

III. Telítetlen szénhidrogének (alkének, alkinek)

Szerkezeti szempontból legjellegzetesebb sajátosságuk az, hogy a molekula egy vagy több szénatompárja kettős ($\sigma\pi$, *alkének*), vagy hármas ($\sigma 2\pi$, *alkinek*) kötéssel kapcsolódik egymáshoz. Ipari méretekben magasabb forráspontú kőolajpárlatok krakkolásával vagy telített szénhidrogének dehidrogénezésével állíthatók elő:



Fizikai tulajdonságok

Apoláros vegyületek, azonban a kettős illetve a hármas kötések nagy helyi elektronsűrűsége miatt enyhe polározottság lép fel a molekulán belül. Ennek következtében a molekulák között némileg erősebb lesz a kölcsönhatás, mint az alkánok esetében. Ezáltal az alkének sűrűsége és olvadáspontja magasabb lesz mint a megfelelő szénatomszámú alkánoké, forráspontjuk némileg alacsonyabb. Az alkinek olvadás és forráspontja szintén magasabb mint az azonos szénatomszámú és hasonló szerkezetű alkánoké. Szerves oldószerekben jól oldódnak, vízzel nem elegyednek.

Kémiai tulajdonságok

Az **alkének** (olefin szénhidrogének) telített szénhidrogénektől eltérő fizikai és kémiai tulajdonságai a kettős kötésű szénatompár jelenlétéből származnak. *Ez a telítetlen vegyületek specifikus funkciós csoportja.* A π -kötés kisebb kötési energiájú, ezért az alkének az alkánoknál *nagyobb reakcióképességgel* rendelkeznek, ez elsősorban *addíciós reakciókban* nyilvánul meg. Elektrofil vagy gyöktípusú addícióval a kettős kötésű szénatomokra különböző atomok és atomcsoportok építhetők, ezért jelentőségük nagy a műanyagipar szempontjából (polimerizáció). Alkalmazták őket egyéb alapanyagok előállításában is. Az alkének könnyen oxidálhatók.

Az **alkinek** (acetilén szénhidrogének) képviselői közül nagy gyakorlati jelentősége miatt messzemenően kiemelkedik az acetilén (C_2H_2). Kémiai alapsajátosságai a rá jellemző háromszoros ($\sigma 2\pi$) kötésre vezethetők vissza. Reakciókészsége nagyrészt addíciós és oxidációs reakciókban, másrészt hidrogénatomjainak enyhén savas jellegében nyilvánul meg. (Az acetilén C-H kötése a C-C hármas kötés hatására a szénatom irányában polározottabb az alkánok C-H kötésénél, ezért kisebb energia szükséges a kötés heterolitikus felszakításához. Az acetilén tehát igen gyenge savként viselkedik!)

Acetilén előállítása és égése:

Az acetilén laboratóriumi előállítása klasszikus módon kalcium-karbidból történik víz segítségével:



A folyamat sav-bázis reakció: a víz - mint erősebb sav - az acetilént felszabadítja sójából.

Kísérlet

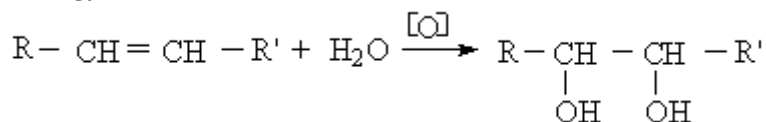
Egy lyukas fenekű kémcsőbe kalcium-karbidot teszünk, melynek száját az acetilén elvezetése és meggyújtása végett üvegsóvel ellátott egyfuratú dugóval zárjuk le. Az előállítás alkalmával a kémcsövet egy valamivel szélesebb, alul nedves vattát tartalmazó edénybe (kémcsőbe) helyezzük. A karbid és a víz érintkezésekor megindul az acetilén fejlődése. Az

acetilén meggyújtható, ekkor kormozó lánggal ég. Tökéletlen égése során szén, víz és széndioxid keletkezik:



Az acetilén oxigénfeleslegben tökéletesen elégethető. A reakció erősen exoterm, a láng magas hőmérsékletű, ezért hegesztésre használják.

Telítetlen vegyületek oxidálása



Kísérlet

Terpentinolaj (vagy étolaj) 1 cm³-éhez öntsünk híg kálium-permanganát oldatot és figyeljük meg a változást!

Magyarázat: A reakció során a szénvázban lévő kettős kötés oxidálódik: kétértékű alkohol (diol) keletkezik.

Izoprén és reakciói

A természetes kaucsuk telítetlen vegyület (poliizoprén cisz-izomerje). Monomerje az izoprén (2-metil-1,3-butadién, CH₂=C(CH₃)-CH=CH₂).

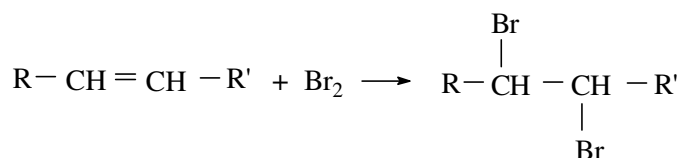
Kísérlet: A gumi depolimerizációja hevítéssel

Gázvezető csővel ellátott kémcsőben hevítsünk gumit! A képződött gőzöket vezessük híg KMnO₄ oldatba!

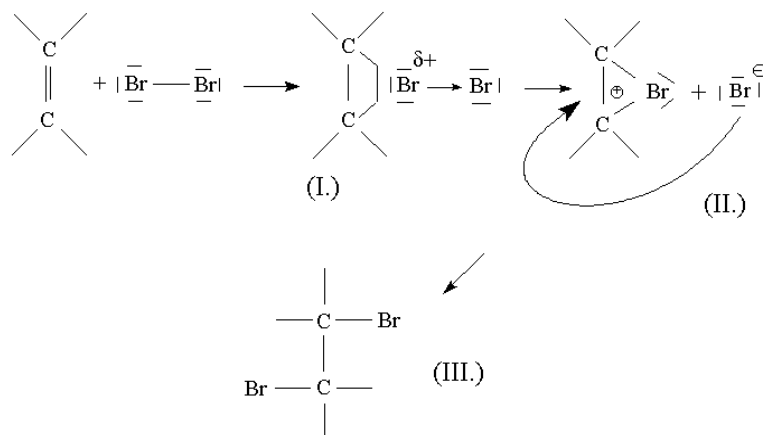
Magyarázat: Hő hatására a poliizoprén láncok felszakadoznak és a keletkezett kisebb molekulatöredékek elpárolognak. A permanganátionok a kettős kötésű szénatomok oxidációja közben redukálódnak, ezért az oldat elszíntelenedik.

Bróm addíciója alkénekre

A telítetlen szénhidrogének és a halogének addíciós reakcióra képesek:



A reakció mechanizmusa: A_E - Ionos mechanizmusú elektrofil addíció:



A brómmolekula az olefin elektrondús kettős kötéséhez közeledve heterolitikusan disszociál, a brómkation megkötését az átellenes oldalról a bromidion megkötése követi. Az olefin kettős kötése átmeneti π -komplex keletkezése közben „megfogja” a brómmolekulát (I). A brómmolekula heterolízisekor képződött brómkation bekapcsolódik a pillér atomokra és gyűrűs kation keletkezik (II). A gyűrű elektrondús partnerek (bromid anion) által támadható, de szterikus okok miatt csak a már megkötött brómmal ellentétes oldalról, ezért *transz-addíció*ról beszélünk (III). A mechanizmust alátámasztja az a megfigyelés, hogy kloridionok jelenlétében végzett brómmaddíció során vegyes addíciós termék is keletkezik. (Megjegyzés: nem a termék transz-szerkezetű, hanem a reakció lefolyása!)

Ezt a reakciót fel lehet használni a kettős kötések mennyiségi meghatározására.

Fény jelenlétében addíciós reakció mellett szubsztitúciós (helyettesítési) reakció is lejátszódhat a molekula telített szénatomjain, ezért a reakcióelegyet fénytől elzárt helyen kell tartani a reakció ideje alatt.

IV. Aromás szénhidrogének

A telített és telítetlen szénhidrogének mellett az aromás szénhidrogének alkotják a szénhidrogének harmadik fő csoportját. Gyakorlati szempontból igen jelentős vegyületek. Elsősorban mint kémiai kiindulási anyagok fontosak, egyesek mint oldószerek is jelentősek. Az aromás vegyületeket ipari méretekben korábban a kőszénkátrány frakcionált desztillálása során nyert párlatok további feldolgozásával nyerték, napjainkban kőolajpárlatok reformálásával állítják elő ezeket. Az így kapott termékek rendszerint nem egységesek.

A legegyszerűbb aromás szénhidrogén a benzol (C_6H_6). Szerkezetére jellemző, hogy minden szénatomhoz két további szénatom és egy hidrogénatom kapcsolódik. Bár a szénatomok számához képest kevés hidrogént tartalmaz, mégis azt tapasztaljuk, hogy a telítetlen vegyületekhez képest nagyon kevésbé reakcióképes. Míg az olefinekre az addíciós és oxidációs reakciók jellemzőek, a benzol ilyen reakciókban alig vesz részt. Szubsztitúciós reakciók viszont könnyebben kivitelezhetők, mint az olefineknél. Nagyfokú stabilitását, ellenállóságát elektronszerkezete, az aromás jelleg magyarázza, amely úgy alakul ki, hogy a benzolgyűrű hat elektronszámja nem áll össze lokalizált p-elektronpárokká, hanem egy delokalizált rendszert képez, amely együttesen tartozik a gyűrűhöz.

Fizikai tulajdonságok

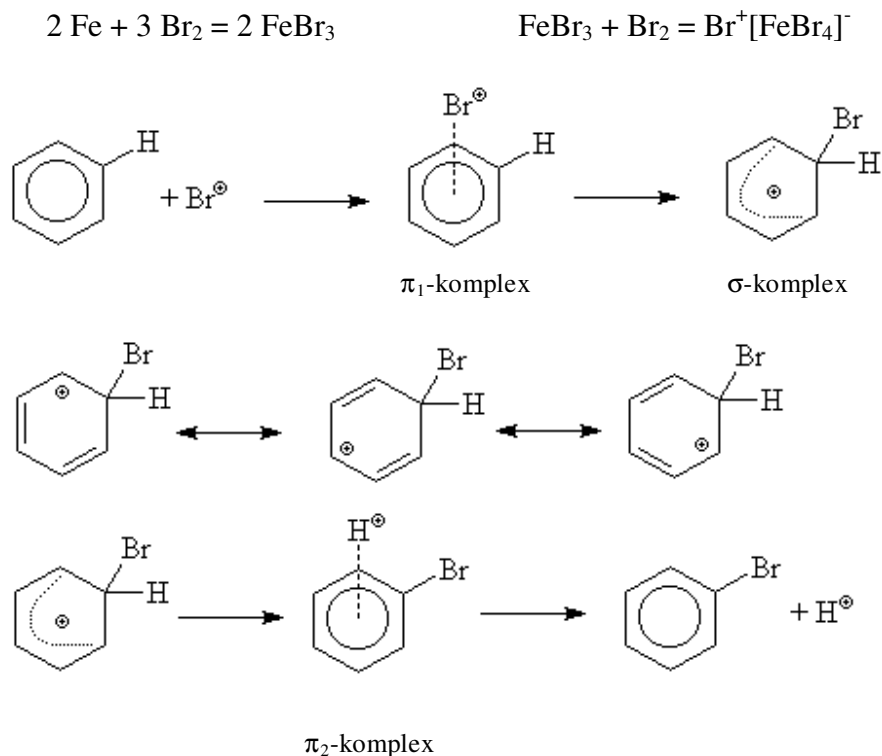
A kisebb molekulatömegű aromás szénhidrogének jellegzetes szagú, színtelen folyadékok. A kondenzált gyűrűs aromás szénhidrogének (pl. naftalin, antracén, fenantrén) szilárdak. A konjugáció kiterjedésével színessé válnak, majd színük fokozatosan mélyül. A grafit, mely kondenzált aromás gyűrűk sokaságából áll, fekete. Apoláros vegyületek. Vízben nem, szerves oldószerekben jól oldódnak. Forráspontjuk a megfelelő szerkezetű cikloalkánok forráspontjához közeli értékű.

Kémiai tulajdonságok

Az aromás szénhidrogének jellegzetes sajátossága a jelképesen három szomszédos kettős kötés átfedéséből származtatott *gyűrűs konjugált π -elektronrendszer*. A π -elektronok gyűrűben delokalizáltak, melynek következménye a nagyfokú stabilitás, viszonylag kismérvű reakciókészség. Az egységes, stabilis π -elektronrendszernek tulajdonítható, hogy átalakításaiknál a telített szénhidrogénekhez hasonlóan a helyettesítési reakciók uralkodnak,

de bizonyos körülmények között a telítetlen vegyületekre jellemző addíciós reakciókat is adják, bár hiányzik a spontán addíciós készség.

Az aromás szénhidrogének jellemző reakciótípusa az ionos mechanizmusú elektrofil szubsztitúció (S_E). Példa: a benzol brómozása vas katalizátor jelenlétében:



A bróm a vas katalizátorral a reakció során **Br⁺[FeBr₄]⁻** összetételű komplex sőt képez. A brómkationt az aromás gyűrű először π -komplex formában köti meg. A Br⁺ bekapcsolódásakor az aromás jelleg átmenetileg megszűnik, (5C,4 π)⁺ delokalizációs elektronrendszer, ún. σ -komplex alakul ki, amely protonvesztéssel stabilizálódik: az aromás szerkezet addíciós termék keletkezése helyett regenerálódik (tehát szubsztitúció játszódik le), amiért az aromás gyűrű telítetlen kötéseknél stabilisabb energiaállapota a felelős. A fenti reakciómechanizmussal analóg módon kation támadásán keresztül megy végbe az aromás vegyületek Friedel-Crafts alkilezése, arilezése és acilezése, továbbá nitrálása, szulfonálása, halogénezése stb.

A π -elektronok eloszlása az aromás szénhidrogének különböző típusainál eltérő, ez kémiai viselkedésükben is kifejezésre jut. A benzol (C₆H₆) → naftalin (C₁₀H₈) → antracén (C₁₄H₁₀) irányban az aromás jelleg csökken, a konjugált elektronok könnyebb gerjeszthetősége miatt a reakcióképesség növekszik.

Toluol oxidálása

Kísérlet

Öntsünk két kémcsőbe 1 cm³ 0,01 tömeg%-os KMnO₄ oldatot és 3-4 cm³ kénsavat, majd az egyikhez 1 cm³ toluolt (C₆H₅-CH₃), a másikhoz 1 cm³ benzolt (C₆H₆) töltsünk! Rázzuk össze az elegyet és ha szükséges, enyhén melegítsük! Figyeljük meg a kémcsövekben lejátszódó színváltozást!

Magyarázat: A toluol oxidálószerrek hatására előbb benzaldehiddé, majd benzoessavvá oxidálódik:

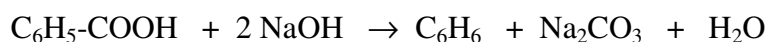


A toluol oxidálása az adott körülmények mellett csak az alifás szénhidrogéncsoporton lehetséges, mert az aromás gyűrűt stabilitásából következően alacsony hőmérsékleten nem lehet megbontani.

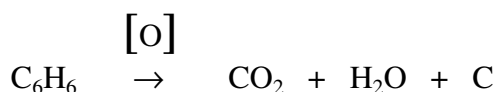
Benzol előállítása és égése

Kísérlet: Száraz izzítótégelybe szórjunk kb. 1 g benzoessavat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$) és kb. 2 g NaOH-ot! Fokozatosan erősödő lánggal hevítsük a tégelyt! Figyeljük meg a tapasztalt jelenséget!

Magyarázat: Lúg jelenlétében hevítés hatására a benzoessav dekarboxileződik:



Az így létrejövő benzol kormozó lánggal elég:



A benzol előbb leírt előállítása a metán nátrium-acetátból való előállításával analóg reakció.

Nitrobenzol előállítása a benzol nitrálásával

Kísérlet

Száraz kémcsőbe töltünk 2 cm^3 koncentrált kénsavat, majd ehhez 1 cm^3 koncentrált salétromsavat. A két sav elegyítését lassan, óvatosan, hűtés közben végezzük! A hideg sav keverékhez adjunk kis részletekben 1 cm^3 benzolt. Ha melegedést vagy vörösbarna gázok képződését észleljük, azonnal hűtsük a kémcsövet! Addig rázogassuk a keveréket, míg az összes benzol feloldódik, illetve átalakul. Ekkor öntsük a kémcső tartalmát 30 cm^3 hideg vízbe. A pohár alján összegyűlt nitro-benzolt mossuk, végül a terméket különítsük el! Óvatosan szagoljuk meg a képződött anyagot!

Magyarázat: A nitrálás során a benzol egyik hidrogénatomja nitrocsoporttal cserélődik ki.

A folyamatban a kénsav mint katalizátor vesz részt. A két sav közül a kénsav az erősebb, vele szemben a salétromsav bázisként viselkedik, vagyis protont vesz át a kénsavtól. A protonált salétromsavról könnyen leszakad egy vízmolekula, így nitróniumkation (NO_2^+) keletkezik. (Újabban *nitrilkation*nak nevezik.) A kation támadja a benzol elektronokban gazdag π -elektronrendszerét és egy átmeneti állapotban - egyensúlyon - keresztül kapcsolódik, majd egy proton távozik: elektrofil szubsztitúció megy végbe, akárcsak a benzol brómozása esetében.

Kísérlet: Naftalin nitrálása. 2 cm^3 cc. HNO_3 -hoz 0,5 g elporított naftalint adunk. Figyeljük meg, hogy rázogatáskor már hidegen is sárgulni kezd az elegy! Forrásban lévő vízfürdőn kb. 5 percig melegítjük, majd 10 cm^3 hideg vízbe öntjük az oldatot. A keletkezett nitro-naftalin narancsszínű olaj alakjában rakódik le. A kapott anyag fő tömege α -nitro-naftalin (1-nitro-naftalin).

Magyarázat: A reakció mechanizmusa megegyezik a benzol nitrálásának mechanizmusával, de nem igényel olyan erélyes körülményeket (kénsav nélkül is lejátszódik), ennek oka a naftalin nagyobb reakciókészsége.