

# Éterek, olefinek

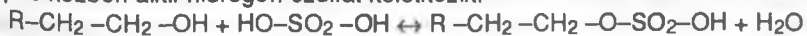
Kiegészítés Dr. Kajtár Márton – Dr. Varga Ernő: Kémia  
II. gimnáziumi tankönyv "ÉTERKÉPZŐDÉS" c.  
fejezetéhez

BOTYÁNSZKY JÁNOS

Az OKTV 1991/92. első fordulójában szereplő szerves kémiai feladat az éterek, illetve olefinek alkoholból történő, kénsav katalizálta dehidratálásával foglalkozott. (A feladatot és megoldását lásd a cikk végén.) Néhány esetben a címben szereplő tankönyv ide vonatkozó fejezetének értelmezésénél bizonytalanság merült fel, ezért talán nem érdektelen, ha ezen alkalmat felhasználva, a tankönyv egyébként is szűkre szabott kereteit talán túllépve, szót ejtünk ezen reakció típus részleteiről, s egyúttal az éterek egyéb előállítási módjáról is.

Ha felírunk egy szerves kémiai reakciót, akkor arról tudni kell, hogy az esetek többségében csak azt jelzi, hogy ha a felírt kiindulási anyagokat egymással összehozzuk, és az adott reakciókörülményeket biztosítjuk, mi lesz a reakció fő iránya. Általában mindig megvan a lehetősége egy vagy több mellékreakciónak, ami adott esetben esetleg főiránnyá is tehető a körülmények megfelelő változtatásával.

Ha egy alkoholt tömény kénsavval szobahőmérsékleten reagáltatunk, akkor vízképzés közben alkil-hidrogén-szulfát keletkezik.

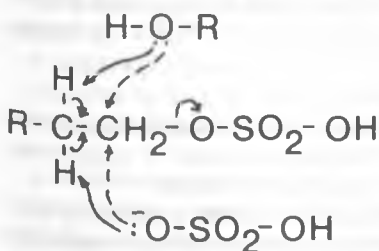


Ez a folyamat, minthogy közönséges észterezési reakció, egyensúlyra vezet, tehát mindenképpen vannak jelen a rendszerben alkohol és kénsav molekulák, illetve hidrogén-szulfát anionok. Ezen részecskék, mivel oxigéneken nemkötő e-párt tartalmaznak, viselkedhetnek nukleofilként és bázisként is. Az, hogy melyik tulajdonság kerül előtérbe, több tényezőtől is függ. Ha a hőmérsékletet emeljük, itt mindkét reakcióútra lehetőség van:

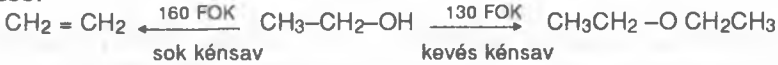
Ha a nemkötő e-párral rendelkező részecske támadása a hajdani alkoholos OH- csoportot hordozó C-atomon történik, akkor szubsztitúció játszódik le, és – az alkohol molekula támadása esetén – éter keletkezik (a hidrogén-szulfát-anion esetén nyilvánvalóan változás nem tapasztalható). A másik lehetőség, hogy a mellette levő -C-atomról proton leszakítása történik. Ekkor elimináció játszódik le, és olefin keletkezik (a nyilak az elektronok elmozdulását jelzik).

Most nézzük meg, hogyan befolyásolható a körülmények változtatásával, hogy éter vagy olefin

keletkezzék. Itt elsősorban a hőmérséklet és a reaktánsok egymáshoz viszonyított mennyisége az érdekes. A hőmérséklet-összefüggés nyilván abból adódik, hogy különböző reakcióutaknak mások az aktiválási paraméterei. Ami a reaktánsok arányát illeti – a tankönyvi példánál maradva – ha sok a kénsav az etanolhoz képest, akkor az eliminációnak



nagyobb a valószínűsége, tehát inkább az etilén keletkezése várható. Ellenkező esetben viszont, amikor az etanol van túlsúlyban, inkább az éter képződése valószínűbb.

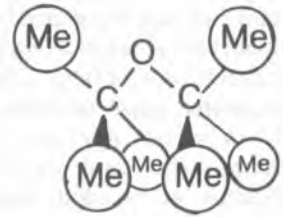


A körülményeken kívül még egy fontos paraméter befolyásolja jelentősen a reakcióarányt, és pedig az alkohol szerkezete, döntően a rendősége:

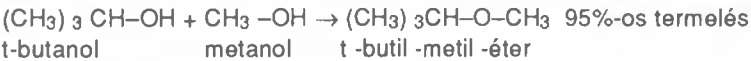
1. PRIMER alkoholok: Mind az éterképződés, mind az olefinképződés főirányáá tehető nagyobb szénatomszámú alkoholok (pl. butanol, isoamil-alkohol stb.) esetén is.

2. SZEKUNDER alkoholok: Általában az éterképződés nem tehető főirányáá, sok esetben az olefinképződés kerül előtérbe. Különösen igaz ez cikloalkanok esetén. Itt az éterképzéshez szükséges nukleofil szubsztitúció térbeli feltételei kedvezőtlenek. Ennek megfelelően pl. ciklohexanol vagy ciklopentanol dehidratálása során különösen termeléssel keletkezik a ciklohexén, ill. ciklopentén.

3. TERCIER alkoholok: Kizárólag olefin képződik. Ez elsősorban térbeli okokkal magyarázható: egyrészt a reakciócentrum környezetében túlságosan zsúfolt a molekula, másrészt a keletkező termékben is térgátlás lépne fel:



4. AlkoholKEVERÉKek: Két különböző alkohol együttes dehidratálásával vegyes éterek is keletkeznek. Ez nyilvánvaló, ha visszagondolunk az 1. ábrára: ha már az egyik alkoholból keletkezett kénsav észter, akkor ez a molekula kétféle alkohollal léphet nukleofil szubsztitúciós reakcióba. Ennek megfelelően szimmetrikus és vegyes éter egyaránt képződik. A kapott elegy többnyire három komponensből áll, melyek elkülönítése problémás. Emiatt a gyakorlatban ezt a reakciótípust vegyes éterek előállítására nem célszerű felhasználni. Bizonyos esetekben azonban mégis sikeres lehet egy ilyen szintézis: ha tercier alkoholt (ami önmagában nem alkalmas éterképzésre) együtt dehidratálunk primer alkoholokkal, akkor sok esetben jó termeléssel keletkezik vegyes éter. Pl.:



Éterek alkoholok dehidratálásával való előállításának, mint láttuk, korlátai vannak. Foglaljuk most össze, hogy milyen egyéb, lényegében – a reakció alapját, mechanizmusát tekintve – azonos, nukleofil szubsztitúciós lehetőségek állnak rendelkezésre.

1. Elvileg bármilyen szerkezetű éter előállítható DIALKIL–SZULFÁTOK (a kénsav dialkil észterei) és alkoholok reakciójával:

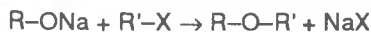


Ha  $\text{R} = \text{R}'$ , akkor szimmetrikus éter, egyébként vegyes éter keletkezik. A gyakorlatban ritkán kerül sor a metilnél és esetleg az etilnél bonyolultabb  $\text{R}'$  csoportokat tartalmazó dialkil-szulfátok alkalkazására. Ilyen célra jobban beváltak:

2. Az ALKIL-SZULFONÁTOK (alkilszulfonsavak észterei). Utóbbi vegyületek alkil-szulfonsav-kloridok ( $\text{Q} - \text{SO}_2 - \text{Cl} - \text{Q}$ : bármilyen alkil csoport) és alkoholok reakciójával keletkeznek ( $\text{Q} - \text{SO}_2 - \text{O} - \text{R}'$ ). Az előzőekkel analóg módon e vegyületek is nukleofil szubsztitúciós reakcióban alkoxid ionokkal éterré alakulnak

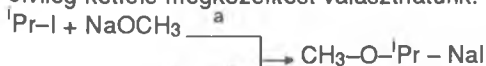


3. Talán legelterjedtebb eljárás éterek előállítására a Williamson szintézis. Alkil-halogeniden lejátszódó nukleofil szubsztitúció során, ha a nukleofil ágens valamilyen alkoxid-ion, éter keletkezik



Végezetül egy példán keresztül mutatnám be, hogy az előzőekben vázolt elveket hogyan lehet figyelembe venni egy adott szintézis stratégiájának kidolgozásakor.

Ha például az a feladat, hogy készítsünk metil-izopropil-étert, először is választanunk kell a lehetséges reakciótípusok közül. Tegyük fel, hogy a Williamson szintézishez szükséges vegyszereink vannak – választásunk tehát adott. Ebben az esetben is elvileg kétféle megközelítést választhatunk:



A metoxid ill. i-propoxid ionokat összehasonlítva nukleofilitás szempontjából, a metoxid hatásosabb nukleofil kell legyen, hiszen kisebb, jobban odafér a jódatomot gordozó C-atomhoz. Ebből a szempontból az "a" reakciót kedvezőbbnek tűnik. Ugyanakkor viszont figyelembe kell venni azt is, hogy a metoxid ion, mint bázis is reagálhat az  ${}^1Pr-I$ -dal, mivel utóbbi  $\alpha$ -C-atomjain van H-atom (6 db), – ez esetben viszont propilén keletkezik. Tehát az "a" reakciót választása esetén számolnunk kell mellékreakcióval is, ami a termelést várhatólag csökkenti. Ha a "b" utat, azaz i-propoxidot, mint nukleofilt választjuk, akkor a reakció feltehetőleg lassúbb lesz ugyan, de mivel a metil-jodidban nincs  $\alpha$ -H-atom, nincs lehetőség eliminációra. Mindent egybevetve tehát a "b" út választása preparatív szempontból előnyösebb.

## IRODALOM

Bruckner Gy.: *Szerves kémia II*, Bp., Tankönyvkiadó, 1961.

Kucsman Á.: *Szerves kémia III. rész* (ELTE, tankönyvpótló kiadvány),

J. D. Roberts – M. C. Careiro: *Basic principles of organic chemistry*, (New York – Amsterdam 1965.)

D. Barton – W. D. Ollis: *Comprehensive organic chemistry* (Pergamon Press, 1979)

## Az 1991/92. tanévi kémia OKTV 7. feladata:

Az A és B vegyületek egyenértékű alkanolok. Ha keveréküket  $20^\circ\text{C}$ -on tömény kénsavval reagáltatjuk, majd a reakcióelegy hőmérsékletét  $130^\circ\text{C}$ -ra emeljük, három anyag: C, D, E keletkezik. A három anyag molekulatömegének viszonya:  $M_E = 102 M_D > M_C$ .

Ha a kénsavas reakció után a hőmérséklet  $160^\circ\text{C}$ -on tartjuk, olefinek elegeye képződik.

B oxidációjával viszont F keton állítható elő.

Írja fel az A, B, C, D, E, F vegyületek szerkezeti képletét, valamint a megoldáshoz vezető gondolatmenetet!

### A feladat megoldása

Alkoholokból a megadott körülmények között éterek keletkeznek. Mivel egyenértékű alkanolokról van szó, a reakció a következőképpen írható fel:



A legnagyobb molekulatömegű éter a nagyobb molekulatömegű alkoholtól képződött szimmetrikus éter.

A molekulatömeget figyelembe véve:

$$12.2n + 4n + 2 + 16 = 102$$

$$n = 3$$

E éter képlete:  $C_3H_7-O-C_3H_7$

A másik szimmetrikus éter a kisebb szénatomszámú alkoholból keletkezett, tehát C:  $C_2H_5-O-C_2H_5$  vagy  $CH_3-O-CH_3$ . Mivel a feladat szövege szerint az alkoholok keverékéből olefinkeverék keletkezik, ezért C nem lehet dimetil-éter, azaz:

C:  $C_2H_5-O-C_2H_5$

B-ből keton állítható elő: az OH-csoportnak szekunder C-atomon kell lennie. Tehát B a háromszénatomos alkohol:

B:  $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$

Mivel  $R_A$ :  $CH_3CH_2$ - és  $R_B$ :  $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$ , következésképpen:

A:  $CH_3-CH_2-OH$

D:  $CH_3-CH_2-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_3$

E:  $CH_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-O-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-CH_3$

E:  $CH_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-CH_3$