető reakciónak két ellentétes irányban lejátszódó, megfordítható folyamata. Az egyensúly helyzetét – a tömeghatás törvénye értelmében – a reakcióértékek koncentrációja szabja meg, míg a reakciósebesség a kísérleti körülményektől függ, azaz lényegesen gyorsítható katalizátorokkal. Ez utóbbiak szerepét a reakció mechanizmusával lehet szemléltetni. Az egyensúlyi reakciók általános érvényű sajátossága, hogy a mikroszkopikus reverzibilitás elve értelmében az egyik irányban végbemenő reakciók mechanizmusa azonos az ellentétes irányú reakciók mechanizmusával (l. 32. old.).

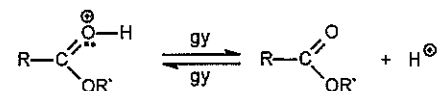
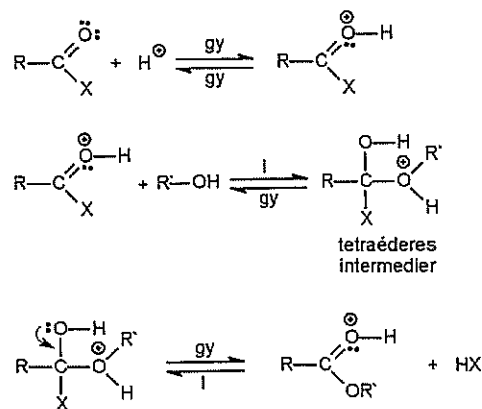
Az észterhidrolízis végbemehet az acilszénatom és az alkoholos oxigénatom kötésének felhasadásával (ún. *acil-oxigén kötéshasadás*sal, jelölése: *Ac*) vagy az alkilszénatom és az alkoholos oxigén kötésének felhasadásával (ún. *alkil-oxigén kötéshasadás*sal, jelölése: *Al*).



A reakció savkatalízissal (jelölése: *A*) vagy báziskatalízissal (jelölése: *B*), a sebességmeghatározó lépés molekularitása alapján pedig mono- vagy bimolekuláris (jelölése arab számmal történik) módon mehet végbe. Így az észterképzésnek, illetve észterhidrolízisnek elvileg nyolc típusa különböztethető meg, melyek közül gyakorlati jelentőségük miatt a bimolekuláris $A_{Ac}2$, $B_{Ac}2$ és a monomolekuláris $A_{Al}1$ mechanizmus szerint lejátszódó reakciókat tárgyaljuk részletesebben.

Az $A_{Ac}2$ és a $B_{Ac}2$ mechanizmusú reakció tetraédes intermedien keresztül játszódik le. Az $A_{Ac}2$ mechanizmusú átalakulás első lépése a megfelelő karbonsavszármazék protonálódása a karbonilszénatomon. Ezt követi az alkohol-, fenol- vagy vízmolekula nukleofil addíciója a karbonilszénatomra (ez a leglassúbb, azaz sebességmeghatározó lépés), majd a HX-csoport eliminációja, végül deprotonálódással képződik a termék. Az egész folyamat egyensúlyi lépésekből áll.

$A_{Ac}2$:



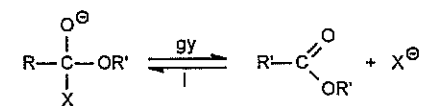
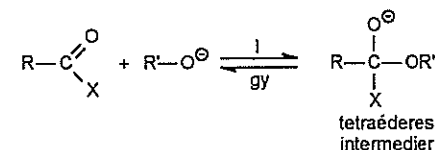
gy: gyors lépés

I: lassú lépés (sebességmeghatározó)

folyamat:		
X = OH karbonsav	R' = alkil, aril alkohol, fenol	észterezés
X = OR'' észter	R' = H víz	észterhidrolízis
X = OR'' észter	R' = alkil alkohol	alkoholízis (átészterezés)

A $B_{Ac}2$ mechanizmusú átalakulásnál sztöchiometrikus mennyiségű bázisra van szükség, miután a nukleofil (alkoxidanion vagy hidroxidion) beépül a tetraédes intermedierbe, majd az ezt követő gyors lépésben az X⁻-csoport eliminálódik.

$B_{Ac}2$:



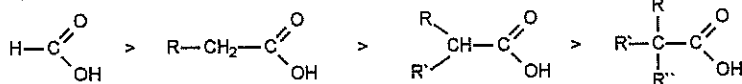
folyamat:		
X = OR'' észter	R' = H lúg	észterhidrolízis
X = OR'' észter	R' = alkil alkoholát	alkoholízis (átészterezés)

Az $A_{Ac}2$ és $B_{Ac}2$ reakciók sebességét mind az elektronos, mind pedig a szterikus effektusok befolyásolják.

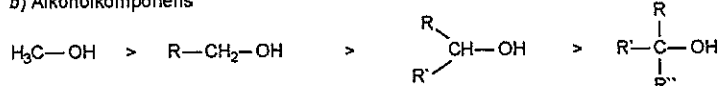
Tapasztalat szerint (*Mensutkin-szabály*) a különféle karbonsavak annál könnyebben észterestíthetők, illetve a különböző karbonsavak észterei annál könnyebben hidrolizálhatók, minél nagyobb a karbonsavkomponens aciditása. A szterikus hatás (l. alkoholkomponensek mérete) miatt annál nehezebben képződik a kívánt termék, minél zsúfoltabb a tetraédes intermedier a kiindulási állapothoz viszonyítva. E két hatás eredője határozza meg a reakci-

vitást (a relációs jel irányában mindkét esetben nő az észterképzés, illetve az észterhidrolízis sebessége).

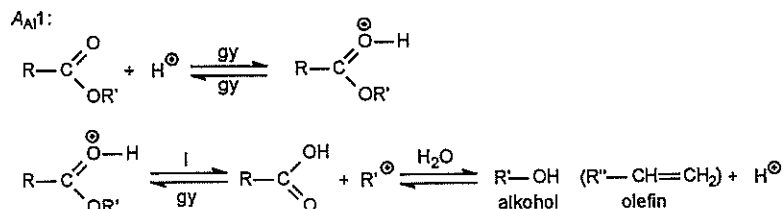
a) Savkomponens



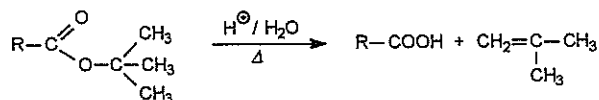
b) Alkoholkomponens



A monomolekuláris $A_{AL}1$ reakció bevezető lépése a karbonilcsoport oxigénatomjának protonálódása (a két oxigénatom közül ez a bázikusabb), majd lassú folyamatként az alkoholrész alkilcsoportjának lehasadása játszódik le. A képződött karbokation intermedier vízzel alkohollá és/vagy eliminációs reakcióban olefinné alakulhat.



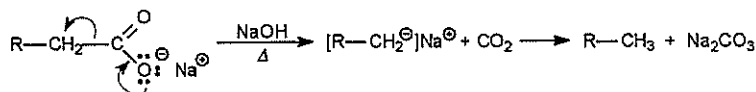
Erre a reakció típusra a *terc*-butil-észterek száraz hidrogén-klorid-gázzal végzett hasítása szolgál példaként, melynek során 2-metilpropén keletkezik.



Karbonsavszármazékok egyéb reakciói

Lebontási reakciók

Mono- és dikarbonsavak dekarboxilezése. Szénláncban szubsztituátlan monokarbonsavak nátriumsójának dekarboxilezése erélyes körülmények között szilárd nátrium-hidroxiddal hevítve egy szénatommal rövidebb szénláncú alkánt és nátrium-karbonátot eredményez.

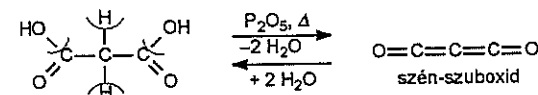
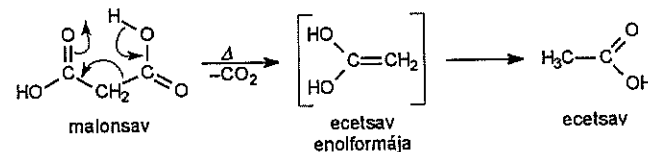


Mivel a reakció karbanion intermedieren keresztül játszódik le, így a dekarboxilezést az aniont stabilizáló elektronszívó szubsztituensek megkönnyítik. A dekarboxilezési reakció 1,2-

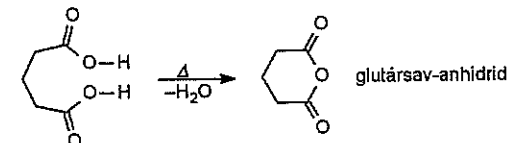
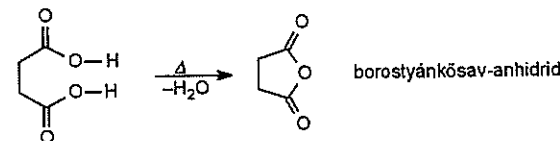
és 1,3-dikarbonsavakkal is könnyen lejátszódik. A legegyszerűbb dikarbonsav, az *oxálsav* a fenti reakciókörülmények között hangyasavra és szén-dioxidra bomlik.



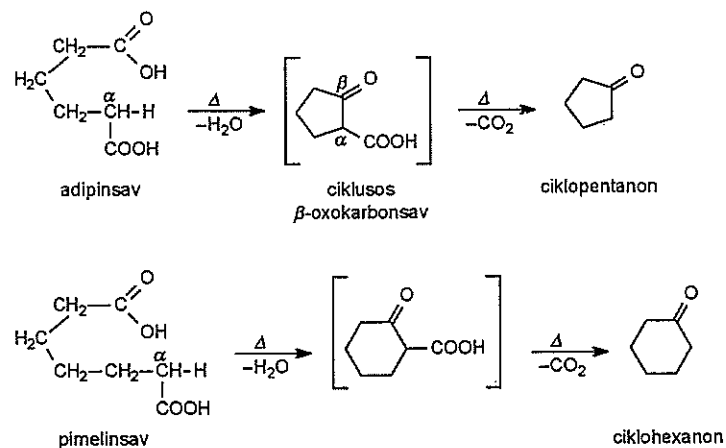
A *malonsav* hevítéskor hasonlóképpen viselkedik, szén-dioxid kihaladással *ecetsav*vá alakul. Ha viszont a malonsavat foszfor-pentoxiddal hevítjük, akkor intramolekuláris vízlehasadással *szén-szuboxid* képződik belőle. A szén-szuboxid – szerkezetének megfelelően – a ketének tulajdonságait mutatja, mivel a legegyszerűbb diketén; két molekula víz hatására visszaalakul malonsavvá.



Az 1,4- és 1,5-dikarbonsavak hevítésekor viszont dekarboxileződés helyett savanhidrid-képződés játszódik le.



Az 1,6- és 1,7-dikarbonsavakból hasonló körülmények között a megfelelő ciklusos keton keletkezik. Ezeknél a reakcióknál a savanhidrid képződése nem kedvezményezett, mivel a termodinamikailag kedvezőtlenebb 7, illetve 8 tagú gyűrűk keletkeznének.



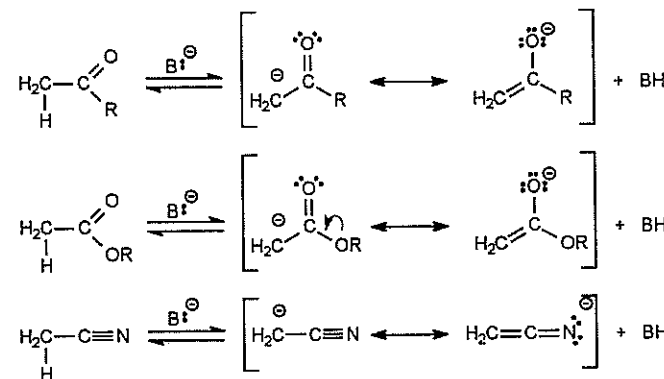
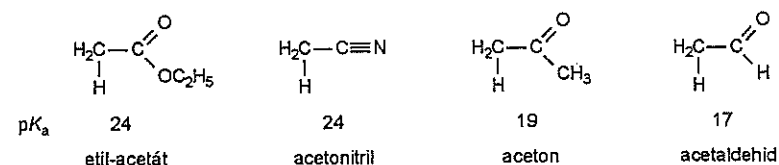
Karbonsavak ezüstsójának halogénnel végbemenő *Hunsdiecker*-dekarboxilezését a halogénvegyületeknél ismertettük (l. 212. old.).

Végül megemlítjük, hogy a lebontási reakciókhoz soroljuk, a karbonsavamidok és karbonsavazidok *Hofmann*-, illetve *Curtius*-reakcióját is, melyeket az aminok előállításánál ismertettünk (l. 282. old.).

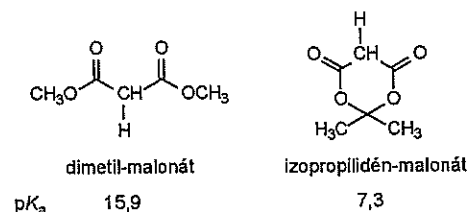
Oldalláncon lejátszódó reakciók

Karbonsavszármazékok C-H savassága

Az α -hidrogént tartalmazó karbonsavszármazékok CH-savaknak is tekinthetők. Általánosságban, CH-savnak nevezünk minden olyan vegyületet, mely egy vagy két elektronszívó csoportot tartalmaz azon a szénatomon, amelyről proton válhat le. Az aciditás az elektronszívó csoportok számával nő. A karbonsavszármazékok α -szénatomján lévő proton aciditása a szénhidrogénekhez képest több nagyságrenddel nagyobb az elektronszívó karboxil- vagy rokonszerkezetű csoport jelenléte miatt. A CH-sav konjugált bázisának képzéséhez erős bázis jelenléte szükséges, miáltal az egyes karbonsavszármazékok ilyen típusú reaktivitása behatárolt: a karbonsavak karboxilcsoportjából első lépésben képződő karboxilátanion jelentősen csökkenti az α -CH savasságát. A rezonanciastabilizált karbonsavamidok reaktivitása is kicsi; míg a karbonsavhalogenidek karbonilszénatomjának fokozott reaktivitása miatt ilyen reakcióra nem hajlamosak. Preparatív szempontból a karbonsavnitrilek és karbonsavészterek α -szénatomján végbemenő reakcióknak van jelentőségük. Az észterek és nitrilek fokozott CH-aciditását jól jellemzi, hogy pK_a értékük összemérhető az oxovegyületekével. Ugyanakkor az sem meglepő, hogy a ketonok és aldehidek az előbbieknél erősebb CH-savak. Az észterekben ugyanis az alkoxycsoport pozitív mezomer effektusa a deprotonálást megnehezíti, és a képződött aniont is destabilizálja.



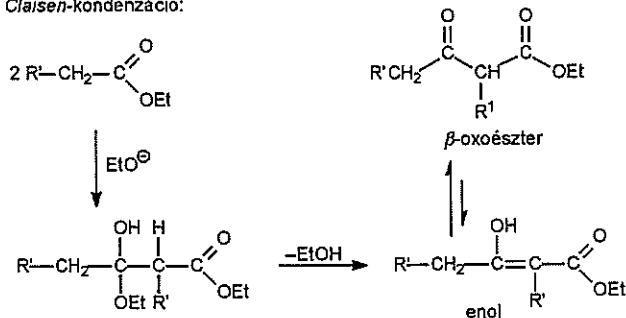
Az aciditás egyéb tényezőktől is függ. Erre szolgáltat érdekes példát az aciklusos és ciklusos diészterek aciditása. A *dimetil-malonát* és ciklusos analógjának, az *izopropilidén-malonátnak* (a *Meldrum-savnak*) a pK_a értékét összehasonlítva, azt tapasztaljuk, hogy az utóbbi jelentősen erősebb CH-sav. Ezt a jelenséget a hidrogén lehasításával keletkező karbanion eltérő térszerkezete magyarázza. A gyűrűs β -dikarbonil-vegyületben a karbonilcsoport π -elektronjai és a konjugált bázis p -pályája közti konjugáció a síkalkat miatt optimális, miáltal az aciditás jelentősen nő.



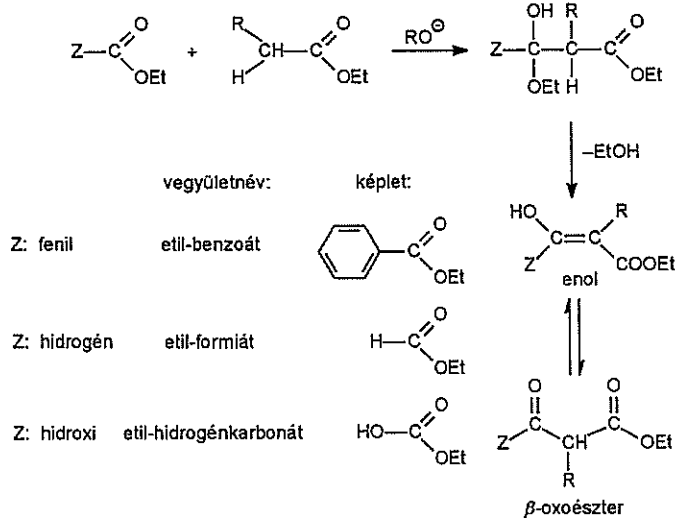
Mint említettük, a CH-savak deprotonálódásával képződő konjugált bázisok elektrofil reagensekkel reakcióba léphetnek. Ilyen reakció a *Claisen*-kondenzáció, mely megvalósítható két azonos és két különböző (*keresztezett Claisen-kondenzáció*) észtermolekulával, valamint intramolekulárisan is. Az utóbbi típusú átalakítás *Dieckmann*-kondenzáció néven vált ismertté. Mindhárom reakcióban az egyik észtermolekulából nyert anion és egy másik észtermolekula karbonilcsoportja vesz részt. A *keresztezett Claisen*-reakcióban a két azonos észtermolekula közötti reakció kizárása érdekében, karbonilkomponensként olyan észtert visznek reakcióba nagy feleslegben, melynek molekulájában az α -szénatomon nincs

hidrogén (pl. etil-benzoát), vagy az α -szénatom is hiányzik (pl. etil-formiát, etil-hidrogén-karbonát). A *Dieckmann*-reakcióban a két észtercsoport megfelelő távolsága esetén jó hozammal ciklusos β -oxoészterek képződnek.

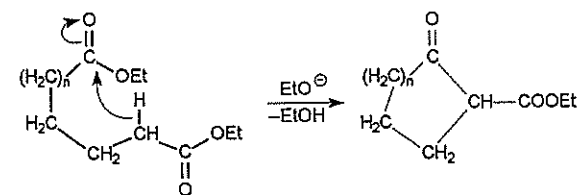
Claisen-kondenzáció:



Keresztezett *Claisen*-kondenzáció:



Dieckmann-kondenzáció



$n = 1$ adipinsav-diethylészter

etil-2-oxociklopentánkarboxilát

$n = 2$ pimelinsav-diethylészter

etil-2-oxociklohexánkarboxilát

Karbonsavszármazékok halogénezése

Karbonsavszármazékok oldalláncának halogénezése gyökös, illetve ionos mechanizmusú reakció, melyet a halogénezett karbonsavak körében ismertetünk (l. 362. old.).

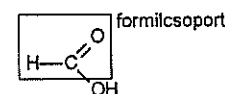
Fontosabb származékok

Az alábbiakban az egyes vegyülettípusok fontosabb képviselőit mutatjuk be, különös tekintettel biológiai jelentőségükre.

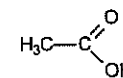
Alifás karbonsavak és származékaik

Karbonsavak

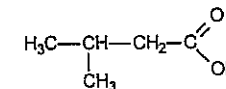
Az alifás telített monokarbonsavakat másnéven *zsírsavaknak* nevezzük, mert hosszabb szénláncú képviselőik észterek formájában a zsírokban fordulnak elő. A homológ sor első tagja a *hangyasav*. A hangyasav a hangyák (*Formica rufa*) váladékának alkotója, nevét is innen nyerte (*acidum formicum*). Erős szerves sav és ezen kívül erős redukálószer is a benne levő *rejtett* formilcsoport következtében. Az *ecetsav* jellegzetes szúrós szagú folyadék, mely vízzel minden arányban elegyedik. Teljesen vízmentes állapotban 17 °C-on kristályos tömeggé dermed, ezért *jégecetnek* is nevezik. Az *izovaleriánsav* a *Valeriana officinalis* növény gyökerében fordul elő, részben észteresített formában. A növény vegyületeinek általános *szedatív* (nyugtató) hatása van.



hangyasav



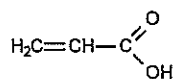
ecetsav



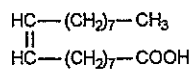
izovaleriánsav

Telítetlen karbonsavak

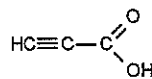
Az *akrilsav* jellegzetes, ecetsavra emlékeztető, szúrós szagú folyadék. Állás közben polimerizálódik. Az *olajsav* állati és növényi eredetű zsíradékokban gliceridek formájában található. A *propargilsav* szintézisekben kerül felhasználásra.



akrilsav

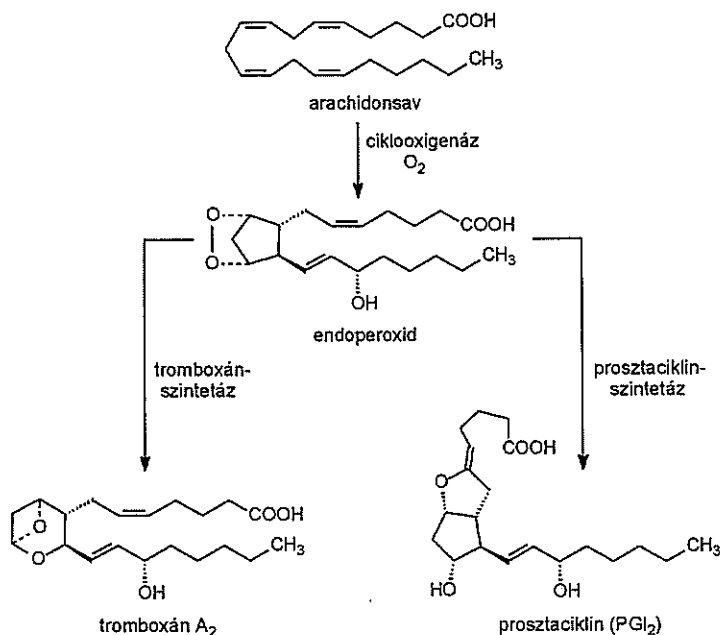


olajsav



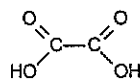
propargilsav

Az *arachidonsav* növényi magvakban és a belőlük préselt olajokban fordul elő. Az emberi szervezetben a ciklooxygenáz enzimrendszer katalizálta oxidációval endoperoxidon keresztül a vérnyomás és a véralvadás szabályzásában kulcsszerepet játszó *prosztaglicinné* (PGI_2) és *tromboxán* A_2 -vé alakul.



Di- és polikarbonsavak

A legegyszerűbb dikarbonsav az *oxálsav*, mely gyakori a természetben, mégpedig a sókafélékben káliumsó formájában, egyéb növényekben pedig kalcium-oxalátként (kristályozották) fordul elő.

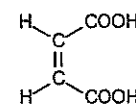


oxálsav

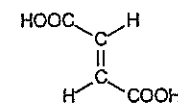
A di- és polikarbonsavak, valamint hidroxiszármazékaik a sejtekben lejátszódó körfolyamat, a *Szent-Györgyi-Krebs-ciklus* fontos intermedierei.

Telítetlen dikarbonsavak

A homológ sor első tagja a butén-1,4-disav, amely *E-Z*-izoméria fellépése következtében izomer termékek formájában jelenik meg. A *Z*-izomer a *maleinsav*, az *E*-izomer pedig a *fumársav*. Mindkét vegyületet széles körben használják sóképzésre a gyógyszeriparban.



maleinsav



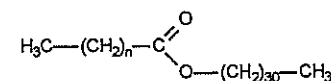
fumársav

Karbonsavészterek

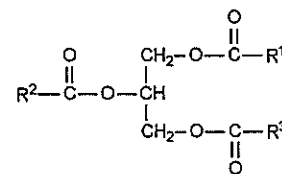
A karbonsavészterek közül az alacsonyabb szénatomszámú alkoholok és karbonsavak észtereit kellemes illatuk miatt *gyümölcsészterek*nek szokták nevezni.

A *viaszok* nagy szénatomszámú, egyenes láncú primer alkoholoknak ugyancsak nagy szénatomszámú zsírsavakkal képzett kristályos észtereik, olvadáspontjuk a zsírokénál magasabb. A viaszok alkotják a gyümölcsök hamvas bevonatát, és a kozmetikai ipar is alkalmazza e vegyületeket segédanyagként.

A méhek termelte *méhviasz* fő tömegében *miricil-palmitáttól* áll. A *karnaubaviasz* pálmafélések leveleinek bevonata. Fő alkotórésze a *miricil-cerotínát*, melyet a gyógyszerészetben drasztírozásnál fényesítőszerként alkalmaznak.

méhviasz ($n = 14$)karnaubaviasz ($n = 24$)

A telített vagy telítetlen zsírsavaknak glicerinnel képzett észtereik (más néven *gliceridek*) a *zsírok*, illetve *olajok*. A gliceridek állati, növényi szervezetekben egyaránt megtalálhatók. A zsírok főként állati szervezetekben, az olajok főként növényi szervezetekben. Halmazállapotuk a karbonsavkomponenstől függ. A szobahőmérsékleten szilárd zsíradékok (zsírok) gliceridjeiben főleg a zsírsavak, elsősorban a *palmitinsav* és a *sztearinsav* az uralkodó, míg a folyadékokban (olajokban) a telítetlen karbonsavak, főleg az olajsav van túlsúlyban. Élelmezési szempontból fontos folyamat a *zsírkeményítés*. Az olajok (melyek telítetlen szénláncú karbonsavakat tartalmaznak) katalitikus hidrogénezéssel telíthetők és kemény zsírokká alakíthatók (margarinok). Ehhez a művelethez iparilag nikkelkatalizátort alkalmaznak.

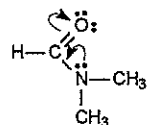
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3$: tiszta gliceridek $\text{R}^1 \neq \text{R}^2 \neq \text{R}^3$: vegyes gliceridek

zsírok, olajok

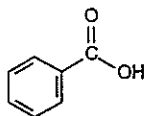
A zsírok lúggal elfőzve szappanokat adnak (*elszappanosítás*); nátronlúggal *nátronszappanok* (szilárd szappanok), káliumlúggal *káliszappanok* (kenőszappanok) képződnek.

Karbonsavamidok

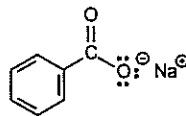
A karbonsavamidok közül a kiváló dipoláris aprotikus oldószereknek az *N,N*-dialkildoknak, (pl. *N,N*-dimetilformamidnak) van jelentőségük.

*N,N*-dimetilformamid**Aromás karbonsavak és származékaik**

A *benzoesav* az egyik legrégebben ismert arilkarbonsav. Sói közül a nátrium-benzoát az élelmiszeripar fontos konzerválószer. Észterszármazékait főként az illatszeriparban és az élelmiszeriparban használják.

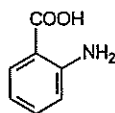
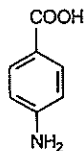


benzoesav

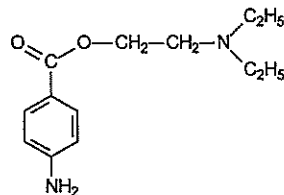


nátrium-benzoát

A 2-aminobenzoesav (*antranilsav*) a szerves vegyiparban számos esetben kiindulási vegyületként szerepel. Észtereit az illatszeripar alkalmazza. A 4-aminobenzoesav származékai gyógyászati szempontból is jelentősek, helyi érzéstelenítő hatással rendelkeznek (pl. *prokain*).

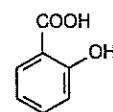
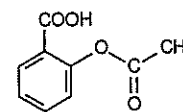
2-aminobenzoesav
antranilsav

4-aminobenzoesav

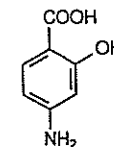


prokain

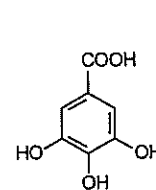
A 2-hidroxi-benzoesav triviális néven *szalicilsav*. A szalicilsav származékai közül a legelterjedtebben alkalmazott láz- és fájdalomcsillapító vegyület az *acetilszalicilsav* (1899-ben hozták először forgalomba), melynek terápiás felhasználása egyre bővül.

2-hidroxi-benzoesav
szalicilsav

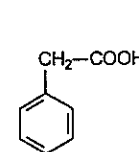
acetilszalicilsav

*p*-aminoszalicilsav
(PAS)

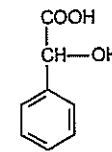
A *p*-aminoszalicilsav (PAS) az első igazán hatásos, nem antibiotikum alapú antituberkulotikus szer.



galluszsav



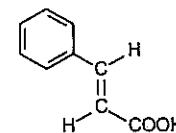
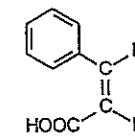
fenilecetsav



mandulasav

A trihidroxibenzoesavak közül a 3,4,5-trihidroxibenzoesav, a *galluszsav* a legelterjedtebb növényi savak egyike.

Aromás vegyületek oldalláncban karboxilcsoportot tartalmazó származékai között is számos gyógyszeripari szempontból értékes vegyület található, közülük a legegyszerűbb a *fenilecetsav*. Ennek hidroxiszármazéka az α -hidroxifenilecetsav, a *mandulasav*. A természetben szintén megtalálható vegyület a *fahéjsav*. Növényi illóolajok, gyanták komponense. A fahéjsavnak *Z* geometriai izomerje az *allofahéjsav*.

(E)-3-fenilprop-2-én-1-sav
fahéjsav(Z)-3-fenilprop-2-én-1-sav
allofahéjsav

A fenilpropionsav származékai között fontos aminosavak vannak, például a *fenilalanin* és a *tirozin* (l. 459. old.).

10. fejezet

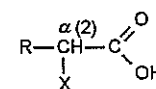
HELYETTESÍTETT KARBONSAVAK

A helyettesített karbonsavak az egyszerű savakból szénhidrogén-maradékuk egy vagy több hidrogénatomjának más atomokkal való helyettesítésével származtathatók. Ebben a fejezetben a karboxilcsoporton kívül halogént, hidroxilcsoportot vagy oxocsoportot tartalmazó helyettesített karbonsavakat tárgyaljuk. Az aminosavakat a természetes anyagok körében ismertetjük.

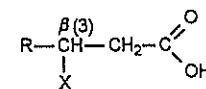
Halogénezett karbonsavak

Halogénezett karbonsavak nevezéktana

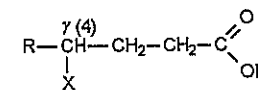
A halogénezett (és általában a helyettesített) karbonsavak csoportosítása a halogénatom (általánosítva a funkciós csoport) karboxilcsoporthoz viszonyított helyzete alapján történhet. Ennek megfelelően 2- (vagy α -), 3- (β -), 4- (γ -) stb. halogén- (illetve általánosságban helyettesített) karbonsavak különböztethetők meg.



α -halogénkarbonsav

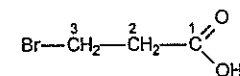


β -halogénkarbonsav

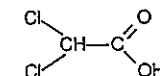


γ -halogénkarbonsav

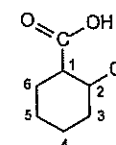
A halogénezett karbonsavak, illetve a halogénkarbonsav-halogenidek elnevezése a szubsztitúciós nevezéktan szabályai szerint történik, úgy, hogy a halogénatom csak előtagként adható meg.



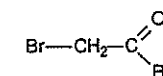
3-brómpropionsav



diklórecetsav



2-klórciklohexánkarbonsav

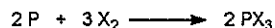


brómecetsav-bromid

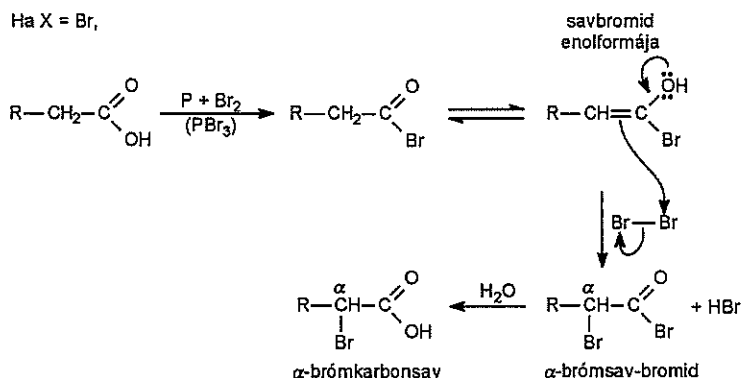
Halogénezett karbonsavak előállítása

α -Halogénkarbonsavak

Karbonsavakból elemi halogénnel sztöchiometrikus mennyiségű foszfor jelenlétében (*Hell-Volhard-Zelinskij*-reakció) α -halogénkarbonsav-halogenidek nyerhetők, melyek a feldolgozáshoz használt vízzel α -halogénkarbonsavvá alakulnak.

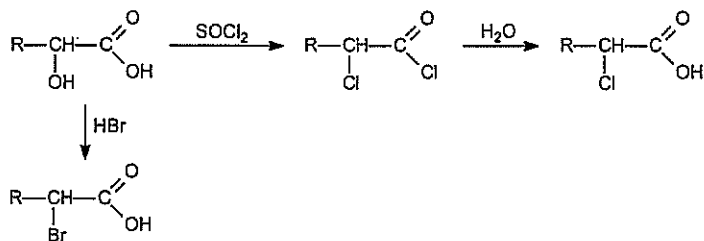


Ha $\text{X} = \text{Br}$,



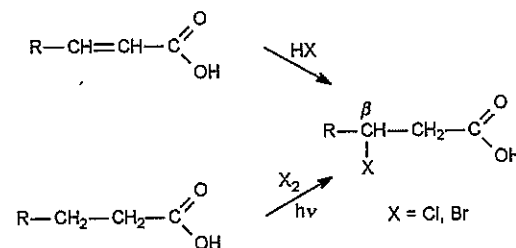
A reakcióban (a bromózás példáján illusztrálva) a karbonsavhoz képest fokozott CH -aciditású savbromid enolformája bromozódik. Ekvimoláris mennyiségű elemi halogénnel α -halogénkarbonsavak, feleslegben alkalmazott halogénnel pedig α, α -dihalogén- és/vagy α, α, α -trihalogénkarbonsavak képződnek.

Hidroxikarbonsavak is átalakíthatók halogénkarbonsavakká. α -Hidroxikarbonsavak szulfinil-dikloriddal α -klórkarbonsavkloridon keresztül α -klórkarbonsavakká, hidrogénbromiddal α -bromkarbonsavakká alakíthatók.



β -Halogénkarbonsavak

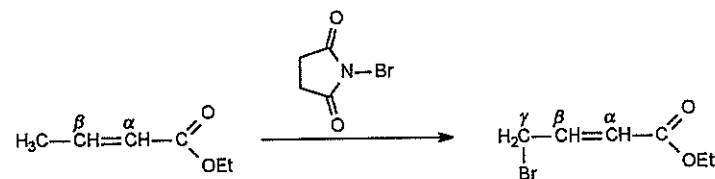
β -Halogénkarbonsavak α, β -telítetlen karbonsavak hidrogén-halogenid (hidrogén-klorid, hidrogén-bromid) addíciójával vagy telített karbonsavak fotokatalitikus halogénezésével nyerhetők.



β -Hidroxikarbonsavakból is képezhetők β -halogénkarbonsavak. A reakciót az α -hidroxikarbonsavak α -klórkarbonsavakká történő átalakításához hasonlóan végzik.

γ -Halogénkarbonsavak

Ziegler eljárása szerint etil-krotonáttól *N*-brómszukcinimiddel, gyökös mechanizmusú allilhelyzetű bromózás révén, γ -bromkrotonsav-észter nyerhető.



Halogénezett karbonsavak fizikai tulajdonságai

A halogénezett karbonsavak halogénatomjának minősége, száma vagy helyzete és olvadáspontja, illetve forráspontja között nincs egyértelmű összefüggés. Legtöbbjük magas forráspontú folyadék, vagy már szobahőmérsékleten is kristályos vegyület.

Halogénezett karbonsavak kémiai tulajdonságai

Aciditás

A halogénezett karbonsavak a halogénatom elektronszívó hatása miatt erősebb savak, mint a megfelelő halogénatomot nem tartalmazó karbonsavak. A savi erősség a halogénatomok számával nő, míg a $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ irányban csökken (10.1. táblázat). A halogénatom hatása annál kevésbé érvényesül, minél messzebb van a karboxilcsoporttól, azaz az α -halogénezett karbonsavak aciditása a legnagyobb (10.2. táblázat).

10.1. táblázat. Halogénezett ecetsavak aciditása

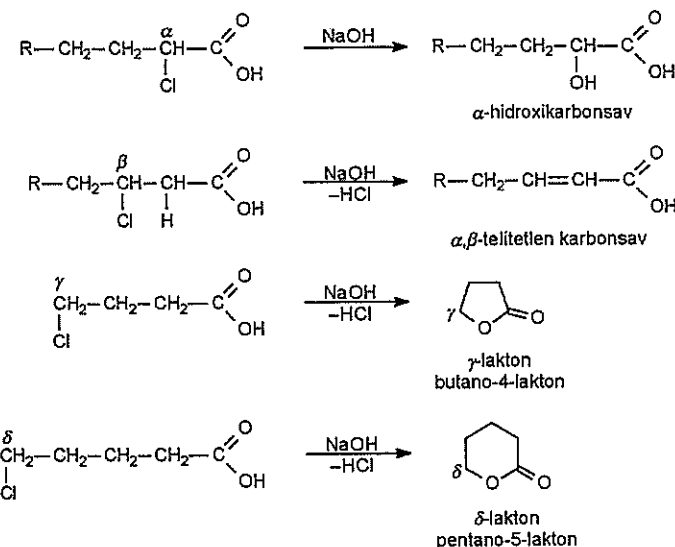
Vegyület	pK _a	Vegyület	pK _a
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ ecetsav	4,75	$\text{FCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ fluorecetsav	2,66
$\text{ClCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ klórecetsav	2,86	$\text{BrCH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ brórecetsav	2,86
$\text{Cl}_2\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ diklórecetsav	1,29	$\text{ICH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ jódecetsav	3,12
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ triklórecetsav	0,65		

10.2. táblázat. Halogénezett vajsavak aciditása

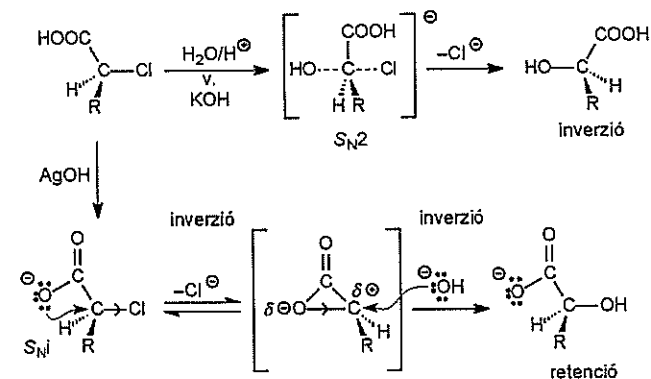
Vegyület	pK _a
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\overset{\alpha}{\text{CH}}}-\text{COOH}$ α -klórvajsav	2,84
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\overset{\beta}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ β -klórvajsav	4,06
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\overset{\gamma}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ γ -klórvajsav	4,52
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ vajsav	4,81

Reakció nukleofilekkel

A halogénkarbonsavak és nukleofilek között nukleofil szubsztitúciós vagy eliminációs reakciók mehetnek végbe. Így például, az α -halogénkarbonsavak vizes nátrium-hidroxiddal szubsztitúciós reakcióba lépnek, melynek során α -hidroxikarbonsavak képződnek. β -Halogénkarbonsavakból eliminációval α,β -telítetlen karbonsavak keletkeznek. γ -Klórvajsavból γ -laktonok, δ -klórvajsavból pedig δ -laktonok nyerhetők. (A laktonok nevében a görög betűvel jelezzük az intramolekulárisan észterezett hidroxilcsoport helyzetét.)



Az α -halogénkarbonsavak vizes nátrium-hidroxiddal végbemenő nukleofil szubsztitúciós reakcióját az $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmusnak megfelelően konfigurációinverzió (Walden-inverzió) jellemzi. Amennyiben a reakciót nedves ezüst-oxiddal (ezüst-hidroxiddal) végezzük, a várakozással ellentétben, retenció tapasztalható. E váratlan átalakulás intramolekuláris nukleofil szubsztitúciós ($\text{S}_{\text{N}}i$) átalakulással értelmezhető: első lépésben a bázis hatására képződő karboxilátanion intramolekuláris nukleofil támadása konfigurációinverzióval α -laktont eredményez, majd ezt követően – $\text{S}_{\text{N}}2$ lépésben – a hidroxidion támadásával a laktongyűrű inverzióval felnyílik. Így a kétszeres inverzió a végtermékben a kiindulási konfigurációhoz képest retenciót okoz, amit a karboxilátanion ún. szomszédcsoporthatásával magyarázhatunk.



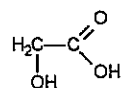
Fontosabb halogénkarbonsavak

A *klórecetsav* és *diklórecetsav* fontos gyógyszeripari szintézisek alapanyagai, utóbbi például a *kloramfenikol* acilező komponense.

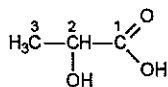
Hidroxikarbonsavak

Hidroxikarbonsavak nevezéktana

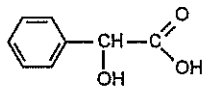
A hidroxikarbonsavak a hidroxil- és karboxilcsoportok egymáshoz viszonyított helyzete szerint csoportosíthatók. Elnevezésük a szubsztitúciós nomenklatura szabályai szerint történik: a *hidroxi* előtag helyzetét számmal vagy a halogénkarbonsavakhoz hasonlóan görög betűvel adhatjuk meg. Számos képviselőjüknek triviális neve is van. Például



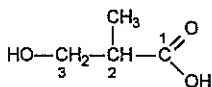
hidroxietánsav
hidroxiacetsav
glikolsav



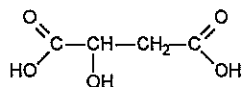
2-hidroxipropánsav
2-hidroxipropionsav
tejsav



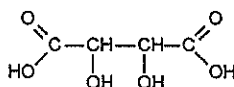
2-hidroxifeniletánsav
2-hidroxifenilacetsav
2-fenilglikolsav
mandúlasav



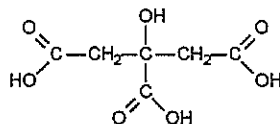
3-hidroxi-2-metilpropionsav



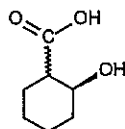
2-hidroxibutándisav
almásav



2,3-dihidroxibutándisav
borkősav



2-hidroxipropán-1,2,3-trikarbonsav
citromsav



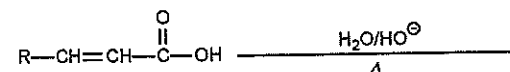
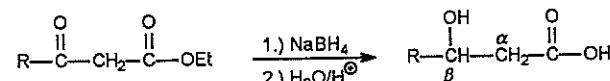
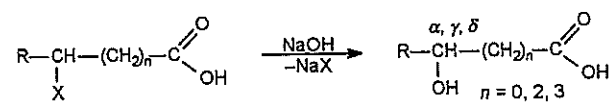
(E)- vagy (Z)-2-hidroxiciklohexánkarbonsav

Hidroxikarbonsavak előállítása

A hidroxikarbonsavak előállítása alapvetően két úton történhet. Az egyik mód szerint a hidroxilcsoportot a megfelelő karbonsavszármazékon alakítják ki, míg a másik lehetőség az oxovegyületek nukleofil addíciós reakcióját használja fel a két funkciós csoport kialakítására.

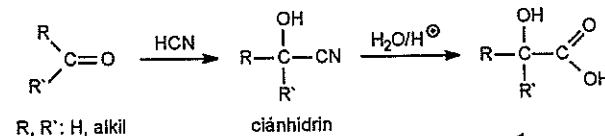
Hidroxilcsoport kialakítása

Az alkoholok előállítására alkalmas módszerek többnyire hidroxikarbonsavak kinyerésére is alkalmazhatók (l. 232. old.). Halogénkarbonsavakból – β -halogénkarbonsavak kivételével – lúg hatására hidroxikarbonsavak nyerhetők. β -Oxo-észterek redukciójával β -hidroxikarbonsavakhoz juthatnak. α,β -Telítetlen karbonsavak vízáddíciója lúg jelenlétében ugyan csak β -hidroxikarbonsavakhoz vezet.

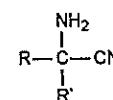


Karboxil- és hidroxilcsoport kialakítása

Oxovegyületekből könnyen nyerhető ciánhidridek hidrolízise α -hidroxikarbonsavakhoz vezet. E módszerrel analóg *Strecker*-szintézissel α -aminosavat lehet előállítani (l. 463. old.), melynek aminocsoportja salétromossavval hidroxicsoporttá alakítható át.

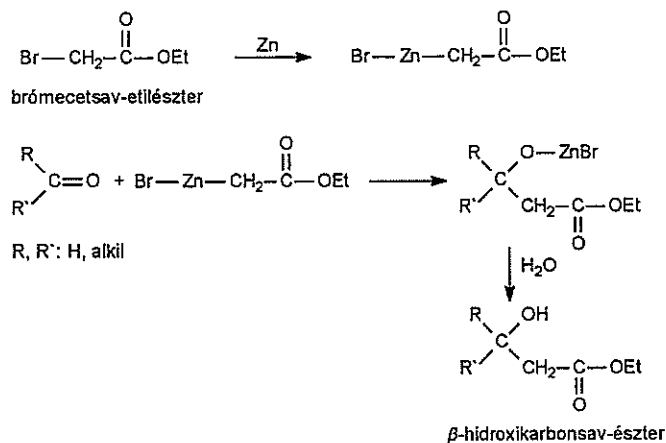


Strecker-szintézis
KCN,
NH₄Cl



HONO
-N₂
-H₂O

Reformatszkij-szintézissel brómecetsav észterből aprotikus oldószerben cinkkel β -hidroxikarbonsav-észter nyerhető. A folyamatban a Grignard-vegyülethez hasonló cinkorganikus intermedier képződik, amely nukleofil addíciós reakcióban reagál az oxovegyülettel.



10.3. táblázat. Hidroxisavak erőssége

Vegyület	$\text{p}K_{\text{a}}$
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ecetsav	4,76
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ glikolsav	3,82
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ propionsav	4,87
$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ α -hidroxipropionsav (tejsav)	3,86
$\text{H}_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ β -hidroxipropionsav	4,51

Hidroxikarbonsavak fizikai tulajdonságai

A kisebb szénatomszámú hidroxikarbonsavak vízben, alkoholban, éterben jól oldódó kristályos vegyületek vagy szirupszerű folyadékok.

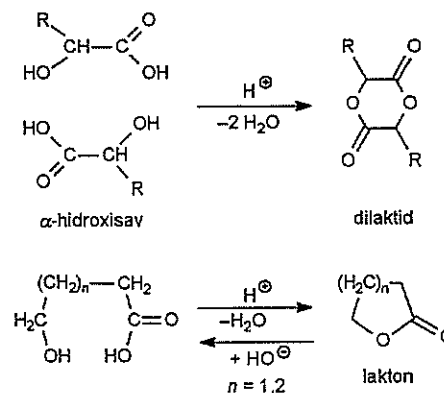
Hidroxikarbonsavak kémiai tulajdonságai

Karboxilcsoport reakciói

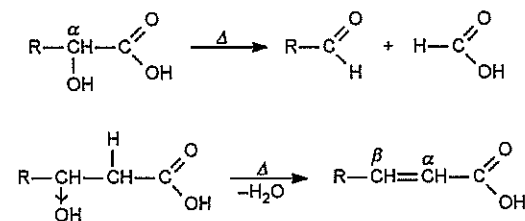
A hidroxilcsoport elektronszívó hatása miatt a hidroxikarbonsavak aciditása nagyobb, mint a megfelelő karbonsavé és ez a különbség annál nagyobb, minél közelebb van a két funkcióscsoport egymáshoz (10.3. táblázat).

Alkoholos hidroxilcsoport reakciói

A hidroxilcsoport a karboxilcsoporttal észtert képezhet. Az α -helyzetű hidroxikarbonsavak hevítésre intermolekuláris reakcióban hattagú gyűrűs észterekké, az ún. *dilaktidokká* alakulnak. A γ - és δ -helyzetűek pedig intramolekuláris lakton képzésére hajlamosak.

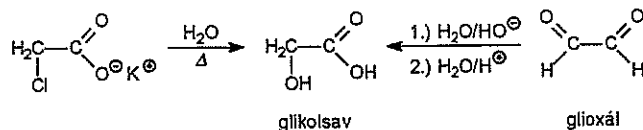


Az α -hidroxikarbonsavak híg ásványi savval (kénsav, sósav) melegítve hangyasavat veszítenek, és ezáltal egy szénatommal rövidebb szénláncú aldehid képződik. A β -hidroxikarbonsavak hasonló körülmények között vízvesztéssel α,β -telítetlen karbonsavakká alakulnak.

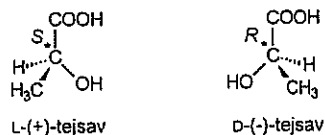


Fontosabb hidroxikarbonsavak

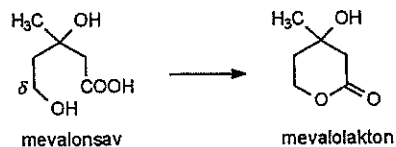
A legegyszerűbb hidroxikarbonsav, a *glikolsav* az éretlen szőlőből izolálható. Előállításuk klórecetsav káliumsójából vizes főzéssel, vagy glioxálból intramolekuláris *Cannizzaro*-reakcióval történhet.



A *tejsav* *S*-enantiomerje az izomszövetben képződik, míg antipódja cukrok tejsavas erjedése során keletkezik.

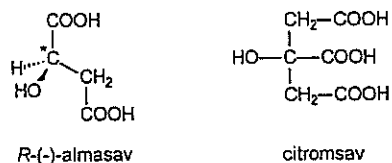


A *mevalolakton* a hidroxikarbonsavak egyik képviselőjének, a mevalonsavnak a laktonja, számos, természetben előforduló szerves vegyület (*terpének*, *karotinoidok*, *szteroidok*) bioszintézisében fontos intermedier.

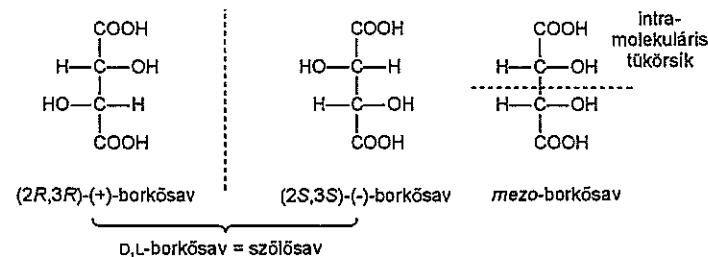


Az *almasav* (*acidum malicum*, 2-hidroxiborostyánkősav) a legelterjedtebb növényi savak egyike. A természetes (-)-almasav konfigurációja *R*.

A citromsav (*acidum citricum*, 2-hidroxipropán-1,2,3-trikarbonsav) a citrom és sok más gyümölcs levében található.



A *borkősav* három sztereoizomere ismeretes. Ezek közül kettő optikailag aktív (a *2R,3R* és a *2S,3S* módosulat), melyek egymásnak enantiomerjei, a harmadik pedig az optikailag inaktív *mezo*-forma. A szőlő a borkősav *racém* formáját (*szőlősav*) és a *2R,3R* sztereoizomer káliumsóját, a kálium-hidrogén-tartarátot tartalmazza. Utóbbi az újborkból állás során kiválik (*borkő*).



Oxokarbonsavak

Oxokarbonsavak nevezéktana

Az oxokarbonsavakat a többi helyettesített karbonsavhoz hasonlóan, az oxocsoport és a karboxilcsoport relatív helyzete szerint csoportosítjuk. Elnevezésük a szubsztitúciós nomenklátúra szabályai szerint történik: az oxocsoportot előtagként adjuk meg. Számos vegyületnek triviális neve is van, a következőkben a gyakoribb oxosavak triviális és szisztematikus nevét, valamint acilcsoportjuk elnevezését foglaljuk össze.

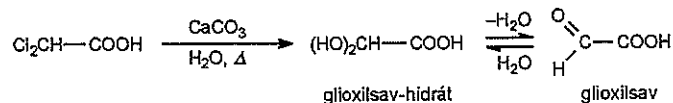
10.4. táblázat. Oxokarbonsavak és acilcsoportjaik megnevezése

Képlet	Triviális név	Félszisztematikus név	Acilcsoport
$\text{OHC}-\text{COOH}$	glioxilsav	oxáaldehidsav	glioxalil-
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{COOH}$	piroszlősav	2-oxopropánsav	piruvoil-
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	acetecetsav	3-oxobutánsav	acetoacetyl-
$\text{HOOC}-\text{CO}-\text{COOH}$	mezoxálsav	oxomalonsav	mezoxalil-
$\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	oxálecetsav	oxoborostyánkősav	oxálacetyl-
$\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	szukcinaldehidsav	3-formilpropánsav	3-formilpropionil-

Oxokarbonsavak előállítása

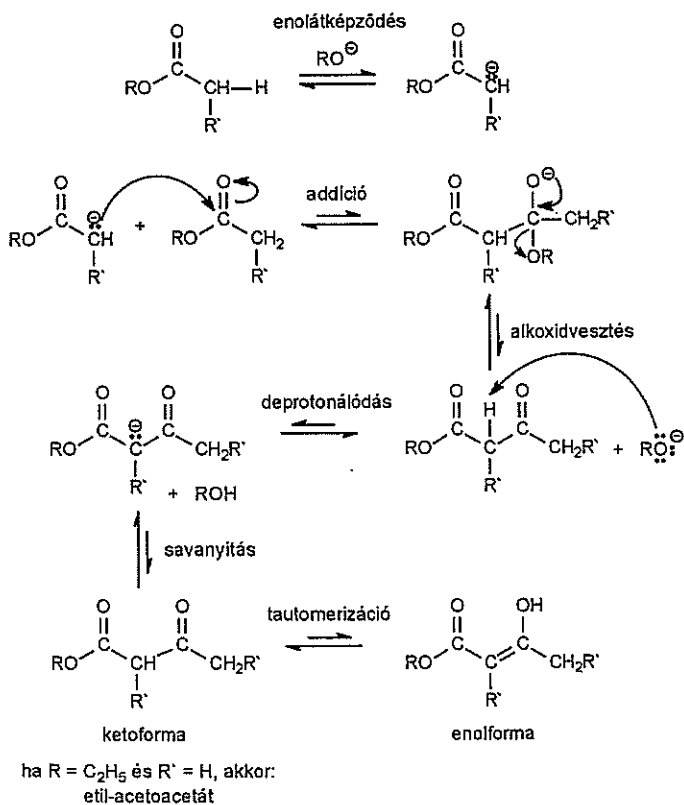
α -Oxosavak előállítása

α, α -Dihalogénkarbonsavak lúgos hidrolízise α -oxosavakat eredményez:



β -Oxosavak előállítása

β -Oxosavak könnyen dekarboxileződnek, ezért Claisen-kondenzációval észtereiket állítják elő. E reakció mechanizmusa hasonló az aldolkondenzációhoz (l. 315. old.).



Szemben az aldolkondenzációval ennél az átalakulásnál nem elegendő katalitikus mennyiségű nátrium-alkoholát használata. Ugyanis a keletkező β -oxoészter a folyamatot elindító alkoholátot protonálja, és ezért a reakciót alkoholát feleslegében kell végezni. Az így keletkező β -oxoészter anionjának fokozott termodinamikai stabilitása miatt az egyensúly a termék irányába tolódik el. Az alkoholízis miatt az észter alkoholkomponensével megegyező minőségű alkoholát szükséges.

Oxokarbonsavak fizikai tulajdonságai

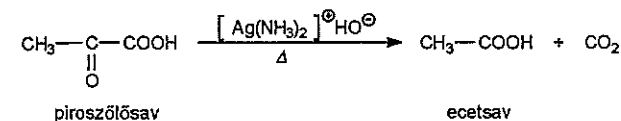
Az α -oxokarbonsavak általában magas forráspontú folyadékok vagy már szobahőmérsékleten is kristályos vegyületek. A β -oxokarbonsavak instabilis vegyületek, de észtereik magas forráspontjuk ellenére bomlás nélkül desztillálhatók.

Oxokarbonsavak kémiai tulajdonságai

Az oxokarbonsavakra mind a karbonsavak, mind az oxovegyületek reakciói jellemzők, de reaktivitásuk a karboxil- és oxocsoport egymáshoz viszonyított helyzetétől függően változik.

α -Oxosavak reakciói

Az α -oxocsoport jelenléte miatt oxidálószerrel enyhe körülmények között dekarboxileződést követően oxidálódnak, például a piroszólósavból ecetsav és szén-dioxid keletkezik.

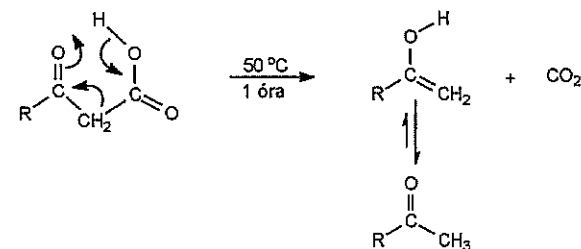


A piroszólósav oxocsoportja karbonilreagensekkel a várt módon reagál.

β -Oxosavak és észtereik reakciói

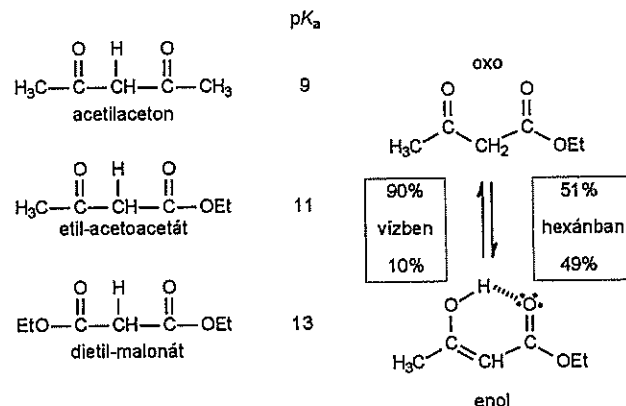
Dekarboxileződés

A β -oxosavak az α -oxosavaknál is könnyebben dekarboxileződnek. Ennek az az oka, hogy az oxo-oxigén és a hidroxil-hidrogén között hidrogénhidas hattagú *kelátgyűrű* alakul ki, mely elősegíti a szén-dioxid-vesztést.



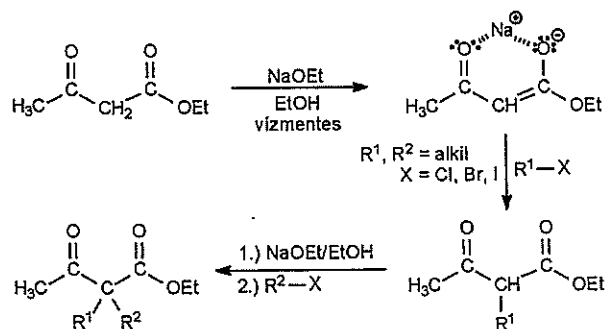
Aktív metilénsoport reakciói

A β -oxoészterekben az oxocsoport és karboxilcsoport elektronvonzó tulajdonsága a közöttük lévő metilénsoport aciditását jelentősen növeli, és ezért oldatban részben tautomerek enolalakban vannak jelen. Aciditásuk összemérhető más rokonszerkezetű 1,3-dikarbonil vegyületekével. Az oxo és enol tautomerek egymásba alakulását savak és bázisok egyaránt katalizálják. Az egyensúly helyzete az oldószertől és hőmérséklettől függ.

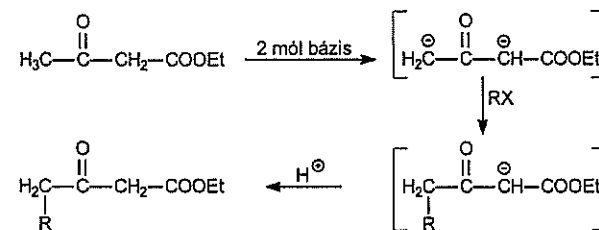


Sav és bázis távollétében a két tautomer forma egymásba alakulása nagyon lassú, így az oxo- és enolforma például desztillációval elválaszthatók egymástól. Az elválasztható tautomereket *desztropópnak*, a jelenséget magát pedig *desztropiának* nevezzük (1. 55. old.).

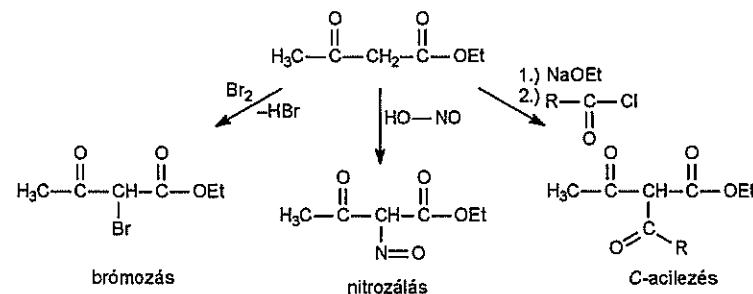
A metilénsoport könnyű deprotonálásával képződő anion fokozott nukleofilitása sok oldalúan kihasználható, és ez képezi az alapját az ún. *acetecetészter-szintézis*eknek. Az anion egyik tipikus reakciója az alkilezés. Az anionnak azonban kettős reakciókészsége van (*ambidens* anion): nemcsak a szén-, hanem az oxigénatomon is alkilezhető. Tapasztalat szerint az alkil-halogeniddel alkilezve nem *O*-, hanem *C*-alkilezés történik. Az első alkilcsoport bevitele után, ismételt deprotonálással, egy másik alkilcsoport is beépíthető és így a szénatomon kétszeresen alkilezett β -oxoészter állítható elő.



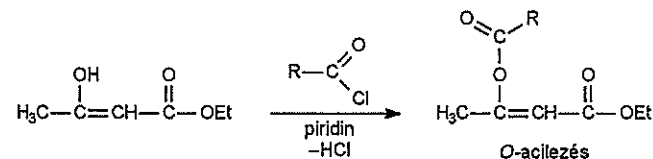
Az acetecetészter alkilezése elvégezhető az acetilcsoport metilcsoportján is. Mint az előző példa is mutatja, ekvimoláris mennyiségű bázis jelenlétében csak a legsavasabb CH -csoport, a metilénsoport deprotonálódik. Két mólekvalens bázis mellett azonban az aktív metilcsoport is deprotonálódik, és ezt követően az alkilezés a szénatomon megy végbe. Az alkilezés tehát – báziskoncentrációtól függően – *regioszelektív*vé tehető.



Az aktív metilénsoport szénatomján (az enolformán keresztül) elektrofil szubsztitúciós reakciók is megvalósíthatók: az acetecetészter például brómmal bromozható, salétromsavval nitrozálható, karbonsavkloriddal acilezhető.



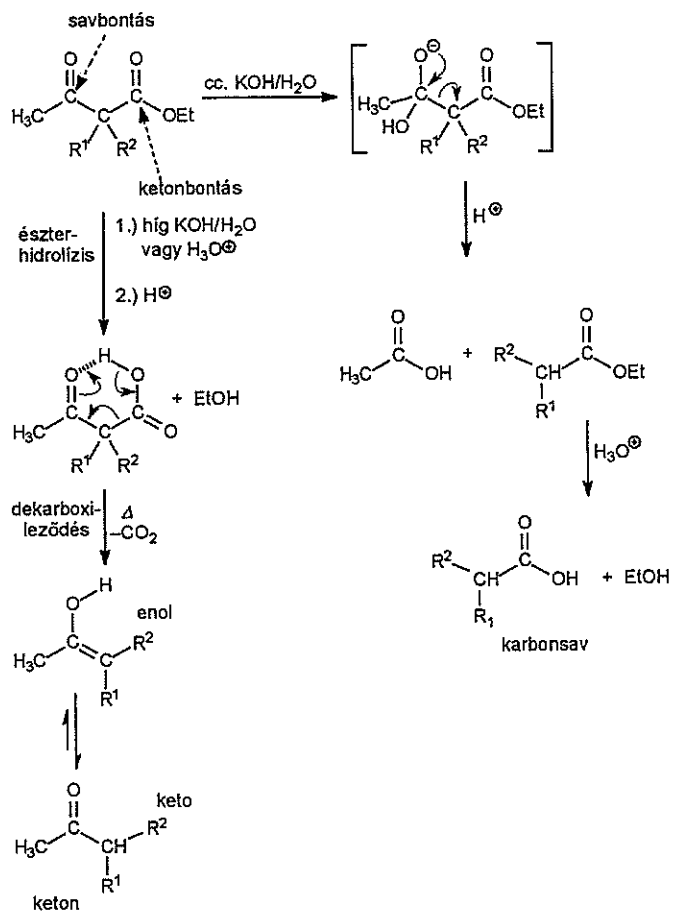
Az acilezés, az alkilezési reakcióhoz hasonlóan, végbemehet az oxigénatomon is. Az acetecetésztert piridines közegben karbonsavkloriddal reagáltatva, *O*-acil termék (enolészter) képződik.



Acetecetészter-szintézis

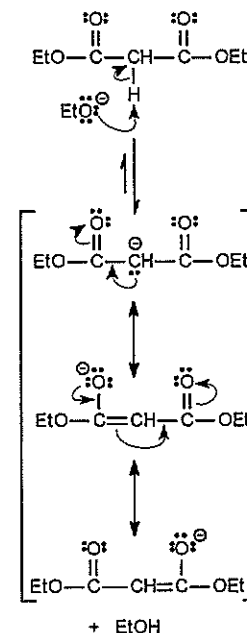
Fentiekben utaltunk arra, hogy a β -oxoészterek könnyű alkilezhetősége képezi az alapját az acetecetészter-szintéziseknek. Az egyszeresen vagy kétszeresen *C*-alkilezett acetecetészter kétféle úton alakítható tovább. A *ketonbontás* során a alkoxikarbonil-csoportot híg lúggal, vagy híg savval hidrolizálva, majd a képződő β -oxokarbonsavat melegítéssel decarboxilezve keton nyerhető. Az erőleyesebb körülmények között tömény lúggal végezhető *savbontás* so-

rán a reakció az oxo-karbonil-csoporton indul, melyet szén-szén kötéshasadás követ, azaz egy *retro-Claisen*-reakció játszódik le, és ecetsav mellett az alkilcsoport(ka)t hordozó karbonsavészter képződik, melynek hidrolízise a megfelelő karbonsavat szolgáltatja.

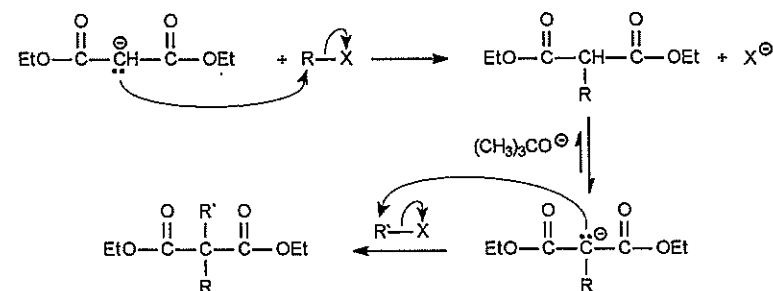


Az acetecetészter-szintézissel rokon módszer 1,3-dikarbonil szerkezeti egységet tartalmazó malonészterből (pl. dietil-malonáttól) kiinduló *malonészter-szintézis*. Ez a módszer is a két karbonilcsoport közötti metilén-csoport alkilezhetőségén, majd az észtercsoport hidrolízisét követő könnyű dekarboxilezhetőségen alapszik. A malonészter-szintézisben az α -szénatomon alkilezett karbonsavat kapunk.

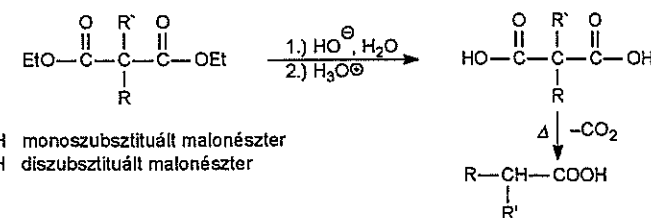
deprotonálás:



alkilezés:



hidrolízis és dekarboxilezés:

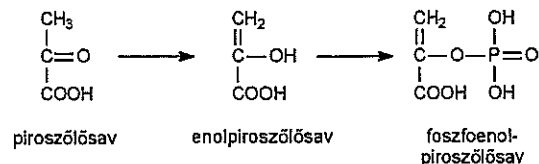


R' = H monoszubsztituált malonészter
R' ≠ H diszubsztituált malonészter

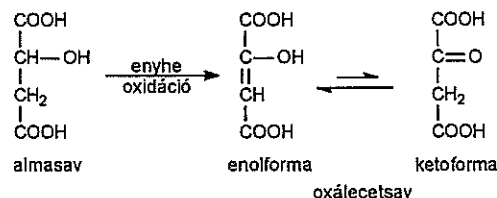
R' = H monoszubsztituált ecetsav
R' ≠ H diszubsztituált ecetsav

Fontosabb oxosavak és észterek

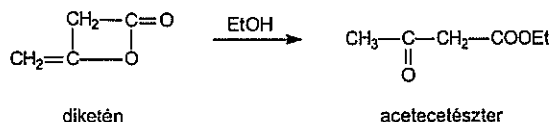
A *piroszólósav* (2-oxopropionsav) számos biológiai folyamatnak, így fehérjék, zsírok, szénhidrátok átalakulásának fontos intermedierje. Sokszor a piroszólósav enolformájának (mely a piroszólósav oxoformájának tautomerje) foszforsav-észtere (*foszfoenol-piruvát*) vesz részt a biológiai átalakulásokban.



Az *oxálecetsav* szintén biokémiai folyamatokban játszik szerepet. Almasav enyhe oxidációjával állítható elő.



A β -oxoészterek közül az *etil-acetoacetátot* (*acetecetészter*) számos szintézisben alkalmazzák. Ipari előállítása diketénből etanollal történik.

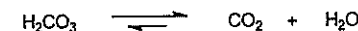


11. fejezet

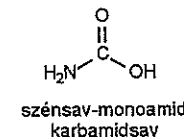
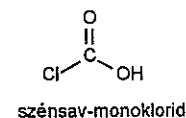
SZÉNSAVSZÁRMAZÉKOK

Szénsavszármazékok csoportosítása és nevezéktana

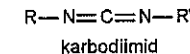
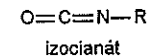
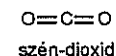
Szénsavszármazékoknak nevezzük a szénsavból és szén-dioxidból levezethető vegyületek összességét. A szénsav formailag hidroxihangyasavnak tekinthető, de a többi hidroxikarbonsavtól lényegesen eltérő sajátosságai miatt indokolt, hogy e vegyület származékait külön fejezetben tárgyaljuk. Minthogy bennük a karbonilcsoporthoz két hidroxilcsoport kapcsolódik (olyan dikarbonsav, melyben a két karboxilcsoport karbonilcsoportja közös), így egyenúlyi reakcióban szén-dioxidra és vízre bomlik.



A szénsavnak nagy számú származéka ismert, ezekben a karbonilcsoporthoz két azonos vagy különböző funkciócsoport kapcsolódik; vagyis a szénsavhoz hasonlóan bifunkciós vegyületek (11.1. táblázat). E származékok közül az egy hidroxilcsoportot tartalmazók nem stabilisak.



Ugyancsak szénsavszármazékok a szén-dioxidból levezethető kumulált kettős kötést tartalmazó *izocianátok* és *karbodiimidok* is.



A szénsavnak kénanalogjai is csak származékaik formájában ismertek. A szén-dioxid kénanalogjából, a szén-diszulfidból (*szénkéneg*) származtathatók a kumulált kettős kötést tartalmazó kénanalogok.

A szénsavszármazékok elnevezése a szubsztitúciós és csoportfunkciós nomenklatúra szabályai szerint történik; számos vegyületnek azonban triviális neve is van.

A fontosabb alapvegyületeket elnevezésükkel együtt a 11.1. táblázat foglalja össze.

11.1. táblázat. Szénsavszármazékok

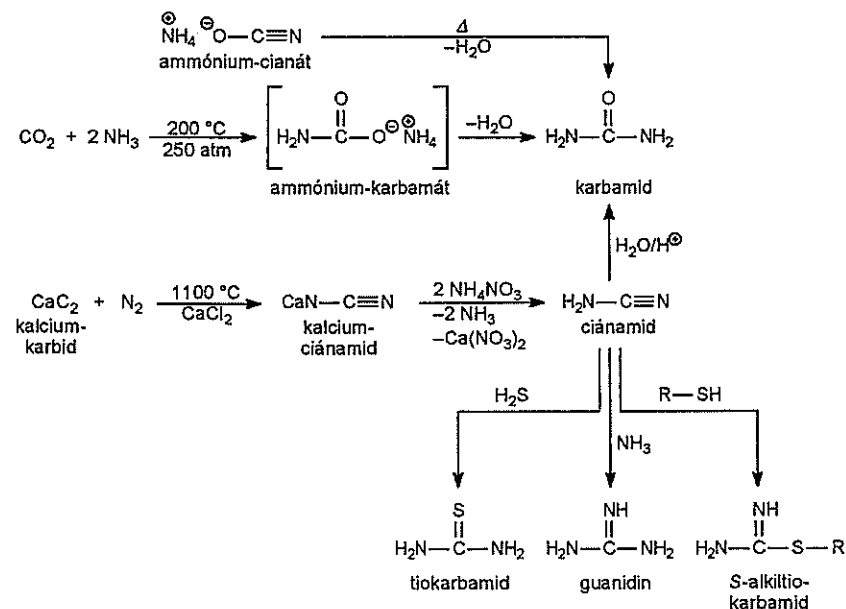
Képlet	Vegyülettípus	Név*
COCl_2	szénsav-diklorid	foszgén
CSCl_2	tioszénsav-diklorid	tiofoszgén
$(\text{RO})\text{COCl}$	szénsav-észter-klorid	alkil-klórformiát (klórhangyasav-alkil-észter)
$(\text{RO})_2\text{CO}$	szénsav-diészter	dialkil-karbonát (szénsav-dialkil-észter)
$(\text{RO})\text{CSSH}$	dítioszénsav-O-alkil-észter	O-alkil-hidrogén-ditiokarbonát
$(\text{RO})\text{CSS}^{\text{M}}^{\text{a}}$	ill. sója (xantogénsav és sója)	fém-O-alkil-ditiokarbonát (fém-alkil-xantogenát)
H_2NCOOH	szénsav-monoamid	karbamidsav
$\text{H}_2\text{NCOO}^{\text{M}}^{\text{a}}$	ill. sója	fém-karbamát
H_2NCSSH	dítioszénsav-amid	ditiokarbamid
$\text{H}_2\text{NCSS}^{\text{M}}^{\text{a}}$	ill. sója	fém-ditiokarbamát
ClCONH_2	szénsav-amid-klorid	karbamoiil-klorid
$(\text{RO})\text{CONH}_2$	szénsav-amid-észter (uretán)	alkil-karbamát
H_2NCONH_2	szénsav-diamid	karbamid
H_2NCSNH_2	tioszénsav-diamid	tiokarbamid
$\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$	szénsav-amid-hidrazid	szemikarbazid
$\text{H}_2\text{NNHCSNH}_2$	tioszénsav-amid-hidrazid	tioszemikarbazid
HO-CN	szénsav-nitril	ciánsav
RO-CN	szénsav-észter-nitril	alkil-cianát
HSCN	tioszénsav-nitril	tiociánsav
RSCN	tioszénsav-észter-nitril	alkil-tiocianát
ClCN	szénsav-klorid-nitril	klórcián
H_2NCN	szénsav-amid-nitril	ciánamid
$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$	imidoszénsav-diamid	guanidin
HNCO	szén-dioxid-monoimid	izociánsav
HNCS	karbonil-szulfid-monoimid	izotiocianát
RNCO	szén-dioxid-N-alkilimid	alkil-izociánát
RNCS	karbonil-szulfid-N-alkilimid	alkil-izotiocianát
HNCNH	szén-dioxid-diimid	karbodiimid

*A képletben R alkil-, aralkil-, aril- és heteroarilcsoportot jelenthet, a nevekben példaként csak alkil szerepel. Zárójelben a kevésbé használatos megnevezéseket adtuk meg.

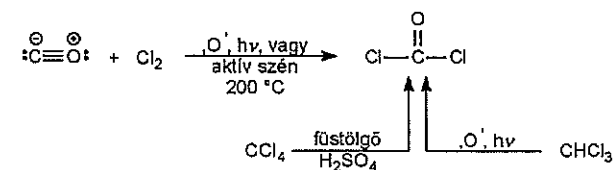
Szénsavszármazékok előállítása

A szénsavszármazékok előállításának leggyakoribb módja az egymásból történő átalakítás. A szintézisek szempontjából a foszgén, a karbamid és a ciánamid kulcsfontosságú szerepet játszanak; mindhárom vegyület nem-szénsavszármazékból is hozzáférhető.

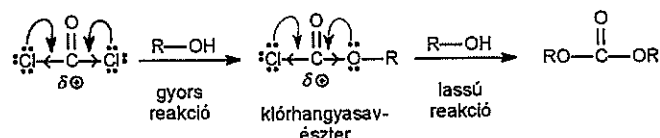
Tudománytörténeti szempontból nagy jelentőségű az élő szervezetben előforduló karbamidnak a szervesen ammónium-cianátról történő előállítása (l. 12. old.). A karbamidot ma ipari méretekben ammóniából és szén-dioxidból vagy kalcium-acetilidből (más néven kalcium-karbidból) ciánamidon keresztül állítják elő. A ciánamid a karbamid mellett, tiokarbamidnak, guanidinnek és az S-alkiltiokarbamidoknak is prekursora.



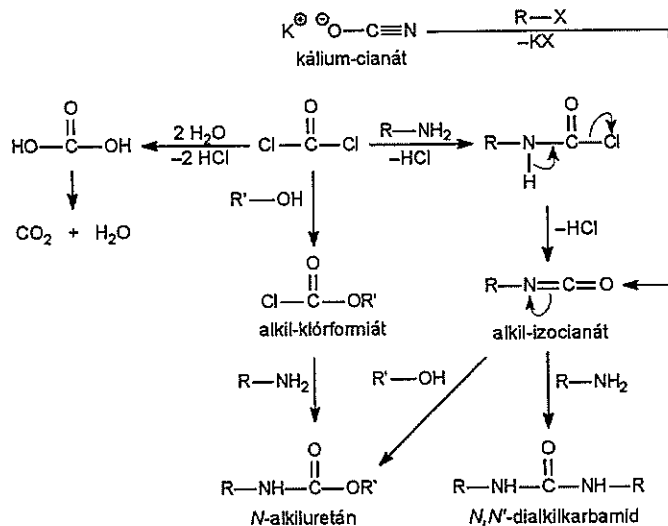
Foszgénből a legtöbb szénsavszármazék egy- vagy többlépéses szintézissel előállítható. Magát a foszgént szén-monoxid klórozásával nyerik, mégpedig fotokatalízissel vagy 200 °C-on aktív szén katalizátorral. Laboratóriumi előállítása szén-tetrakloridból füstölő kénssavval történhet. Az igen mérgező foszgén kloroformból a levegő oxigénjével fénykatalízissel is képződhet. Ennek elkerülésére a kloroformot sötét, színtiltó töltött üvegben kell tárolni.



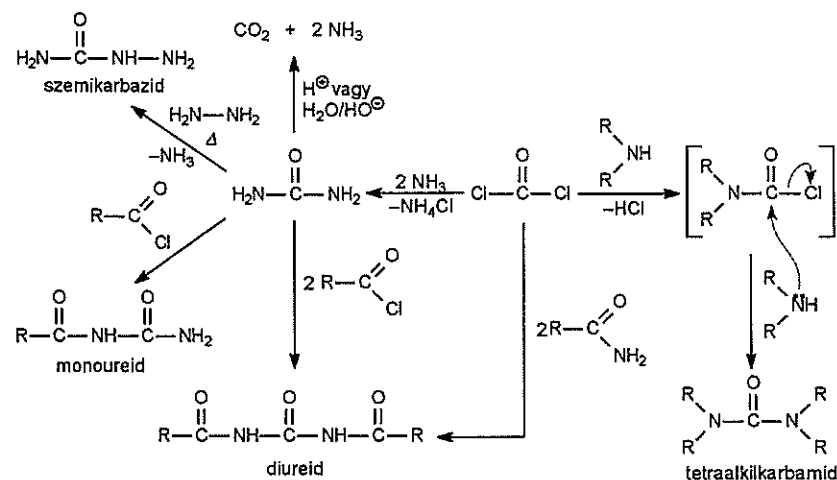
A foszgén a szén-sav kettős savkloridja, igen reakcióképes vegyület, könnyen átalakítható stabilabb észterekkel és amidokká. Alkohollal reagáltatva a reakcióköörülményektől függően *alkil-klórformiát* vagy *dialkil-karbonát* képződhet belőle.



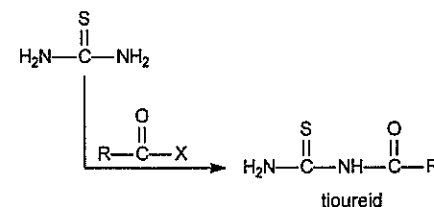
A foszgén vízzel heves reakcióban szén-savat képez. Ekvimoláris primer aminnal alkil-izocianátot ad (e vegyületek alkáli-cianátokból is könnyen előállíthatók), melyből alkohollal *N-alkiluretán*, további primer aminnal *N,N'-dialkilkarbamid* képződik.



A foszgénből ammóniával karbamid nyerhető, ami hidrazinhidráttal melegítve *szemikarbaziddá*, szekunder amin feleslegével *tetraalkilkarbamiddá* alakul, karbonsavamidokkal pedig *diureideket* képez. Az ureidek karbamidból savkloridokkal állíthatók elő.

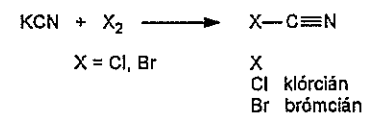


A karbamidhoz hasonlóan, a tiokarbamid is reagáltatható karbonsavhalogeniddal, így *tioureid* képződik.



Többszörös kötést tartalmazó szénsavszármazékok előállítása

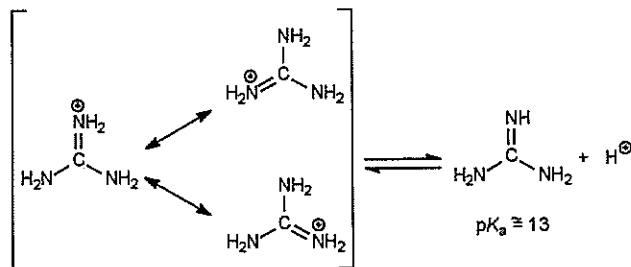
A *hármasszoros* kötést tartalmazó, további szénsavszármazékok előállítására alkalmas *klórcián* és *brórcián* kálium-cianid halogénezésével állítható elő.



Az izociánsav és izotociánsav sói (izocianátok, illetve izotocianátok) alkilezésével *kumulált kettős kötést* termékek keletkeznek, melyek maguk is alkalmas kiindulási vegyületek további származékok előállítására.

Kálium-cianáttól alkil-halogeniddal alkil-izocianátok keletkeznek (1. 382. old.). Ettől eltérően viselkednek az alkáli-tiocianátok (*rodanidok*). Alkilezésük kinetikus kontrollált reakcióban alkil-tiocianátokat eredményez, majd a következő lépésben e vegyületek hevítés hatására alakulnak át a termodinamikailag stabilisabb *alkil-izotocianátokká*, melyek széndiszulfidból primer aminokkal is előállíthatók.

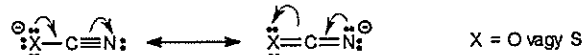
A guanidin az egyik legerősebb szerves bázis, mivel protonálódása nagy szimmetriájú, mezomeriastabilizált szerkezetet eredményez. A folyamat ekvivalens tautomerekhez (*virtuális tautomeria*) vezet.



Kettős reakciókészség

A szénsavszármazékoknak több nukleofil centrumuk van, aminek az a következménye, hogy kettős (*ambidens*) reakciókészségűek.

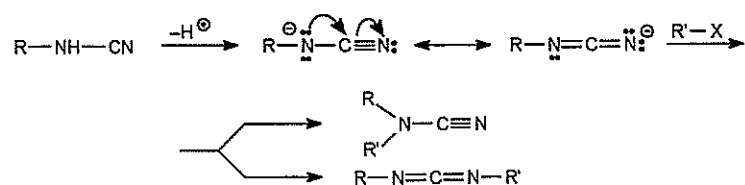
A ciánsav és tiociánsav, valamint az izociánsav és izotiociansav deprotonálásával közös, mezomériával stabilizált anion képződik. Az anion alkilezése $X=O$ esetben izocianátokat, $X=S$ esetben viszont tiocianátokat eredményez.



A karbamid és tiokarbamid alkilezésével a hipotetikus izokarbamid, illetve izotiókarbamid *O*-, illetve *S*-alkil-származékai képződnek. Megemlítjük, hogy a karbamid és tiokarbamid acilezésével viszont *N*-acil-származékok (ureidek, tioureidek) keletkeznek.

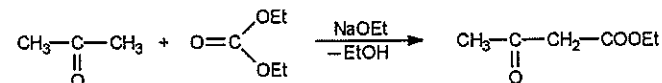


A legfeljebb egy szubsztituenszt tartalmazó ciánamid-származékok deprotonálása is ambidens anionhoz vezet, melyből az alkilezési reakció körülményeitől függően ciánamid- vagy karbodiimid-származékok keletkezhetnek.



Acilezési reakciók

A szénsavszármazékok előállításánál a foszgénnel végzett acilezési reakciókat már bemutattuk. Egy másik fontos acilezési átalakítást képviselnek a *C*-etoxikarbonilezési reakciók, amit dietil-karbonáttal végeznek. Ennek során egy *CH*-savas vegyület (pl. egy oxovegyület) anionja reagál dietil-karbonáttal.



Fontosabb szénsavszármazékok

A *szén-dioxid* szobahőmérsékleten gáz-halmazállapotú, -78°C -on megfagy és szublimál. Szilárd formában jó hűtőközeg (*szárazjég, szénsavhó*).

A *szén-diszulfid* kellemetlen szagú, vízzel nem elegyedő, mérgező folyadék, forráspontja 46°C . Rendkívül gyúlékony, robbanásra hajlamos. *Friedel-Crafts*-reakciókban oldószerként alkalmazzák.

A *foszgén* fojtó szagú, igen mérgező gáz, forráspontja 8°C . Szintetikus célokra toluolos vagy kloroformos oldatát használják reagensként.

A *klórhangyasav-észtereket* alkoxikarbonil védőcsoport bevitelére a peptid- és heterociklusos kémiában használják.

A *dietil-karbonát* kellemes szagú, színtelen folyadék, forráspontja 126°C . Alkohollal és éterrel elegyedik, vízzel azonban nem. Főként oldószerként használatos, valamint reagensként etoxikarbonil-csoport bevitelére.

A *guanidin* színtelen, higroszkópos, kristályos vegyület (olvadáspontja 50°C). Vízen, alkoholban jól oldódik. Főként heterociklusos vegyületek szintéziséinél használják.

A *karbamid* színtelen, szagtalan, kristályos vegyület, olvadáspontja 133°C . Vízen, metanolban, etanolban oldódik, éterben nem. A szintetikus vegyipar egyik fontos alapanyaga. Királis kristályszerkezete alkalmassá teszi racém keverékek reszolválására. Hidrogén-peroxiddal képzett zárványvegyületét (*hiperol*) fertőtlenítésre használják.

12. fejezet HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEK

Heterociklusos vegyületekről általában

A *heterociklusos vegyületek* a karbociklusos vegyületekből formálisan oly módon származtathatók, hogy az utóbbiak egy vagy több gyűrűs szénatomját, esetleg szénhidrogéncsoportját heteroatomra cseréljük. Heteroatomként elsősorban oxigén-, kén-, nitrogén-, foszforatom fordul elő, de – az alkálifématomok kivételével – szinte minden atom részt vehet heterociklus felépítésében. A szénatomot egyáltalán nem tartalmazó gyűrűs vegyületeket szervesen heterociklusnak tekintjük. A gyűrűtagszám – hasonlóan a karbociklusokhoz – tag határok között változhat, a legkisebb a háromtagú, de ismertek a tíztagúnál jóval nagyobb heterociklusok is.

A heterociklusos vegyületek története 1780-ban kezdődött, amikor *Scheele* a nyálkasavból (l. 402. old.) hevítéssel a pironyálkasavat (furán-2-karbonsav) állította elő. A furánt *Limpricht* (1870) fedezte fel, mint a pironyálkasav dekarboxilezésének termékét. Mai ismereteink szerint a természetben előforduló vegyületek többsége tartalmaz valamilyen heterociklust: növényekben, állatokban és az emberi szervezetben is megtalálhatók. Napjainkra a heterociklusos vegyületek, főként alkalmazásukat tekintve, a szerves vegyületek egyik legjelentősebb csoportját képezik. A szintetikus heterociklusos vegyületek száma rohamosan nő, egyre bővülő gyógyszerkincsünk túlnyomó hányada is heterociklusos vegyület.

A heterociklusos vegyületek kémiájának a szerves kémián belül nincsenek speciális törvényszerűségei. Miként bármely más szerves vegyület esetében, a heterociklusok esetében is, a kémiai tulajdonságok a kémiai szerkezettől függenek. A heterociklusos vegyületekben a heteroatom(ok) jelenléte az a jellegzetesség, ami elméletileg indokolható és előre látható tulajdonságokat eredményez.

A heterociklusok a karbociklusos vegyületekhez hasonlóan csoportosíthatók, így telített heterociklusokat (*heterocikloalkánokat*), parciálisan telített heterociklusos vegyületeket (*heterocikloalkéneket*) és maximális számú nem kumulált kettős kötést tartalmazó heterociklusokat (*heteroannuléneket*) különböztethetünk meg. Ez utóbbi csoporton belül a $4n+2$ elektront tartalmazó vegyületek – a *Hückel*-szabálynak megfelelően – aromás vegyületek, és ennek megfelelően ezeket heteroaromás vegyületeknek vagy *heteroaréneknek* nevezzük.

Az öt- és hattagú heteroaromás vegyületek körében alapvegyületeknek tekinthetők a furán, a tiofén, a pirrol, a pirilium-kation, valamint a piridin.



furán



tiofén



pirrol



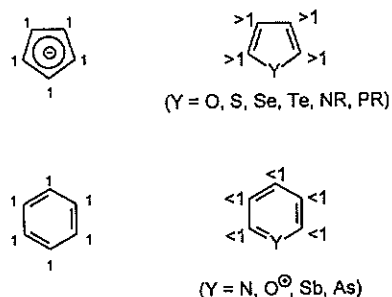
pirilium-kation



piridin

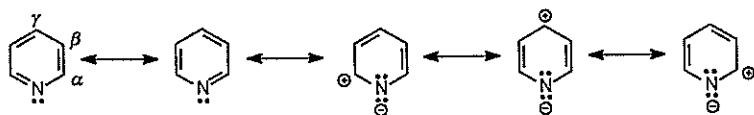
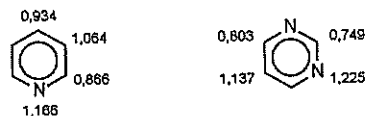
A telített és parciálisan telített heterociklusok kémiai tulajdonságai, szintézisei nagy mértékben hasonlóak alifás analógjaik kémiai viselkedéséhez, reakcióihoz.

A monociklusos karboaromás vegyületek két alaptípusa, a ciklopentadienil-anion és a benzol, valamint az azokból formálisan származtatható heteroaromás vegyületek kémiai tulajdonságai között számos hasonlóság fedezhető fel. Ennek megfelelően a heteroaromás vegyületeknek is két csoportját különböztetjük meg: az egyik csoport a ciklopentadienil-anion egy vagy több CH-csoportjának heteroatomra történő cseréjével, míg a másik a benzol ugyancsak egy vagy több CH-csoportjának heteroatomra történő cseréjével származtatható, az előbbieket π -elektronfeleslegű, míg az utóbbiak π -elektronhiányos vegyületeknek tekinthetők.



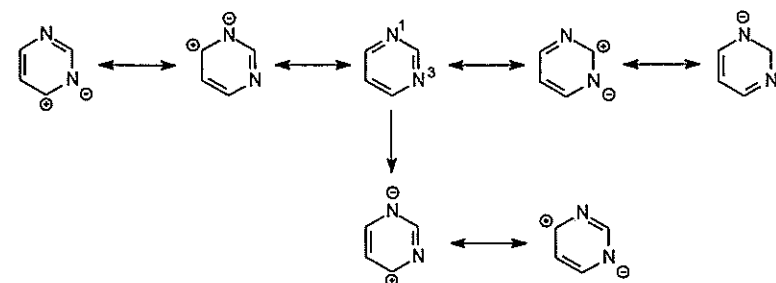
π -Elektronhiányos heteroaromás vegyületek

A benzolban a töltéseloszlás teljesen szimmetrikus: formálisan minden szénatomhoz 6/6, vagyis egy π -elektron rendelhető, ezért a benzol π -neutrális aromás vegyület. A benzol egy vagy több CH-csoportjának heteroatomra, például nitrogénatomra, esetleg oxigén-, kén- vagy foszforatomra történő cseréje a gyűrű $4n+2$ π -elektronszámát nem érinti, viszont jelentősen megváltoztatja a töltéseloszlást: a nitrogénatom nagyobb elektronegativitása miatt az elektronsűrűség csökken a szénatomokon, különösen az α - és γ -szénatomokon. Mindezt igazolják molekulapálya-elméleti számítások (az alábbiakban a π -elektronsűrűséget az atomokhoz rendelt érték adja meg), és a rezonanciaelmélet is alátámasztja (az α - és γ -szénatomon pozitív töltés van).



A piridin további CH-csoportjának nitrogénatomra történő cseréje – például β -helyzetben – a pirimidinmolekulát eredményezi, melynek α - és γ -szénatomján, mindkét nitrogén elekt-

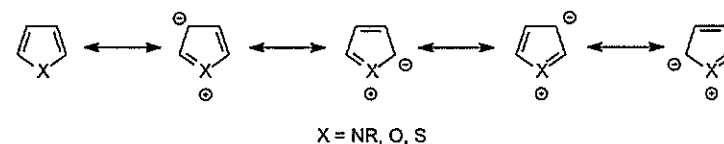
ronszívó hatása miatt, a piridinhez képest nő a pozitív polarizáció. Az α - és a γ -szénatomok pozitív polározottságát a mezomer határszerkezetekkel is szemléltethetjük.



Tehát a benzol egy vagy több CH-csoportjának heteroatomra történő cseréje az elektronsűrűségnek a gyűrű szénatomjai felől a heteroatomok irányába való eltolódását eredményezi, így a π -elektronsűrűség a szénatomokon kisebb a benzol szénatomjaihoz képest. Ezért a heteroaromás vegyületeknek ezt a típusát π -elektronhiányos vegyületeknek nevezzük.

π -Elektronfeleslegű heteroaromás vegyületek

A ciklopentadienil-anion szénatomjainak π -elektronsűrűsége 6/5 (azaz 1,2), következésképpen π -elektronfeleslegű karboaromás vegyületnek tekinthető. A gyűrű egy CH-csoportjának heteroatomra történő cseréje öttagú, egy heteroatomot tartalmazó, heteroaromás alapvegyülethez vezet. E vegyületekben a gyűrű négy szénatomja egy-egy elektronnal, a heteroatom pedig egy nemkötő elektronnal járul hozzá az öttagú gyűrű 6 π -elektronos aromás rendszeréhez. A heteroatom miatt az elektronsűrűség ugyan kisebb a szénatomokon a ciklopentadienil-anion szénatomjaihoz képest, de még mindig nagyobb a benzol szénatomjaihoz viszonyítva, miként ez a mezomer határszerkezetek alapján is látszik. Tehát e származékok π -elektronfeleslegű heteroaromás vegyületek.



A tiofén ($X=S$) esetén (a kénatomnak d -pályája is van) az alábbi szerkezettel is számolni kell.



Heterociklusos vegyületek dipólusmomentuma

A kísérleti úton meghatározható dipólusmomentum általában fontos támpontot nyújt egy vegyület elektroneloszlásáról. A heteroaromás vegyületek két típusának és teljesen telített származékaiknak dipólusmomentumát összehasonlítva, a fentiekkel teljesen összhangban álló következtetés vonható le. Megállapítható, hogy a pirrol kivételével a π -elektronfeleslegű heteroaromás vegyületek heteroatom irányába mutató dipólusmomentuma kisebb, mint a perhidro analógoké, annak köszönhetően, hogy az aromás elektronszextetthez a heteroatom elektronszextetthez is hozzájárul (csökken az elektronsűrűség a heteroatomon). A pirrol esetében sokkal nagyobb a dipólusmomentum különbsége, ami az N-H kötés ionos jellegéből adódik, mely egyszerre mind a pirrol fokozott aciditását okozza.

A π -elektronhiányos heteroaromás vegyületek esetében pont ellentétes tendencia érvényesül. Így például a piridin dipólusmomentuma nagyobb, mint a perhidroszármazéké (piperidin); ezt a megfigyelést a töltéskülönülést kifejező határszerkezetekkel értelmezhetjük.

D Perhidro	D Aromás	ΔD
1,68 	0,71 	0,97
1,87 	0,52 	1,35
1,57 	1,80 	3,37
1,57 	2,20 	-0,63

$$\Delta D = D_{\text{perhidro}} - D_{\text{aromás}}$$

Heterociklusos vegyületek nevezéktana

Számos heterociklusos vegyületnek triviális neve van. A szisztematikus neveket a nemzetközi szakirodalomban az IUPAC szabályai szerint, a magyar elnevezéseket az IUPAC szabályain alapuló magyar szabályok (*Útmutató a szerves vegyületek IUPAC-nevezéktanához*) szerint kell képezni.

Minden heterociklusos vegyület nevét egy alapvegyület (alapváz) nevéből származtatjuk. Az alapvegyületben a heterociklusos vázhoz csak hidrogénatom kapcsolódik. Az alpnév képzése történhet: a *Hantzsch-Widman-rendszer* vagy a *helyettesítési rendszer* szerint; az előbbi részesítjük előnyben a 3–10-tagú gyűrűk, míg az utóbbit a nagyobb heterociklusok elnevezésére.

Hantzsch-Widman-rendszer

Az alapnevet a heteroatom(ok) nevéből származó előtag(ok)ból (12.1. táblázat) és a gyűrűre utaló szótövekből (12.2. táblázat) képezzük. A heteroatomok felsorolása megadott sorrendben történik, szükség esetén a név előtti helyeztetszámmal. A monociklusos vegyületek esetében a gyűrűt a legmagasabb rangú heteroatomtól (O>S>N) indulva számozzuk úgy, hogy a heteroatomok a lehető legkisebb helyeztetszámmal kapják. A maximális telítetlenségtől való eltérést a *dihidro*, *tetrahidro* stb. előtaggal fejezzük ki. Kondenzált heterociklusos vegyületek esetében a heteroatomok kapják a kisebb helyeztetszámmal. Ha ez minden lehetséges számozásnál megegyezik, akkor a magasabb rangú heteroatomon kezdjük a számozást.

12.1. táblázat. A Hantzsch-Widman-rendszer előtagjai^a

(csökkenő prioritási sorrendben)					Előtag
Elem	Kötésszám (vegyérték)	Előtag	Elem	Kötésszám (vegyérték)	
fluor	1 (I)	fluora-	arzén	3 (III)	arza-
klór	1 (I)	klora-	antimon	3 (III)	sztiba-
bróm	1 (I)	broma-	bizmut	3 (III)	bizma-
jód	1 (I)	joda-	szilícium	4 (IV)	szila-
oxigén	2 (II)	oxa-	germánium	4 (IV)	germa-
kén	2 (II)	tia-	ón	4 (IV)	sztanna-
szelén	2 (II)	szelena-	ólom	4 (IV)	plumba-
tellúr	2 (II)	tellura-	bór	3 (III)	bora-
nitrogén	3 (III)	aza-	higany	2 (II)	merkura-
foszfor	3 (III)	foszfa-			

^a A táblázat halogéneket is feltüntet, hogy olyan heterociklusok elnevezését is segítsük, melyek pozitív töltésű vagy nem standard vegyértékű halogént tartalmaznak.

12.2. táblázat. A Hantzsch-Widman-rendszer végződésai^a

Gyűrűméret	Telítetlen ^a	Telített ^b	Gyűrűméret	Telítetlen ^a	Telített ^b
3	-irén ^c	-irán ^d	7	-epin	-epán
4	-et ^e	-etán ^d	8	-ocin	-okán
5	-ol ^e	-olán ^d	9	-onín	-onán
6A ^f	-in ^g	-án	10	-ecin	-ekán
6B ^f	-in ^h	-inán			
6C ^f	-inin	-inán			

^a A 3, 4, 7, 8, 9 és 10 tagú gyűrűk végződésének szótövét a megfelelő sokszorozó tagokból képezzük: *ir*-t a *tri*-ből, *et*-et a *tetrá*-ból, *ep*-et a *heptá*-ból, *ok* (*oc*)-ot az *oktá*-ból, *on*-t a *noná*-ból, *ek* (*ec*)-et a *deká*-ból; ezekhez telítetlen gyűrűk esetén az *in* (a 3 tagú gyűrűk esetén az *én*), telített gyűrűk esetén az *án* utótagot kapcsoljuk.

^b Akkor használjuk, ha a gyűrű maximális számú nem kumulált kettős kötést, de legalább egyet tartalmaz, és a heteroatomok kötésszámai (vegyértékei) a 12.1. táblázatban megadottakkal megegyeznek.

^c Akkor használjuk, ha a gyűrűben egyetlen kettős kötés sincs, vagy nem is lehet.

^d A tradicionális *irin* végződés használható, ha a gyűrű csak nitrogént tartalmaz.

^e A tradicionális *iridin*, *etidin* és *olidin* végzódéseket preferáljuk a nitrogént is tartalmazó telített három-, négy-, vagy öttagú gyűrűs heteromonociklusok esetén.

^f Az *et* és *ol* végzódések helyett az *etin* és *olin* végzódések nem használhatók. Korábban ezeket olyan nitrogéntartalmú négy- ill. öttagú gyűrűk elnevezésére használták, amelyek egy kettős kötést tartalmaznak, a lehetséges kettősből.

¹ A hattagú gyűrűk nevének végződése a gyűrűben lévő legkevésbé kiemelt heteroatomtól függ, azaz annak a heteroatomnak a nevével, amely közvetlenül megelőzi a végződést. A táblázatból azt a végződést választjuk ki, amely megfelel az alábbi sorozatokból annak, amelyik a legkevésbé preferált heteroatomot tartalmazza. Például, a dioxazin gyűrűhöz tartozó megfelelő végződés a 6B sorozatban található, mivel az a sorozat tartalmazza a nitrogénatomot.

6A: O, S, Se, Te, Bi, Hg

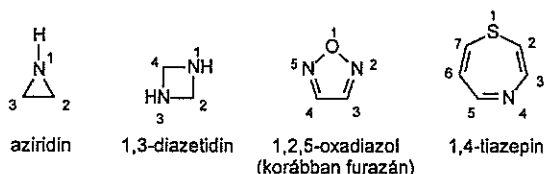
6B: N, Si, Ge, Sn, Pb

6C: B, F, Cl, Br, I, P, As, Sb

² Az oxin név nem használható a pirán esetében, mivel ezt korábban a kinolin-8-ol triviális nevéként használták.

³ Az azin név nem használható a piridin esetében, mivel az régóta használatos az =N-N= típusú vegyületcsalád elnevezésére.

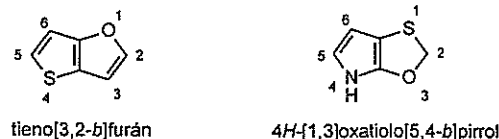
A fenti szabályok alkalmazására mutatunk be néhány példát.



A policiklusos kondenzált gyűrűrendszerek elnevezésére többféle nevezéktani rendszer alkalmazható, a leggyakrabban a *fúziós rendszert* alkalmazzuk. E szerint az *orto*-kondenzált, valamint az *orto*- és *peri*-kondenzált gyűrűrendszerek alapkomponeként, melynek – ha lehetséges – a legtöbb gyűrűt kell tartalmaznia, és előtagként, azaz itt kapcsolódó gyűrűként a többi komponens adjuk meg. Az előtag nevével úgy kepezzük, hogy a triviális vagy *Hantzsch-Widman* névhez –o végződést illesztünk. A teljes névhez az előtagot és az alapnevet szögletes zárójellel fűzzük össze. A zárójelen belül a kapcsolódás helyét az előtag számozásával nyert kapcsolódó atomok helyzettségének, illetve az alapkomponek éleinek betűkkel történő jelölésével nyert kapcsolódási él feltüntetésével adjuk meg. Ezután történik a teljes gyűrűrendszer beszámozása, úgy, hogy a számozást a jobb felső térfél felől, az óramutató járása szerint végezzük; a *fúziós* (másnéven: *anellációs*) helyzetekben csak a heteroatomok kapnak önálló számot. A többféle lehetőség közül azt választjuk, mely szerint az összes heteroatom, illetve, ha ez nem dönt, akkor azt, amelyben a fenti táblázatban az előbb álló kapja a kisebb sorszámot.

Alapkomponeként – ha lehet – nitrogént tartalmazó gyűrűt kell választani. Többféle lehetőség esetén, a fenti táblázatban előbb lévő heteroatomot tartalmazó gyűrűt kell választani.

Az alábbi két példa ezeket a szabályokat illusztrálja.



Heterociklusos vegyületek előállításának és reaktivitása

Gyűrűszintézisekről általában

A heterociklusos vegyületek eltérően a benzolszármazékoktól a természetben többnyire szubsztituált formában fordulnak elő. Előállításuk akár szubsztituálatlan, akár szubsztituált származékokról van szó, általában gyűrűszintézisekkel történik. A szintézisút tervezése során a célvegyületet gondolatban alkalmas építőelemekre, *fragmensekre* (*szintonokra*) bontjuk (*retroszintézis*), és kiválasztjuk a szintonoknak megfelelő reagenseket. A retroszintetikus analízisnek vannak általános szempontjai, például:

- egy szén–heteroatom kötést általában könnyebb létrehozni, mint egy szén–szén kötést;
- esetenként a kiindulási vegyülete(ke)n a célszubsztituens prekursoraként és/vagy a reaktivitás növelése érdekében a kiindulási építőelemeket szubsztituensekkel látjuk el.

Az optimális reakciót megtervezése nagy jártasságot és kreativitást igényel.

A heterociklusos vegyületek előállítási módjait a szintonok szerint csoportosítva, és ezen belül reakciótypus szerint szokás tárgyalni. Az adott szinton atomjainak a gyűrűvázhoz való hozzájárulását szögletes zárójelben, számmal jellemezve adjuk meg.

Egy-egy vegyületcsalád előállítására rendszerint sokféle eljárás ismeretes, ezek közül az alábbiakban csak néhány, általánosan alkalmazott előállítási módot részletezünk.

Kémiai reaktivitás

A heteroaromás vegyületek alapállapotának elektroneloszlása némi támpontot jelent reaktivitásuk szempontjából (természetesen a kémiai reaktivitást a reakcióstól és a reakciókörnyéktől is függő polarizálhatóság, és döntően az átmeneti állapot szerkezete befolyásolja). Elektrofíli szubsztitúcióban a π -elektronfeleslegű vegyületek esetében a benzolhoz képest fokozott reaktivitás, míg a π -elektronhiányos vegyületek esetében csökkent reaktivitás várható. Nukleofil szubsztitúciós reakcióban pedig ellentétes tendencia érvényesül: a benzolhoz képest a π -elektronhiányos vegyületek fokozott, a π -elektronfeleslegű vegyületek csökkent reaktivitást mutatnak. A heteroatom jelenléte miatt már az első szubsztitúciós reakcióban is többféle *regioizomer* képződhet. Kinetikusan kontrollált reakciókban az irányítás a megfelelő átmeneti állapotok energiakülönbségétől függ; a *Hammond*-elv alapján a megfelelő köztitermékek stabilitásának analízise valószínűsíti a reakció végtermékét.

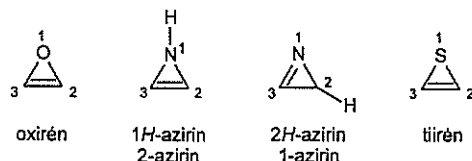
Három- és négytagú, egy vagy több heteroatomot tartalmazó vegyületek

A három- és négytagú heterociklusos vegyületeknek számos képviselője ismert. Közös jellemzőjük a szerkezetükkel összefüggő fokozott reakciókészség, ami többnyire nagyfokú instabilitásban is megmutatkozik. Közülük sok vegyület (pl. oxiránok) a szintetikus kémia fontos alapanyaga, illetve intermediere. Az azetidín-2-on származékok közül a β -laktám antibiotikumok gyógyszerkémiai szempontból is jelentősek.

Háromtagú heterociklusos vegyületek szerkezete és nevezéktana

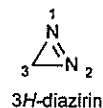
Telítetlen vegyületek

A teljesség és nem a gyakorlati jelentőség miatt említjük a háromtagú, egy heteroatomot tartalmazó telítetlen vegyületek közül az *oxirént*, az *1H- és 2H-azirint* és a *tiirént*.



Ezek a vegyületek szerkezetükből eredően rendkívül labilisak, ezért inkább feltételezett, mint bizonyított intermediereként való jelenlétük meghatározott reakciókban. Csak a 2H-azirín (1-azirín) származékai ismeretesek.

A két heteroatomot tartalmazó telítetlen vegyületek közül a két nitrogénatomot tartalmazó *3H-diazirín* ismert, ami a diazoalkánokkal szerkezeti izoméria viszonyban van.

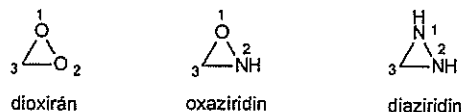


Telített vegyületek

A háromtagú, egy heteroatomos telített rendszerek három alapvegyülete az *oxirán* (epoxid; l. 262. old.), az *aziridin* és a *tiirán* (episzulfid).



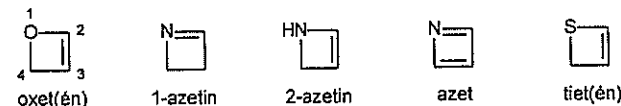
Ismeretesek két heteroatomos telített heterociklusok is, így a *dioxirán*, az *oxaziridin* (az oximok szerkezeti izomerjei) és a *diaziridin* származékai.



Négytagú heterociklusos vegyületek szerkezete és nevezéktana

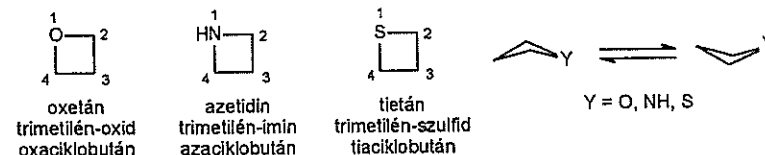
Telítetlen vegyületek

A négytagú, egy heteroatomot tartalmazó, telítetlen alapvegyületek neve és képlete az alábbiakban látható. Általában az alapvegyületek fokozott bomlékonyságuk miatt nem vagy csak különleges körülmények között állíthatók elő. Bizonyos származékaik viszont létképes, stabilis vegyületek.



Telített vegyületek

A négytagú egy heteroatomos telített heterociklusok három alapvegyülete az *oxetán* (vagy *trimetilén-oxid*), az *azetidin* (vagy *trimetilén-imin*) és a *tietán* (vagy *trimetilén-szulfid*). Mindhárom vegyület a síkalkattól eltérő konformerek különböző arányú elegyeként létezik.

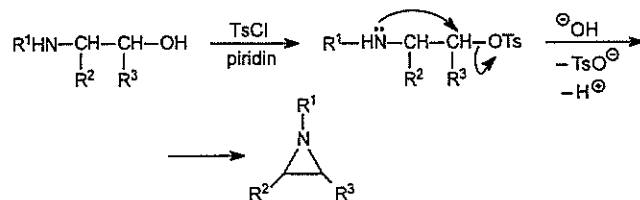


Az azetidinnek ekvatoriális N-H kötést tartalmazó konformerje a legalacsonyabb energia-tartalmú.

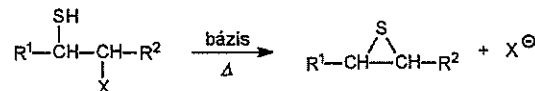


Három- és négytagú, egy heteroatomos heterociklusok előállítása

A háromtagú, telített egy heteroatomos heterociklusok alapvegyületei (*oxirán*, *aziridin*, *tiirán*) közül az oxiránnak és származékainak előállításával már foglalkoztunk (l. 165. old.). Az aziridinszármazékok előállításának általános módszere, hogy a megfelelő 1,2-aminoalkohol hidroxilcsoportját jó távozócsoporttá alakítják át (pl. toziloxicsoporttá), majd ezután lúgos kezeléssel S_N2 reakcióval építik ki az aziridingyűrűt.

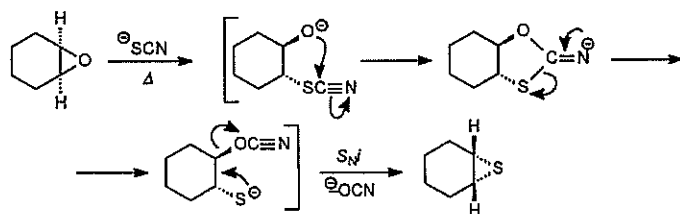


Ha a távozócsoportot hordozó szénatom kiralitáscentrum, akkor a gyűrűzárás után konfigurációjának inverziója következik be. Hasonló elvet követ a tiiránok előállítása is.



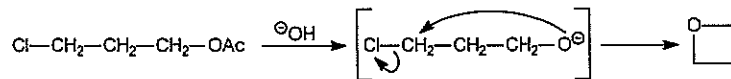
A β -helyzetben jó távozócsoportot tartalmazó tiolokból bázisok hatására S_N2 reakcióban tiiránok nyerhetők.

Oxiránokból alkáli-tiocianátokkal többlépéses reakcióban ugyancsak tiiránokat kapunk.

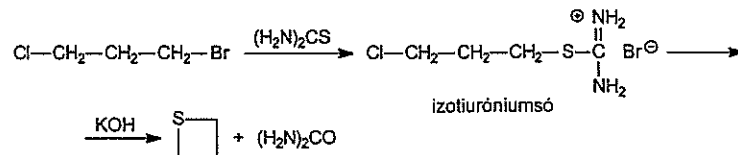


A fenti mechanizmus alapján érthető, hogy a tiirángyűrű konfiguráció-inverzióval képződik.

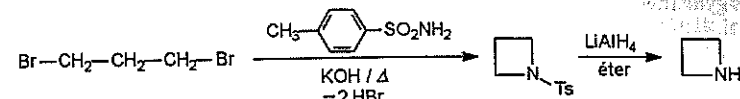
A négytagú telített, egy heteroatomot tartalmazó heterociklusok az *oxetán*, a *tietán* és az *azetidin* előállítása 1,3-diszubsztituált propánszármazékból oldható meg. Az oxetán szintézise célszerűen 1-acetoxi-3-klórpropánból lúgos ciklizációval valósítható meg.



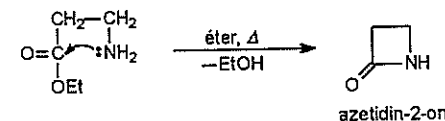
A tietán könnyen előállítható 1-brom-3-klórpropánból úgy, hogy először tiokarbamidat reagáltatva izotioróniumsót készítenek, melynek lúgos hidrolízise a tietánhoz vezet.



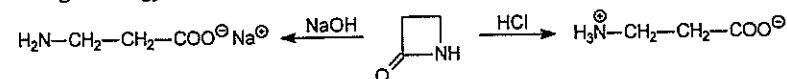
Az azetidin előállításánál az 1,3-dibrompropánból indulnak ki. Ezt *p*-toluol-szulfonsav-amiddal lúgos közegben *N*-*p*-toluolszulfonil-azetidinné ciklizálják, melynek redukzív de-totilizése vezet az azetidinhez.



Az azetidin származékai a β -laktámok, amelyeknek a legegyszerűbb képviselője az azetidin-2-on, ami 3-aminopropionsav-etilészterből állítható elő.

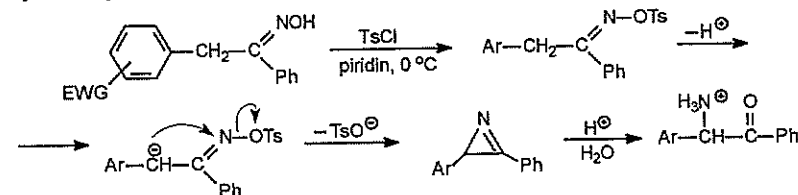


A β -laktám-gyűrű fokozott feszültsége miatt savakra és lúgokra sokkal érzékenyebb, mint a nagyobb tagszámú gyűrűt tartalmazó laktámok.



E gyűrűfelfnyílási reakciónak fontos szerepe van a β -laktám típusú antibiotikumok biológiai aktivitásában (l. 548. old.).

A telítetlen vegyületek közül csak az 1-*azirin* származékai ismertek, melyek az aktív metilén-csoportot tartalmazó *ketoximok* ún. *Neber-féle* átrendeződési reakciójának intermediereként nyerhetők.

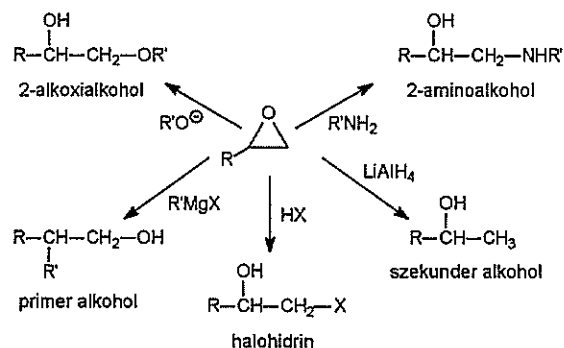


Az elektronvonzó csoportot (EWG) tartalmazó benzil-fenil-keton oximjának piridines közegben történő tozilizésekor az oxim tozilitján keresztül a megfelelő szubsztitúciójú bomlékony 1-azirinszármazék keletkezik, amely savas kezelés hatására az α -amino-keton sójává alakul át.

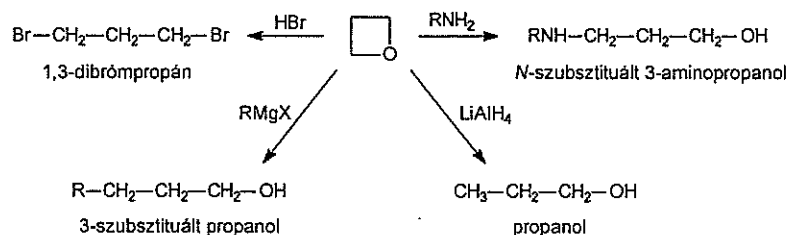
Három- és négytagú heterociklusok kémiai tulajdonságai

A három- és négytagú heterociklusos vegyületek kémiai tulajdonságait a gyűrű jelentős vegyértékszőg-feszültsége (*Baeyer-feszültsége*) és a heteroatom(ok) természete határozza meg. A négytagú heterociklusos rendszerek kevésbé feszült gyűrűk, mint a háromtagúak. Így például, az oxetánok termodinamikailag stabilisabbak (és kevésbé reakcióképesek),

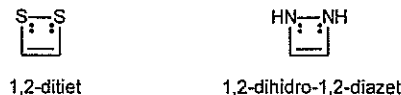
mint az oxiránok. Mindkét vegyületkörre jellemző azonban a fokozott reakciókészség. Tipikus átalakulásuk a nukleofilek hatására bekövetkező gyűrűnyílási reakciójuk, mely a háromtagú heterociklusok esetében általában gyorsabb, mint a négytagú vegyületek esetében (utóbbiak gyűrűnyílása általában savkatalizist igényel). E reakciókat az alábbi néhány példa szemlélteti.



A háromtagú heterociklus alkoholátokkal, aminokkal, hidridanionnal, hidrogén-halogenidekkel szterikusan könnyebben hozzáférhető, és a pozitívan erősebben polározott alacsonyabb rendű szánatomján következik be az S_N2 -mechanizmusú reakció. Grignard-reagenssel viszont a gyűrű felhasadása ellentétes irányú, összhangban a karbokationok ismert stabilitásával, mivel ez utóbbi reakció S_N1 -mechanizmus szerint játszódik le.



Az 1,2-ditiet és az 1,2-dihidro-1,2-diazet (régibbi nevén Δ^3 -1,2-diazetidín) a benzollal izoelektronos aromás vegyületek.



Delokalizációs energiájuk ugyan bőven kompenzálja a gyűrűfeszültségből adódó energia-többletet, reaktivitásuk még így is jelentős, ezért csupán néhány származékuk ismeretes.

A négytagú, egy nitrogénatomot tartalmazó azet rendkívüli reaktivitása és bomlékonysága szintén nem meglepő, mivel a ciklobutadiénhez hasonlóan antiaromás vegyület.



Három- és négytagú heterociklusok fontosabb képviselői

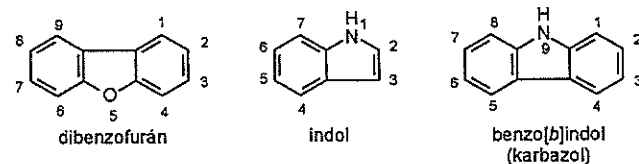
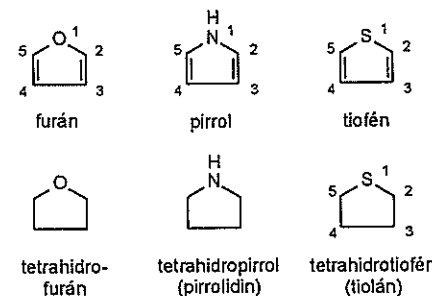
Gyakorlati szempontból a háromtagú heterociklusok közül az oxiránoknak és az aziridineknek van jelentőségük. Az oxiránt (etilén-oxid) gázsterilizációnál használják, ez esetben szén-dioxiddal hígítva, mivel a levegővel robbanóelegyet képez. Az oxirán- és aziridingyűrűs vegyületeket a szintetikus kémiában is széles körben használják. Mindkét vegyület és rendszerint származékaik is, fokozott reaktivitásuk miatt potenciálisan toxikusak (mutagének és karcinogének). Az oxiránszármazékok gyűrűfelfnyílási reakciója fiziológiai körülmények között is végbemehet. Az α,ω -diepoxidok ezért daganatellenes szerek, mivel a DNS-láncai között kovalens kötést létrehozva a sejtosztódást akadályozzák.

A négytagú heterociklusos vegyületek közül gyakorlati szempontból a β -laktám antibiotikumok a legfontosabbak. E vegyületek kémiájával a Természetes vegyületek című fejezetben (l. 547. old.) foglalkozunk.

Öttagú, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek

Szerkezet és elnevezés

Az öttagú, egy heteroatomos vegyületek közül a három legjelentősebbet a pirólt, a furánt és a tiofént már említettük. E vegyületek gyakorlati szempontból legfontosabb származékai a tetrahidrofurán, a pirrolidin, a tetrahidrotiofén, valamint benzokondenzáltjaik sorában a dibenzofurán, az indol és a karbazol.



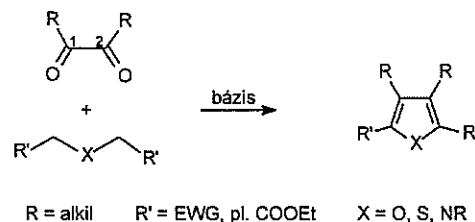
Furán, pirrol és tiofén

Furán, pirrol és tiofén előállítása

Az öttagú, egy heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek előállításának leggyakoribb módszere a ciklokondenzáció.

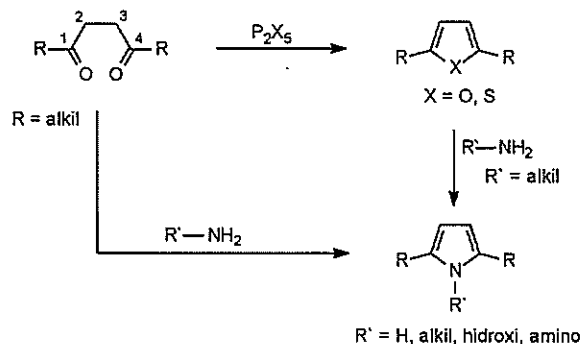
[3+2] Ciklokondenzáció

A furán, a pirrol és a tiofén 1,2-diketonok és a megfelelő 2,2'-diecetsav-diészterek ciklokondenzációs reakciójával egyaránt előállíthatók. Tiofén esetében a reakciót *Hinsberg-(tiofén)-szintézisnek* nevezzük. Ez utóbbi reakció esetén a reagens észtercsoportja helyett más elektronszívó csoport (EWG) jelenlétében is kivitelezhető az átalakulás.



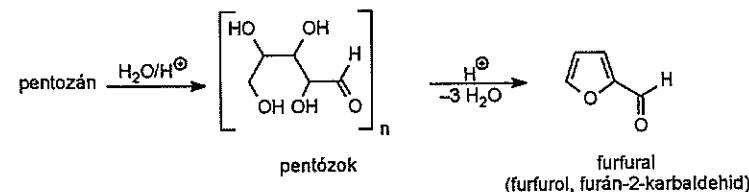
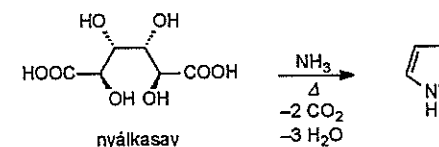
1,4-Diketon ciklokondenzációja

A pirrol, a tiofén és a furán 1,4-diketonokból is előállítható. Foszfor-pentoxiddal vagy foszfor-pentaszulfiddal furán-, illetve tiofén-származék képződik, amelyek ammóniával vagy primer aminnal pirrolszármazékokhoz vezetnek. Az utóbbiak *Paal-Knorr*-szintézissel közvetlenül is előállíthatók 1,4-diketonból.



Polihidroxil-oxovegyületek ciklokondenzációja

Furán- és pirrolszármazékok polihidroxil-oxovegyületekből is nyerhetők. Például, nyálkasavból ammóniás hevítéssel szén-dioxid és vízvesztés mellett pirrol képződik.



Pentózokból savas gyűrűzárással *furfural* (*furfural*, *furán-2-karbaldehyd*) keletkezik. A pentóz pentozánokból képződik erős ásványi savas forraláskor. A pentozánok pentózzrészekből felépített poliszacharidok. Pentozánokat mezőgazdasági melléktermékekből, például kukoricacsutkákból, rizshéjból vagy korpából lehet nyerni.

Furán, pirrol és tiofén kémiai tulajdonságai

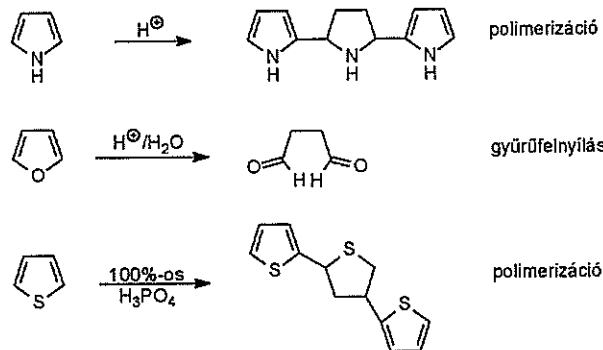
A három alapvegyület aromaticitása kismértékben eltér egymástól, mégpedig a tiofén, pirrol, furán sorrendben csökken (a rezonanciaenergia: benzol 150 kJ mol⁻¹; tiofén 122 kJ mol⁻¹; pirrol 90 kJ mol⁻¹; furán 68 kJ mol⁻¹), ami hatással van reakciókészségükre is. Ettől függetlenül azonban mindhárom vegyület legjellemzőbb reakciója az aromás elektrofil szubsztitúció. A nukleofil szubsztitúció ugyanakkor kevésbé jellemző.

Az addíciós reakciók (pl. hidrogénezés) csak erőlyes körülmények között mennek végbe, közülük a cikloaddíciónak (pl. a *Diels-Alder*-reakciónak) van preparatív jelentősége. Az oxidációs reakciók a benzolszármazékokhoz képest könnyebben játszódnak le, különösen az α -szénatomon (tiofén esetében viszont a kén oxidációjával szulfoxid és szulfon képződik).

Reakció elektrofilekkel

Protonálódás

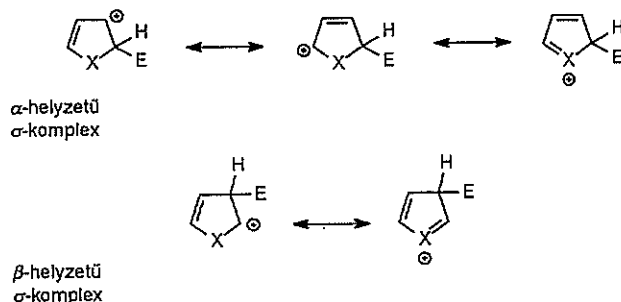
A pirrol, a furán és a tiofén ásványi savak jelenlétében polimerizálódik és/vagy gyűrűjük felnyílik.



Elektrofil szubsztitúciós reakciók

A heteroaromás gyűrű szénatomjain elektrofil reagensekkel elektrofil szubsztitúció játszódik le. E reakciók a benzolhoz képest kisebb aktiválási energiát igényelnek, így gyorsabbak. A halogénezés, szulfonálás, alkilezés, acilezés, karboxilezés általában jó hozammal megy végbe. A pirrol és a furán savra érzékenyek (polimerizációs reakció történik), a tiofén savval szemben stabilisabb, és ezt figyelembe kell venni a szubsztitúciós reakciók kivitelezésénél.

Elektrofil reagensekkel kinetikus kontroll esetén mindhárom alapgyűrűből α -(2)-szubsztituált termék keletkezik, mivel az α -helyzetű szubsztitúció σ -komplexét mezomeria stabilizálja. Termodinamikus kontroll esetén a β -szubsztituált termék képződik túlsúlyban.

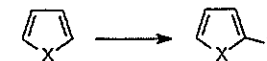


A tiofén és furán acetilezési és formilezési reakcióinak relatív sebességi adatai a furán nagyobb reaktivitását igazolják.

	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{SnCl}_4$ acetilezés (25 °C)	$\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}/\text{DMF}$ formilezés (30 °C)
tiofén	1	1
furán	11,9	107,0

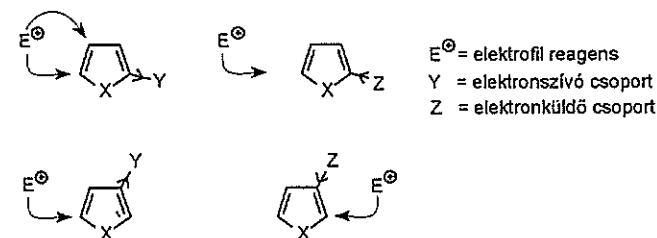
A legtöbb elektrofil szubsztitúciós reakcióban a pirrol a furánnál lényegesen reaktívabb, mivel a nitrogénatom nagyobb elektronküldő hatása miatt a pirrolból képződő σ -komplex és a megfelelő átmeneti állapot stabilisabb.

A klórozásról, szulfonálásról és *Friedel-Crafts*-acilezésekről az alábbi összefoglalás ad tájékoztatást.



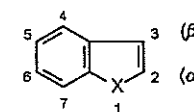
Szubsztrát	Reagens	Y
X = NH pirrol	SO_2Cl_2	Cl
X = O furán	Cl_2	Cl
X = S tiofén	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{Cl}$	Cl
X = NH, O furán/pirrol	piridin $\cdot$ SO_3	SO_3H
X = S tiofén	H_2SO_4	SO_3H
X = S, O, NR tiofén, furán, nitrogénen védett pirrol	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}/\text{SnCl}_4$	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})$

Az elektrofil szubsztitúciós reakciók sebességét és a második szubsztituens belépését a heterogyűrű már meglévő szubsztituensei hasonlóképpen befolyásolják, mint a benzol esetén. Például, az alkilcsoport aktiváló hatást, míg a nitro- vagy alkoxikarbonil-csoport dezaktiváló hatást fejt ki, és irányító hatásuk is eltér.



Az alapvegyületek 2,3-diszubsztituált származékainak tekinthető benzokondenzált rendszerek esetén az anellációs hatás következtében elektrofil szubsztitúcióban a β/α -származékok képződési aránya eltérő.

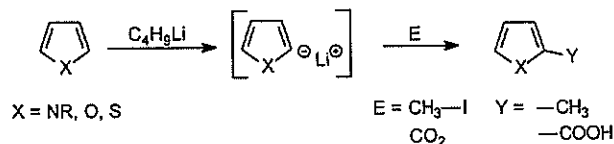
X	termékarány elektrofil szubsztitúcióban
NH = indol	$\beta/\alpha \gg 1$
O = benzo[b]furán	$\beta/\alpha < 1$
S = benzo[b]tiofén	$\beta/\alpha > 1$



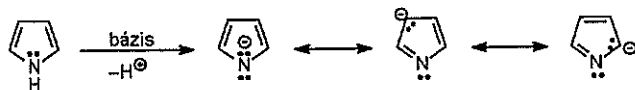
Elektrofil szubsztitúció deprotonálással

A deprotonálás történhet gyűrű szénatomjáról, illetve a pirrol és származékainak esetében a gyűrű nitrogénjéről.

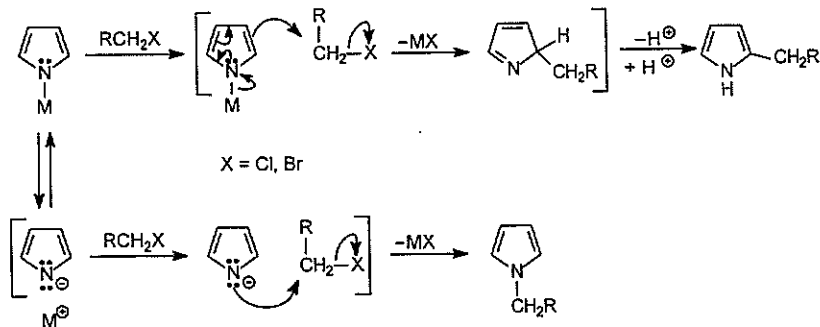
Deprotonálás a gyűrű szénatomjáról. A nitrogénen szubsztituált pirrol, valamint a furán és a tiofén butil-lítiummal egyaránt deprotonálható. Ez a forma elektrofil reagensekkel a 2. helyzetben reagál.



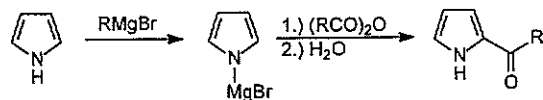
Deprotonálás a pirrol nitrogénatomjáról. A pirrol sokkal kevésbé bázikus, mint a szekunder aminok, mivel a nitrogén nemkötő elektronpárja részt vesz az aromás gyűrű elektron-szextettjének felépítésében. Erős bázisokkal (pl. alkil-magnézium-halogeniddal vagy butil-lítiummal vagy nátrium-amiddal) vízmentes közegben deprotonálható, miközben mezomer anionja képződik.



Az anion – ambidens reaktivitása miatt – elektrofilekkel mind a nitrogénen, mind a szénatomon támadható. A deprotonáláshoz használt fémionnal képzett szorosan asszociált formája főként C-szubsztitúciót, disszociált formája pedig N-szubsztitúciót eredményez.



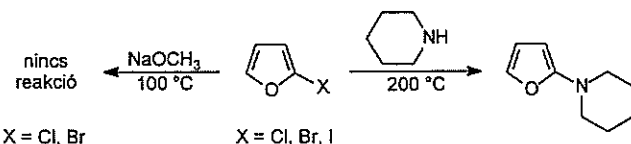
Alkil-magnézium-bromiddal pirrol-1-il-magnézium-bromid képződik, amely karbonsavanhidriddel, majd ezt követő vizes bontással 2-acilpirrolt ad.

**Aromás nukleofil szubsztitúciós reakciók**

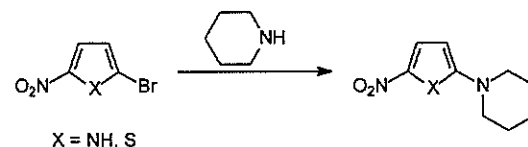
Az öttagú heteroaromás vegyületek körében az aromás nukleofil szubsztitúció kisebb jelentőségű, mint az elektrofil szubsztitúció. Érdekes, hogy a pirrol, illetve a furán és tiofén halogénszármazékainak reaktivitása jelentősen különböző, az utóbbiak jelentősen reaktívabban, még a benzolszármazékoknál is.

A 2-klórpilrol nem reagál sem kálium-*tert*-butoxiddal, sem nátrium-amiddal, sem lítium-tetrahidrido-aluminnal.

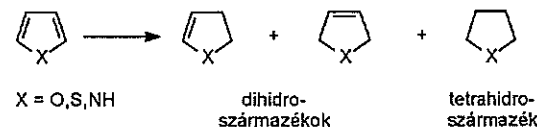
A 2-halofuránok 200 °C-on reagálnak piperidinnel, míg nátrium-metoxiddal 100 °C-on nem történik reakció.



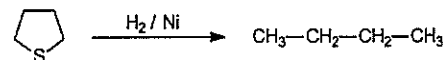
Elektronszívó csoport jelenléte növeli a reaktivitást. A 2-bróm-5-nitrofurán 10-szer, a 2-bróm-5-nitrotiofén pedig 1000-szer gyorsabban reagál piperidinnel, mint az 1-bróm-3-nitrobenzol.

**Addíciós reakciók****Hidrogénezés**

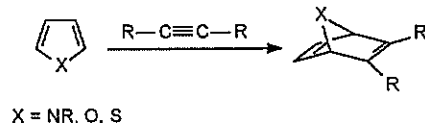
A π -elektronfeleslegű, öttagú heteroaromás gyűrűs vegyületek redukciója dihidro- és tetrahidro (perhidro) származékokat eredményez.



A redukciót katalitikus hidrogénezéssel, rendszerint nyomás alatt hajtják végre. A tiofén Raney-Ni-katalizátorral végzett hidrogénezését gyűrűnyílással járó deszulfurálás is követi.

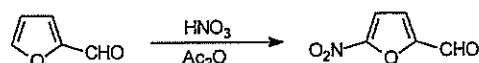
**Diels-Alder-reakció**

Mindhárom öttagú heterociklus diénként vesz részt a cikloaddícióban. A furán a legreaktívabb.

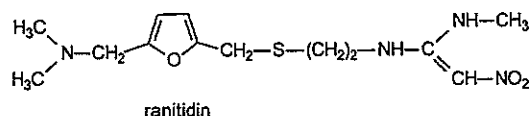


Furán, pirrol és tiofén fontosabb képviselői

A furán-2-karbaldehid (*furfural*) nitrálásával előállítható 5-nitrofurfural származékai antibakteriális szerek.



A furán 2,5-diszubsztituált származéka a *ranitidin* nevű gyomorfekélygátló szer.

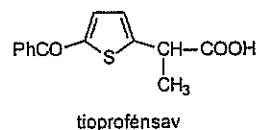


A tetrahydrofuran (THF, fp.: 64,5 °C) kiváló oldószer, például *Grignard*-reakciókban. Állás közben azonban a levegővel az éterhez hasonlóan robbanásveszélyes peroxidokat képez, ezek kimutatása kálium-jodiddal végzett próbával lehetséges (peroxidok jelenlétében jó keletkezik).



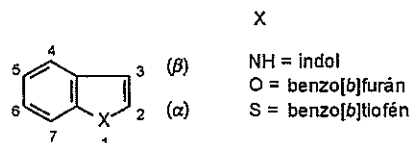
A pirrol számos biológiailag fontos vegyület építőeleme. A természetben többek között pirrolgyűrűt tartalmaz a biológiai oxidációkban szerepet játszó *klorofill* és a *hem* vegyületek, továbbá a *bilirubin* (l. 557. old.). Gyakori alkotója a gyulladáscsökkentő gyógyszereknek is.

A tioféngyűrű több gyógyszerben szintén megtalálható, például a *tiopropénsav* tartalmú gyulladáscsökkentőkben.



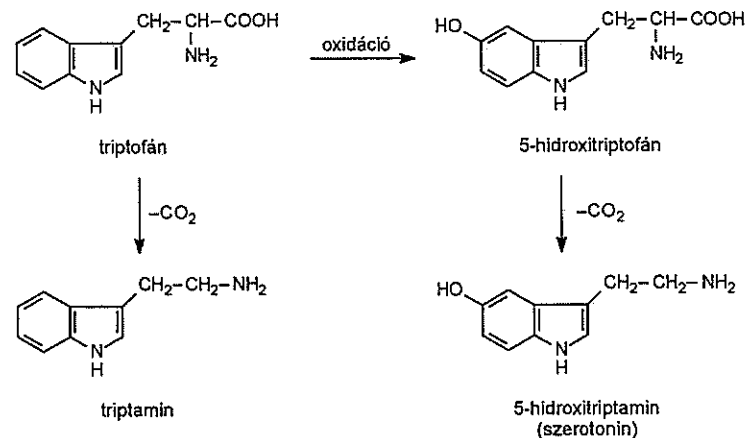
Benzokondenzált rendszerek

A benzo[*b*]pirrol (*indol*), a benzo[*b*]furán (*kumaron*) és a benzo[*b*]tiofén (*tiokumaron*) a legismertebb benzokondenzált rendszerek.

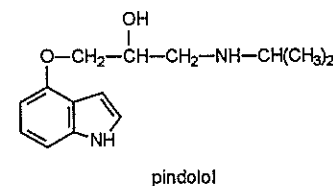


Szintetikus kémiai és biológiai szempontból legfontosabbak az indolszármazékok.

A természetben fehérjékben fordul elő a *triptofán*. Belőle nyerhető az értékes szintézis-alapanyag a *triptamin*. A *serotonin*, ami ugyancsak triptofánból keletkezik, a szervezet számos ingerületátviteli folyamatában mint neurotranszmitter tölt be nélkülözhetetlen szerepet.



Az indolszármazékok gyógyszerkémiai szempontból is jelentősek, a hazai fejlesztésű *Cavinton*® (l. 545. old.) vagy némely szívbetegség kezelésére alkalmas *pindolol* említhető példaként.



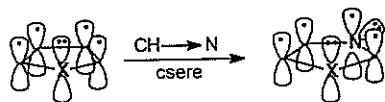
Kiemelendő még a benzo[*b*]indol, triviális nevén *karbazol*, valamint annak piridinggyűrűvel kondenzált származéka az *ellipticin*, ez utóbbinak figyelemre méltó daganatgátló hatása van.



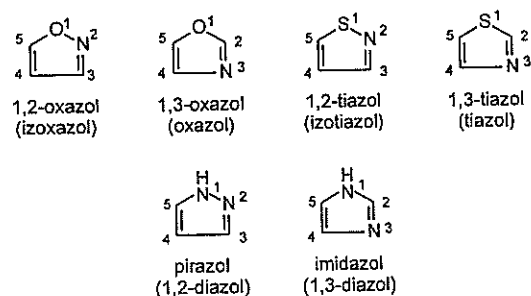
Öttagú, több heteroatomot tartalmazó vegyületek

Szerkezet és elnevezés

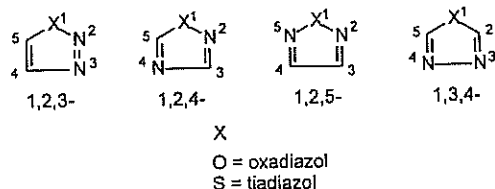
A két vagy több heteroatomot tartalmazó öttagú, maximális számú nem kumulált kettős kötést tartalmazó heterociklusok közül azok aromásak, melyek legalább egy nitrogénatomot tartalmaznak. Ezek a vegyületek összefoglaló néven az *azolok*. Elméletileg a furán, vagy a pirrol, vagy a tiofén egy (vagy több) CH-csoportjának nitrogénatommal való helyettesítése vezet az azolok gyűrűvázához. A belépő nitrogén bázikus jellegű, mivel nemkötő elektronpárja nem vesz részt az aromás π -elektronrendszer kialakításában.



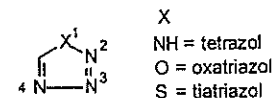
A két heteroatomos öttagú gyűrűrendszerek közül az *oxazol* oxigént és nitrogént, a *tiazol* ként és nitrogént tartalmaz, míg két nitrogén esetén az alapnév *diazol*, az utóbbiak triviális nevei *pirazol* és *imidazol*.



A három heteroatomot tartalmazó vegyületek közül – a teljesség igénye nélkül – a két nitrogénatomot és egy oxigénatomot tartalmazó *oxadiazol* és az ugyancsak két nitrogént, de egy kénatomot tartalmazó *tiadiazol* gyűrűt mutatjuk be.



A négy heteroatomos vegyületek közül a négy nitrogént tartalmazó alapváz a *tetrazol*, ami egy oxigénatom helyettesítésével *oxatriazol*, egy kén helyettesítésével pedig *tiatriazol* névre módosul.



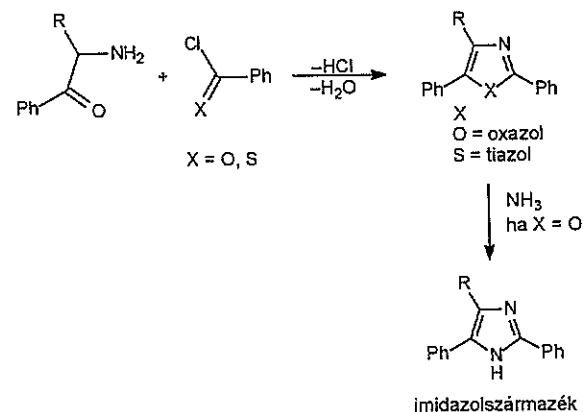
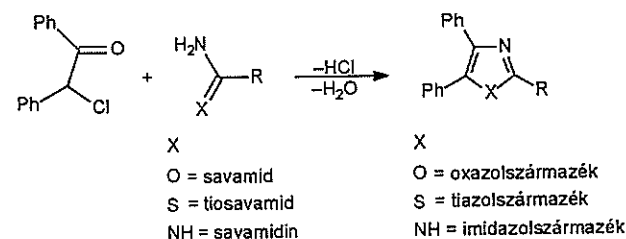
Azolok és származékaik

Azolok előállítása

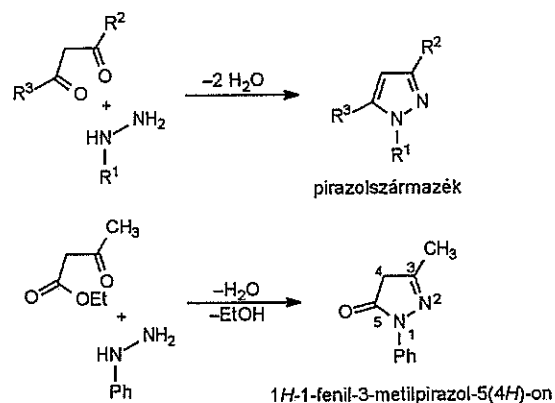
Az oxazol-, tiazol- és imidazolszármazékok könnyen előállíthatók bifunkciós vegyületekből különböző ciklokondenzációs, valamint cikloadíciós reakcióval.

[3+2] Ciklokondenzációk

Oxazol-, tiazol- és imidazolszármazékok különböző karbonsavszármazékból 2-klórketonnal vagy 2-aminoketonnal nyerhetők.

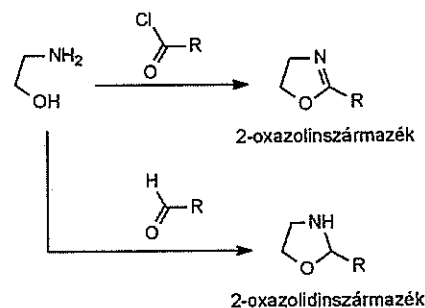


Pirazolszármazékok jó hozammal nyerhetők 1,3-dikarbonil-vegyületek hidrazinnal, illetve alkil- és arilhidrazinokkal végzett ciklokondenzációs reakcióival.



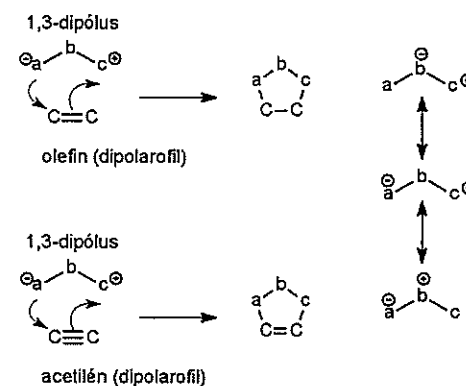
[4+1] Ciklokondenzáció

Oxazolszármazékokhoz lehet jutni 2-aminoetanoltól karbonsavkloriddal vagy aldehiddel.

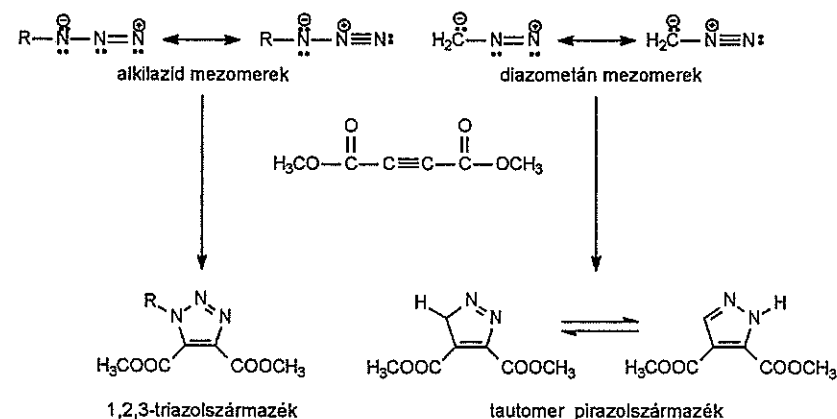


[3+2]Dipoláris cikloaddíciók

[3+2] Dipoláris cikloaddíció komponensei a *dipólus* és az ún. *dipolarofil* (*dipólt kedvelő*). A dipólus dipoláris határszerkezetekkel jellemezhető háromcentrumos π -elektronrendszer, melynek egyik határszerkezete szerint a negatív és pozitív töltés a két szélső atomon összpontosul. Gyakran alkalmazott dipólusok, például az azidok, diazoalkánok és az ózon. Dipolarofilként pedig olefinnek és acetilénnek jöhetnek számításba. A reakció általában egyetlen átmeneti állapoton keresztül, koncertikus mechanizmussal játszódik le.



Pirazol- és 1,2,3-triazolszármazékok állíthatók elő ilyen módon diazoalkánokból, illetve azidokból kiindulva.



Azolok kémiai tulajdonságai

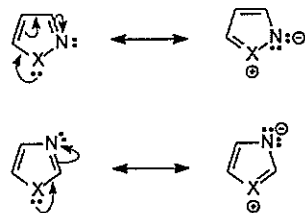
Az azolok π -elektronfeleslegű heteroaromás vegyületek, bár a második heteroatom jelenléte a gyűrű π -elektronsűrűségét csökkenti. Reaktivitásuk is sok szempontból hasonló az egy heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületekéhez. A két heteroatomos azolok közepesen gyenge bázisok, míg a három heteroatomot tartalmazók bázicitása már nagyon csekély. Főként elektrofil szubsztitúciós reakciókra hajlamosak.

Nukleofil reagensekkel szemben reaktívabbak az egy heteroatomos vegyületekhez képest; gyűrűfelfnyílást is szenvedhetnek.

Addíciós reakciókban (*Diels-Alder*-cikloaddíció és hidrogénezés) az egy heteroatomos vegyületekhez hasonló reaktivitásúak.

Bázicitás

Mind az 1,2-, mind az 1,3-helyzetű két heteroatomos nitrogéntartalmú vegyületeknél ($X = O, S, NH$) az X heteroatom részvételével kialakuló mezoméria növeli az elektronsűrűséget a nitrogénatomon, ami a bázicitás növekedésének irányába hat. Az X heteroatom negatív induktív effektusa ($-I$) viszont csökkenti az elektronsűrűséget a nitrogénen, ez viszont a bázicitás csökkenésének irányába mutat. Az eredő hatás a két heteroatomos vegyületek esetében a bázicitás növekedése az egy heteroatomos vegyületekhez képest. Mivel a ($-I$) effektus a távolsággal rohamosan csökken, ezért ez az effektus az 1,2 helyzetben erősebb, mint az 1,3 helyzetben. Így az 1,2 izomerek gyengébb bázisok, mint a nekik megfelelő 1,3 izomerek.



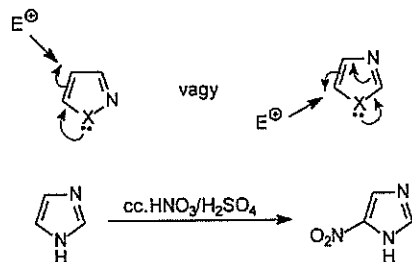
A konjugált sav aciditása ennek megfelelően az imidazol > pirazol > izoxazol sorban csökken (pK_a rendre 7,0; 2,5; 1,3), a bázicitás pedig növekszik. Azonban még az imidazol bázicitása is elmarad az ammónia vagy a hidrazin bázicitásától (pK_a 9,2; illetve 8,0).

Elektrofil szubsztitúció

A két heteroatomot tartalmazó azolok elektrofil szubsztitúciós reakciókészségét a heteroatomok hatása nagyjából additív módon határozza meg.

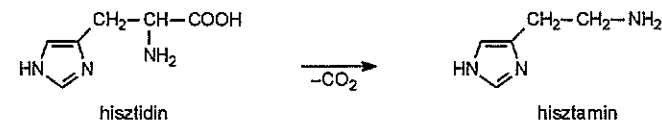
A pirazol, oxazol és imidazol nitrálása és szulfonálása közelítőleg a nitrobenzolével azonos sebességgel megy végbe, míg a tiazol és az izotiazol esetében a reakciósebesség az 1,3-dinitrobenzol reakciósebességéhez hasonló. A pirazol, oxazol és imidazol a nitráláshoz és a szulfonáláshoz viszonyítva könnyebben halogénezhető.

A belépő elektrofil regiokémiája az elektronos szempontok alapján értelmezhető, és a kettős kötésű nitrogénatom helyzete döntően befolyásolja az irányítást. Erre példaként az imidazol nitrálását mutatjuk be.

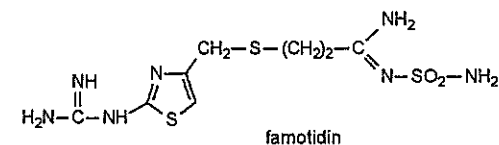
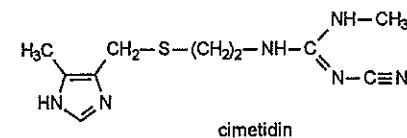


Azolok fontosabb származékai

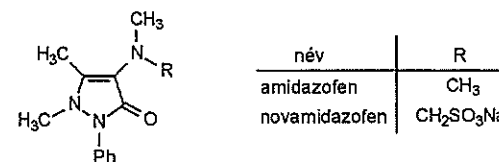
Az azolok közül az imidazol számos képviselője előfordul a természetben. A *hisztidin* (aminosav) dekarboxilezésével keletkezik a *hisztamin*, mely az allergiás reakciókban, de egyéb biológiai folyamatokban is fontos szerepet játszik.



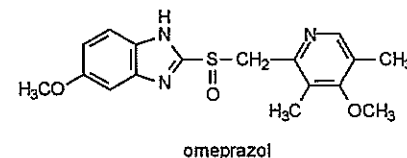
Imidazol-, illetve tiazolszármazék a *cimetidin*, illetve a *famotidin* fekélyellenes gyógyszerek.



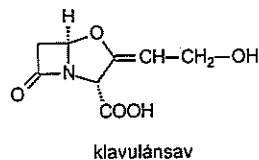
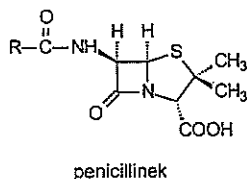
A pirazolszármazékok között számos gyulladáscsökkentő hatású vegyület ismert:



A benzokondenzált azolok közül elsősorban a benzimidazolonak van gyógyszerkémiailag jelentőségük, egyik származékuk az *omeprazol*, a gyomorfekélyellenes szerek viszonylag új csoportjának első képviselője.



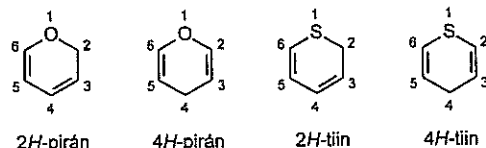
Heterokondenzált tiazol- és oxazolszármazékok képezik a vázát a β -laktám antibiotikumoknak és rokon vegyületeknek, például a *penicillineknek* és *klavulánsavnak*.



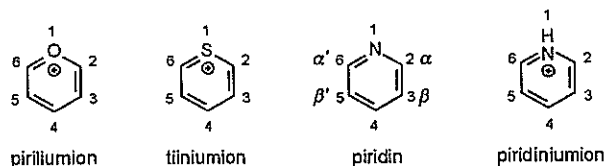
Hattagú, egy heteroatomot tartalmazó vegyületek

Szerkezet és elnevezés

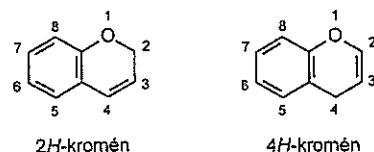
A hattagú, egy heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek a π -elektronhiányos heterociklusok közé tartoznak. Legfontosabb képviselőjük a *piridin*, melynek benzolból való származtatását és szerkezetét részletesen ismertettük (l. 390. old.). A piridinnel analóg alapgyűrűk, vagyis az egy oxigénatomot vagy egy kénatomot tartalmazó hattagú heterociklusok – a *pirán*- és *tiingyűrűk* – azonban nem aromás vegyületek.



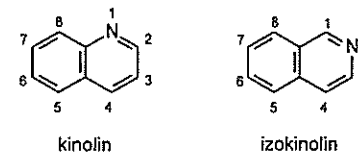
Ezek a heterociklusok csak akkor lehetnek aromás jellegűek, ha hidridion elvonásával kationként, azaz *pirilium*-, illetve *tiiniumionként* (triviális nevén *tiopiriliumionként*) vannak jelen. A piridin bázikus, így protonálódásakor belőle kation képződik, hiszen nitrogénjének nemkötő elektronpárja nem vesz részt az aromás π -elektronszextett kialakításában.



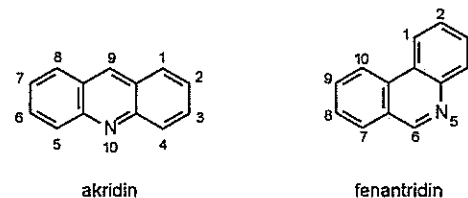
Az alapvegyületek, a 2H- és 4H-pirán, valamint 2H- és 4H-tiin (az utóbbiak féltriviális neve *tiopirán*) nem ismertek, jelentőségük csak benzokondenzált származékaiknak (2H-, illetve 4H-kromén) van. Ezekkel a vegyületekkel részletesebben a természetes anyagok körében foglalkozunk (l. 522. old.).



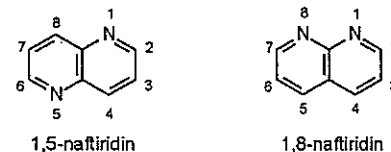
A piridin aromaticitása összevethető a benzoléval: empirikus rezonanciaenergiája jelentős érték, 134 kJ mol^{-1} , mely alig marad el a benzolétól (150 kJ mol^{-1}). Benzokondenzált származékainak, a *kinolinnak* és *izokinolinnak* az aromaticitása is némileg kisebb, mint a naftaliné.



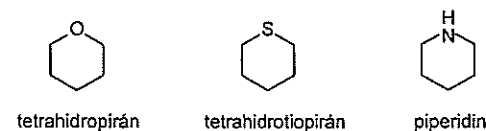
A kinolingyűrűt és egy benzolgyűrűt tartalmazó lineárisan anellált gyűrűrendszer az *akridin*, illetve az angulárisan kondenzált analóg *fenantridin* sok tekintetben, így aromaticitásukban is hasonlóak a kinolinhez.



Két piridingyűrű kondenzációjával képezhető az 1,5- és 1,8-naftiridin biciklusos rendszer.



A hattagú, egy heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek teljesen telített származékai a *tetrahidropirán*, a *tetrahidrotiopirán* és a *piperidin*, melyek kémiai tulajdonságai az éterek, tioéterek, illetve szekunder aminokéval egyezik meg.



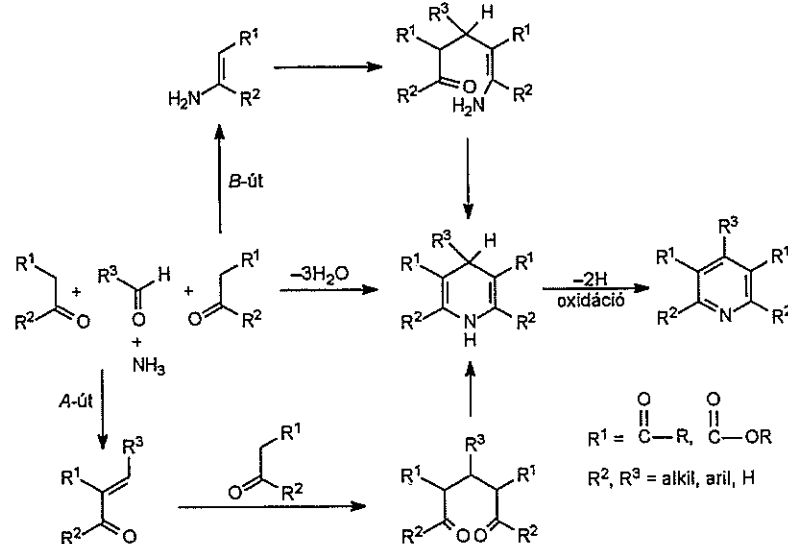
A hattagú, egy heteroatomos vegyületek közül szintetikus és gyógyszerkémiailag szempontból a piridinszármazékok a legfontosabbak.

Piridin és származékai

Piridin és származékainak előállítása

Piridinek előállítására számos módszer ismeretes. Az egyik legrégebbi, de iparilag még ma is alkalmazott módszer az ún. *Hantzsch-féle szintézis*. Ez a reakció a gyűrűatomok eredetét tekintve két 2+1-típusú szintézis kombinációja, ezért szokásos jelölése: $[2+1]^*[2+1]$.

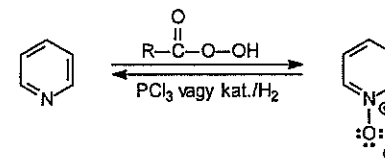
Az átalakulás során két molekula azonosan diszubsztituált ketonból és egy molekula aldehidből ammóniás közegben 1,4-dihidropiridinszármazék keletkezik, amely oxidálva piridinhez vezet. A reakció egyes lépéseinek sorrendje (*A*- vagy *B*-út), valamint az intermedierek típusa a körülményektől és a reagáló partnerek szerkezetétől is függ.



Piridin és származékainak kémiai tulajdonságai

A hattagú egy heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek benzolhoz viszonyított reakciókészsége – π -elektronhiányos jellegüknek megfelelően – elektrofil reakciókban kisebb, nukleofil reakciókban pedig nagyobb.

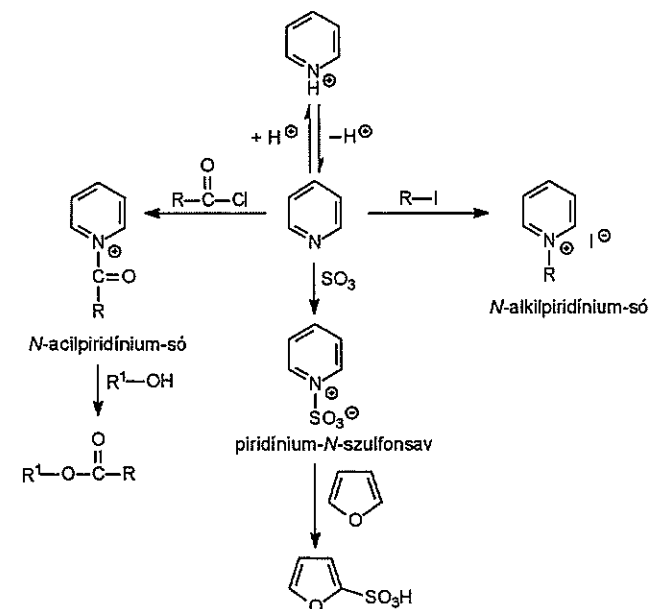
A piridin a benzolhoz képest gyengébb aromaticitásának megfelelően a benzolnál könnyebben redukálható. A peroxidok kivételével viszont oxidálószerekkel szemben általában stabilis – ezért alkalmazható oldószerként a piridin különféle oxidációs reakciókban. Persavakkal *N*-oxidot képez.



Elektrofil reakciók a nitrogénatomon

Elektrofil reagensek, így a *Lewis*- és *Brønsted*-savak, az alkilező és acilező szerek a piridin nitrogénatomjával könnyen reakcióba lépnek. A savas közegben végzett reakciók első lépéseként a piridin egyensúlyi folyamatban protonálódik (a piridin az alifás tercier aminoknál gyengébb bázis, vö. $pK_a = 5,23$, illetve 9–11), és piridínium-kation keletkezik, az átalakulások azonban nem feltétlenül a protonálódott forma részvételével mennek végbe.

A felsorolt elektrofil reagensek közül szintetikus kémiai alkalmazásuk elsősorban a *Lewis*-savaknak, valamint az acilező szereknek van. Például, a piridin kén-trioxiddal alkotott komplexe szulfonálásra, *N*-acilpiridínium-származékai acilcsoport bevitelére alkalmasak, alkil-halogeniddal pedig stabilis kvaterner piridíniumvegyületet képez.

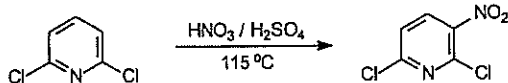


Elektrofil szubsztitúciós reakciók

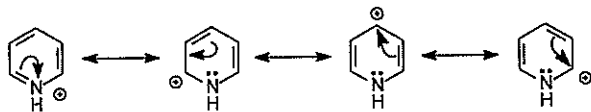
A piridin csökkent reakciókészséget mutat S_EAr reakciókban. Gyűrűs nitrogénatomja deaktiváló hatású, ezért elektrofil szubsztitúciós reakciói csak erőlyes körülmények között valósíthatók meg. Reaktivitása a nitrobenzoléhoz hasonló, ráadásul savas közegben – miként már említettük – a piridinszármazék bázicitásától függő mértékben, a nitrogénen pro-

tonálódhat. Így részben semleges molekulaként, részben piridínium-kationként lesz jelen a reagáló közegben. A két forma közül elektrofil szubsztitúcióban az ion kevésbé reakcióképes, azaz a reakciókészség tovább csökken, akár az 1,3-dinitrobenzoléval válhat azonosná.

A bázicitás és protonálódás szerepét jól illusztrálja a 2,6-diklórpipridin nitrálása. A csökkent bázicitás miatt ($pK_a = -2,86$), melynek oka a klóratomok $-I$ effektusa, valamint a két klóratom protonálódást gátló szterikus hatása következtében, a vegyület nem protonálódik a nitrogénen. Így szabad bázis formában nitrálódik, miáltal a reakció a vártól könnyebben megy végbe.



Elektrofil szubsztitúciós reakciókban a piridínből 3-helyzetben szubsztituált származékok képződnek. Ugyanis, a piridinyűrűben az elektroneloszlás nem azonos az egyes szénatomokon, ami fokozottan érvényes az erősen savas közegben túlsúlyban jelen lévő piridínium-kationra. Az ion mezomer határszerkezetei is tükrözik, hogy a 3-helyzetű szénatom kedvezményezett elektrofil szubsztitúcióra, hiszen az átmeneti állapot is ez esetben a legkisebb energiájú.



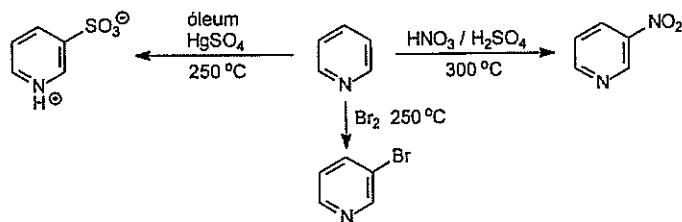
A három lehetséges (2-, 3- és 4-helyzetű) szubsztitúciós termékhez vezető reakcióút σ -komplexeinek energiaállapota eltérő, a 3-helyzethez rendelt σ -komplex a legstabilisabb, ezért a Hammond-elv értelmében, a hozzá vezető reakció aktiválási energiája kisebb, mint a 2- vagy 4-szubsztitúcióé, tehát legnagyobb sebességgel a 3-helyzetben szubsztituált vegyület képződik.

A fentiekből következik, hogy az elektronküldő szubsztituensek növelik a piridin reakciókészségét.

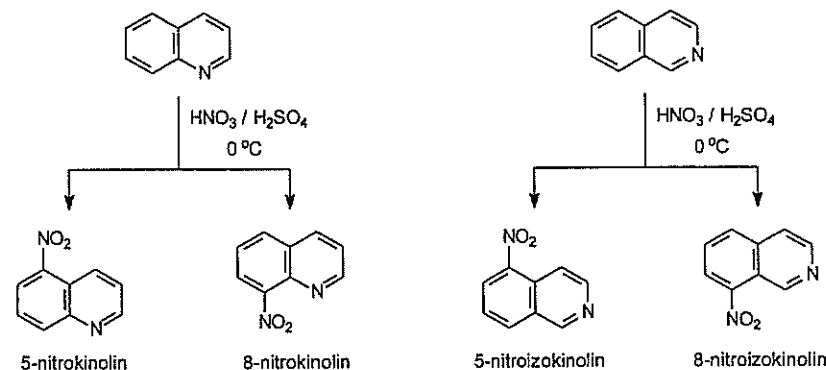
Piridin nitrálása, szulfonálása, halogénezése

A piridin és származékainak legfontosabb elektrofil szubsztitúciós reakciói a nitrálás, a szulfonálás és a halogénezés.

A piridin nitrálása és szulfonálása erősen savas közegben megy végbe, hasonlóan a halogénezéshez a műveletet is erőlyes körülményeket, magas hőmérsékletet igényelnek.

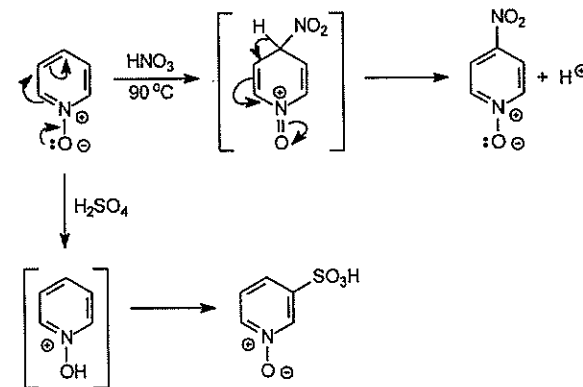


A két benzokondenzált piridin, a kinolin és az izokinolin elektrofil szubsztitúciós reakciói a kevésbé dezaktivált benzolgyűrűn mennek végbe.



Piridin-N-oxid nitrálása és szulfonálása

A piridin-N-oxid elektrofil reagensekkel könnyebben reagál, mint a piridin. A 2- és 4-helyzetek fokozott reaktivitása arra vezethető vissza, hogy az N-oxido csoport a 2- és 4-származékokhoz vezető σ -komplexeit stabilizálja (vö. fenolátanion benzolhoz viszonyított fokozott reaktivitása elektrofil reagensekkel szemben), ezért nitrálással 4-nitrotermék képződik. A 2-helyzetű szubsztitúciót egyrészt az oxid-anion és a belépő nitro csoport között fellépő szterikus gátlás, másrészt ugyanezen csoportok negatív töltésének taszító hatása háttérbe szorítja. Szulfonáláskor viszont – mivel a kénsav erősebb sav, mint a salétromsav – az oxidion protonálódik, és így az oxigén elektronküldő hatása csökken. Így a szulfonálás 3-helyzetben következik be.



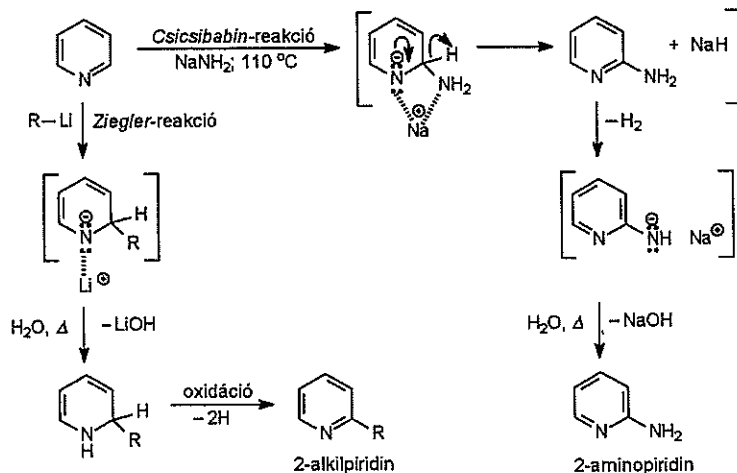
Nukleofil szubsztitúciós reakciók

A piridingyűrű nukleofil reagensekkel viszonylag könnyen reagál S_NAr reakcióban. Ezek a reakciók a nukleofil ágens, valamint a távozó csoport minőségétől és az utóbbi helyétől függően igen változatosak lehetnek mind reakciókörülményeik, mind pedig mechanizmusuk tekintetében.

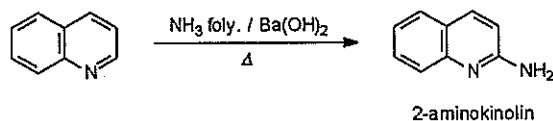
Általános tapasztalat azonban az, hogy valamennyi nukleofil szubsztitúciónál a kedvezményezett reakcióhelyek a piridingyűrű 2- és 4-helyzetű szénatomjai.

Csicsibabin- és Ziegler-reakció

Mind a Csicsibabin- (piridin és nátriumamid), mind pedig a Ziegler-reakció (2-alkilpiridin és alkil-lítium) a leggyakrabban addíciós-eliminációs mechanizmussal végbemenő S_NAr reakció. Mindkét esetben a fémkation koordinációs szerepet tölt be az átalakulás során.

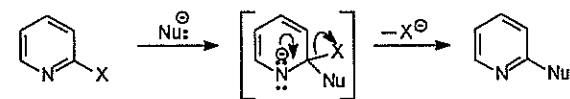


A Csicsibabin-reakció a benzokondenzált származék, a kinolin esetén könnyebben megy végbe, mint piridinnel.



2-Halopiridinek reakciója

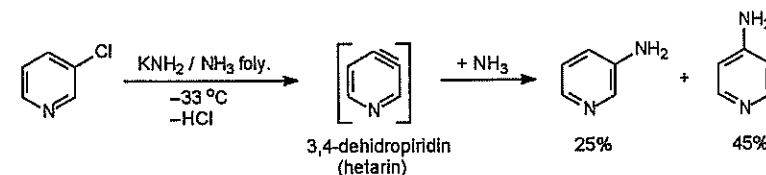
A 2-halopiridinek nukleofilekkel ugyancsak addíciós-eliminációs mechanizmus szerint reagálnak S_NAr reakciókban. Mivel az átalakulás könnyen végrehajtható sokféle nukleofillel, a reakciónak szintetikus jelentősége van.



$X = \text{halogén}, \text{Nu} = \text{:NH}_2^-, \text{H}_2\text{O}^-, \text{RO}^-, \text{RS}^-, \text{RLi}, \text{AlH}_4^-, \text{NH}_3, \text{aminok}$

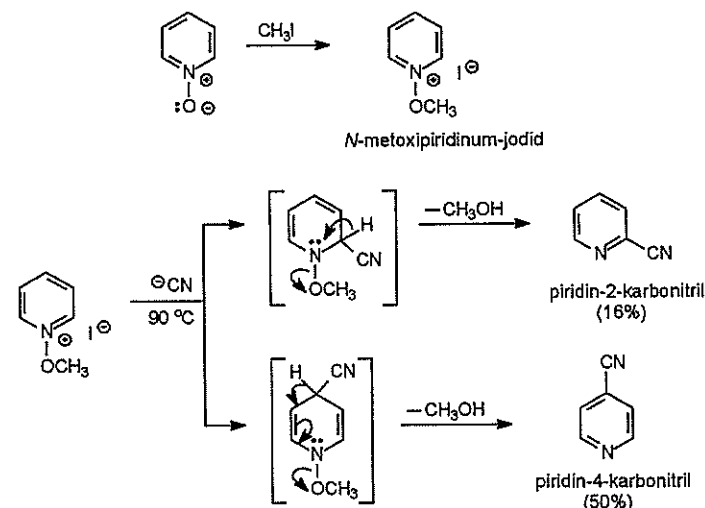
3-Halopiridinek reakciója

A 3-halopiridinek nukleofil szubsztitúciós reakciója a fentiektől eltérően, eliminációs-addíciós mechanizmussal ún. *hetarin*- (dehidropiridin) intermedier képződésével játszódik le és két terméket eredményez. A 4-helyzetben szubsztituált izomer azonban ekkor is jóval nagyobb arányban keletkezik.



N-szubsztituált piridinszármazékok reakciója

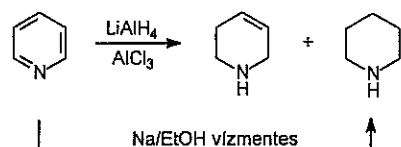
A nitrogénatomon jó távozó szubsztituenssel rendelkező vegyületek nukleofil szubsztitúciójára különösen enyhe körülmények között mehet végbe. Erre példa a piridin-*N*-oxidokból könnyen nyerhető *N*-metoxipiridínium-jodid és kálium-cianid reakciója. Első lépésben a megfelelő addíciós termékek képződnek, majd eliminációs mechanizmussal végtermékként a piridin-2-, illetve -4-karbonitril keletkezik.



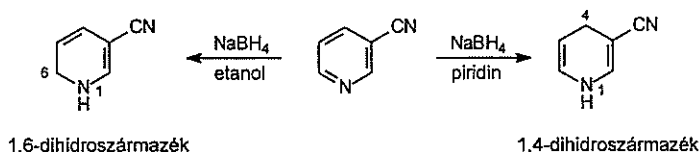
Gyűrűn szubsztituált piridin-*N*-oxidok analóg módon viselkednek, s így ezen az úton különféle piridinkarbonitril-származékok állíthatók elő.

Redukciók

A fentiekkel összhangban a piridin és származékai könnyen redukálhatók nukleofil redukálószerrel, így például lítium-tetrahidrido-alumínáttal alumínium-triklorid jelenlétében, vagy fémnátriummal vízmentes etanolban. Az előbbi esetben keverék, míg az utóbbiban egységes termék keletkezik.

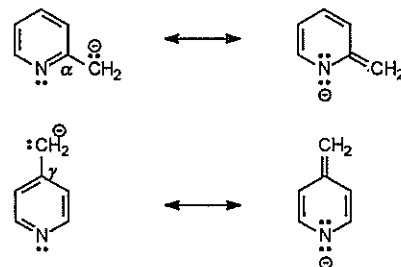


Elektronszívócsoport jelenlétében kevésbé erőteljes redukálószer is alkalmazható. Például piridin-3-karbonitril nátrium-tetrahidrido-boráttal is redukálható, mégpedig piridines közegben (a piridin ebben az esetben oldószer) 1,4-dihidropiridin-3-karbonitrillé, etanolban pedig 1,6-dihidroszármazékká.



Alkilszármazékok reakciói

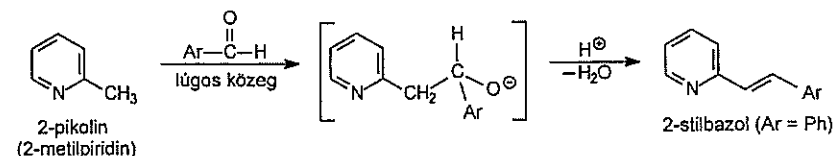
A piridin 2- és 4-helyzetű alkilszármazékainak deprotonálódásával képződő anionokat mezomeria stabilizálja. E vegyületek *N*-metil-, valamint *N*-oxidszármazékainál a stabilizáció még kifejezettebb, mivel a pozitív töltésű nitrogénatom a karbanionok energiatartalmát még inkább csökkenti.



E tulajdonsággal értelmezhető a 2- és 4-alkilpiridinszármazékok alkilcsoportjának fokozott reaktivitása.

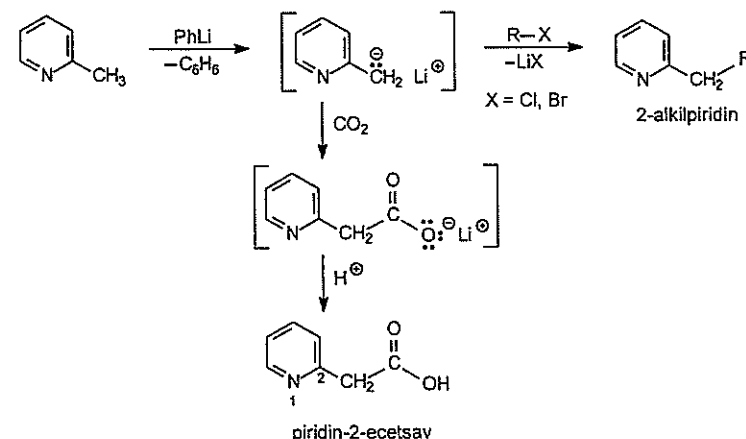
Reakció aromás aldehidekkel

A piridin alkilszármazékai aromás aldehidekkel aldolreakcióba lépnek, melynek során *stilbazolszármazékok* képződnek.



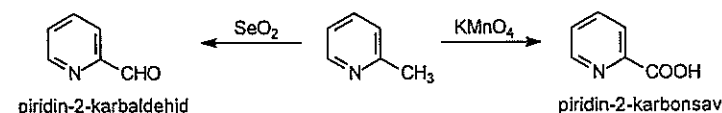
Alkilezés és karboxilezés

Szintetikus jelentőséggel bír a piridinmolekulán 2-helyzetben a megfelelő oldallánc kialakítása. Ezért például a 2-metilpiridint fenillítiummal deprotonálva, majd ezt követően alkil-halogeniddel, illetve száraz szén-dioxiddal reagáltatva oldalláncban alkilezett származék, illetve piridin-2-ecetsav nyerhető.



Oxidáció

Ugyancsak szintetikus jelentőségű a piridingyűrűhöz kapcsolódó metilcsoport oxidációja. A 2-metilpiridin kálium-permanganáttal oxidálva piridin-2-karbonsavat, míg enyhébb oxidálószerrel, például szelén-dioxiddal piridin-2-karbaldehidet ad.

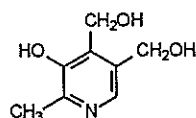


Piridin fontosabb származékai

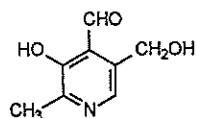
A piridin jellegzetes szagú folyadék, forráspontja 115 °C. A köszénkátrányban fordul elő. Oldószerként, például acilezési, szulfonálási reakciókban használatos. Az *N*-acilpiridínium-klorid erőteljes acilezőszer, az *N*-alkilszulfonilpiridínium-klorid pedig jó szulfonilező szer (l. 419. old.). A 4-dimetilaminopiridin kitűnő nukleofil katalizátor.

Származékai előfordulnak a természetben, így a gyógyszerkémi szempontból fontos piridinalkaloid a *nikotin* (l. 539. old.), valamint a kinolinvázis *kinin* és az izokinolinvázis tartalmazó *papaverin* is (l. 541. old.). A B₆-vitamin (*piridoxin*) és származékai, a *piridoxal* és *piridoxamin* szintén piridingyűrűs vegyületek, valamint a *morfin*nál is erősebb fájdalomcsillapító hatású *epibatidin* is, amit egy dél-amerikai béka bőréből izoláltak.

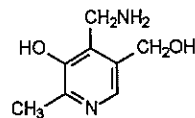
Több szintetikus gyógyszermolekula is tartalmaz piridingyűrűt. Például a tbc-ellenes szer az *izonikotinsav-hidrazid*. Bizonyos szívbetegségek fontos gyógyszere a *nicorandil*, valamint az 1,4-dihidropiridinvázas *nifedipin*.



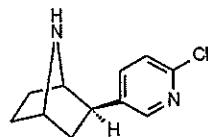
piridoxin



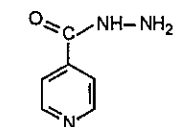
piridoxal



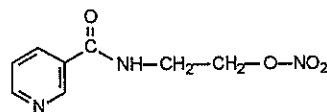
piridoxamin



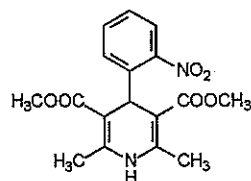
epibatidin



izonikotinsav-hidrazid



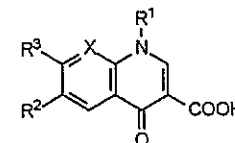
nicorandil



nifedipin

A részlegesen telített piridinszármazékoknak a biológiai oxidációs folyamatokban van jelentőségük, közülük a legfontosabb a NADH-NAD⁺-rendszer (l. 511. old.).

A kinolinszármazékok közül a kinolonkarbonsavaknak (pl. a *nalidixsav* és a *ciprofloxacín*) mint hatékony széles spektrumú antibakteriális szereknek van fontos szerepük a gyógyszerterápiában.



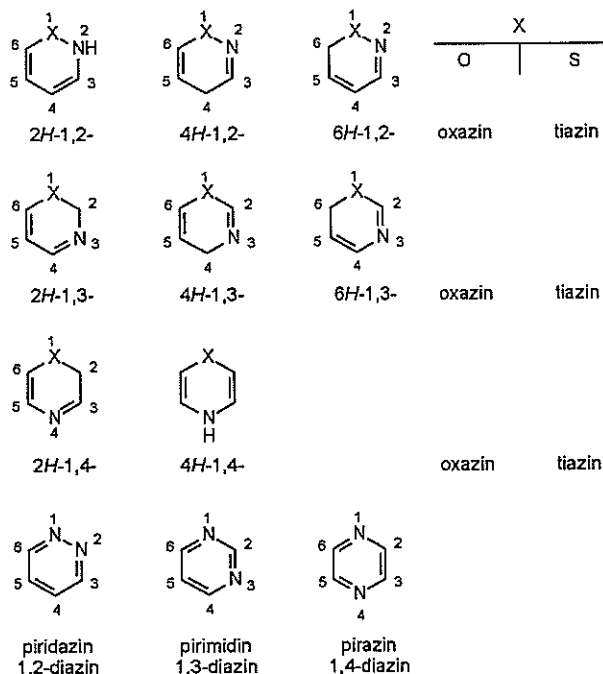
Név	R ¹	R ²	R ³	X
nalidixsav	C ₂ H ₅	H	CH ₃	N
ciprofloxacín		F		CH

Hattagú, több heteroatomot tartalmazó vegyületek

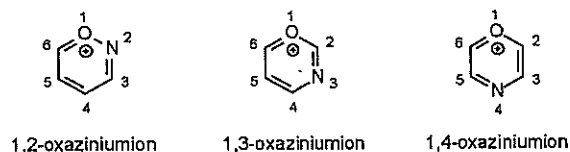
Hattagú, több heteroatomos vegyületek szerkezete és nevezéktana

A hattagú, két vagy több heteroatomot tartalmazó ciklusos vegyületek alapvázai a három heteroatom: a nitrogén, az oxigén és a kén variálhatósága, valamint a telítettség és telítetlenség lehetőségei miatt nagy változatosságot mutatnak. A számukat növeli az is, hogy nemcsak a benzollal, hanem más heterociklussal anellált gyűrűrendszerek is ismertek. E vegyületek közül a legalább egy nitrogénatomot tartalmazók kémiájának van nagyobb jelentősége.

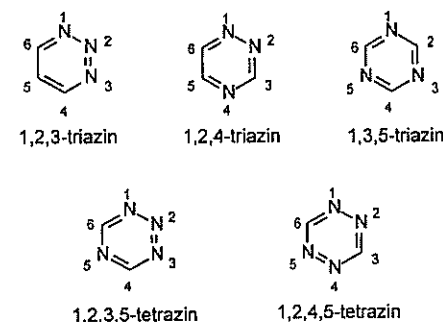
Az egy nitrogén- és egy oxigénatomot tartalmazó alapvegyületek az *oxazinok*, az analóg kénszármazékok a *tiazinok* és a két nitrogénatomos gyűrűs vegyületek a *diazinok*. Mindhárom vegyületcsalád tovább osztályozható a két heteroatom egymáshoz viszonyított helyzete szerint.



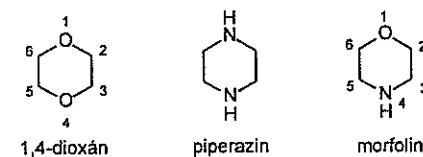
Az oxazinok és tiazinok nem aromás rendszerek, ciklusos konjugált heterodielefineknek tekinthetők. A diazinokhoz hasonló aromás szerkezetük csak a hidridion elvételével levezethető kationoknak van.



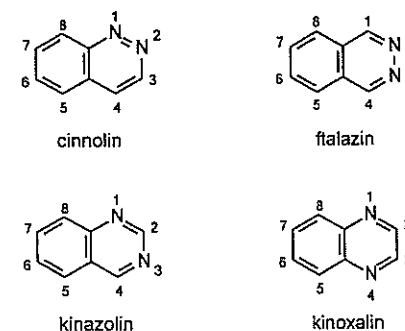
A diazinokon kívül az ugyancsak kizárólag nitrogénatomokat tartalmazó *triazinok* és *tetrazinok* is π -elektronhiányos heteroaromás vegyületek, amelyeknek aromacitása a nitrogénatomok számának növekedésével csökken.



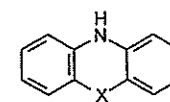
Mind az aromás, mind pedig a konjugált ciklusos több heteroatomos vegyületek alapgyűrűi telíthetők, az így képződő származékok, például az *1,4-dioxán*, *piperazin* és a *morfolin* a megfelelő aciklusos vegyületsaládokra jellemző tulajdonságokat mutatják.



A hattagú több heteroatomot tartalmazó alapvegyületeknek számos, felhasználás tekintetében fontos, kondenzált származéka van. A diazinok benzollal kondenzált aromás gyűrűrendszere jól ismert vegyületsaládokban (*cinnolin*, *ftalizin*, *kinazolin*, *kinoxalin*) fordul elő.

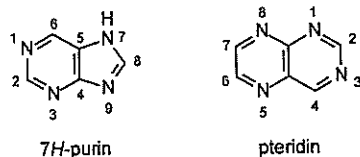


A két benzolgyűrűs, triciklusos rendszerek gyógyszerkémiailag szempontból legfontosabb képviselői a *fenotiazinszármazékok*.



X=O fenoxazin
X=S fenotiazin
X=NH fenazin

A kondenzációs lehetőségek más heterociklusokra is kiterjednek. A pirimidin imidazolgyűrűvel, illetve pirazinnal anellált származékainak, a *purin*-, illetve *pteridin*-gyűrűrendszernek biológiai szempontból fontos szerepük van.



A hattagú, több heteroatomot tartalmazó alapvegyületek elnevezése általában szisztematikus, ritkábban triviális névvel történik. Az alapvázak számozása általában a szisztematikus szabályokat követi, kivétel a purinváz, melynek számozása rendhagyó.

Diazinok

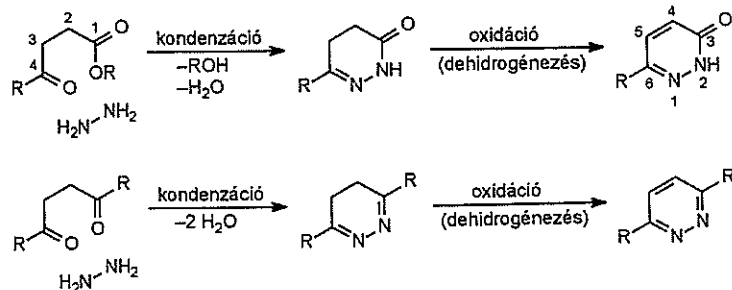
A hattagú, több heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek legfontosabb képviselői diazinok. Fenti képleteik alapján, a két nitrogénatom egymáshoz viszonyított helyzete szerint három alaptípusuk van, mégpedig triviális nevükön: *piridazin*, *pirimidin* és *pirazin*.

Diazinok előállítása

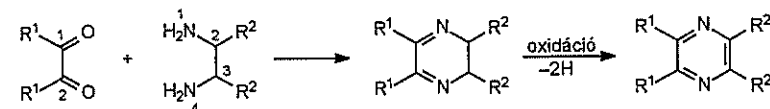
A piridazinok és a pirazinok előállítása leggyakrabban a [4+2], a pirimidinek esetében pedig a [3+3] típusú szintézisúton történik; az utóbbi változattal pirazinok is előállíthatók.

[4+2] Ciklokondenzáció

Piridazinszármazékok: 4-oxokarbonsav-észterekből vagy 1,4-dioxovegyületekből hidrazin-hidrattal könnyen nyerhetők. Mindkét esetben először a megfelelő szubsztitúciójú dihidropiridazin-származék képződik, melyet enyhe oxidálószerrel könnyen lehet piridazin-származékká alakítani.

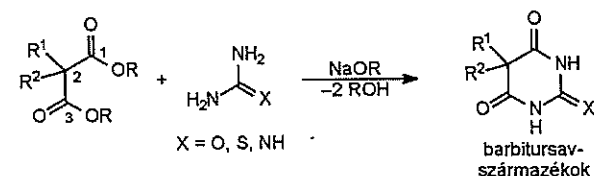
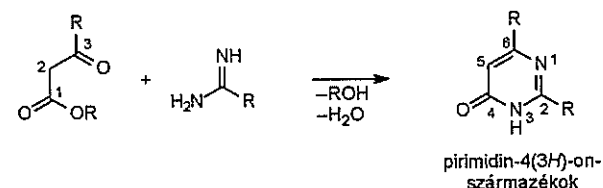
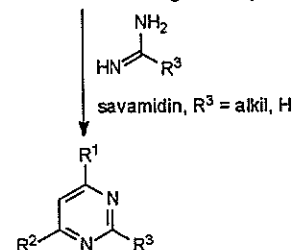
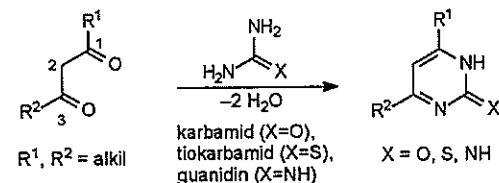


Pirazinok: egyik jól bevált előállítási módszere az 1,2-dioxovegyületek komplementáris 1,2-bifunkciós vegyülettel végzett ciklokondenzációja. Így 1,2-dioxovegyületek etiléndiaminnal végzett reakciója pirazinokhoz vezet.

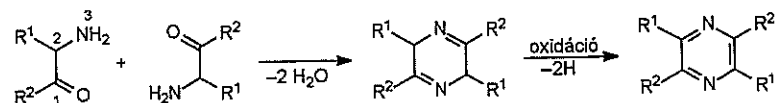


[3+3] Ciklokondenzáció

Pirimidinek: előállításukra számos módszer ismeretes. Többnyire a reakciópartnerek egyike tartalmazza mindkét nitrogénatomot, a másik komponens egy 1,3-bifunkciós elektrofil. Ezen az úton – megfelelő komponensek megválasztásával – a pirimidinyűrű különböző pozícióiban különféle helyettesítőket tartalmazó származékok, így például a nukleinsavak felépítésében fontos pirimidinbázisok, így az *uracil*, *citozin* és *timin* is egyszerűen előállíthatók (l. 502. old.).



Pirazinok: 2-amino-oxo-vegyületek vízkilépéssel végbemenő [3+3] típusú dimerizációjával is előállíthatók.



Diazinok fizikai tulajdonságai

A három diazin közül a piridazin dipólusmomentuma a legnagyobb [μ (D) = piridazin: 3,95; pirimidin: 2,10; pirazin: 0]. A piridazin termodinamikai stabilitása kisebb, mint a másik két diaziné (a különbség mintegy 83 kJ mol⁻¹).

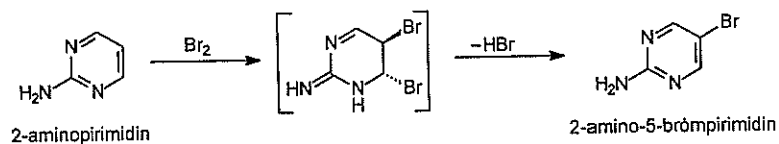
A pirazin olvadáspontja a legmagasabb (Op. = pirazin: 57 °C; pirimidin: 22 °C; piridazin: -8 °C).

Diazinok kémiai tulajdonságai

A hattagú, két vagy több heteroatomot tartalmazó heteroaromás vegyületek kémiai tulajdonságait a π -elektronhiányos jelleg határozza meg. Ennek megfelelően a benzolhoz képest elektrofil reakciókban kisebb, nukleofil reakciókban nagyobb a reaktivitásuk.

Reakció elektrofilekkel

A diazinok elektrofilekkel S_EAr reakciókban a piridinnél jóval kisebb reakciókészséget mutatnak. A pirimidingyűrű, például az 1,3-dinitrobenzolhoz hasonló mértékben dezaktivált, ugyanakkor egy vagy két aktiváló szubsztituens (pl. amino- és/vagy hidroxilcsoport) a 2-, 4- vagy 6-helyzetben már lehetővé teszi a nitrálás, nitrozálás, aminometilezés, halogénezés és azokapcsolás lejátszódását. Megjegyezzük azonban, hogy ezek a reakciók rendszerint a szubsztituált pirimidingyűrű tautomer formáin, addíciós-eliminációs mechanizmus szerint mennek végbe.



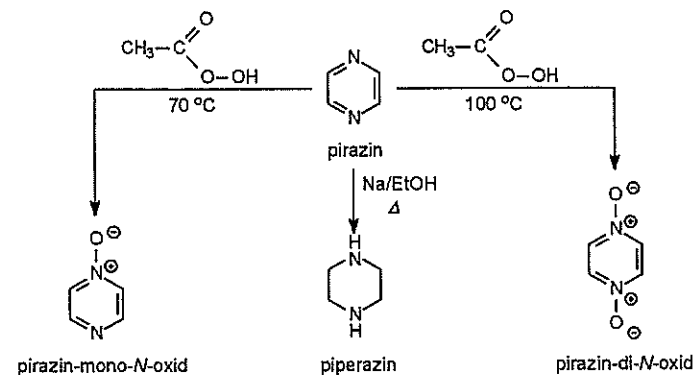
Protonálódás

A hattagú, két heteroatomos nitrogéntartalmú vegyületek bázikus tulajdonságuk. Bázicitásuk mértékét a konjugált sav aciditásával (pK_a) jellemezzük. A bázicitás a két nitrogénatom egymáshoz viszonyított helyzetétől függ. Az 1,2-helyzetben levő két nitrogénatom nemköztö elektronpárjai a térközelség miatt jelentősen taszítják egymást. Ezért, ha az egyik nitrogénatom protonálódik, az elektronpárok taszítása jelentősen csökken, ami energetikai szempontból előnyös. Ez a hatás fokozatosan csökken a két nitrogénatom távolságának nö-

vekedésével, mivel a protonálódás következtében fellépő energianyereség egyre kisebb. Ezért az 1,2 > 1,3 > 1,4 diazin sorrendben csökken a vegyületek bázicitása, azaz így növekszik a konjugált sav aciditása, pK_a = piridazin: 2,33; pirimidin: 1,30; pirazin: 0,65.

Redukció és oxidáció

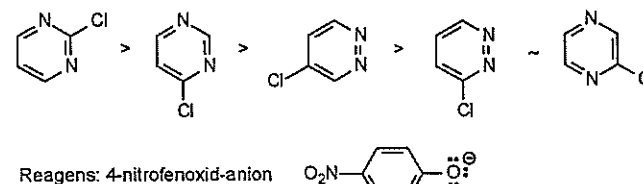
A diazinok általában a benzolnál, de a piridinnél is könnyebben redukálhatók, különösen nukleofil redukálószerrel. Oxidálószerrel *N*-oxidot képezhetnek.



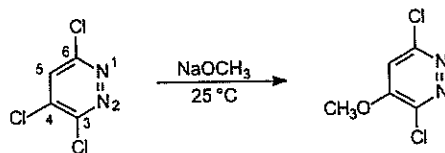
Nukleofil reakciók

A diazinok nukleofil ágensekkel szemben mutatott fokozott reakciókészsége széles körben kiaknázható. Ennek egyik közismert példája – a piridinnél is már bemutatott – aminocsoport bevitelére alkalmas *Csicsibabin*-reakció (l. 422. old.)

Szintetikus szempontból fontosak a diazinok halogénszármazékainak S_NAr reakciói, mégpedig a halogénszármazékok jó hozzáférhetősége és a halogént viselő szénatom fokozott elektrofilitása miatt. Különböző halodiazinok 4-nitrofenoxiddal szemben tapasztalt reaktivitási sorrendjéből kitűnik, hogy általában a gyűrűnitrogénekhez *orto*- és/vagy *para*-helyzetben lévő halogének a legreaktívabbak.

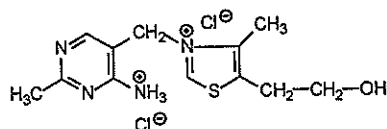


A fenti sorrenddel összhangban, 3,4,6-triklórpipridazin nátrium-metoxiddal enyhe körülmények között 4-metoxiszármazékká alakul.



Diazinok fontosabb származékai

A három diazin közül a pirimidin származékai a legelterjedtebbek. A DNS és RNS felépítésében kulcsfontosságú szerepük van (l. 500. old.). Pirimidingyűrűt tartalmaz számos élettani szempontból fontos más anyag is, így például a *B₁-vitamin*, mégpedig pirimidin- és tiazolgyűrűt.



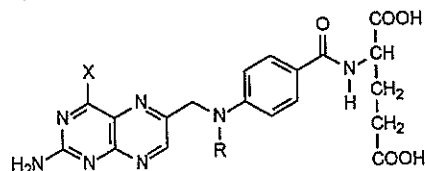
B₁-vitamin (anurin-klorid-hidroklorid)

Ugyancsak élettani jelentőségű a diazino-diazinok közé tartozó *pteridin*, és származékai a *folsav* és a *methotrexat*.



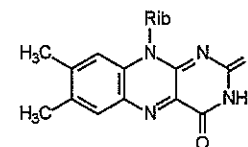
pteridin

A folsav részt vesz a nukleotid bioszintézisben, továbbá biológiai redoxrendszerekben is szerepel. A methotrexat a folsavantagonisták csoportjába tartozó *citostatikum* (sejtosztódást gátló, rákellenes szer).



név	X	R
folsav	OH	H
methotrexat	NH ₂	CH ₃

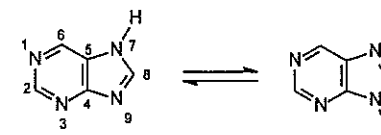
A pteridin benzokondenzált származéka a *B₂-vitamin* (*riboflavin*) is.



B₂-vitamin

Rib = β -D-ribofuranozil

A purinvázis vegyületek a nukleinsavakban fordulnak elő (l. 502. old.), de más természetes forrásaik is vannak. A purinnak (szisztematikus neve: imidazo[4,5-*d*]pirimidin) két tautomerje létezik, a *7H*-purin- és a *9H*-purin-forma.



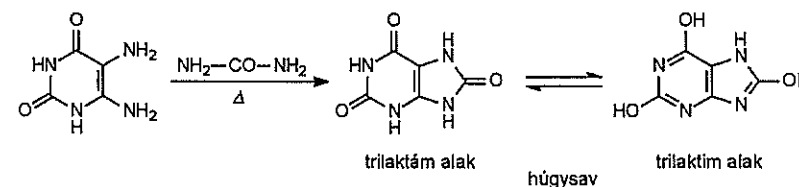
7H-purin

9H-purin

A purin aromás rendszer, aromaticitására nagy mezomer energia ($243,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) jellemző. A nitrogénatomok elektronvonzó tulajdonsága miatt a C-2, C-6 és C-8 halogén szubsztituensek esetében *S_NAr* reakciók mehetnek végbe. Reaktivitási sorrendjük a következő:

S_NAr reakció: C-6 > C-2 > C-8

A purinváz előállításának leggyakoribb módja a *Traube*-féle szintézis. Ennél az eljárásnál a purinváz imidazolgyűrűjét a megfelelően szubsztituált 4,5-diaminopirimidinen alakítják ki oly módon, hogy a hiányzó szénatom beépülését karbonsavval (pl. HCOOH) vagy karbonsavszármazékkal (amid, észter vagy halogenid), illetve karbamiddal, tiokarbamiddal vagy guanidinnal valósítják meg. A legrégebben ismert purinvázis vegyület a *húgysav* (2,6,8-trihidroxipurin) előállítása 2,6-dihidrox-4,5-diaminopirimidinből karbamiddal történik.

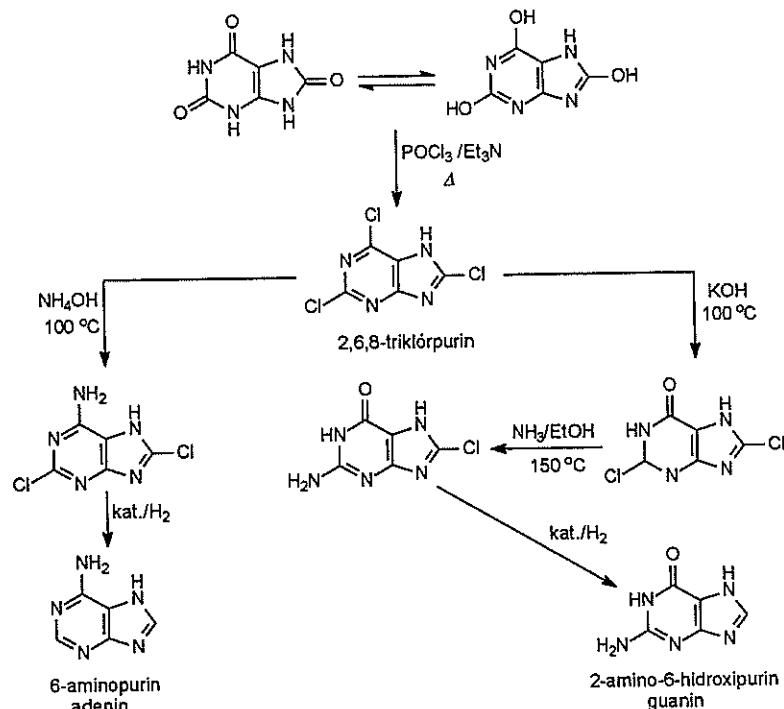


trilaktám alak

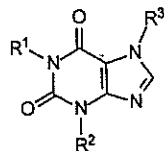
húgysav

trilaktim alak

A húgysav a purinvázis vegyületek kémiájában központi szerepet játszik, mivel belőle a legfontosabb purinvegyületek előállíthatók. A húgysav hidroxycsoportjait foszforil-trikloriddal tercier bázis jelenlétében könnyen klórra lehet cserélni. A klóratomok *S_NAr* reakcióban megmutatkozó eltérő reaktivitása regioszelektív átalakításokat tesz lehetővé. Ezt a lehetőséget az *adenin* és a *guanin* szintézise jól szemlélteti.



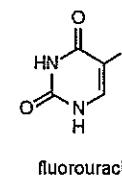
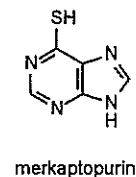
A purinvázis alkaloidok a *7H*-purin származékai. A *teofilin* a teacserjében, a *teobromin* a kóla és kakaó növényekben, a *koffein* a kávéban és teacserjében fordul elő.



név	R ¹	R ²	R ³
xantin	H	H	H
teofilin	CH ₃	CH ₃	H
teobromin	H	CH ₃	CH ₃
koffein	CH ₃	CH ₃	CH ₃

A *húgysav* (emlősök vizeletében fordul elő) és *axantin* (magasabb rendű állatok anyagcsere-terméke) ugyancsak purinvázis természetes vegyületek.

A citosztatikumokként alkalmazható ún. *antimetabolitok* körében ugyancsak vannak purin-, valamint pirimidinvázis vegyületek. Az előbbire a 6-szulfanilpurin (*merkaptopurin*), utóbbira az 5-fluorouracil (*fluorouracil*) a példa.



A piridazin benzokondenzált származéka a ftalazinvázat tartalmazó *hidralazin* értágító hatású.



Gyógyászati szempontból jelentősek még a hattagú, két heteroatomos 1,3-tiazingyűrűt tartalmazó ún. *kefamvázis* antibiotikumok, melyeket széles körben alkalmaznak antibakteriális hatásuk miatt (l. 550. old.).

Öt- és hattagú heterociklusos vegyületek tautomériája

A tautóméria (l. 54. old.) könnyen végbemenő – azaz kis aktiválási energiát igénylő – reverzibilis izomerizáció. A tautomer egyensúlyi helyzet a kémiai szerkezet, a hőmérséklet és a halmazállapot függvénye; oldatban függ az oldószer minőségétől is, valamint a pH-tól.

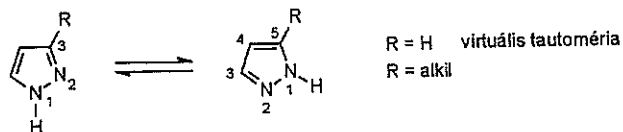
A tautóméria befolyásolja a vegyületek fizikai tulajdonságait, például polaritását, de a biológiai hatás szempontjából sem közömbös. Ugyanakkor a tautomer egyensúly helyzete általában nem befolyásolja a tautomériára képes csoport kémiai viselkedését.

A heterociklusos vegyületek körében szinte valamennyi vegyületcsaládra jellemző a tautóméria, mégpedig a gyűrűs szerkezet miatt fellépő ún. *annuláris tautóméria*, és a gyűrűhöz kapcsolódó oldalláncot is érintő ún. *gyűrű-lánc tautóméria*. Az utóbbi bizonyos szubsztituensek jelenlétéhez kötődik.

Annuláris tautóméria

Az annuláris tautóméria a *prototropia* speciális esete. Annuláris tautomériának nevezzük azt a jelenséget, melynek során egy heterociklusos vegyület hidrogénatomja helyzetét megváltoztatja (mégpedig többnyire nem intramolekuláris átrendeződéssel). Például, az 1,2-helyzetekben szubsztituátlan 3-alkilpirazolok két tautomer formában lehetnek jelen; oldatban

ezek egymásba alakulása rendszerint olyan gyors, hogy jelenlétük csak spektroszkópiai módszerekkel mutatható ki (erre utal a vegyületek 3(5)-szubsztituált-pirazól elnevezése).



Az annuláris tautomeriának egy érdekes változata a *virtuális tautomeria*. Ez esetben, példaként a szubsztituátlan pirazol (vagy imidazol) szolgál, a tautomerek gyakorlatilag semmilyen módon nem különböztethetők meg egymástól.

Gyűrű-lánc tautomeria

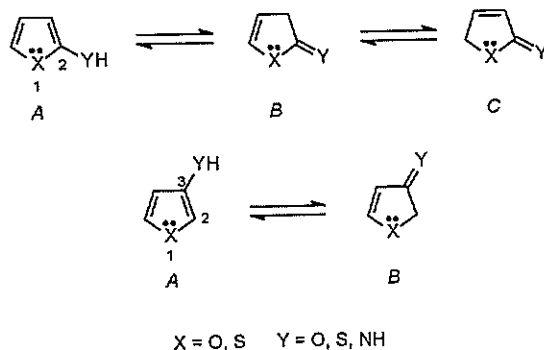
A gyűrű-lánc tautomeria elnevezést tágabb értelemben a heterociklusos vegyületek két tautomer típusára vonatkoztatjuk. Az egyik esetben egy ciklusos és egy aciklusos forma tautomer egyensúlya valósul meg, ennek egyik legismertebb példája a szénhidrátok nyílt láncú és gyűrűs formája (l. 55. old.). A másik esetben a gyűrű-lánc tautomeria a vegyület két gyűrűs formája között valósul meg, mégpedig szubsztituenseinek részvételével. A szubsztituensek leggyakrabban hidroxí(oxo)-, szulfanil(tioxo)-, amino(imino)-csoportok. Ezzel a jelenséggel az aciklusos vegyületek körében az oxo-enol, amino-imino tautomeria során már találkoztunk (l. 315. old.).

Az alábbiakban a gyűrű-lánc tautomeriának ezt a speciális típusát tárgyaljuk részletebben a gyűrűtagszám és a heteroatomok száma szerinti csoportosításban.

A π -elektronfeleslegű és π -elektronhiányos hidroxí-(vagy szulfanil-, vagy amino-) csoportot tartalmazó heterociklusok tautomerizációja alapvetően különbözik egymástól, amennyiben az előbbi típus esetében az oxo (vagy tioxo, vagy imino) forma kialakulása a gyűrű egyik szénatomjának hibridizációváltásával ($sp^2 \rightarrow sp^3$) is együttjár.

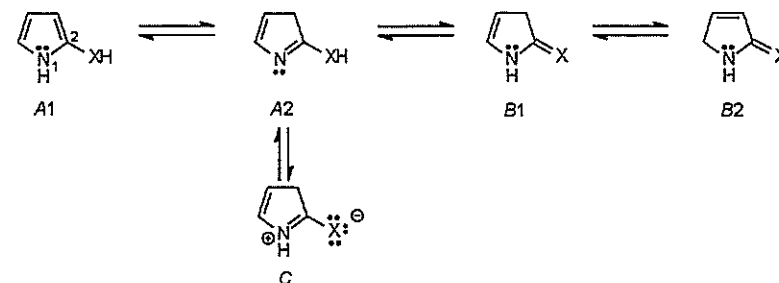
Öttagú heterociklusok

Egy heteroatomot tartalmazó vegyületek. A furán és a tiofén 2- és 3-hidroxí(sulfanil) származékai a hidroxí(sulfanil) (A), illetve az oxo(tioxo) (B és/vagy C) tautomer formában fordulhatnak elő.

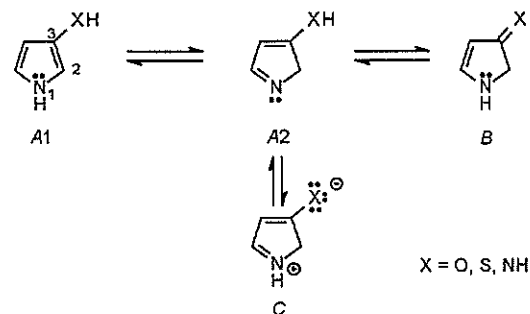


A hidroxí (szulfanil)/oxo (tioxo) tautomerek aránya elsősorban a közeg polaritásától függ. Poláris (pl. vizes) közegben általában az oxo (tioxo) tautomer (B), míg gázfázisban a hidroxí (szulfanil) forma (A vagy C) a domináns. A jelenség a poláris oldószer jó szolvatáló készségével van összefüggésben. A 2- vagy 3-aminoszármazékok többségi tautomerje általában a megfelelő aminoforma (A).

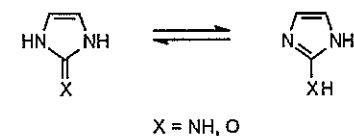
A 2- és 3-hidroxí (szulfanil) pirrol származékoknál a hidroxí (szulfanil) (A1 vagy A2), valamint az oxo (tioxo) formák (B1 vagy B2 és B) mellett jöllehet számolni kell az ikerionos forma (C) fellelésével is, de a vizsgálatok szerint például a 2-hidroxipirrol túlnyomóan a A1 hidroxí-, míg a 3-hidroxipirrol főleg a B1 oxoformában fordul elő.



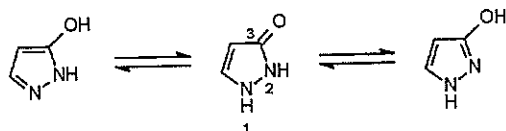
A pirrol aminoszármazékainak általában az aminoforma (A1) a domináns tautomerje. Kivételt a 2-helyzetben elektronküldő (alkil) csoporttal szubsztituált 3-aminopirrol képez, mivel a vegyületeknél mind az amino (A1), mind pedig az imino (B) forma is kimutatható.



Két heteroatomot tartalmazó vegyületek. Az 1,3-azolok 2-amino(hidroxí) származékainak lehetséges tautomer szerkezeteit az imidazol példáján mutatjuk be.



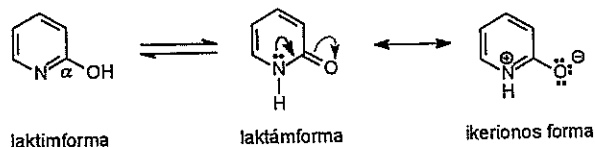
A 3-oxo-pirazol tautomeriája két hidroxí- és egy oxoformát foglal magában.



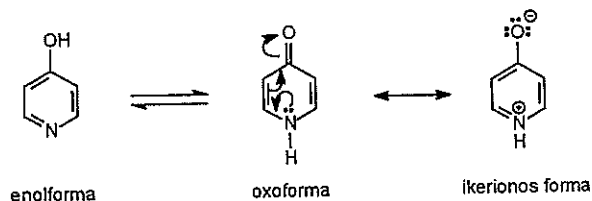
A tautomer egyensúly mind az 1,2-, mind az 1,3-azolok esetében gyakran az oxoforma irányába tolódik. Az amino-azolok ugyanakkor általában az aminoformában vannak jelen.

Héttagú heterociklusok

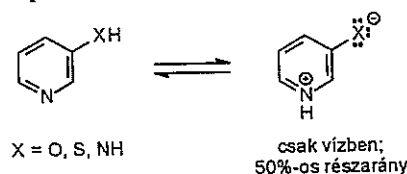
Egy heteroatomot tartalmazó vegyületek. Tautomeria csak a piridin 2- és 4-helyzetben hidroxil(szulfanil vagy amino) csoportot tartalmazó származékai esetében lép fel. E származékok tautomer egyensúlya nagy hasonlóságot mutat a pirrol megfelelő származékaival. A 2-hidroxipiridin ugyanis szintén *laktim-laktám* tautomer formában létezhet. A laktimalak a hidroxipiridin, a laktámalak a piridon szerkezetnek felel meg.



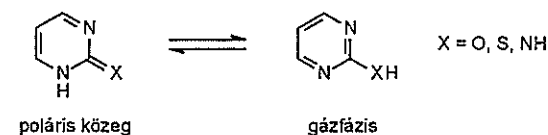
A 4-hidroxipiridin esetében is a laktim-laktám formának megfelelő enol-oxo, valamint az ikerionos forma írható fel.



A spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a 2-hidroxipiridin kristályos állapotban, valamint kloroformos oldatban csaknem teljes mértékben piridonszerkezetű. Ezzel szemben mind lúgos oldatban, mind pedig gázfázisban a hidroxipiridin-szerkezet az uralkodó. Az ikerionos struktúra fellépését támasztja alá, hogy a 4-hidroxipiridinnek feltűnően nagy ($\mu = 6,0 \text{ D}$) a dipólusmomentuma. Az ikerionos forma a 3-hidroxipiridinnél tautomer formaként is felléphet.



Két heteroatomot tartalmazó vegyületek. A pirimidinszármazékok esetében a 2-helyzetben szubsztituált vegyület tautomer formáit mutatjuk be. Hasonlóan a piridin-2(1H)-on származékokhoz, poláris közegben az oxoforma, apoláris körülmények között a hidroxiforma van jelen.



A másik két diazin analóg szerkezetű oxoszármazékai [piridazin-3(2H)-on és a pirazin-2(1H)-on] esetében is hasonlóan alakul a tautomer egyensúly helyzete.

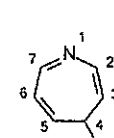
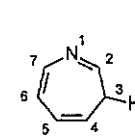
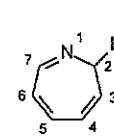
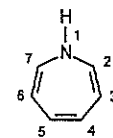
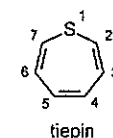
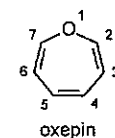
Héttagú, egy vagy két heteroatomot tartalmazó vegyületek

A héttagú, egy vagy két heteroatomot tartalmazó vegyületek számos képviselője ismert. Szintetikus kémiai jelentőségük csekély, de közülük az egy nitrogént tartalmazó *azepinek* és a két nitrogént tartalmazó *diazepinek* benzokondenzált származékainak különösen nagy gyógyászati jelentősége van.

Héttagú heterociklusos vegyületek szerkezete és nevezéktana

Telítetlen vegyületek

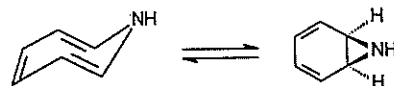
A héttagú, egy heteroatomot és maximális számú nem kumulált kettős kötést tartalmazó alapvegyületek, az *oxepin*, *tiepin*, *1H*-, *2H*-, *3H*- és *4H*-*azepin* meglehetősen bomlékonyak. Közülük a tiepint eddig még nem is sikerült előállítani.



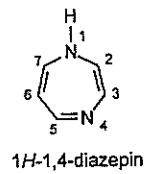
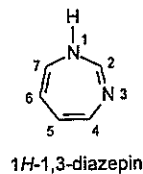
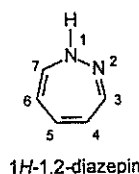
Az oxepin, tiepin és 1*H*-azepin 8 π elektront tartalmaznak és így a cikloheptatrienid-anionnal izoelektronosak.



Sík alkatú molekulákként nagy energiatartalmú antiaromás sajátságúak lennének, ezért a legstabilabb 1*H*-azepin is székformában és az ezzel egyensúlyban lévő, vegyérték-izomerizációval levezethető biciklusos tautomer formában létezik.

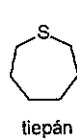
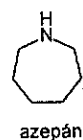
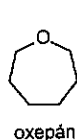


A két heteroatomos alapvegyületek is általában instabilak és közülük – a már említett jelentőségük okán – csak a két nitrogénatomot tartalmazó gyűrűrendszereket mutatjuk be.

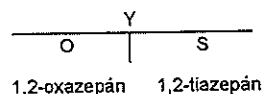
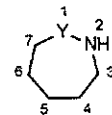
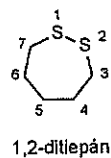
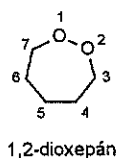


Telített vegyületek

A héttagú egy heteroatomos telített rendszerek három alapvegyülete az oxepán, azepán és tiepán.



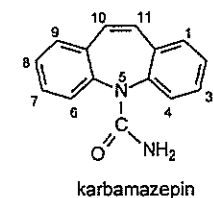
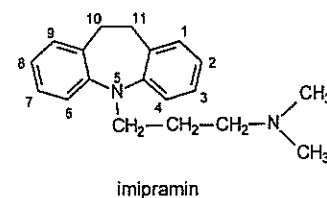
Ismeretesek a két heteroatomot tartalmazó heterociklusok is, így például az 1,2-dioxepán, 1,2-ditiepán, 1,2-oxazepán és az 1,2-tiazepán származékai.



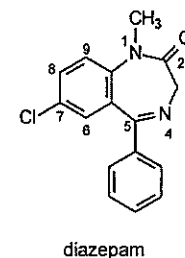
Héttagú heterociklusok fontosabb képviselői

Gyógyászati szempontból a héttagú heterociklusok közül az azepinek és diazepinek kondenzált gyűrűs vegyületeinek mint pszichofarmakonoknak van jelentőségük.

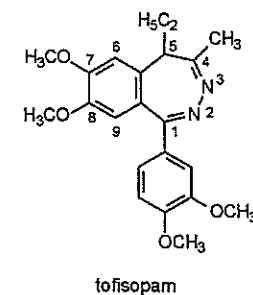
A dibenzazepinszármazékok közül az antidepresszáns hatással rendelkező imipramin és az antiepileptikus (görcsgátló) karbamazepint említjük meg.

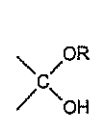


Az 1,4-benzodiazepinek közé tartozó diazepam nyugtató és enyhén altató hatású.

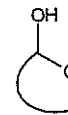


A 2,3-benzodiazepinek gyógyszerkémiailag jelentőségének felismerése magyar kutatók érdeme. A tofisopam csaknem mellékhatásmentes anxiolitikus hatású szer.





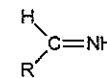
félacetál



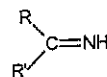
gyűrűs félacetál
(laktol)



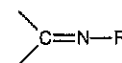
acetál



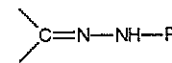
aldimin



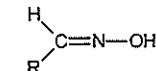
ketimin



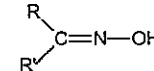
Schiff-bázis



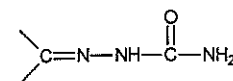
hidrazon



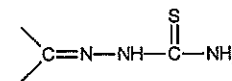
aldoxim



ketoxim



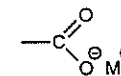
szemikarbazon



tioszemikarbazon



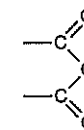
karbonsav



karbonsavsó



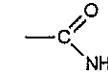
karbonsavhalogenid



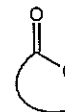
karbonsavanhidrid



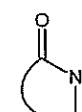
karbonsavészter



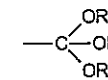
karbonsavamid



gyűrűs karbonsavészter
(laktón)



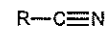
gyűrűs karbonsavamid
(laktám)



ortokarbonsav-
észter



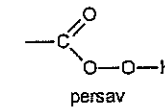
imidsavészter



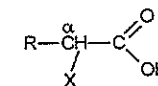
karbonsavnitril



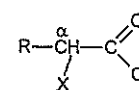
karbonsav
izonitril



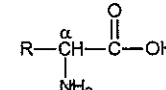
persav



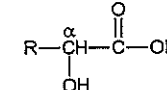
α -halokarbonsav



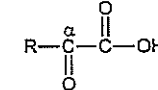
α -halokarbonsavhalogenid



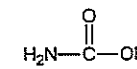
α -aminokarbonsav



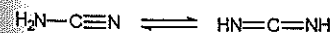
α -hidroxikarbonsav



α -oxokarbonsav

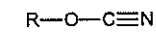


karbamidsavészter
(uretán)

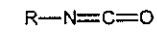


ciánamid

karbodiimid



ciánsavészter



izociánsavészter