

### 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.

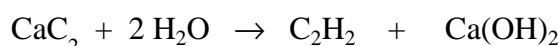
#### Kémiai tulajdonságok

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  $\pi$ -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

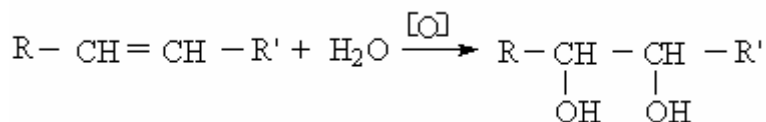
Egy lyukas fenekű kémcsőbe kalcium-karbidot teszünk, melynek száját az acetilén elvezetése és meggyújtása végett üvegsővel ellátott egyfuratú dugóval zárjuk le. Az előállítás alkalmával a kémcsövet egy valamivel szélesebb, alul nedves vattát tartalmazó edénybe (kémcsőbe) helyezzük. A karbid és a víz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

acetilén meggyújtható, ekkor kormozó lánggal ég. Tökéletesen 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 cm<sup>3</sup>-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, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>).

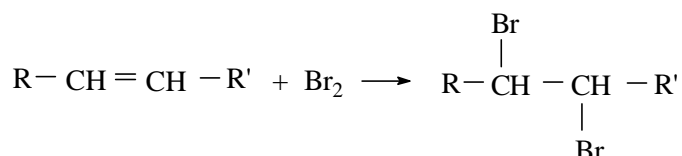
**Kísérlet:** A gumi depolimerizációja hevítéssel

Gázvezető csővel ellátott kémcsőben hevítsünk gumit! A képződött gőzöket vezessük híg KMnO<sub>4</sub> oldatba!

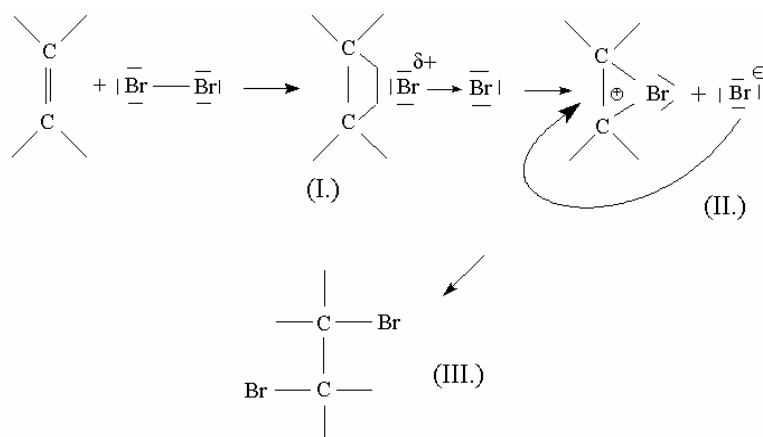
**Magyarázat:** Hő hatására a poliizoprén láncok felszakadoznak és a keletkezett kisebb molekulatöredékek elpárolognak. A permanganátionok a kettős kötésű szénatomok oxidációja közben redukálódnak, ezért az oldat elszíntelenedik.

### Bróm addíciója alkénekre

A telítetlen szénhidrogének és a halogének addíciós reakcióra képesek:



A reakció mechanizmusa: **A<sub>E</sub>** - 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  $\pi$ -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 elektronszomszédja nem áll össze lokalizált p-elektronpárokká, hanem egy delokalizált rendszert képez, amely együttesen tartozik a gyűrűhöz.

##### Fizikai tulajdonságok

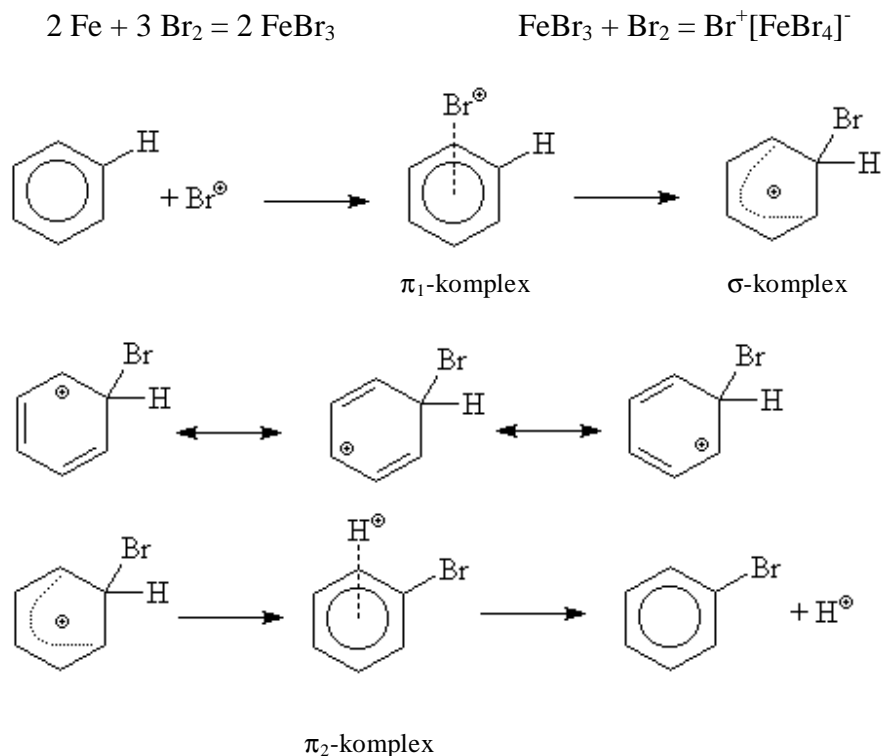
A kisebb molekulatömegű aromás szénhidrogének jellegzetes szagú, színtelen folyadékok. A kondenzált gyűrűs aromás szénhidrogének (pl. naftalin, antracén, fenantrén) szilárdak. A konjugáció kiterjedésével színessé válnak, majd színük fokozatosan mélyül. A grafit, mely kondenzált aromás gyűrűk sokaságából 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  $\pi$ -elektronrendszer*. A  $\pi$ -elektronok gyűrűben delokalizáltak, melynek következménye a nagyfokú stabilitás, viszonylag kismérvű reakciókészség. Az egységes, stabilis  $\pi$ -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<sub>E</sub>). Példa: a benzol brómozása vas katalizátor jelenlétében:



A bróm a vas katalizátorral a reakció során **Br<sup>+</sup>[FeBr<sub>4</sub>]<sup>-</sup>** összetételű komplex sőt képez. A brómkationt az aromás gyűrű először  $\pi$ -komplex formában köti meg. A Br<sup>+</sup> bekapcsolódásakor az aromás jelleg átmenetileg megszűnik, (5C,4 $\pi$ )<sup>+</sup> delokalizációs elektronrendszer, ún.  $\sigma$ -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.

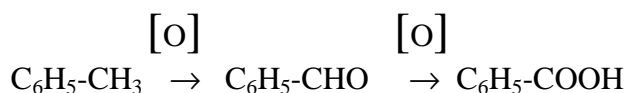
A  $\pi$ -elektronok eloszlása az aromás szénhidrogének különböző típusainál eltérő, ez kémiai viselkedésükben is kifejezésre jut. A benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) → naftalin (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) → antracén (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) irányban az aromás jelleg csökken, a konjugált elektronok könnyebb gerjeszthetősége miatt a reakcióképesség növekszik.

### ***Toluol oxidálása***

#### Kísérlet

Öntsünk két kémcsőbe 1 cm<sup>3</sup> 0,01 tömeg%-os KMnO<sub>4</sub> oldatot és 3-4 cm<sup>3</sup> kénsavat, majd az egyikhez 1 cm<sup>3</sup> toluolt (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>3</sub>), a másikhoz 1 cm<sup>3</sup> benzolt (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) töltsünk! Rázzuk össze az elegyet és ha szükséges, enyhén melegítsük! Figyeljük meg a kémcsövekben lejátszódó színváltozást!

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

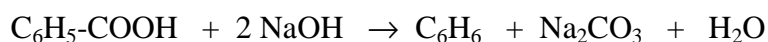


A toluol oxidálása az adott körülmények mellett csak az alifás szénhidrogéncsoporton lehetséges, mert az aromás gyűrűt stabilitásából következően alacsony hőmérsékleten nem lehet megbontani.

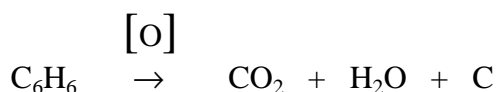
### ***Benzol előállítása és égése***

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

Magyarázat: Lúg jelenlétében hevítés hatására a benzoosav 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  $2 \text{ cm}^3$  koncentrált kénsavat, majd ehhez  $1 \text{ cm}^3$  koncentrált salétromsavat. A két sav elegyítését lassan, óvatosan, hűtés közben végezzük! A hideg sav keverékhez adjunk kis részletekben  $1 \text{ cm}^3$  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  $30 \text{ cm}^3$  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 ( $\text{NO}_2^+$ ) keletkezik. (Újabban *nitrilkation*nak nevezik.) A kation támadja a benzol elektronokban gazdag  $\pi$ -elektronrendszerét és egy átmeneti állapotban - egyensúlyon - keresztül kapcsolódik, majd egy proton távozik: elektrofil szubsztitúció megy végbe, akárcsak a benzol brómozása esetében.

Kísérlet: Naftalin nitrálása.  $2 \text{ cm}^3$  cc. $\text{HNO}_3$ -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  $10 \text{ cm}^3$  hideg vízbe öntjük az oldatot. A keletkezett nitro-naftalin narancsszínű olaj alakjában rakódik le. A kapott anyag fő tömege  $\alpha$ -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.