

V. Szénhidrogének hidroxiszármazékai

Szerkezeti jellemzőjük, hogy adott szénváz egy vagy több szénatomjához hidroxilcsoport kapcsolódik. A hidroxilcsoportot kötő szénatom jellege (telített, telítetlen, aromás) és rendűsége (primer, szekunder, tercier) valamint a hidroxilcsoportok száma determinálja tulajdonságaikat. A hidroxilcsoporthoz (-OH) kapcsolódó különböző típusú szénhidrogén molekularészek az -OH csoportokra eltérő hatást fejtenek ki, emiatt a telített, telítetlen ill. aromás szénatomhoz kötött -OH csoportok sajátosságai (kötés polaritása, reakciókészség stb.) jellemzően különböznek egymástól, ami egyben a hidroxiszármazékok csoportosításának alapját képezi.

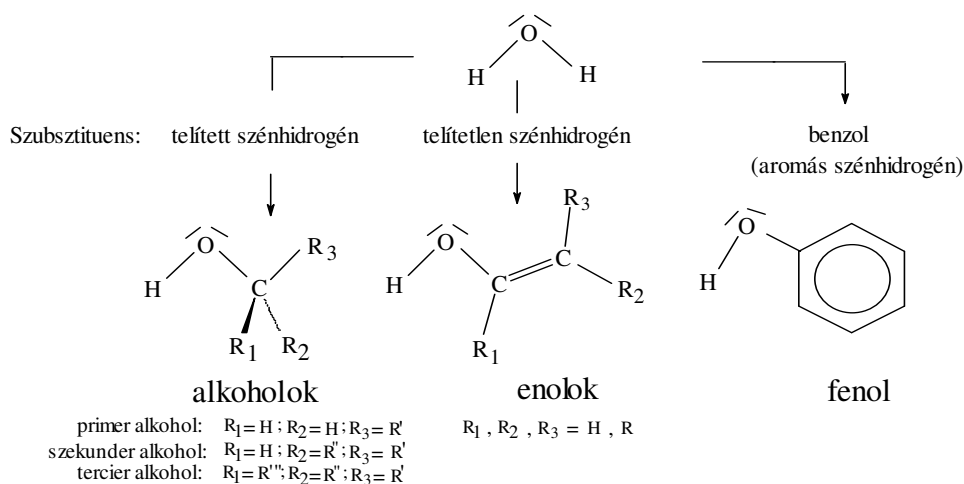
A hidroxivegyületeket három szempont szerint szokás csoportosítani:

- A hidroxilcsoporthoz kapcsolódó szénhidrogénlánc jellege alapján: A telített szénhidrogénekből képzett származékokat **alkoholoknak**, a telítetlen szénhidrogének kettős kötésű szénatomjához kapcsolódó hidroxilcsoportot tartalmazó származékokat **enoloknak**, az aromás gyűrűn hidroxilcsoporttal szubsztituált vegyületeket **fenoloknak** nevezzük.
- Az egy molekulában található hidroxilcsoportok száma szerint megkülönböztetünk egy **két-, három- vagy többértékű** alkoholokat ill. fenolokat.
- A hidroxilcsoportot viselő szénatom rendűsége szerint vannak első-, másod- és harmadrendű (**primer, szekunder és tercier**) alkoholok.

Fizikai tulajdonságok

A szénhidrogének hidroxiszármazékait jelképesen a víz egyik hidrogénatomjának helyettesítésével képezhetjük.

Egyértékű hidroxiszármazékok



A vízhez való hasonlóságukat - így a vízben való oldhatóságukat is - a szénhidrogénecsoport és a hidroxilcsoport aránya szabja meg. A normállancú telített alkoholok homológ sorában a forráspont a szénatomszámmal nő. Forráspontjuk a relatív molekulatömegükhöz képest magas: már a legegyszerűbb alkohol, a metanol is folyékony

halmazállapotú szobahőmérsékleten, bár molekulatömege az etánéval majdnem azonos. A szénlánc növekedésével a különbség némileg csökken, amit a következő táblázat is mutat:

	Moláris tömeg (g/mol)	Forráspont (°C)
Etán	30	-89
Metanol	32	65
n-Heptán	100	98
<i>1-Hexanol</i>	<i>102</i>	<i>156</i>
<i>Fenol</i>	<i>94</i>	<i>181</i>

A viszonylag magas forráspont oka az, hogy a hidroxilcsoportok miatt poláros molekulák orientálódnak és asszociálódnak egymással. Az asszociációt a hidroxilcsoportok hidrogénatomjai és az oxigénatomok magános elektronpárja közötti kölcsönhatás, az ún. hidrogénhíd-kötés kialakulása teszi lehetővé. A dipólorientációval függ össze az alkoholok és fenolok vízdoldhatósága is. A víz hidrogénhidak révén asszociált halmazába a rövid szénhidrogénláncok még be tudnak épülni, tehát a kisebb szénatomszámú alkoholok vízben jól oldódnak. Az alkyllánc növekedésével fokozatosan csökken a vízdoldhatóság, előtérbe lép a szénhidrogén csoport apoláros (lipofil) jellege.

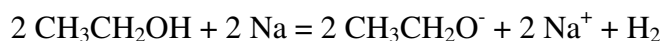
Kémiai tulajdonságok

Az alkoholos, enolos és fenolos hidroxilcsoportok kémiai tulajdonágai közötti eltérést az **-OH** csoport σ -kötésének polározottsága határozza meg. Az oxigén- és hidrogénatomok σ -kötése a víz kötési polaritását alapul véve az alkoholos-, enolos és fenolos **-OH** csoportok esetében különböző.

Az alkoholos hidroxilcsoportban az O-H kötés polaritása kisebb, mint a vízmolekulában. Ez azzal magyarázható, hogy a víz egyik hidrogénatomját helyettesítő alkilcsoport elektronküldő (+I_S) hatású, így növeli az oxigénatom környezetében az elektronsűrűséget, ezért az oxigénatom kevésbé vonzza az O-H kötés elektronjait. A kötés heterolitikus felszakadása nehezebben történhet meg, az alkoholos hidroxilcsoport tehát kevésbé hajlamos proton leadására, mint a víz. Ezt támasztják alá a disszociációra jellemző pK_S értékek. (pK_S = - lg K_S)

	H-OH	CH ₃ -OH	CH ₃ CH ₂ -OH
pK _S	15,6	16	17

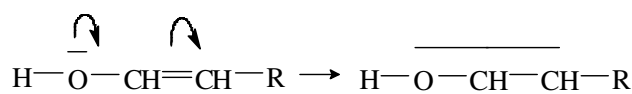
Az alkoholok savas jellege abban nyilvánul meg, hogy a hidroxilcsoport hidrogénatomja fémmel helyettesíthető, például vízmentes etanolban a nátrium hidrogénfejlődés közben oldódik:



A keletkezett vegyület az etanol nátriumsója (nátrium-etoxid, nátrium-etilát v. nátrium-etanolát). Az alkoholátok víz hatására alkohollá és nátrium-hidroxiddá alakulnak át. (A víz mint erősebb sav az alkoholt felszabadítja sójából.)

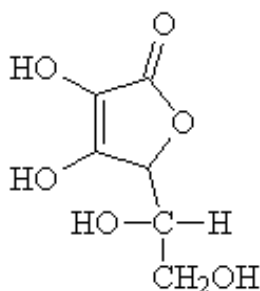
Az enolos hidroxilcsoportokat tartalmazó vegyületek esetében az alkoholok enyhe savasságáért felelős **O-H** kötés polaritása növekszik. Az oxigén egyik magános elektronpárja az enolos szénatom π -kötőelektronpárjával konjugációba lép, ennek következtében csökken a hidroxilcsoport oxigénjének elektronsűrűsége, ami az **O-H** σ -kötést tovább polarizálja. Az

alkoholokhoz viszonyított nagyobb mértékű O-H kötés-polaritás annak az eredménye, hogy a p- π konjugáció elektronsűrűség-csökkentő hatását a viszonylag nagy elektronvonzó képeségű oxigén úgy igyekszik kiegyenlíteni, hogy a hidrogénatomtól a σ -kötőelektronpárt még inkább maga felé vonzza.

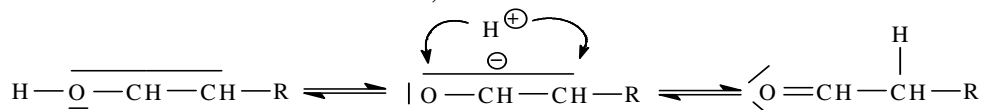


p- π konjugáció

Az enolos -OH csoport σ -kötése az alkoholokénál polározottabb, az enolok a víznél is erősebb savak. Ennek jelentőségét korlátozza, hogy az enolok bomlékonyak, vizes oldatban az alábbiakban leírt tautoméria miatt oxovegyületté alakulnak. Az enolok savasságának bemutatására jó példa az aszkorbinsav, amelynek gyenge savas jellege közismert.



A proton viszonylag nagy mértékű disszociációjával magyarázható, hogy az enolok híg lúgokban oldódnak, míg az alkoholok egy bizonyos szénatomszám felett nem. Mivel az enolok disszociációjában keletkező anion töltése három atomon oszlik meg, a leszakadt proton - a disszociációs egyensúly dinamikus jellege folytán - nemcsak az oxigénatommal léphet kapcsolatba, hanem a delokalizált rendszer szélső szénatomjával is. Így az enolos formánál rendszerint stabilabb izomer, un. keto-forma alakulhat ki.



keto-enol tautoméria

Az **enol-** és **keto-formák** fenti egyensúlyát **keto-enol tautomériának** nevezzük. A **tautoméria** egy hidrogénatom helyzetének megváltozásából adódó izoméria. Az ilyen - egymásba spontán átalakuló - izomereket tautomereknek nevezzük.

Fenolos vegyületeknél a hidroxilcsoport oxigénatomjainak valamelyik magános párja az aromás gyűrű delokalizált elektronrendszerével kerül átfedésbe. A magános pár gyűrűhöz történő konjugációja és a hidrogénnél nagyobb elektronegativitású szénatom jelenléte - az enolokhoz hasonlóan - együttesen idézi elő az -OH csoport oxigénje elektronsűrűségének csökkenését. A fenolos -OH csoport σ -kötése az alkoholos O-H kötésnél polározottabb, a fenolok erősebb savak.

A szénhidrogének hidroxiszármazékainak kémiai tulajdonságaiban mutatkozó eltérések nem csak a különböző O-H polaritásban nyilvánulnak meg. Az -OH csoport polaritásának növekedésével a hidroxilcsoportot hordozó szénatom környezetében növekedik az elektronsűrűség, ami a szénatomok nukleofil reakciókban való részvételét gátolja. A hidroxilcsoportot hordozó szénatom alkoholok esetében képes nukleofil szubsztitúciós reakciókra, a fenoloknál már nem.

Metil-alkohol enyhe oxidációja

Kísérlet: Rézdrótot hevítünk vörös izzásig! A lángból kivéve a rézdróton fekete réz(II)-oxid bevonat jön létre. A még izzó drótot 1 cm^3 metil-alkoholt tartalmazó kémcsőbe dobjuk. A drót rózsaszínűvé válik, a kémcsőben szúrós szagú gőz fejlődik.

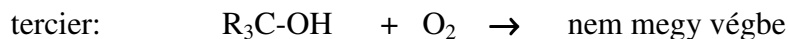
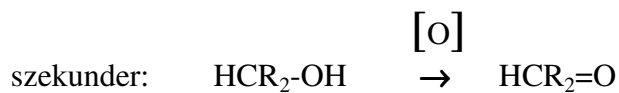
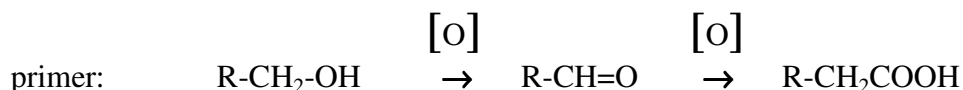
Magyarázat: A réz felületén izzításkor képződött réz(II)-oxid a metanolt formaldehiddé oxidálja:



Alkoholok oxidációja

Kísérlet: $1-1\text{ cm}^3$ metil-alkoholt, izopropil-alkoholt és *terc*-butil-alkoholt kémcsőbe öntünk, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hozzáadása után tömény kénsavval indítjuk be a reakciót.

Magyarázat: A primer alkoholok enyhébb oxidációja aldehidet, erősebb oxidációja karbonsavat szolgáltat. Szekunder alkoholokból oxidálással ketonok képződnek, erősebb körülmények között molekulaszakadással két karbonsav keletkezik. A terciér alkoholok csak erősebb körülmények között oxidálhatók, a folyamat mindig molekulaszakadással jár.



A fenolos hidroxilcsoport tulajdonságai

Kísérlet: Szórjunk két kémcsőbe fél kanálnyi fenolt, az egyikbe öntsünk desztillált vizet (1), a másikba etil-alkoholt (2). Mártsunk a vizes oldatba indikátorpapírt és állapítsuk meg a kémhatást. Hasonlítsuk össze a vízben és az alkoholban való oldódás mértékét! A vizes fenol-oldathoz (1) adjunk annyi 2 mol/dm^3 koncentrációjú nátrium-hidroxid oldatot, hogy a fenol teljesen feloldódjon! A vizes oldathoz (1) adjunk sósavoldatot. Figyeljük meg, hogy a fenol kicsapódik!

Magyarázat: A fenol savasabb tulajdonságának magyarázatát lásd a fenolos -OH csoport polaritása tárgyalásánál! A fenol alkoholban azért oldódik jobban, mert oldódásakor a szolvátburok kialakításában - apoláros kölcsönhatás létesítésén keresztül - az aromás gyűrű is részt vesz.

Kísérlet: 5 cm^3 2% tömegszázalékos fenololdathoz adjunk kb. 3 cm^3 telített brómos vizet! Figyeljük meg, hogy sárgásfehér, jellegzetes szagú csapadék képződik.

Magyarázat: A fenol Br_2 molekulákkal *elektrofil szubsztitúciós reakciókban* 2,4,6-tribróm-fenolt ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$) hoz létre. A reakció a fenol minőségi és mennyiségi kimutatására egyaránt alkalmas.

Fenolos hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek kimutatása vas(III)-kloriddal

Kísérlet

Híg fenol (C_6H_5-OH), hidrokinon ($C_6H_4(OH)_2$), pirogallol ($C_6H_3(OH)_3$) és szalicilsav ($C_6H_5OH-COOH$) oldathoz adjunk egy-egy csepp vas(III)-klorid oldatot. Figyeljük meg a színváltozást!

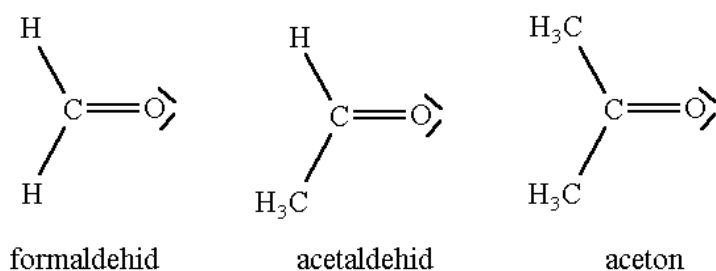
Magyarázat: A fenolos hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületek vas(III)-kloriddal színes komplexeket vagy sókat képeznek. Ezt a tulajdonságukat használhatjuk minőségi kimutatásukra és mennyiségi meghatározásukra.

VI. Oxovegyületek (aldehidek és ketonok)

A szénatom és a hozzá kapcsolódó oxo-helyzetű oxigén ($=O$; oxocsoport) együttesen karbonilcsoportot ($C=O$) képez. A láncvégi karbonilcsoportot ($-CHO$, un. formilcsoportot) tartalmazó vegyületek az **aldehidek**, a láncmenti (csak szénatomokhoz kapcsolódó) karbonilcsoporttal rendelkezők a **ketonok**.

Az oxovegyületeket nem csak a karbonilcsoport(ok) helyzete és száma szerint csoportosíthatjuk, hanem a hozzá kapcsolódó szénlánc(ok) szerkezete, telítettségi foka szerint, továbbá a szénláncon lévő egyéb funkciós csoportok (halogének, hidroxilcsoportok stb.) minősége és száma alapján is. (Az oxovegyületek csoportosítását lásd a *Szerves kémia előadás* anyagában!)

Az oxovegyületek legegyszerűbb képviselői az egy karbonilcsoporttal rendelkező monooxovegyületek. Ebben a csoportban a legkisebb szénatomszámú és talán legismertebb vegyületek a formaldehid (metanal), az acetaldehid (etanal) és az aceton (dimetil-ke-ton vagy propanon). Szerkezeti képletük megadásán keresztül kiemeljük annak fontosságát, hogy az sp^2 hibridállapotából következően a karbonil-szénatom közel 120° -os ve-gyértékszögekkel rendelkezik, a szénatom és a hozzá kapcsolódó három atom egy síkban helyezkedik el.

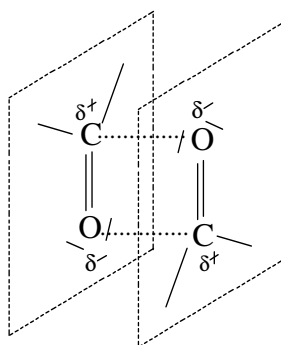


Fizikai tulajdonságok

Az oxovegyületek a nagy elektronegativitású oxigénatomhoz kapcsolódó hidrogénatom hiányában hidrogénhíd képzésére nem képesek. *Forráspontjuk ennek megfelelően lényegesen alacsonyabb, mint a megfelelő alkoholoké.*

	Moláris tömeg (g/mol)	Forráspont (°C)
<i>Formaldehid</i>	30	-21
Metanol	32	65
<i>Acetaldehyd</i>	44	20
Etanol	46	78
<i>Aceton</i>	58	56
i-Propil-alkohol	60	97

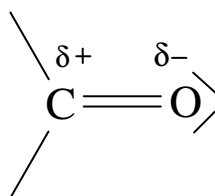
A C=O kettős kötés polározottsága következtében dipólus-asszociátumok kialakulására van lehetőség (ld. dipól-dipól kölcsönhatás), ez a kölcsönhatás azonban *gyengébb* a hidrogénhid-kötésnél.



A szénlánc hosszúságának növekedésével egyre inkább a van der Waals kölcsönhatások kerülnek előtérbe. Az oxovegyületek elektrondús oxigénatomjuk révén vízmolekulákkal erős hidrogénhidakat képesek alkotni, ezért a kisebb szénatomszámú oxovegyületek vízben jól oldódnak.

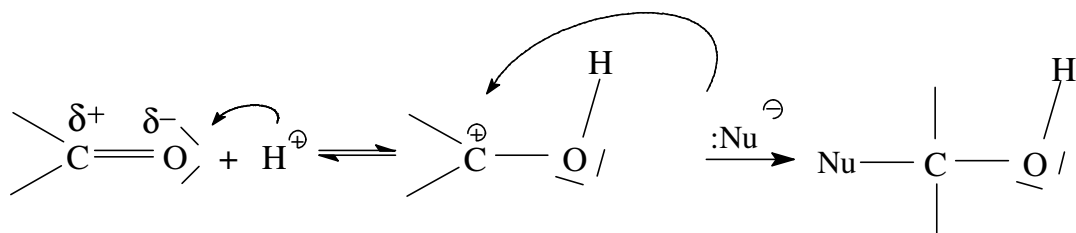
A karbonilcsoport kémiai sajátosságai

A karbonilcsoport kettős kötése az oxigén és szén eltérő elektronegativitása ($EN_C=2,5$, $EN_O=3,5$) miatt poláros, dipólmomentummal rendelkezik ($\approx 2,8$ D).

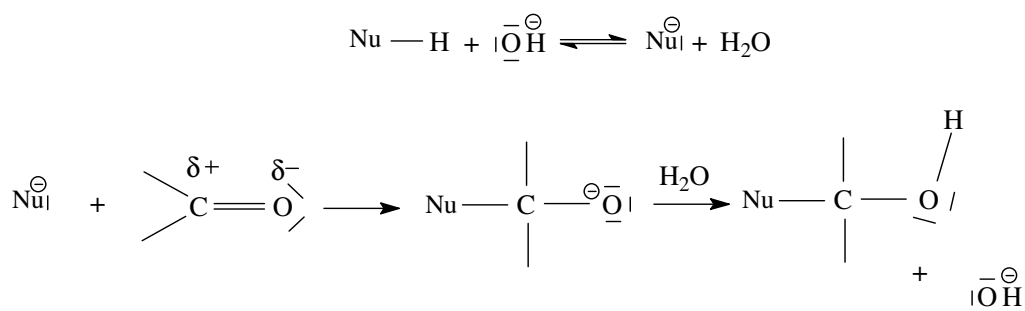


Az alkének C=C kötéséhez hasonlóan a C=O kötés is hajlamos addícióra, de poláros jellege miatt elsősorban aszimmetrikus szerkezetű molekulákat addicionál, a reagensek poláros vagy ionos molekulárszeivel ill. funkciós csoportjaival lép kölcsönhatásba. A karbonilcsoport addíciós reakcióinak túlnyomó része nukleofil addíció (A_N), melyet savak vagy bázisok egyaránt katalizálhatnak. Ugyancsak a kötés polározottságából következik, hogy a C=O kötés A_N reakcióinak iránya megszabott: magános párral ill. elektronokban gazdag

környezettel rendelkező reagensek mindig a δ^+ szénatomon, az elektronhiányos reagensek δ^- oxigénatomon támadhatnak. Az addíció az alkénekétől eltérően irányítottan megy végbe. Savval katalizált nukleofil addíció esetén az általános reakcióegyenlet a következő:



A bázissal katalizált A_N reakció általános egyenlete:



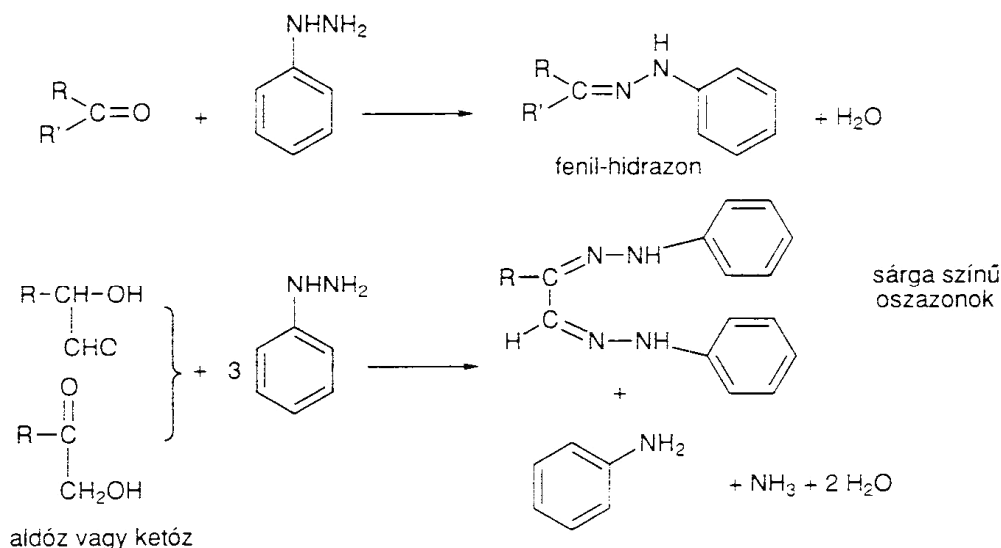
A C-atomhoz kapcsolódó azon funkciós csoportok, amelyek növelik a karbonilszénatom elektronsűrűségét, vagy szterikus okokból gátolják a nukleofil reagens támadását, csökkentik az oxovegyületek addíciós reakciókészségét. Ezzel magyarázható a ketonok aldehidekhez viszonyított kisebb mértékű addíciós készsége. (Az alkilcsoport - így a metilcsoport is - ún. elektronküldő funkciós csoport.)

Az oxovegyületekre a már tárgyalt addíciós reakciókon kívül kondenzáció és az aldehidek esetében oxidáció is jellemző.

Aldehidek, ketonok kimutatása fenil-hidrazin próbával

Kísérlet: kémcsőben $0,5 \text{ cm}^3$ vagy $0,2-0,3 \text{ g}$ mintát 2 cm^3 etanolban oldunk és az oldathoz 5 cm^3 fenil-hidrazin reagenst öntünk. Amennyiben az oldat zavaros, további alkoholt adunk hozzá. a reakcióelegyet 10-15 percig vízfürdőn melegítjük, majd szobahőmérsékletre hűtjük. Kristályos csapadék vagy olajszerű kiválás figyelhető meg. Ha csapadékkiválás nem észlelhető, 3 cm^3 vizet adunk az oldathoz. A kristályok szűrhetők, vízből, alkoholból átkristályosíthatók.

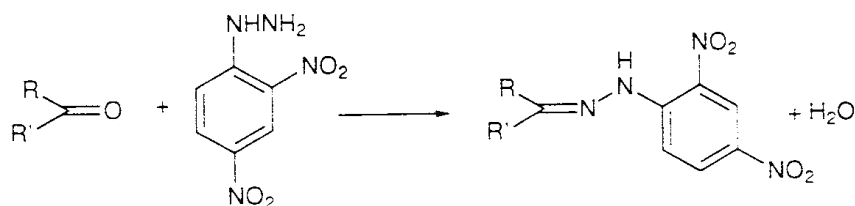
Magyarázat: A fenil-hidrazin reagens a legáltalánosabb reagens aldehidekre vagy ketonokra, a keletkező vegyület a megfelelő hidrazon. Az átkristályosított hidrazonokat a vizsgált vegyület jellemző származékának tekinthetjük, melyek felhasználhatók a kiindulási vegyület meghatározására. Az aldózok és ketózok 3 mol fenil-hidrazinnal reagálva sárga színű kristályos származékokat, oszazonokat képeznek. Az oszazonok alkalmasak cukrok kimutatására, esetleg azonosítására, olvadáspontjuk alapján.



Aldehidek és ketonok kimutatása 2,4-dinitro-fenil-hidrazin próbával

Kísérlet: Kémcsőben 3 cm^3 2,4-dinitro-fenil-hidrazin reagenshez 2 csepp ($0,1 \text{ g}$) mintát adunk és erősen összerázzuk. Ha azonnal nem képződik csapadék, 10 percig állni hagyjuk az oldatot.

Magyarázat: Kristályos termék vagy olaj keletkezése esetén a reakció pozitív. A 2,4-dinitro-fenil-hidrazonok a fenil-hidrazonoknál könnyebben keletkeznek és a vízben való oldhatóságuk általában a fenil-hidrazonoknál kisebb. Oszazon-próbák kivitelezésére a fenil-hidrazin alkalmasabb.



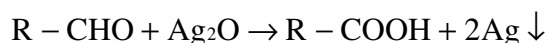
Ha ismeretlen vegyület 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnal pozitív próbát ad, az aldehidcsoport jelenlétének megállapítására alkalmas próbákkal, pl. a Schiff- vagy a Fehling-próbával további vizsgálatokat végzünk. Amennyiben nem tudunk aldehidcsoportot kimutatni, a vizsgált vegyületet ketonnak tekintjük.

Aldehidek jellemző reakciói

Tollens (ezüsttükör)-próba

Kísérlet: Tiszta kémcsőbe 2 cm^3 5 %-os ezüst nitrát oldatot öntünk, majd óvatosan annyi 2 %-os ammónium-hidroxid oldatot adunk hozzá, hogy a közben kivált fehér csapadék feloldódjon. A frissen elkészített reagenshez 2-3 csepp vagy 0,05 g mintát adunk, majd vízfürdőbe tesszük és óvatosan melegítjük.

Magyarázat: Pozitív reakció esetén a kémcső falán ezüst színű bevonat (ezüsttükör) jelenik meg. Ezüsttükör helyett fekete fémezüstből álló csapadék válik le, ha a kémcső fala nem elég tiszta.



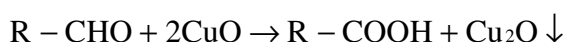
Ezen próba alifás és aromás aldehidek kimutatására alkalmas.

Fehling-próba

Kísérlet: A Fehling-oldatot frissen készítjük az I és a II jelzésű reagensoldatok egyenlő arányú elegyítésével. Kémcsőben a vizsgálandó minta 0,2 g-jának 5 cm^3 vízzel készített oldatához 5 cm^3 Fehling-oldatot adunk és a kémcső tartalmát 1-2 percig óvatosan forraljuk.

Fehling I-oldat: 3,46 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 50 cm^3 vízben feloldva. Fehling II-oldat: 17,3 g kálium-nátrium tartarát és 7,0 g nátrium-hidroxid 50 cm^3 vízben feloldva.

Magyarázat: Sárga vagy vörös csapadék megjelenése esetén a próba pozitív. A Fehling-oldatot csak az alifás aldehidek redukálják, az aromás aldehidek és a ketonok nem reagálnak.

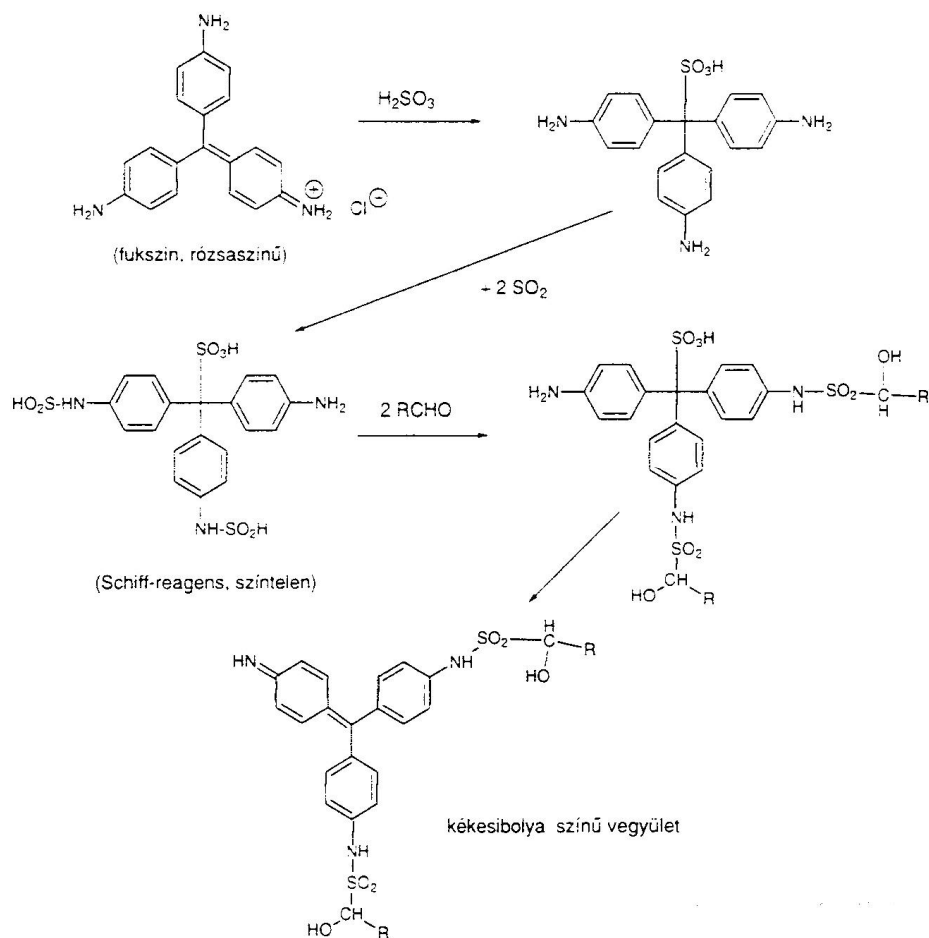


(A Fehling-próba részletes magyarázatát lásd a szénhidrátok Fehling-reakciójánál.)

Schiff-próba

Kísérlet: Kémcsőbe 2 cm^3 Schiff-reagenst mérünk be és 2 csepp vagy 0,05 g mintát adunk hozzá. A kémcsövet gyengén rázzuk és figyeljük a 3-4 percen belül kialakuló színeződést. A próba során ügyelni kell arra, hogy az oldat savas legyen és kerüljük a hevítést.

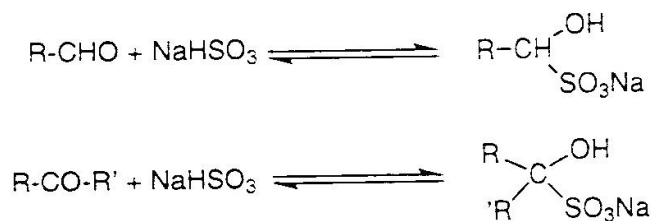
Magyarázat: Pozitív próba során az oldat vöröses ibolya lesz. A keletkező komplex kémiai szerkezete és színe eltér a kiindulási fukszinétól. Néhány keton és telítetlen vegyület a reagensből keletkező kénessavval reagálva regenerálja a fukszin eredeti színét. Ezért a világos rózsaszín elszíneződés nem jelent az aldehidekre nézve pozitív eredményt.



Nátrium-biszulfit-próba

Kísérlet: A próbához mindig frissen készített nátrium-hidrogén-szulfit oldatot használunk. A reagens 1 cm³-éhez kémcsőben 0,3 g mintát adunk. A kémcsövet ledugaszolva erőlesen rázzuk, majd megfigyeljük, képződik-e fehér csapadék.

Magyarázat: Az addíciós biszulfitvegyület képződése az aldehid- és a reaktív ketoncsoportot tartalmazó vegyületek általánosan jellemző reakciója. A kis molekulatömegű származékok vízben általában jól oldódnak, az aldehideken kívül metil-ketonok és kisebb molekulatömegű ciklikus ketonok (ciklooktanonig) is adnak addíciós vegyületeket. Néhány metil-keton, pl. aril-metil-keton ugyanakkor nem reagál a reagenssel.



A származékok csak semleges közegben stabilisak !