

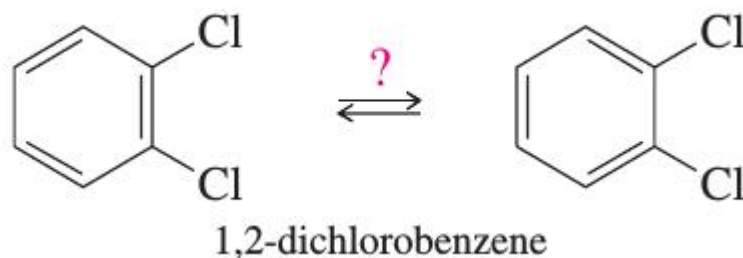
Aromás vegyületek



Aromás vegyületek

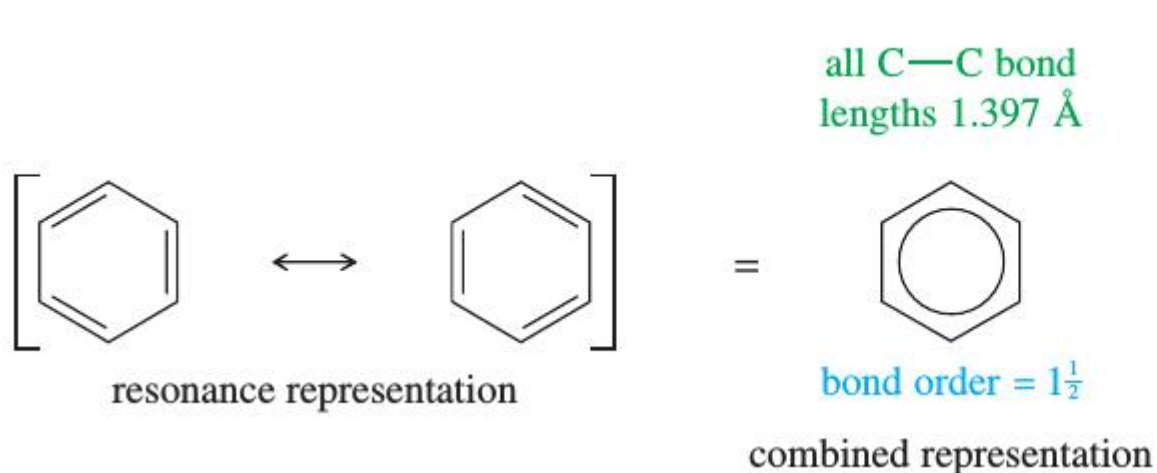
Benzol: elsőnek Faraday(!) izolálta, majd később benzoésavból állították elő (citromsav jelenlétében hevítéssel). Empirikus képlet: CH , összegképlet: C_6H_6 , Kekulé javaslata: gyűrű, váltakozó egyes és kettős kötésekkel.

A hasonló C:H arányú, illatos vegyületeket kezdték el aromásnak hívni, ma ez szakszó, ami adott elektronszerkezetű vegyületeket jelöl.

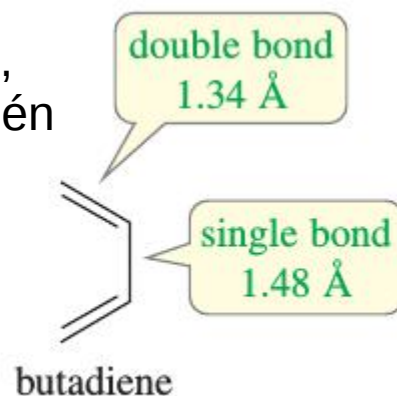


Ha ténylegesen egyszeres és kétszeres kötések váltakoznának, kétféle 1,2-diklórbenzol létezne, de csak egyféle van.

A benzolban minden C-C kötés egyforma, és azok hossza az egyes és kettős kötések hossza közé esik.

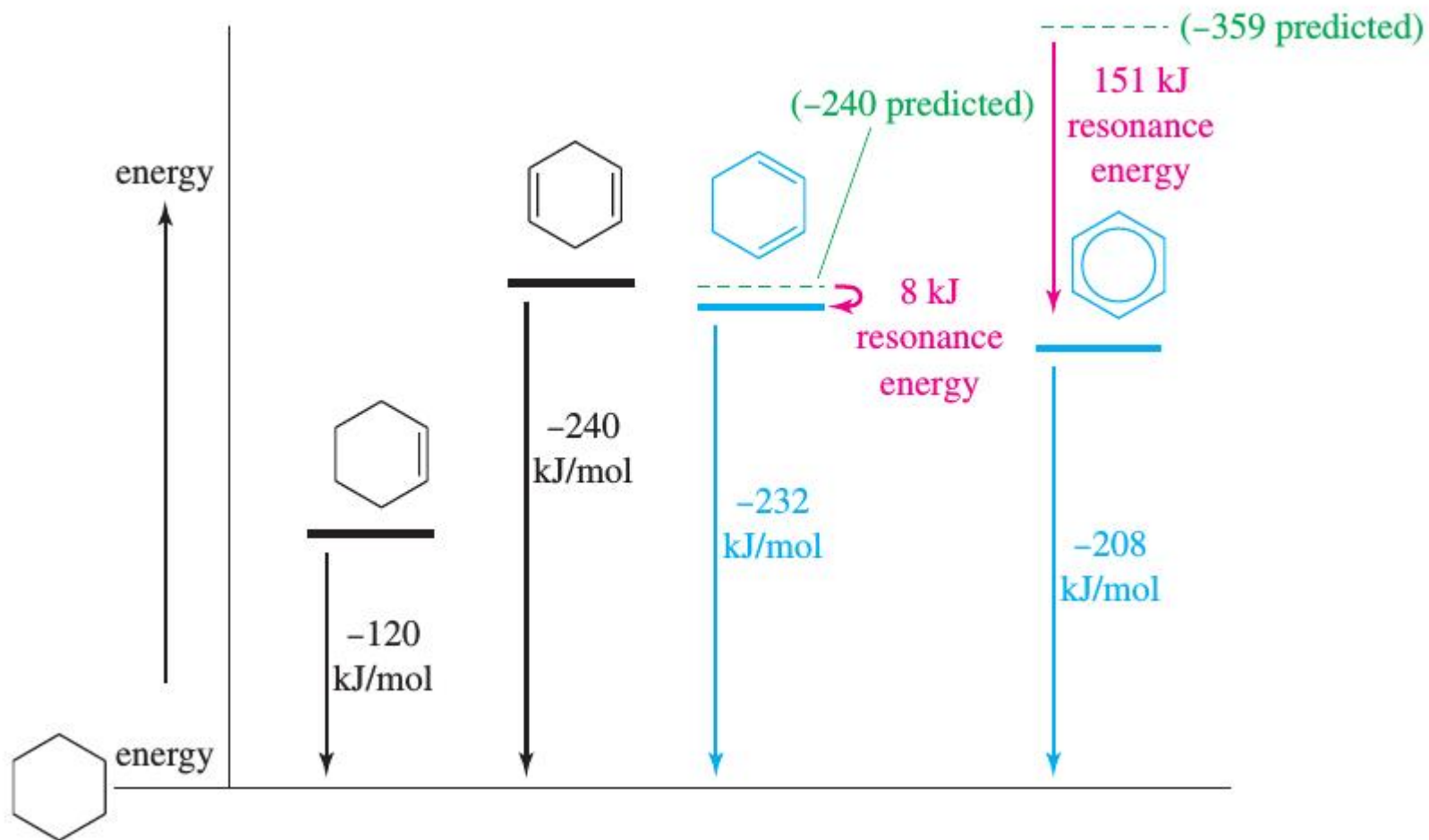


Emlékezzünk, hogy a butadién konjugált rendszer, már ott sem “tisztá” egyes és kettős kötések vannak!



Aromás vegyületek

Moláris hidrogénezési hő összevetése: kisebb abszolút érték nagyobb stabilitást jelent

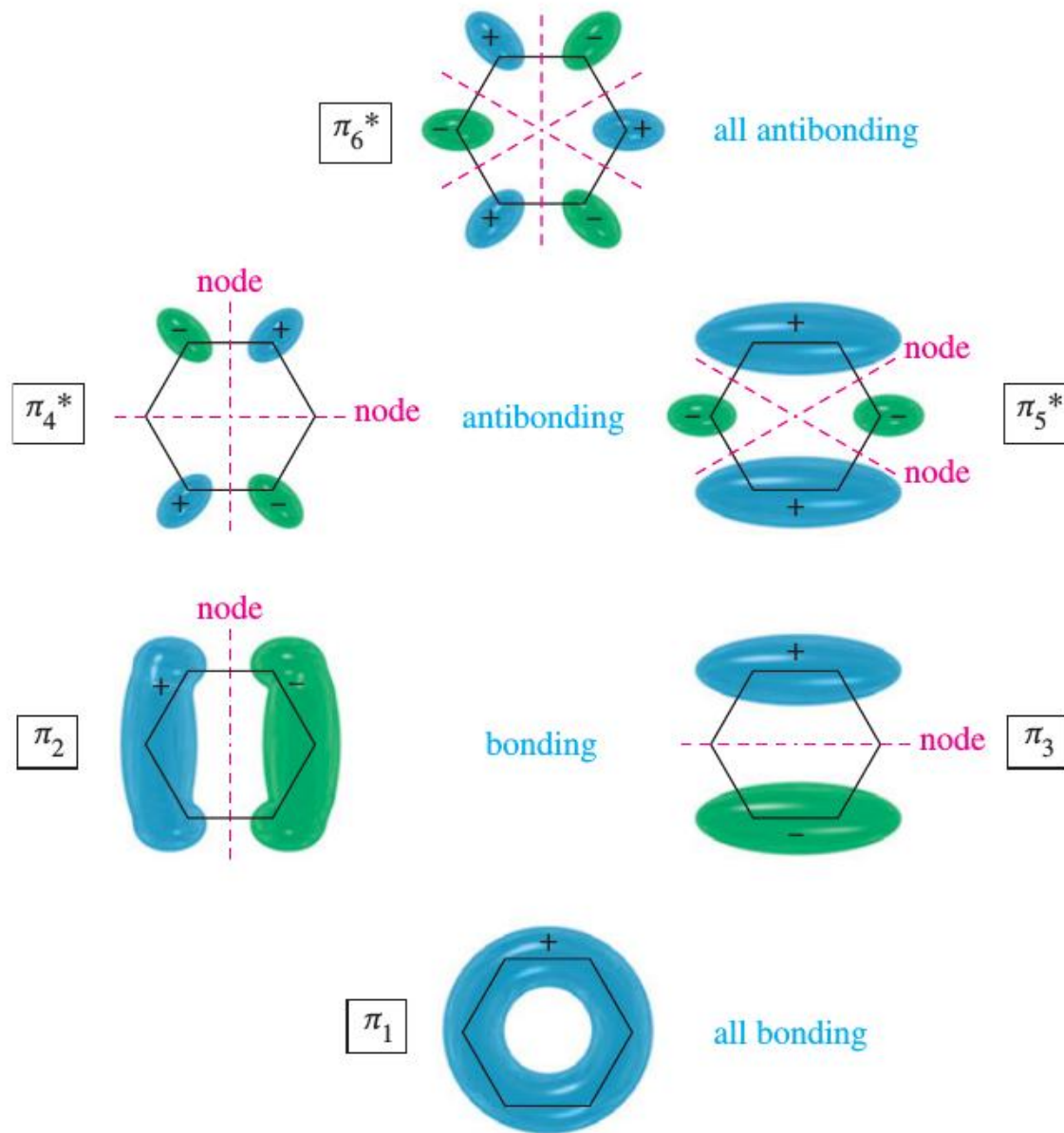


A benzol lényegesen kedvezőbb energiájú, mint amit ténylegesen váltakozó egyes és kettős kötések alapján várnánk (3 kettős kötés jelenlétével számolva)

Megjegyzés: a benzol $\rightarrow$ ciklohexadién hidrogénezés kifejezetten kedvezőtlen (endoterm), azaz a benzol “ellenáll” elektronszerkezete megbontásának!

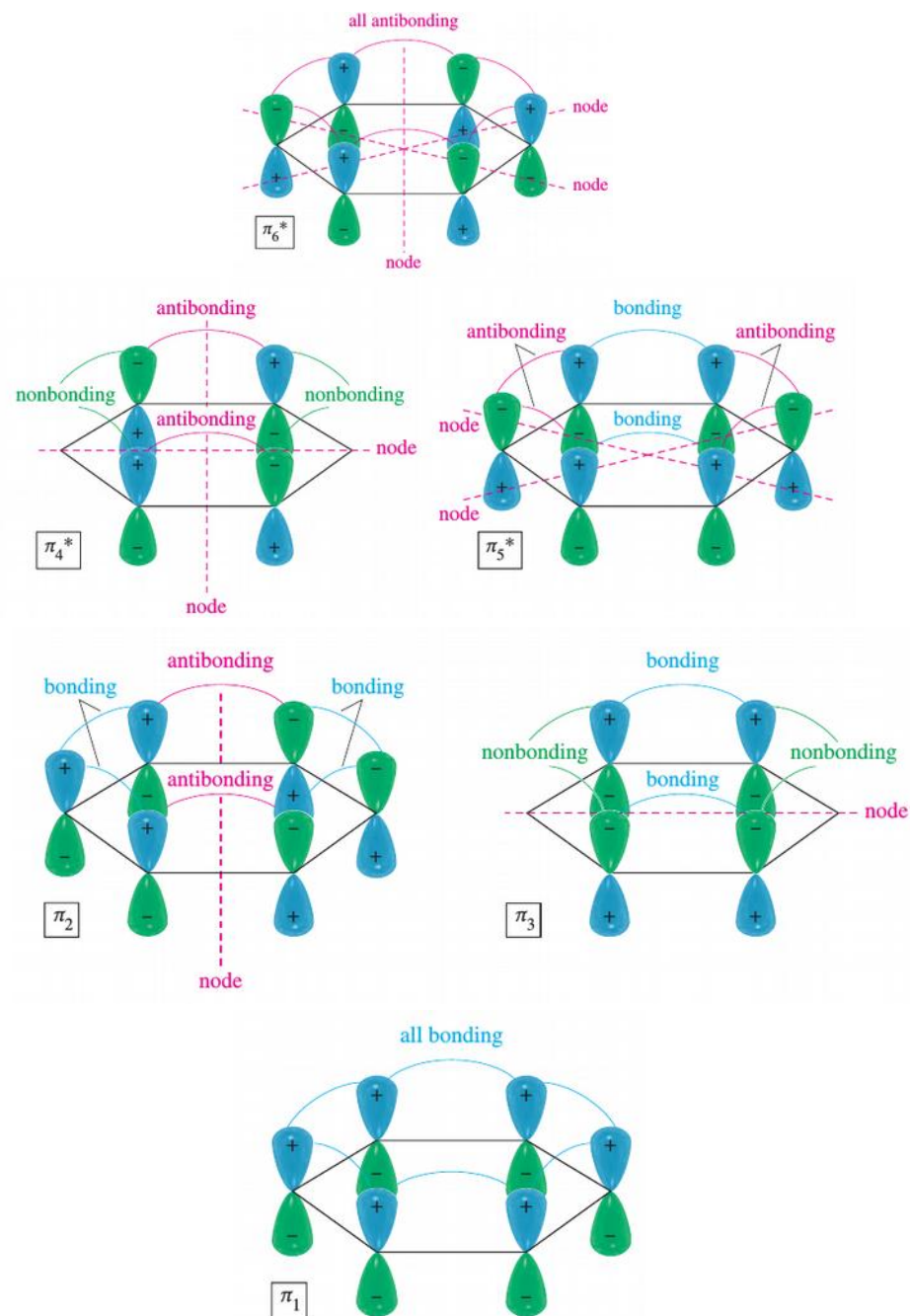
Aromás vegyületek

A benzol esetében a 6 p-pálya 6 molekulapályává kombinálódik, melyek közül az ugyanannyi csomósikkal rendelkezőknek ugyanakkora az energiája (degeneráltak). A három alacsonyabb energiájú összességében kötőpálya, a három magasabb energiájú pedig lazító.

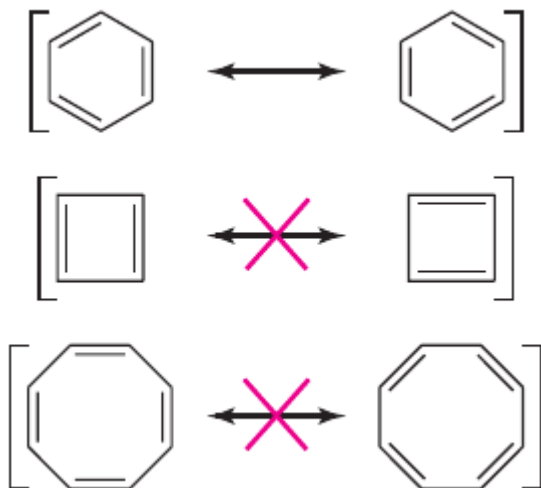


Aromás vegyületek

A benzol esetében a 6 p-pálya 6 molekulapályává kombinálódik, melyek közül az ugyanannyi csomósikkal rendelkezőknek ugyanakkora az energiája (degeneráltak). A három alacsonyabb energiájú összességében kötőpálya, a három magasabb energiájú pedig lazító.

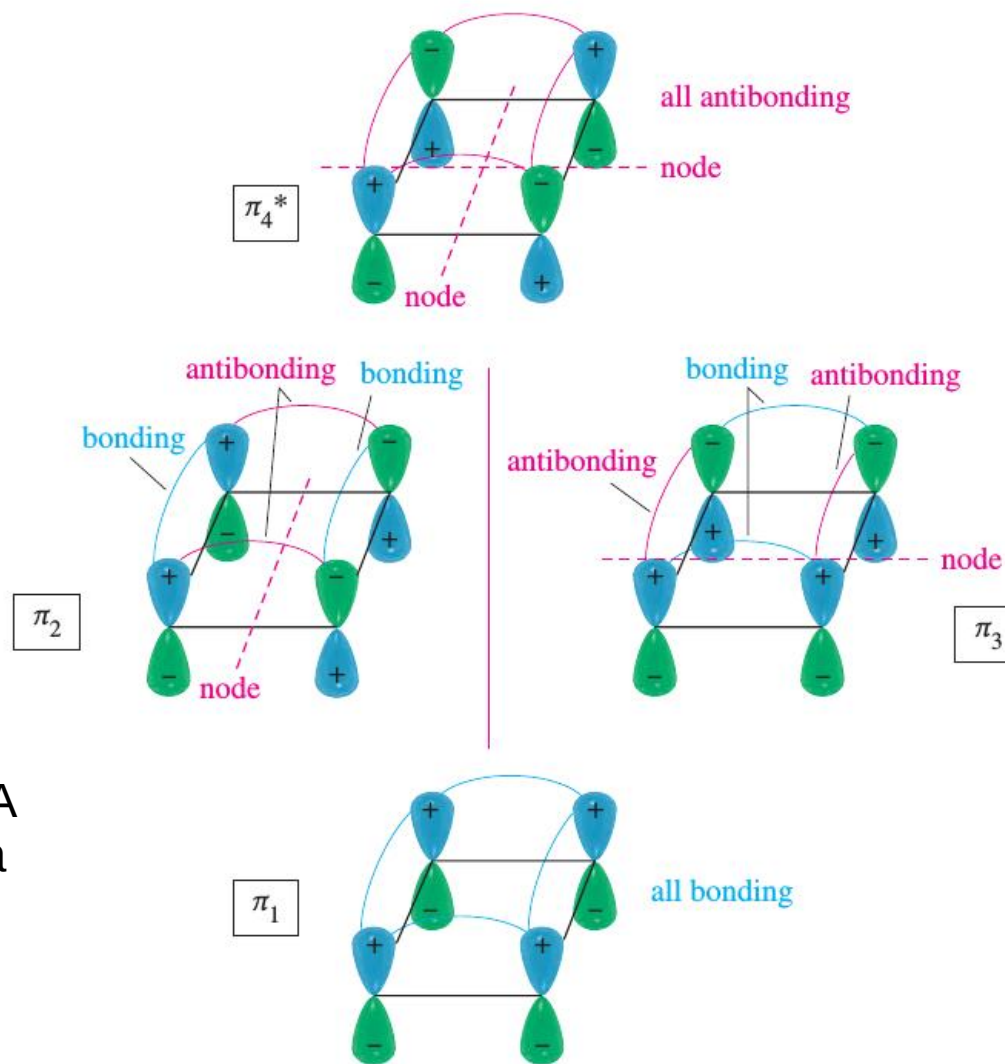


Aromás vegyületek



A ciklobutadién és a ciklooktatetraén esetében a rezonanciaszerkezetek nem alkalmazhatóak!

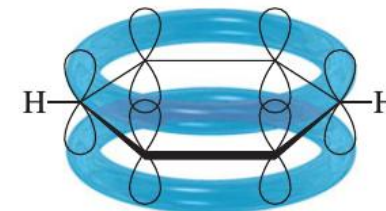
A ciklobutadién molekulapályái közül egy kötő, kettő nemkötő és egy lazító. A négy elektron közül 1-1 párosítatlanul a nemkötő pályákra kerül, emiatt ez a vegyület igen instabil, reaktív. A ciklobutadién ún. antiaromás rendszer.



Aromaticitás kritériumai: a Hückel-szabály

Ha teljesülnek az alábbiak:

- Gyűrűs rendszer
- Folytonos konjugáció (folytonosan átfedő p-pályák)
- Sík téralkat



Ekkor:

- ha a delokalizált elektronok száma $4n+2$, a rendszer aromás
- ha a delokalizált elektronok száma $4n$, a rendszer antiaromás

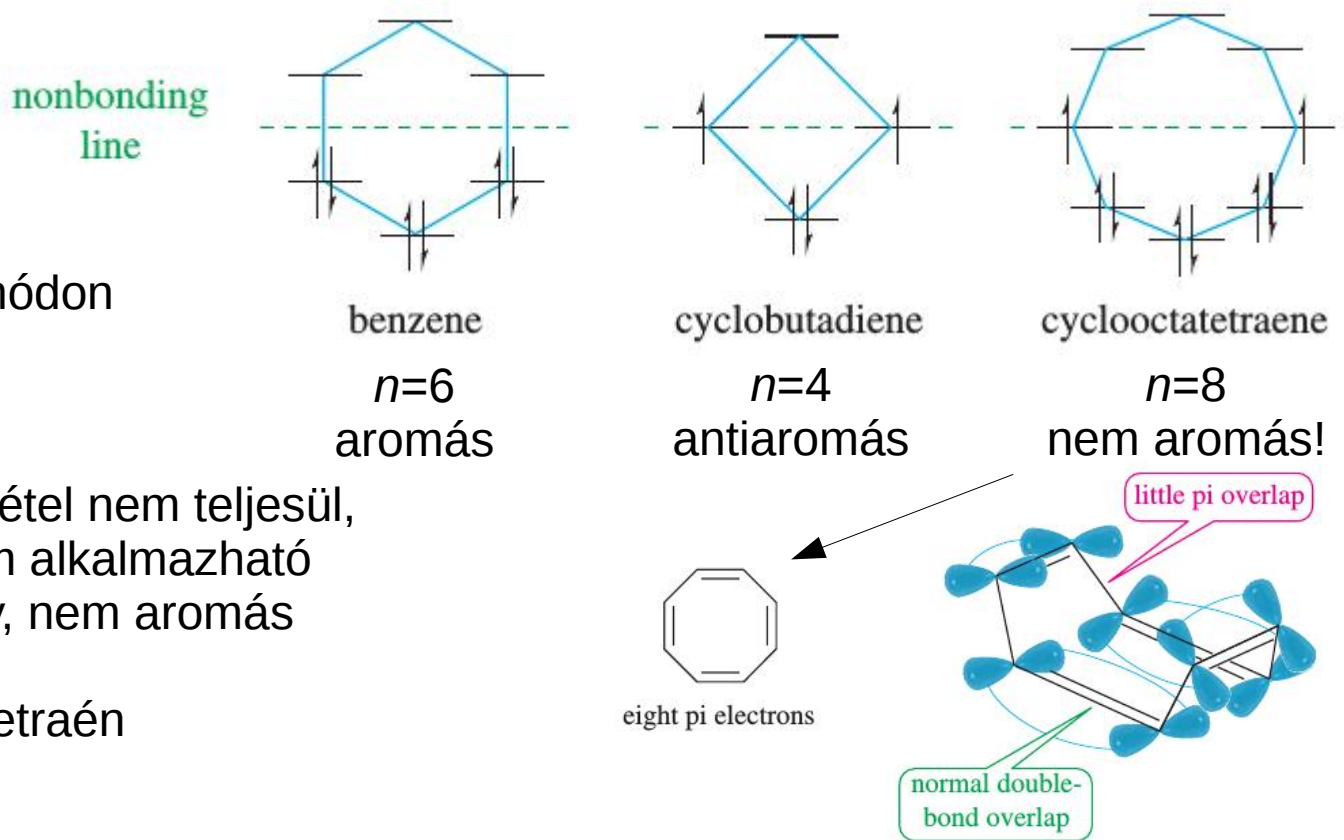
Ahol n természetes szám ($n=0,1,2,3$ stb.), nincs közvetlen fizikai jelentése

Sokszög-szabály
("polygon rule")

A rendszer tényleges geometriájához hasonló módon lehet a molekulapályákat felrajzolni

Ha bármelyik feltétel nem teljesül, a rendszerre nem alkalmazható a Hückel-szabály, nem aromás

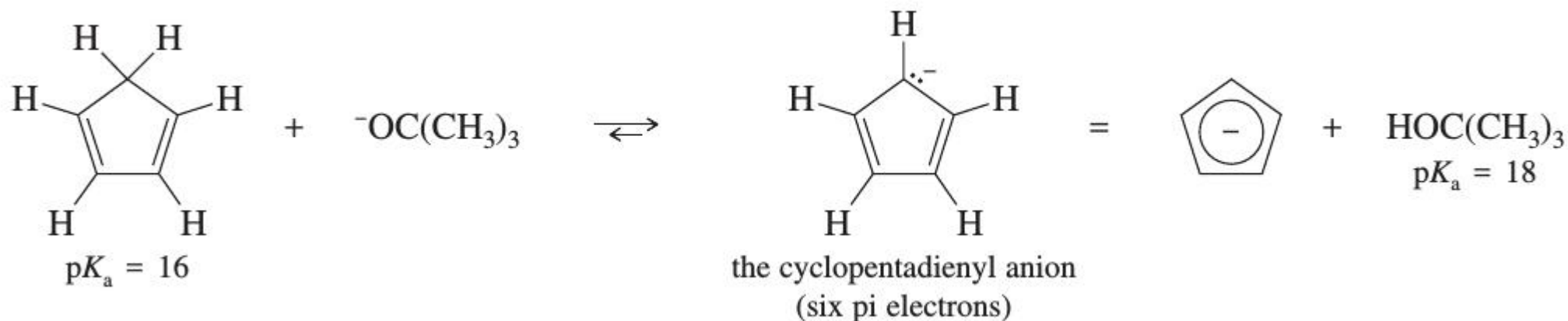
Példa: ciklooktatetraén
nem síkalkatú



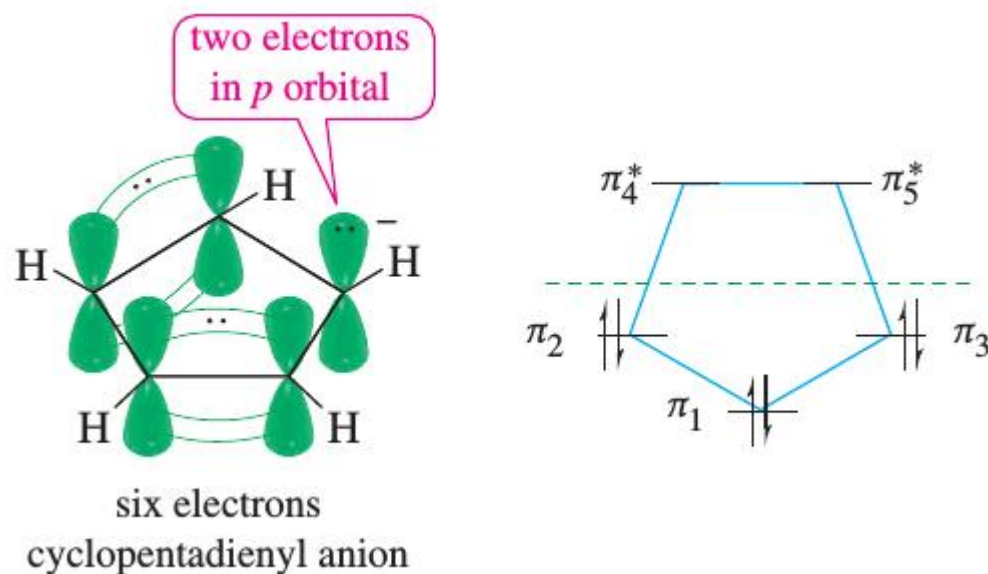
Aromaticitás kritériumai: a Hückel-szabály

Kitekintés: egyéb aromás rendszerek

A pi-elektronok száma számít:

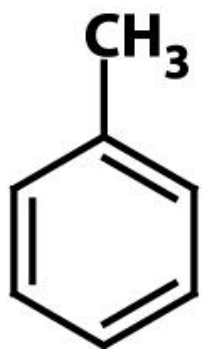


Ciklopentadienil anion



Lásd később a heteroaromás rendszereket is!

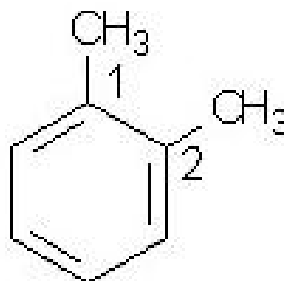
Néhány egyszerű aromás rendszer



Toluol

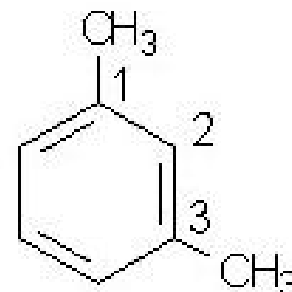
Ügyeljünk a magyar és az angol névképzés eltéréseire:

toluol – toluene
xilol - xylene



1,2-

orto-

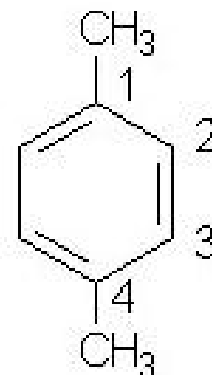


1,3-

vagy

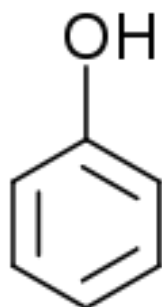
meta-

xilol

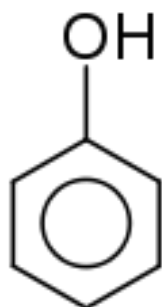


1,4-

para-

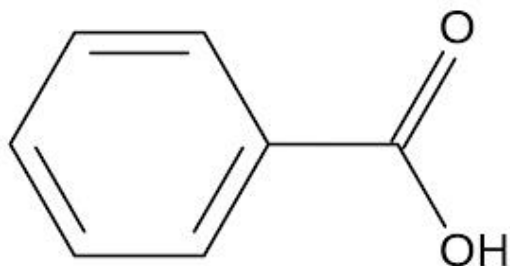


or



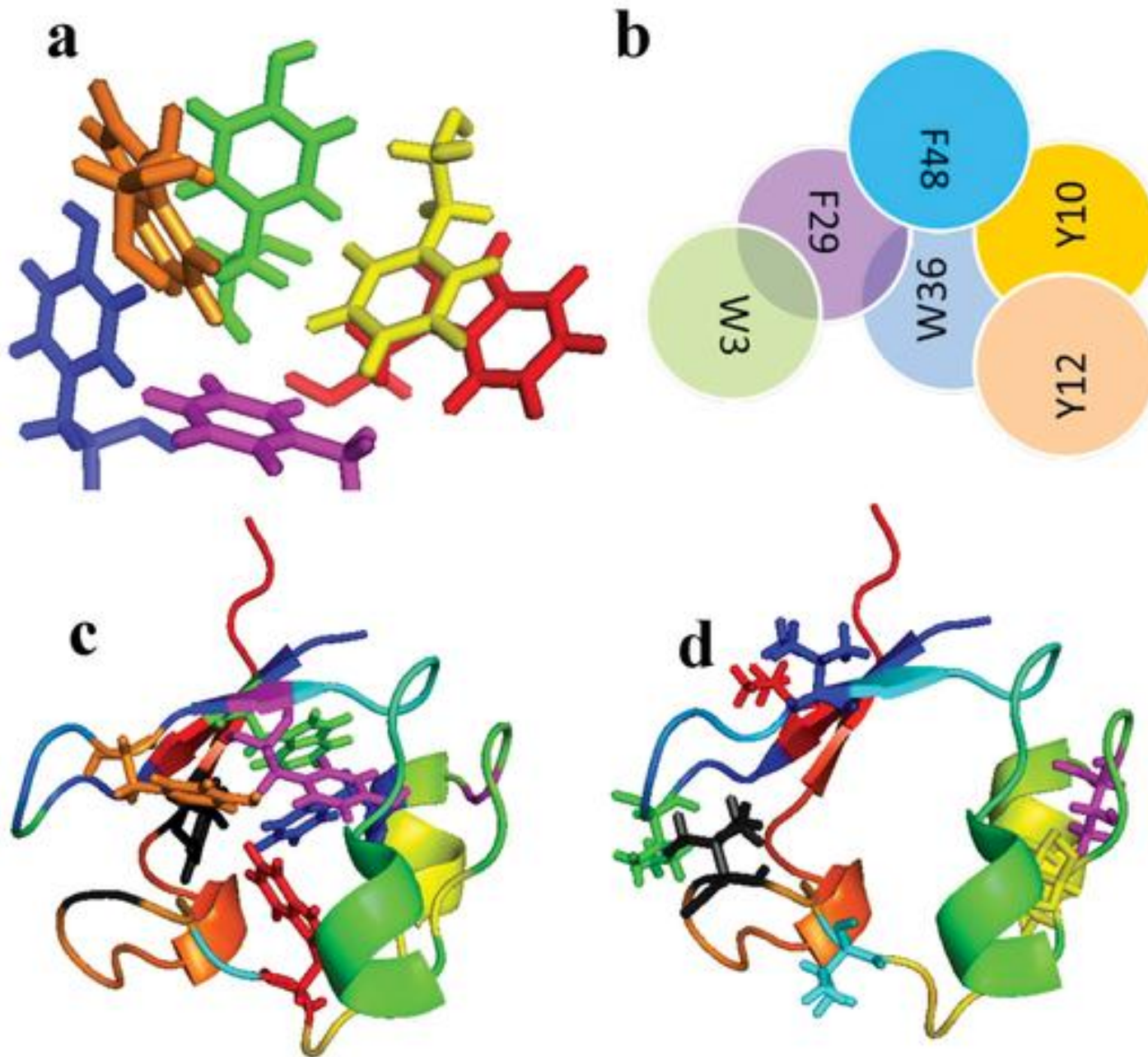
fenol

szubsztituensek kölcsönös helyzete

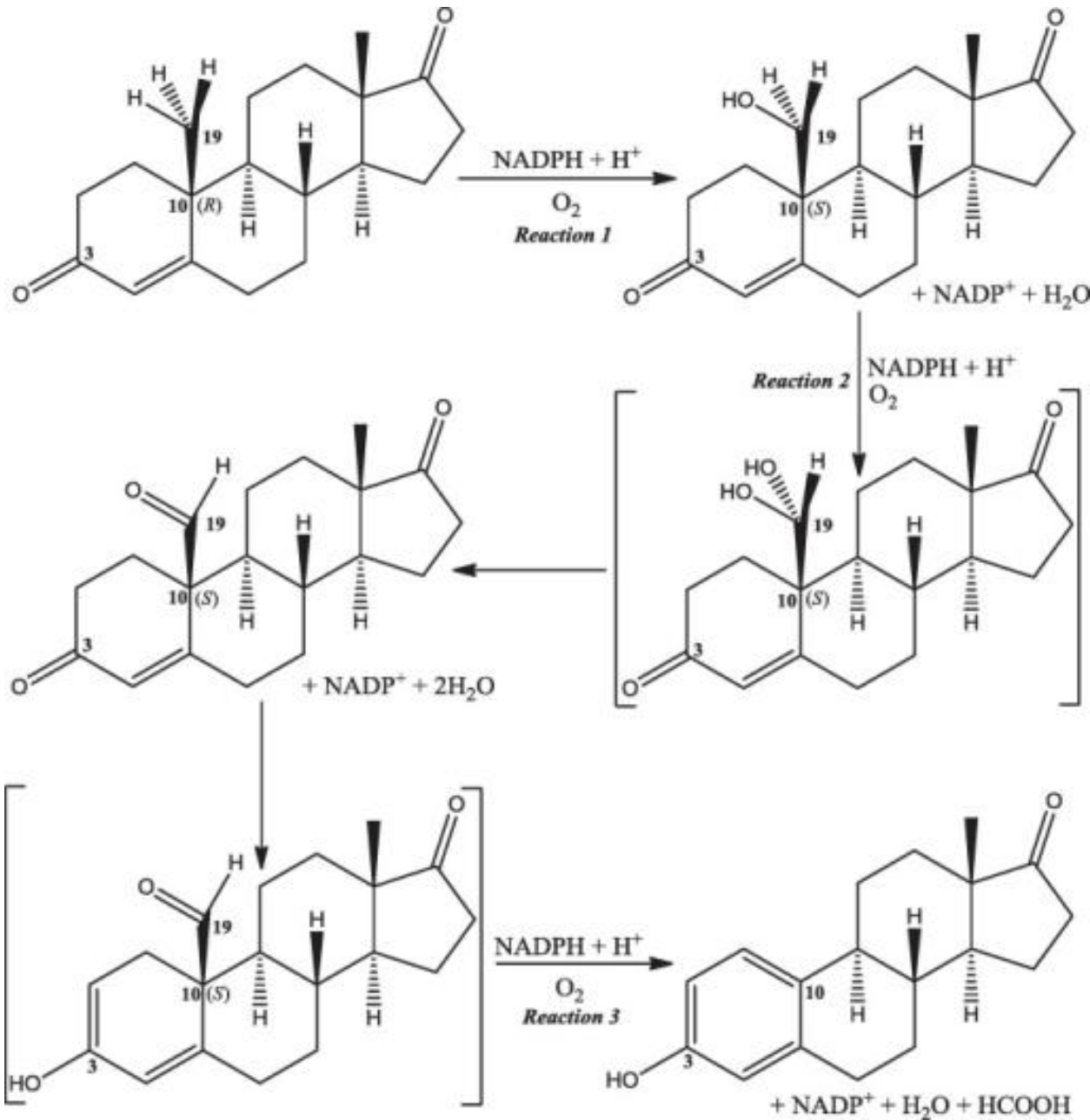


benzoesav

Kitekintés: fehérjeszerkezetek stabilitása: hidrofób mag/aromás klaszter



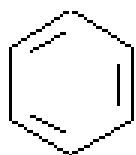
Kitekintés: aromataz enzim mechanizmusa (szteroidok A-gyűrűjének aromássá konvertálása)



Vegyük észre, hogy oxidációs lépésekről van szó (H-elvonás $\rightarrow$ oxidáció)

Keto-enol tautoméria: lásd oxovegyületeknél

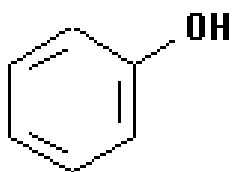
Csoportnevek



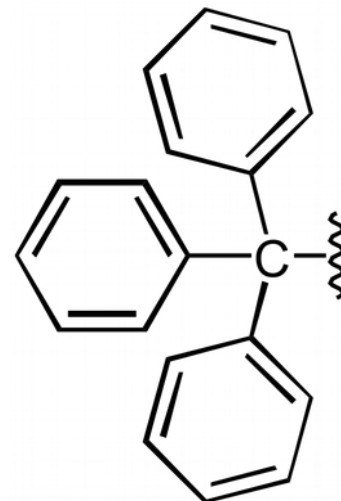
benzene



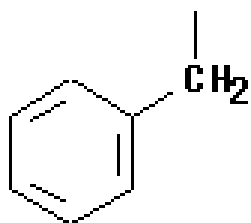
benzol



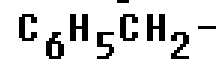
phenol



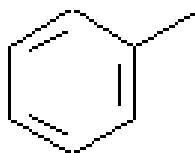
trifenilmetil (vagy tritil)
csoport



benzyl (group)



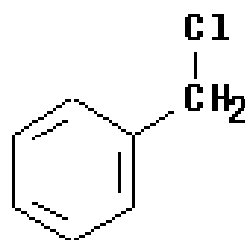
benzilcsoport



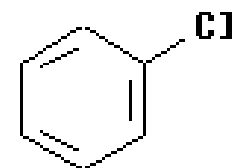
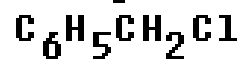
phenyl (group)



fenilcsoport



benzyl chloride

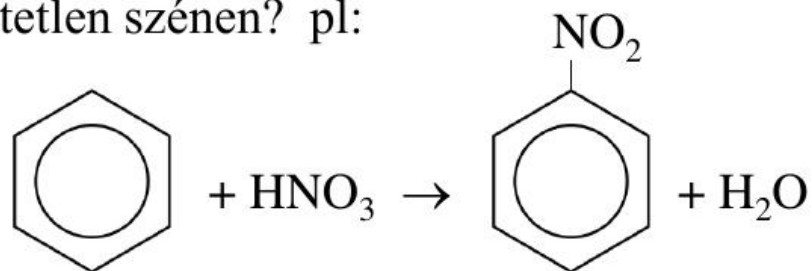


phenyl chloride



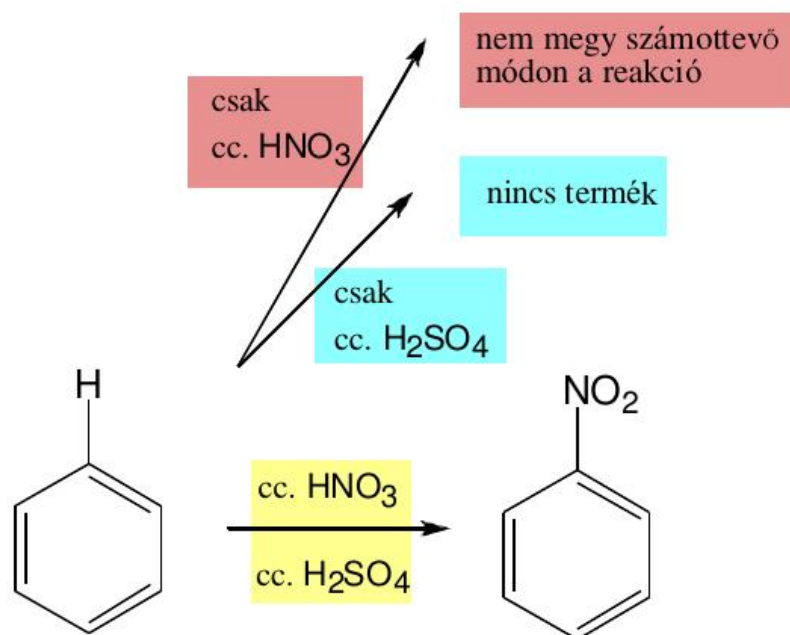
Elektrofil szubsztitúció telítetlen szénatomon

kérdés: megoldható-e egy S_E reakció telítetlen szénen? pl:

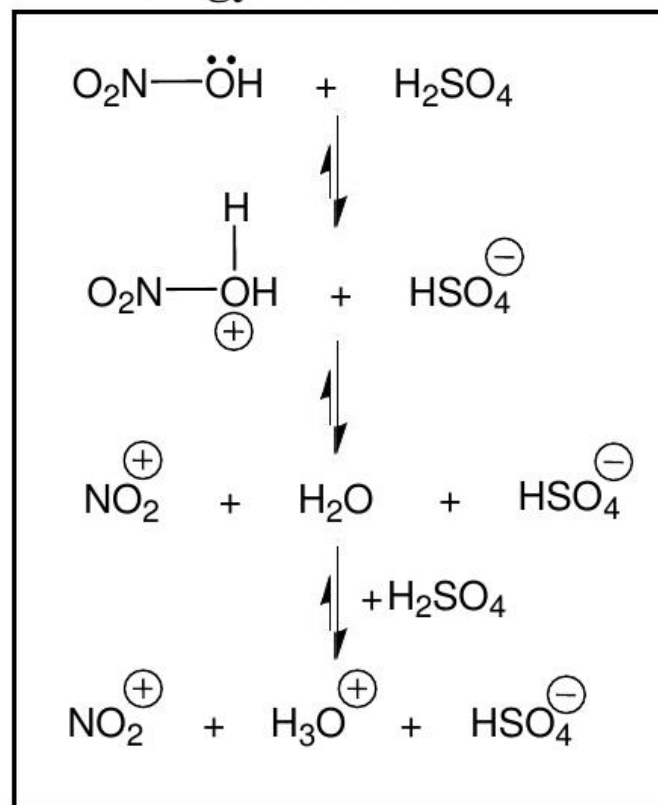


(H^+ -t cserélünk NO_2^+ -ra (nitrónium kation): S_E)

tapasztalat:



magyarázat:



	pK_a
H_2SO_4	-3
HNO_3	-1.4

megjegyzés:



a nitrónium kation (NO_2^+) **kiváló elektrofil** amely pl. $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ só formájában is felhasználható.

bruttó reakcióegyenlet:



Elektrofil szubsztitúció telítetlen szénatomon

kérdés: mi lehet ennek az S_E reakciónak mechanizmusa ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ -et használva NO_2^+ forrásként)?

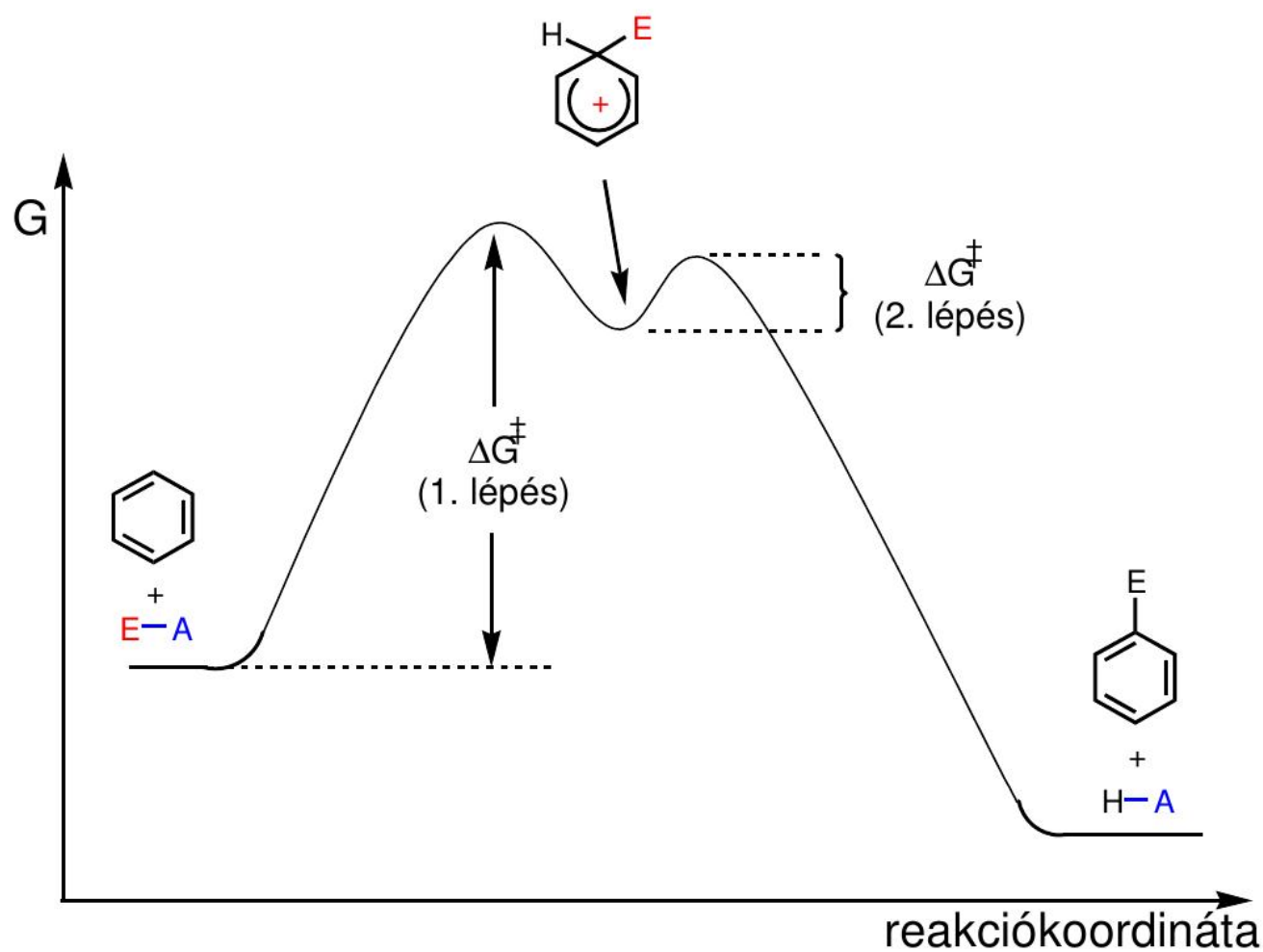
módszer: megfigyeljük a résztvevő molekulák koncentrációinak alakulását az idő függvényében.

tapasztalat: mind a reagens (NO_2^+), mind a szubsztrát (Ar-H) moláris koncentrációja befolyásolja a reakciósebességet, azaz a reakciósebesség (a termék koncentrációjának időbeli változása):

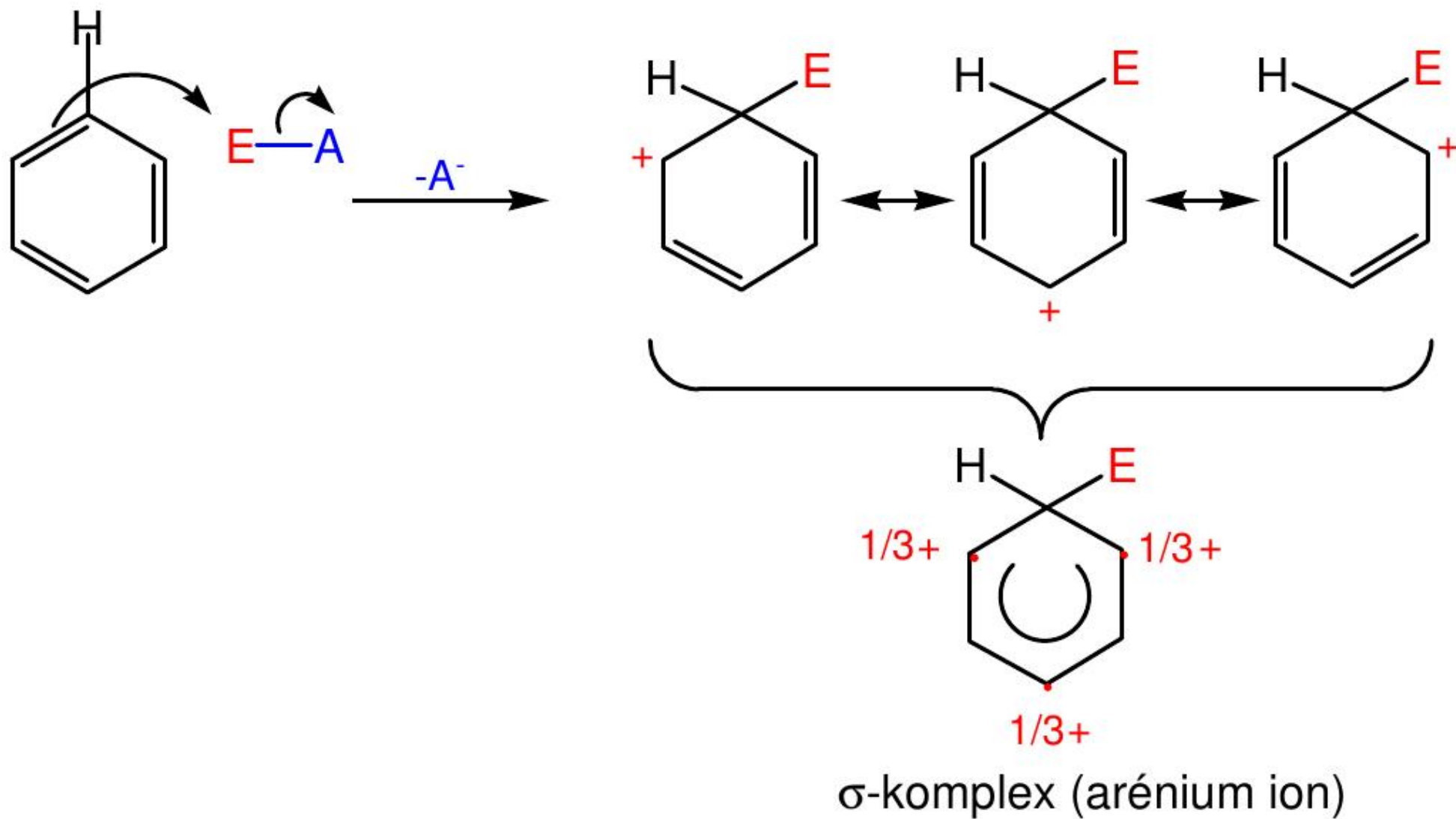
$$\frac{d[\text{Ar-NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}_2^+][\text{Ar-H}].$$

másodrendű reakció sebességi egyenlet, ahol k a sebességi együttható

válasz: bimolekulás azaz S_E2 .



Elektrofil szubsztitúció telítetlen szénatomon

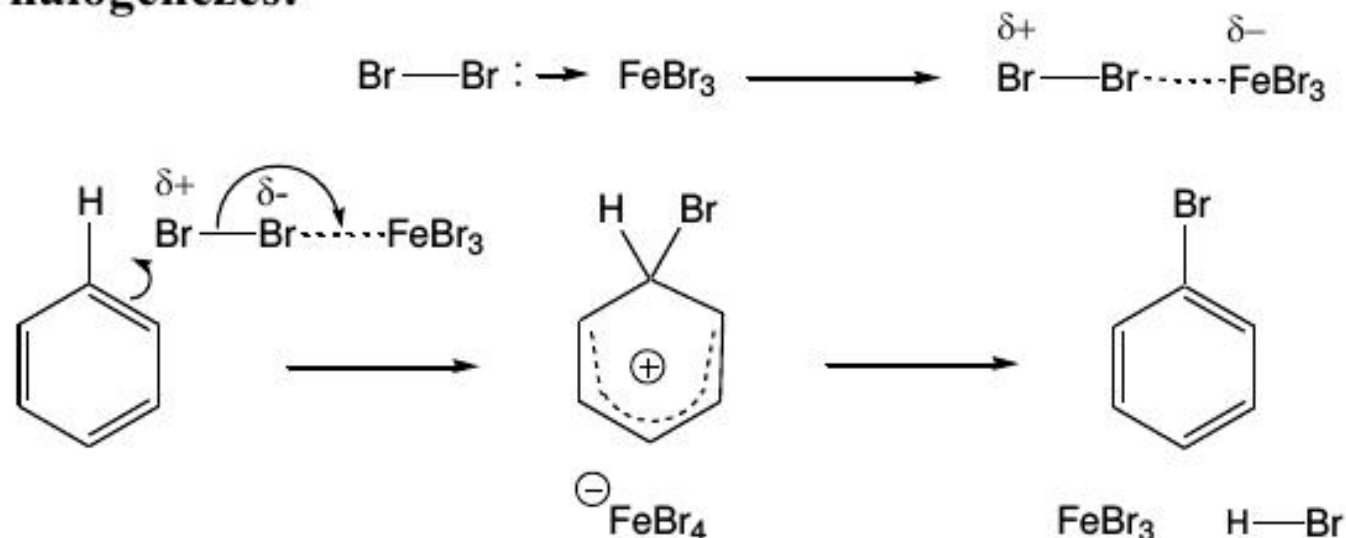


Elektrofil szubsztitúció telítetlen szénatomon

kérdés: hasonló S_E2 reakció mechanizmussal lehet-e más szubsztituenst is bevinni az aromás gyűrűre?

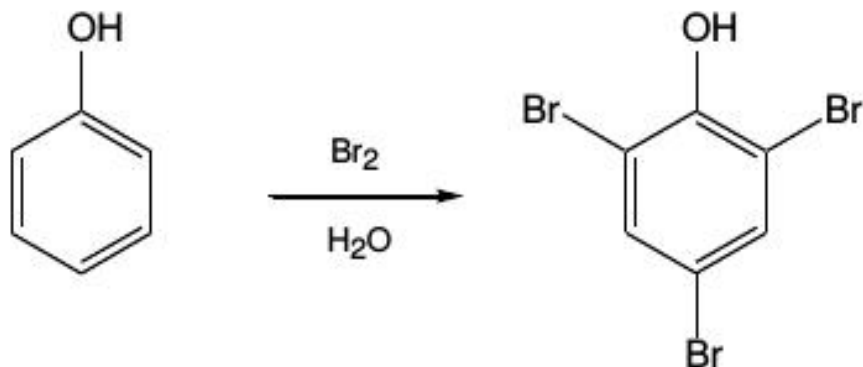
válasz: igen, pl. halogénezés

A halogénezés:



memo: a megfelelő Lewis-savval (FeBr_3) polarizált brómmolekula pozitív fele ugyanazt a szerepet tölti be mint a nitrónium kation a nitrálás során. (Más Lewis-sav is alkalmazható pl. AlCl_3 .)

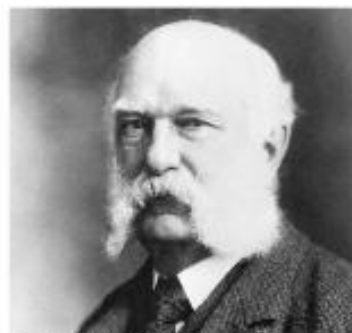
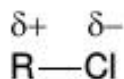
memo: 1) A benzol esetében a Br_2 önmagában (Lewis-sav nélkül) nem elég elektrofil, de fenol esetében már igen:



Elektrofil szubsztitúció telítetlen szénatomon

kérdés: lehet-e S_E2 reakcióval **alkil**csoportot bevinni?

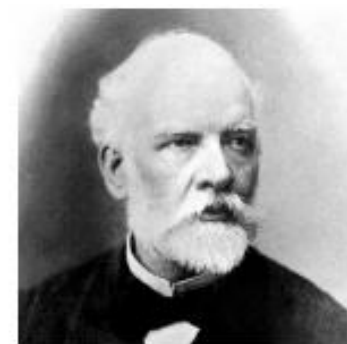
válasz: igen: **Friedel–Crafts-alkilezési reakció**
a már önmagában is polarizált alkilhalogenid
Lewis-sav hatására elegendően erős elektrofil
az S_E2 reakcióhoz.



Courtesy Edgar Fahs Smith Collection,
Van Pelt Library, University of Pennsylvania

Charles Friedel

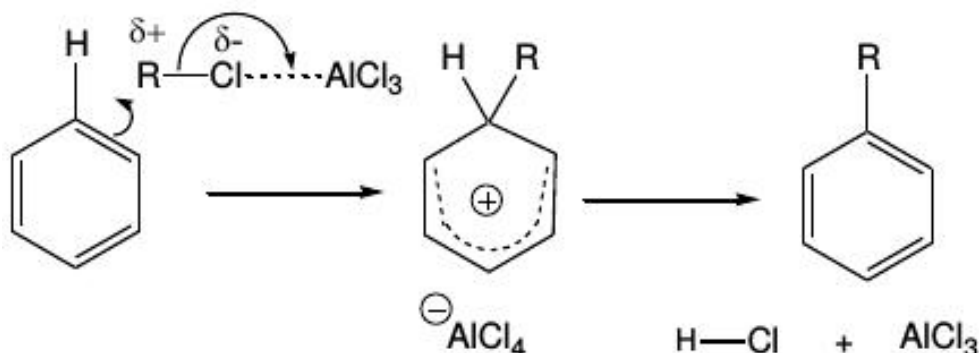
1832-1899



Courtesy Edgar Fahs Smith Collection,
Van Pelt Library, University of Pennsylvania

James Mason Crafts

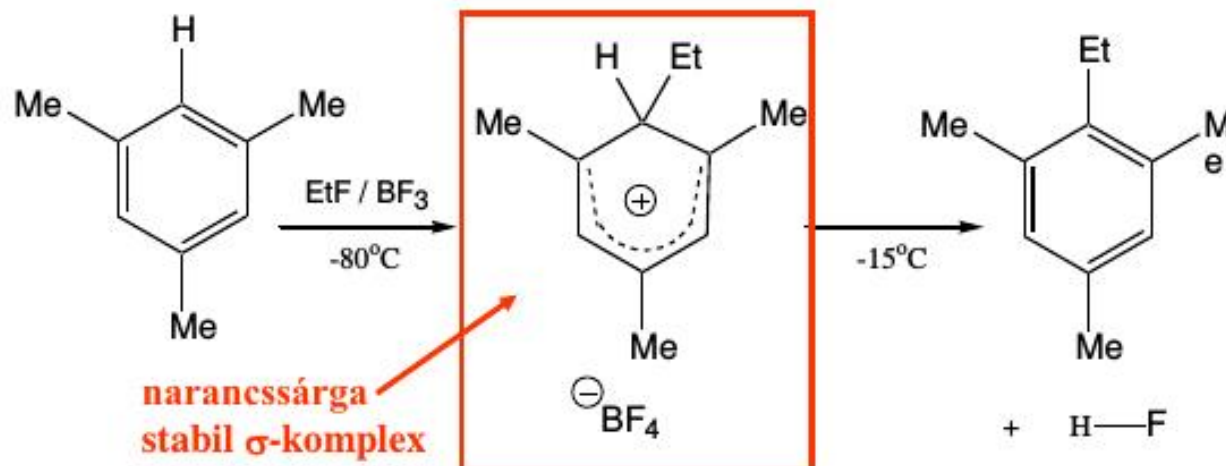
1839-1917



problémák:

- túl-alkileződés
- alkil-csoport átrendeződés

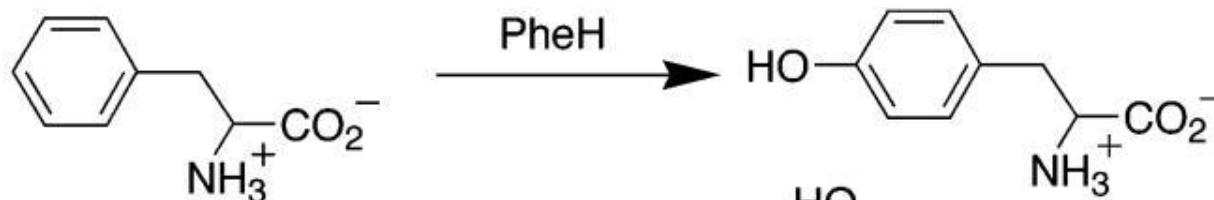
Memo: ilyen Friedel–Crafts-alkilezés során állították elő izolálható σ -komplext (Oláh és Kuhn, 1958).



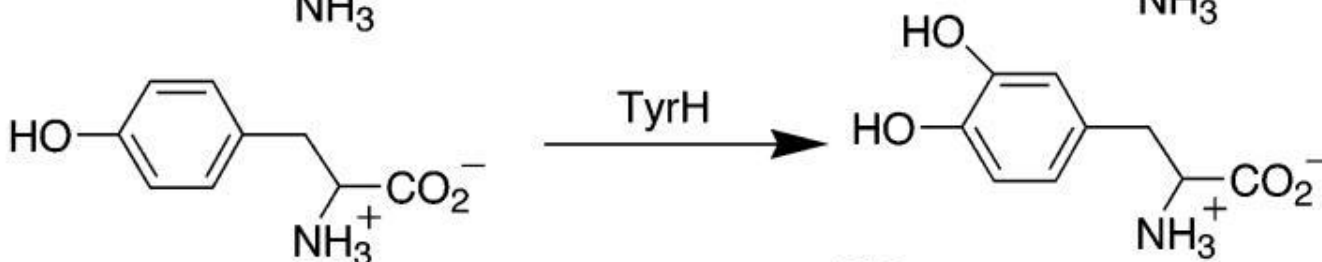
Figyeljük meg a közös trükköt: az elektrofil karakter növelése a kulcs!

Kitekintés: aromás aminosavak hidroxilálása

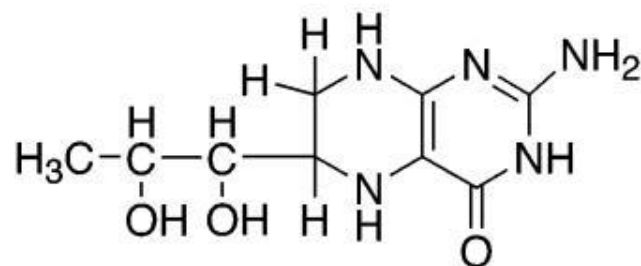
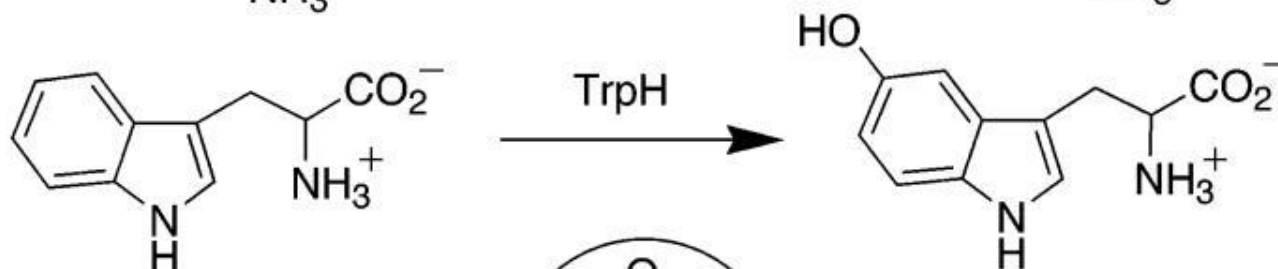
Fenilalanin



Tirozin

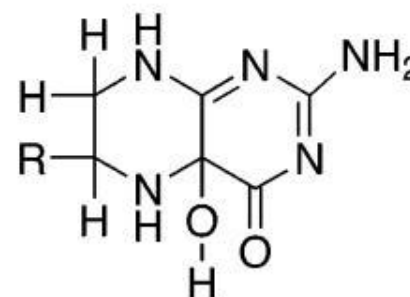


Triptofán



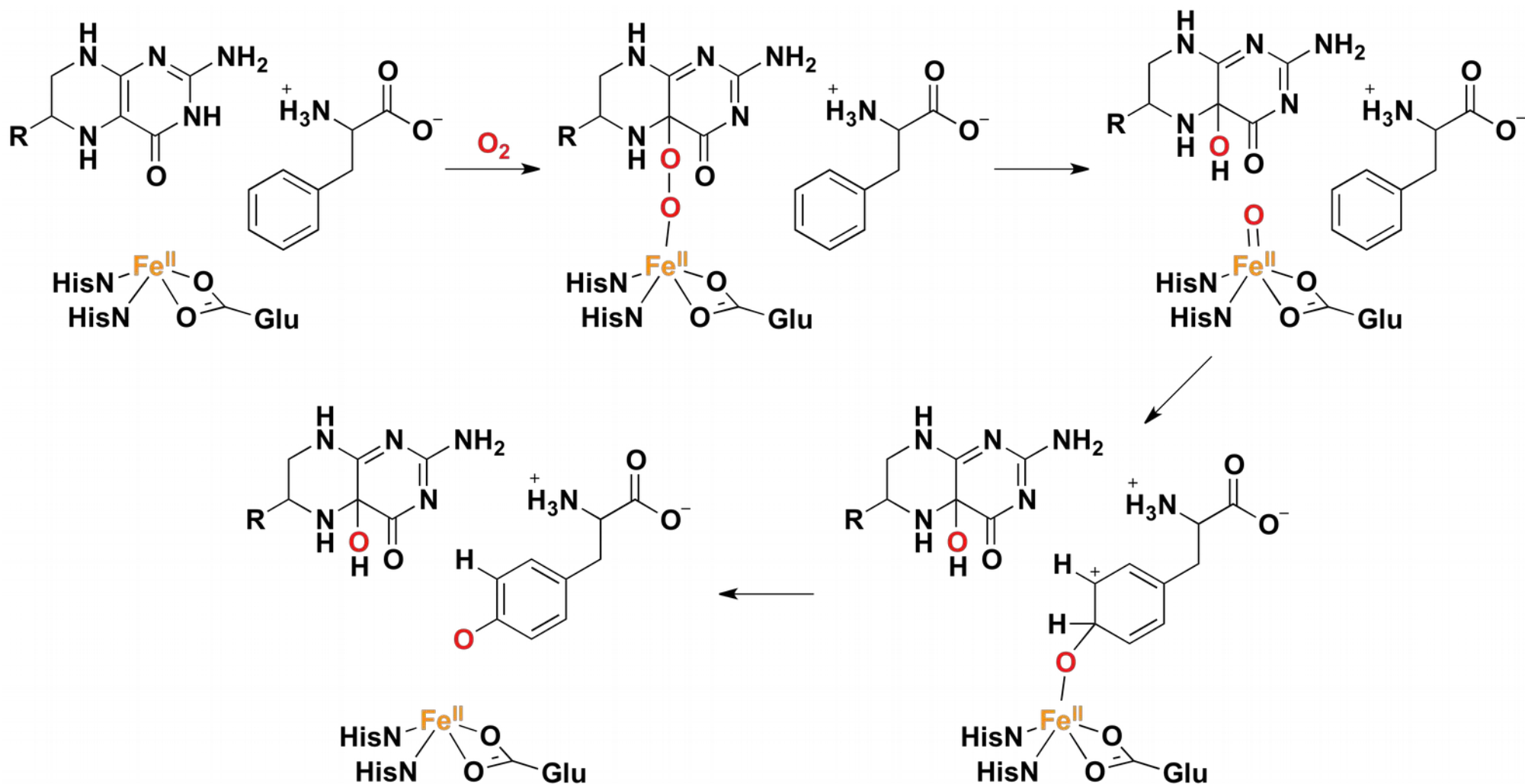
tetrahydrobiopterin

Az enzimek
kofaktora



Az enzimek molekuláris oxigént használnak és tetrahidrobioplerin kofaktort tartalmaznak

Kitekintés: aromás aminosavak hidroxilálása



Trükk (nem minden részlete tisztázott még!): oxigén alkalmassá tétele elektrofil támadáshoz

Kitekintés: aromás aminosavak hidroxilálása

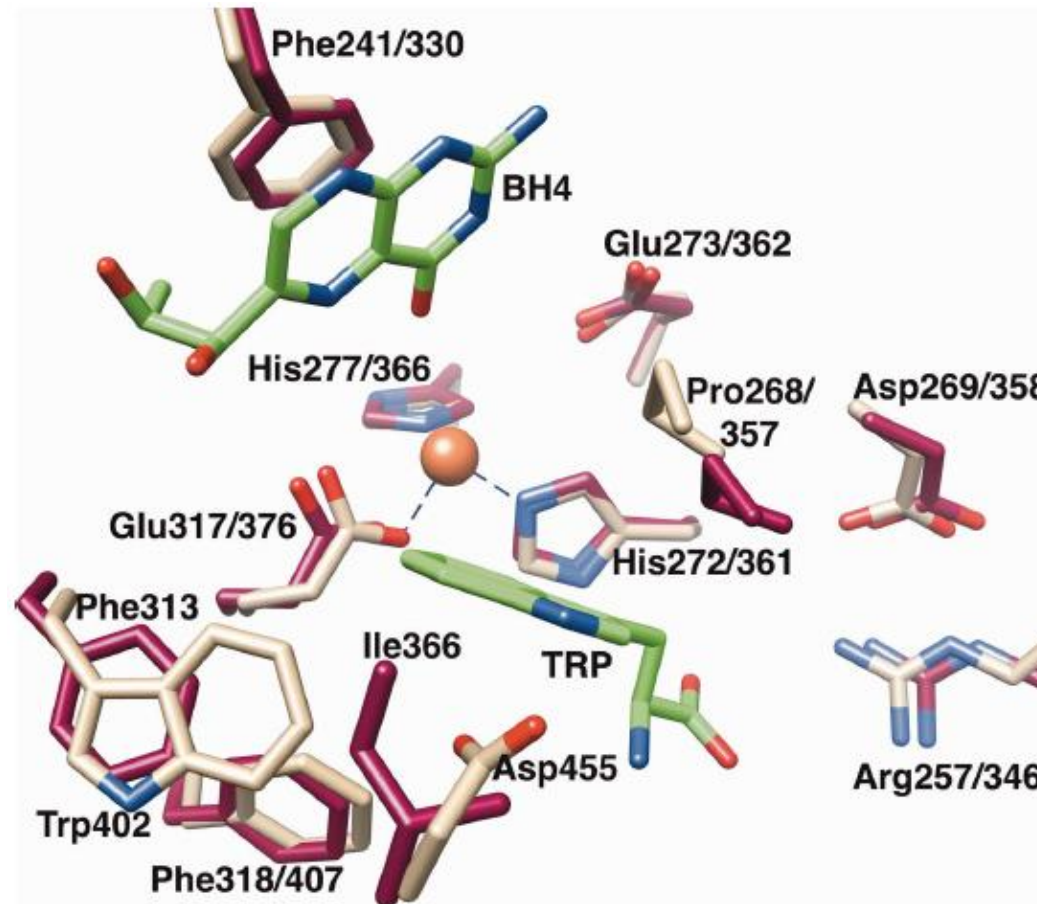
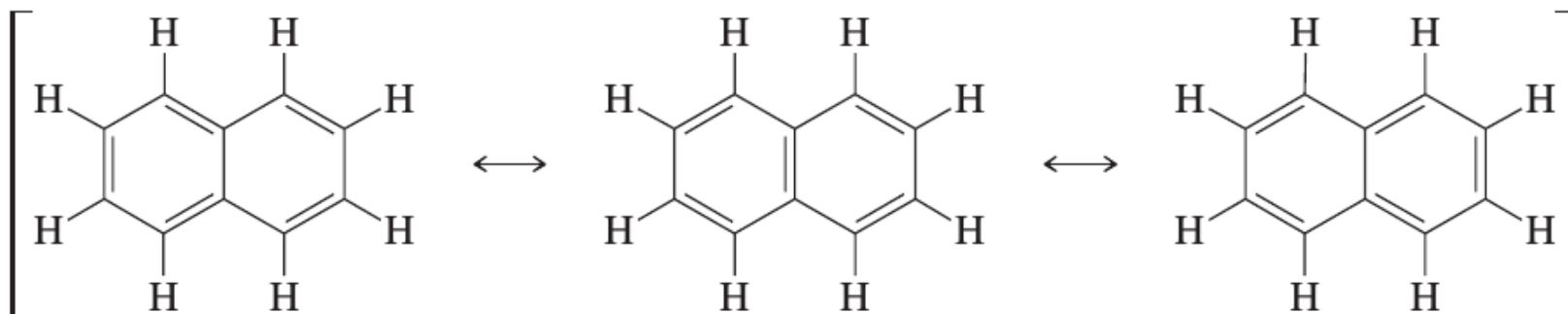
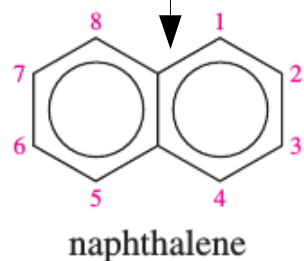


FIG 3

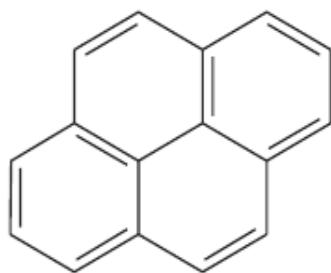
Active site residues in human tryptophan hydroxylase (magenta) and tyrosine (tan) hydroxylase. The residue numbering is for TrpH1 and TyrH isoform 3, pdb files 1MLW and 2XSN. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

Többgyűrűs aromás rendszerek

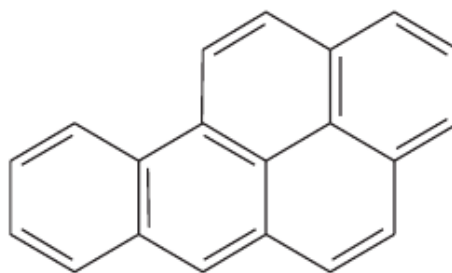
Nem szerencsés
ábrázolás, mert 1 kör
6 elektront jelent (és
10 delokalizált e^- van a
naftalinban)



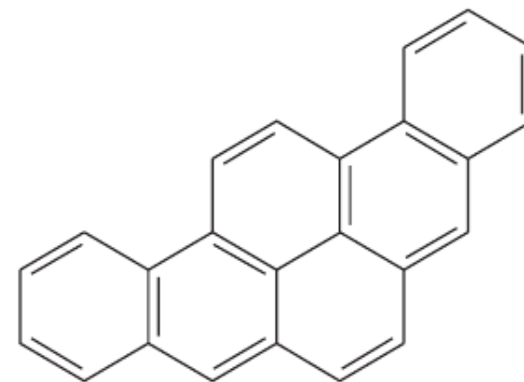
Az egyes gyűrűkre eső stabilitás kisebb, mint a benzolban: nagyobb rendszerek egyre reaktívabbak.



pyrene



benzo[a]pyrene

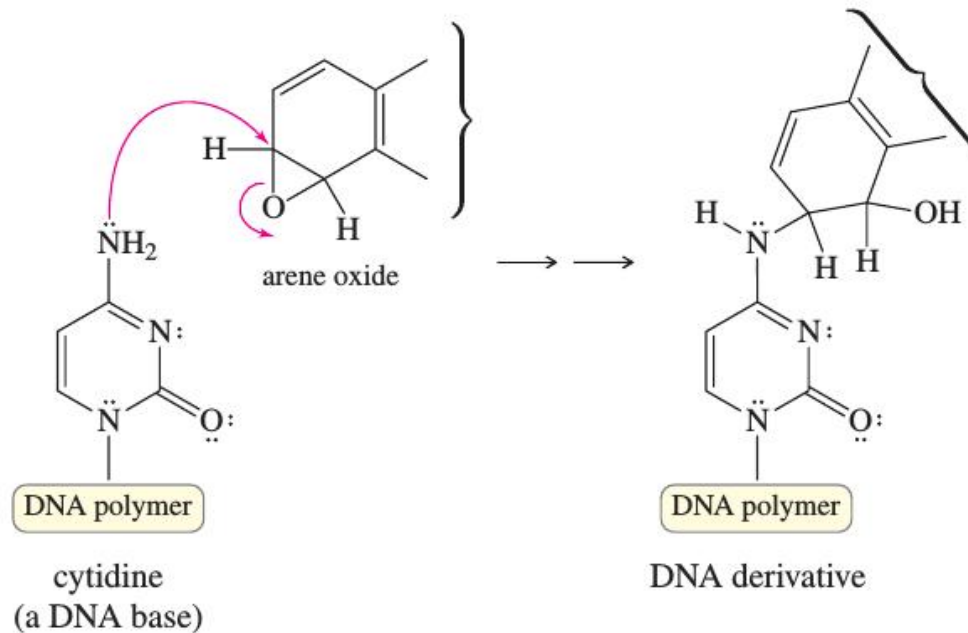
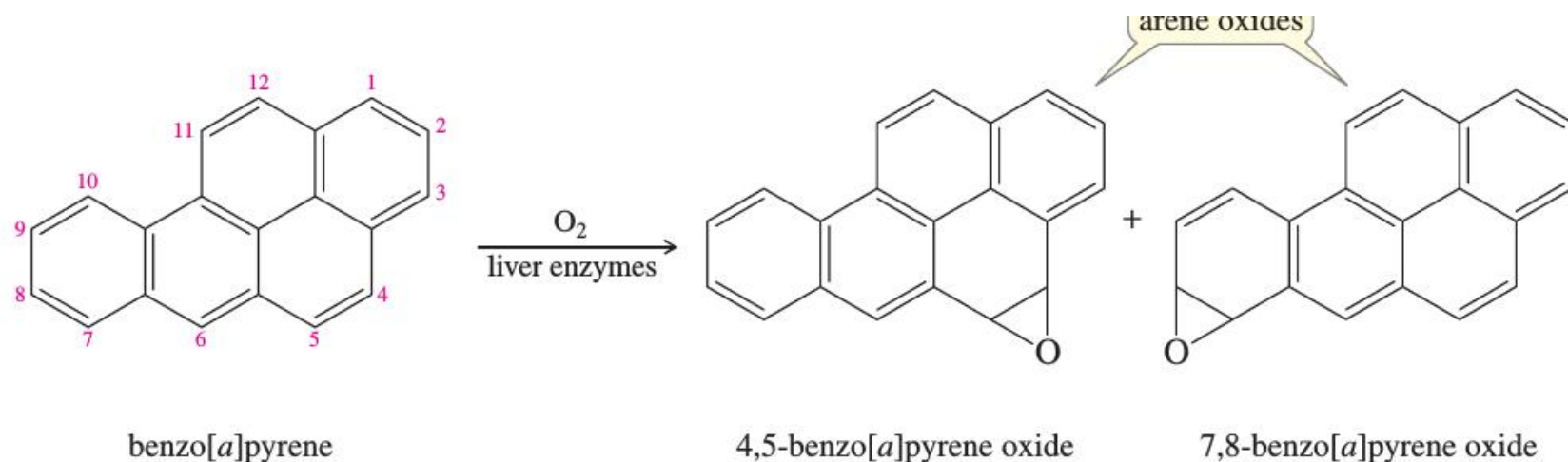


dibenzopyrene

Tökéletlen égés során sok többgyűrűs aromás szénhidrogén (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAH) keletkezik: pl. dízelmotorok, cigaretta füstje, ezek többsége erősen rákkeltő vegyület, laborban csak speciális felszereléssel szabad velük dolgozni ($\leftrightarrow$ dohányzás!)

Kitekintés: többgyűrűs aromás rendszerek sorsa a szervezetben

A szervezetben ezek a vegyületek reakatív epoxiddá alakulnak, ami reakcióba lép a DNS-sel, a másolásakor mutációkat okozva



Application: Carcinogenesis

Benzo[a]pyrene in soot was the culprit for a large number of skin cancers in young boys who cleaned chimneys in the 1700s. The body transforms this compound to 4,5-benzo[a]pyrene oxide, a reactive epoxide that forms a covalent bond with DNA.

Kitekintés: többgyűrűs aromás rendszerek sorsa a szervezetben

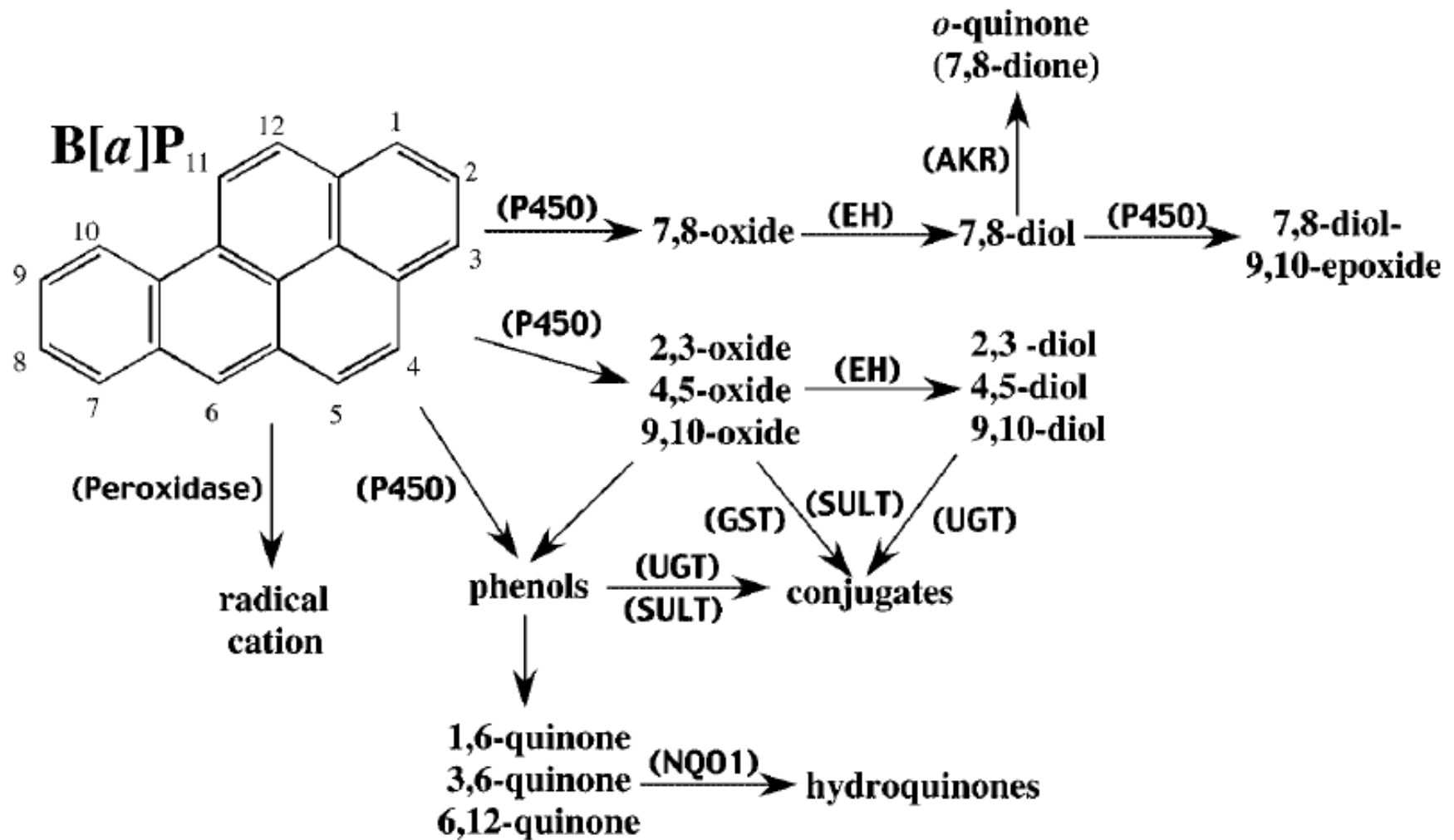
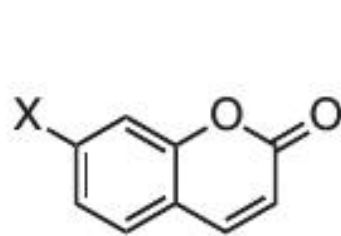
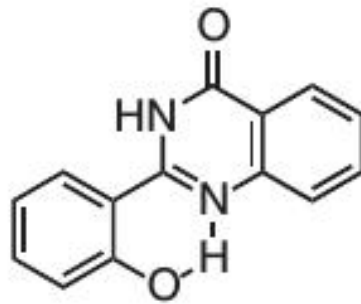


Fig. 1. Metabolism of B[a]P by P450s and other xenobiotic-metabolizing enzymes. (P450, cytochrome P450; EH, epoxide hydrolase; GST, glutathione transferase; UGT, UDP-glucuronosyltransferase; SULT, sulfotransferase; NQO1, NAD(P)H-quinone oxidoreductase 1; and AKR, aldo-keto reductase).

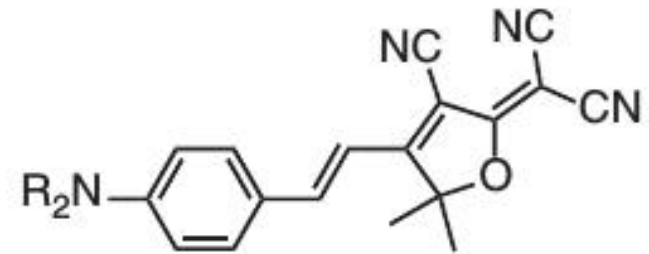
Kitekintés: fluoreszcens jelölők (festékek)



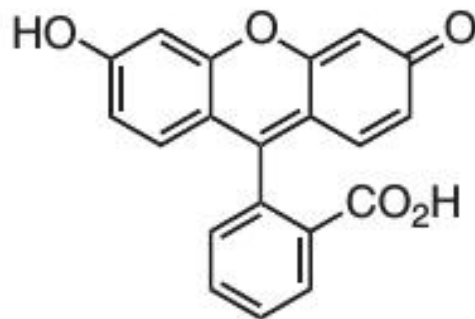
coumarin
X = OH, NR₂



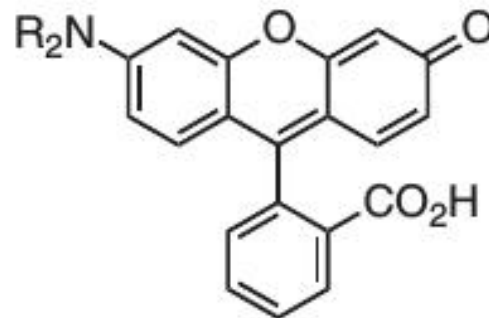
HPQ



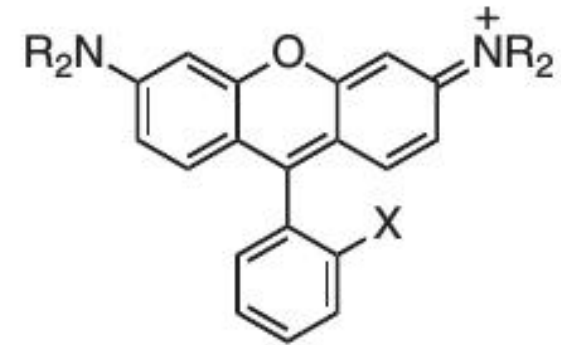
DCDHF



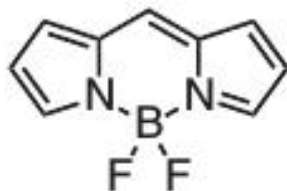
fluorescein



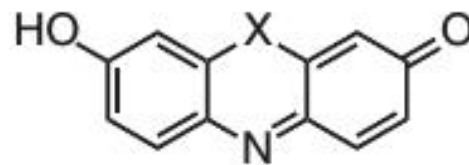
rhodol



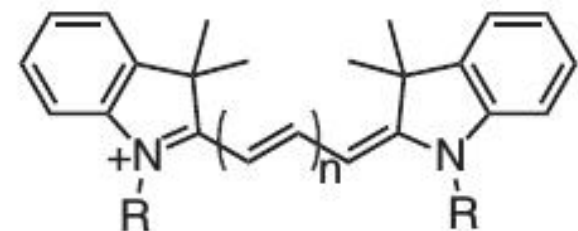
rhodamine : X = CO₂H
rosamine : X = H



BODIPY

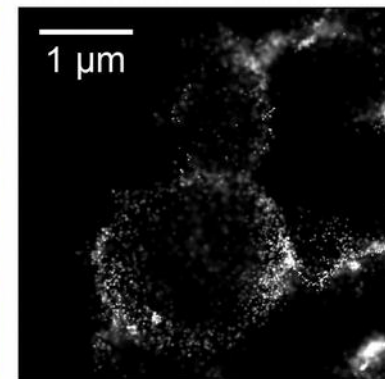
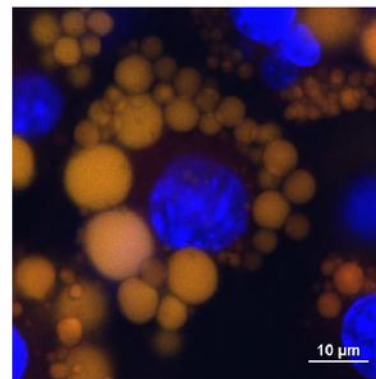
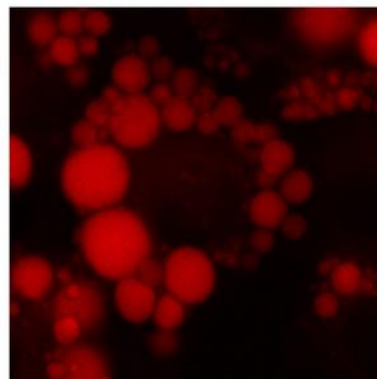
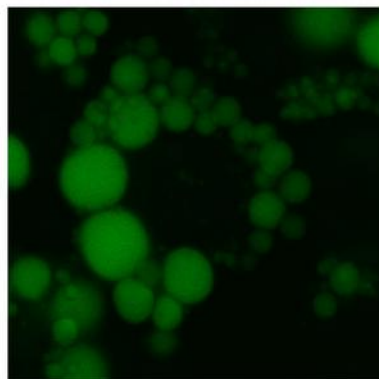
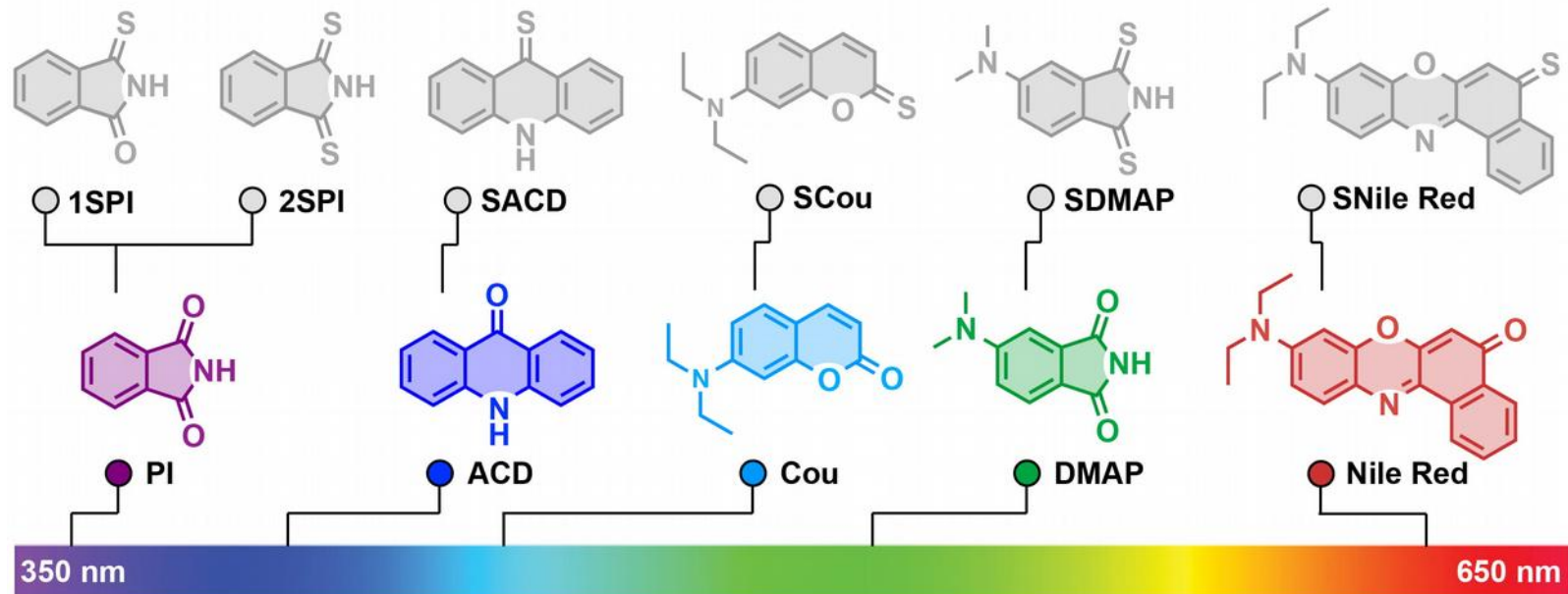
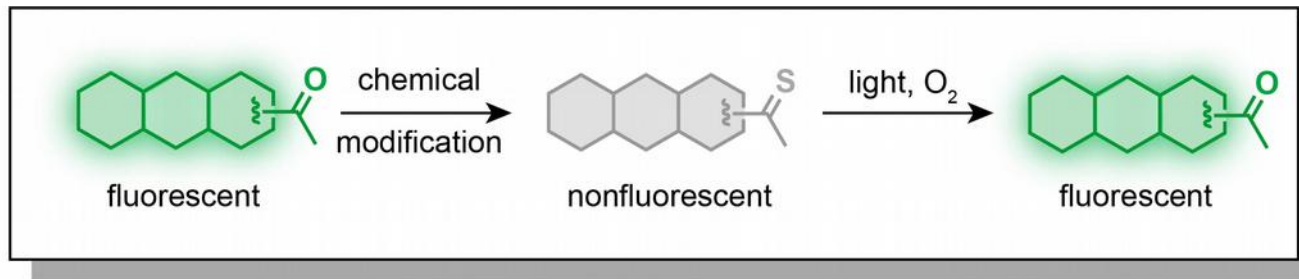


resorufin: X = O
acridinone : X = C(CH₃)₂

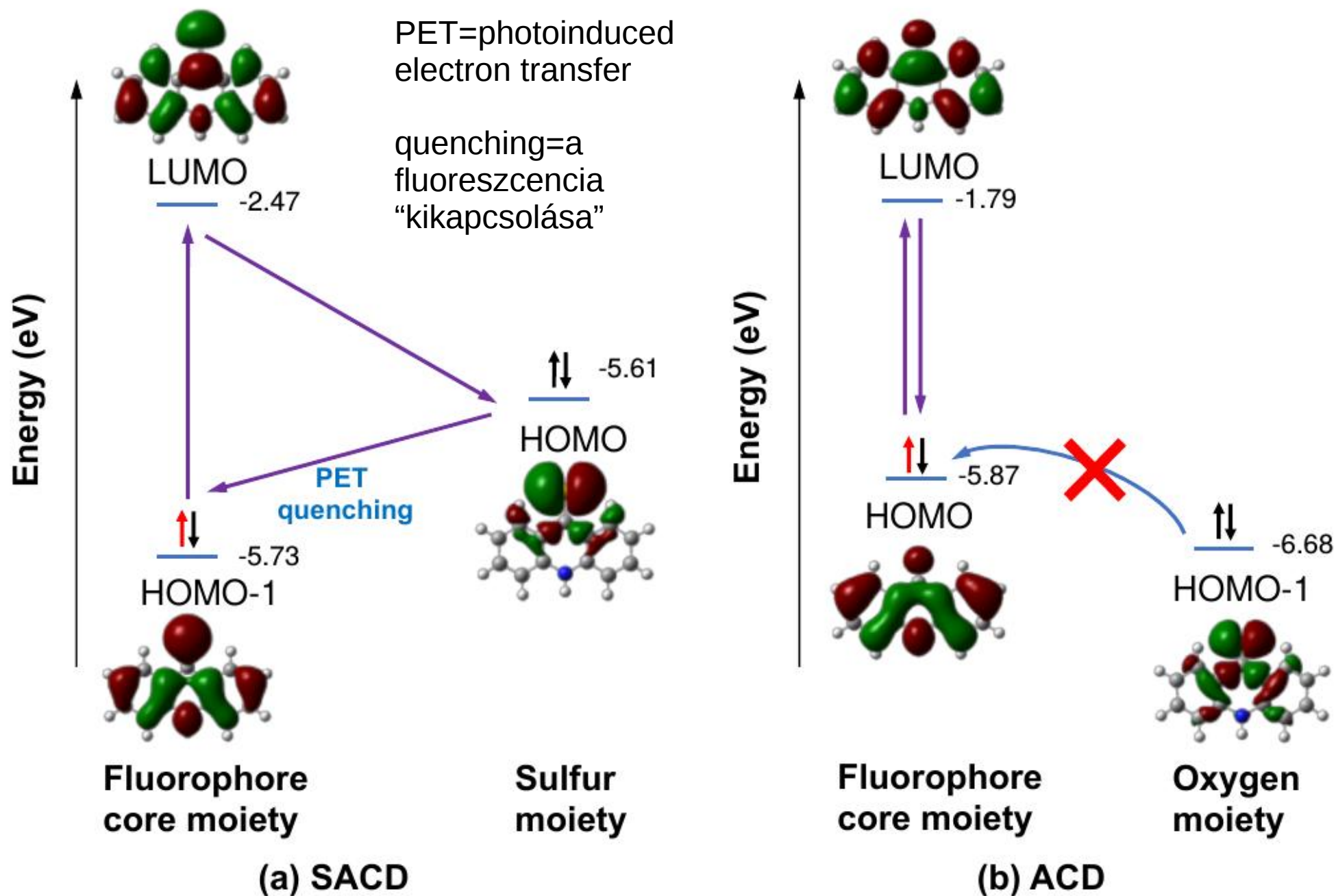


indocarbocyanine: n = 1,2,3

Kitekintés: ki-be kapcsolható fluoreszcens jelölők



Kitekintés: ki-be kapcsolható fluoreszcens jelölők



Kitekintés: aromás molekulák a csillagközi térben

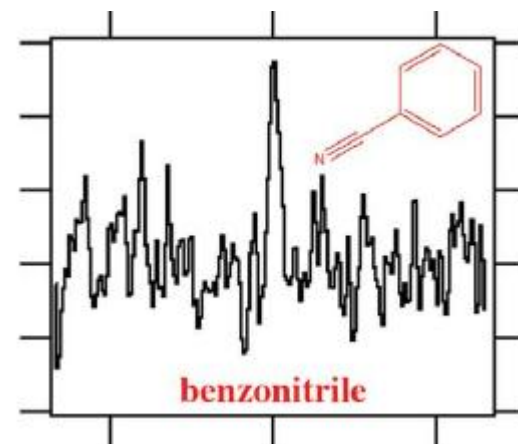


ASTROCHEMISTRY

Science **359**, 202–205 (2018) 12 January 2018

Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interstellar medium

Brett A. McGuire,^{1,2*} Andrew M. Burkhardt,³ Sergei Kalenskii,⁴
Christopher N. Shingledecker,⁵ Anthony J. Remijan,¹
Eric Herbst,^{3,5} Michael C. McCarthy^{2,6}



Polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic nitrogen heterocycles are thought to be widespread throughout the universe, because these classes of molecules are probably responsible for the unidentified infrared bands, a set of emission features seen in numerous Galactic and extragalactic sources. Despite their expected ubiquity, astronomical identification of specific aromatic molecules has proven elusive. We present the discovery of benzonitrile ($c\text{-C}_6\text{H}_5\text{CN}$), one of the simplest nitrogen-bearing aromatic molecules, in the interstellar medium. We observed hyperfine-resolved transitions of benzonitrile in emission from the molecular cloud TMC-1. Simple aromatic molecules such as benzonitrile may be precursors for polycyclic aromatic hydrocarbon formation, providing a chemical link to the carriers of the unidentified infrared bands.

Kitekintés: PAH molekulák marsi meteoritban

Search for Past Life on Mars: Possible Relic Biogenic Activity in Martian Meteorite ALH84001

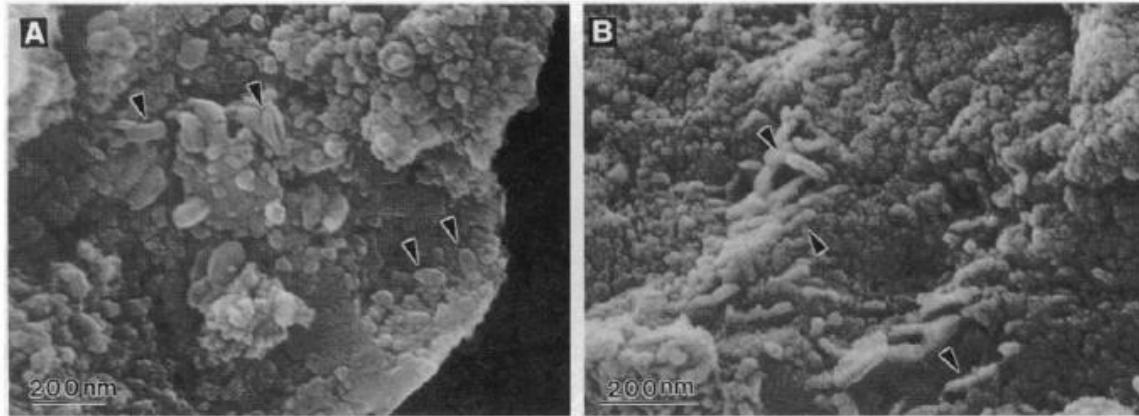


Fig. 6. High-resolution SEM images showing ovoid and elongate features associated with ALH84001 carbonate globules. **(A)** Surface of Fe-rich rim area. Numerous ovoids, about 100 nm in diameter, are present (arrows). Tubular-shaped bodies are also apparent (arrows). Smaller angular grains may be the magnetite and pyrrhotite found by TEM. **(B)** Close view of central region of carbonate (away from rim areas) showing textured surface and nanometer ovoids and elongated forms (arrows).

228, 252, and 278 amu are assigned to phenanthrene ($C_{14}H_{10}$), pyrene ($C_{16}H_{10}$), chrysene ($C_{18}H_{12}$), perylene or benzopyrene ($C_{20}H_{12}$), and anthanthracene ($C_{22}H_{12}$) (26). A second weak, diffuse high-mass envelope extends from about 300 to beyond 450 amu. The peak density is high and shows a periodicity at 14 and 2 amu. This distribution implies that there is a complex mixture of PAHs whose parent skeletons have alkylated side chains with varying degrees of dehydrogenation; specific assignments are ambiguous.

It is possible that all of the described features in ALH84001 can be explained by inorganic processes, but these explanations appear to require restricted conditions—for example, sulfate-reducing conditions in Antarctic ice sheets, which are not known to occur. Formation of the described features by organic activity in Antarctica is also possible, but such activity is only poorly understood at present. However, many of the described features are closely associated with the carbonate globules which, based on textural and isotopic evidence, were likely formed on Mars before the meteorite came to Antarctica.

1996

2012

LETTER

Graphite in the martian meteorite Allan Hills 84001

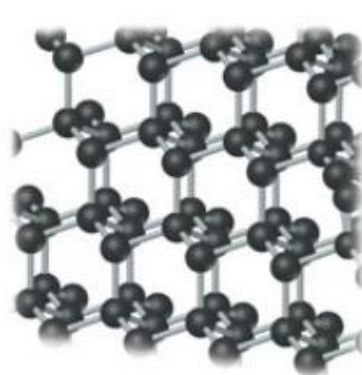
Importantly, the presence of graphite associated with magnetite in the carbonate assemblages in ALH 84001 lends credence to either of the proposed models for an abiologic origin for those assemblages. Furthermore, this graphite is the first unambiguous account of a reduced-carbon phase indigenous to Mars.

Gyémánt, grafit, grafén, fullerének, nanocsövek

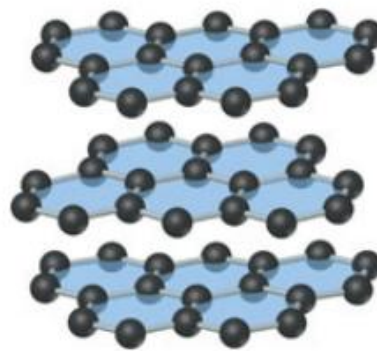
A grafit tulajdonképpen “végtelenített” aromás rendszerekből mint rétegekből áll, a grafén egy ilyen rétegnek felel meg.

FIGURE 16-15

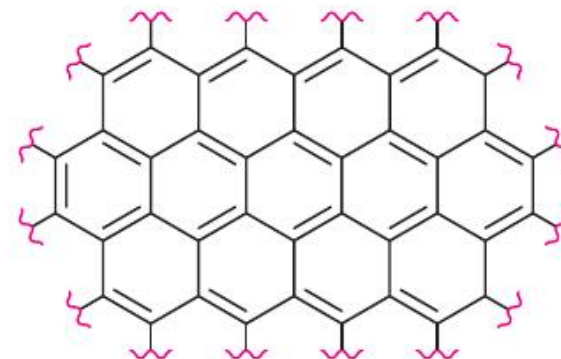
Structures of diamond, graphite, and graphene. Diamond is a lattice of tetrahedral carbon atoms linked in a rigid three-dimensional array. Graphite consists of planar layers of fused aromatic rings. Graphene is a single layer of graphite one atom thick.



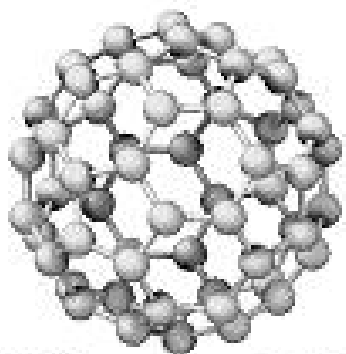
diamond



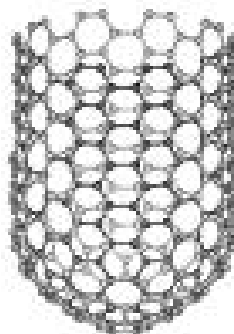
graphite



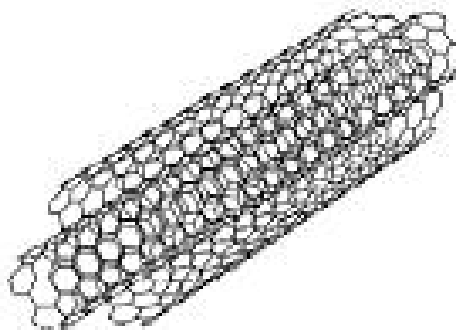
graphene, a single layer of graphite



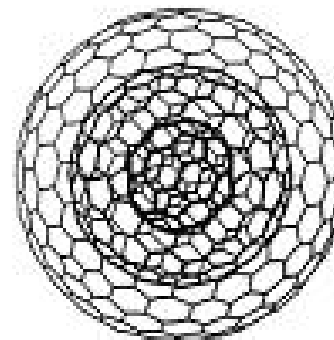
Fullerene C-60



Single-Wall NT

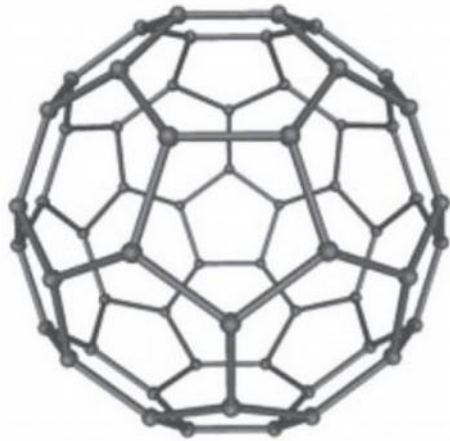


Multi-Wall NT

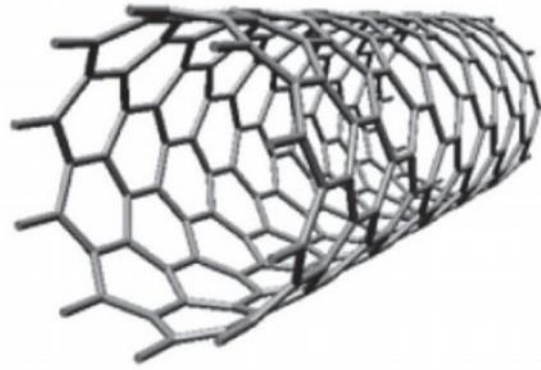


Nano-onions

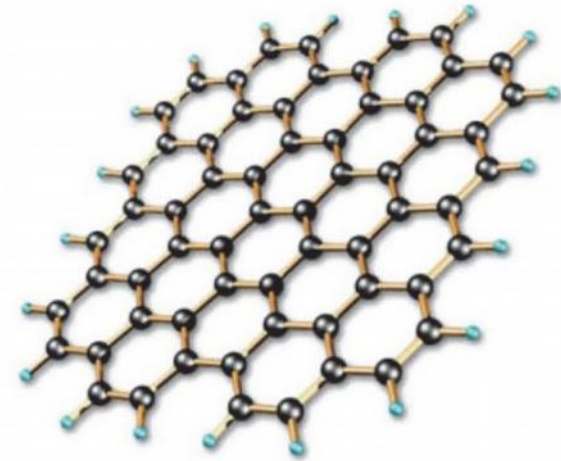
Kitekintés: grafén, fullerének, nanocsövek



fullerene



nanotube



graphene

The Nobel Prize in Chemistry 1996

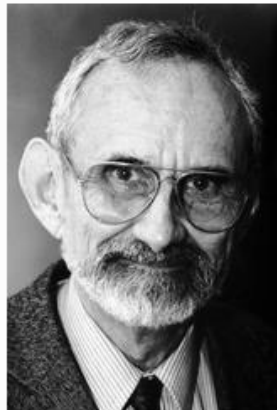


Photo from the Nobel Foundation archive.

Robert F. Curl Jr.

Prize share: 1/3

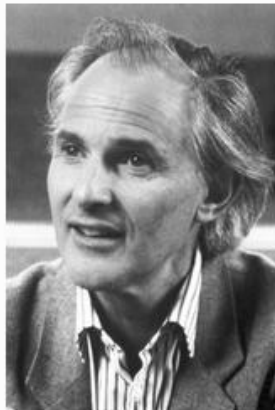


Photo from the Nobel Foundation archive.

Sir Harold W. Kroto

Prize share: 1/3

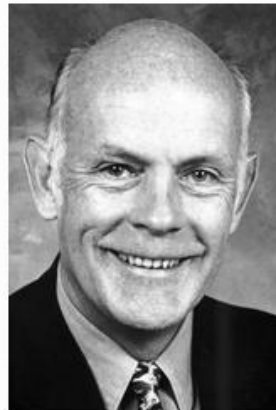


Photo from the Nobel Foundation archive.

Richard E. Smalley

Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1996 was awarded jointly to Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto and Richard E. Smalley "for their discovery of fullerenes."

The Nobel Prize in Physics 2010



IgNobel 2000



© The Nobel Foundation. Photo: U. Montan

Andre Geim

Prize share: 1/2



© The Nobel Foundation. Photo: U. Montan

Konstantin Novoselov

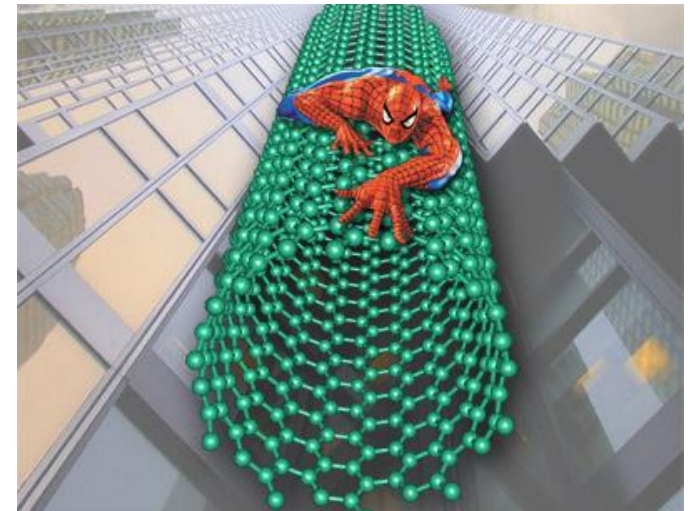
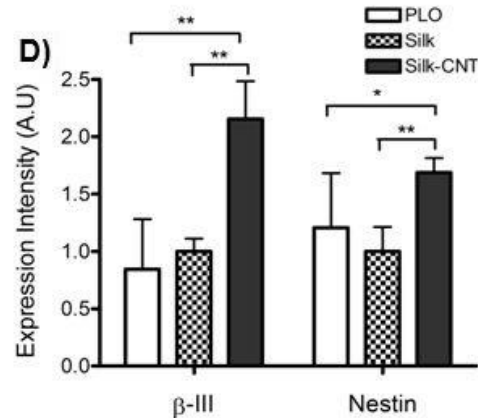
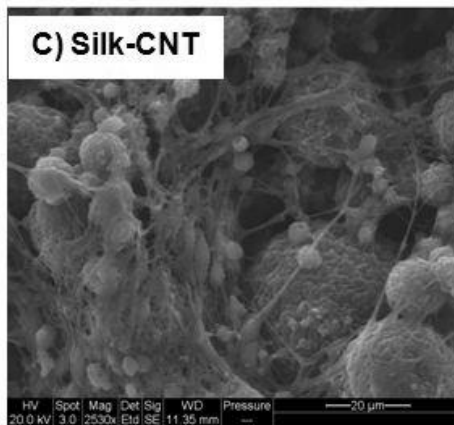
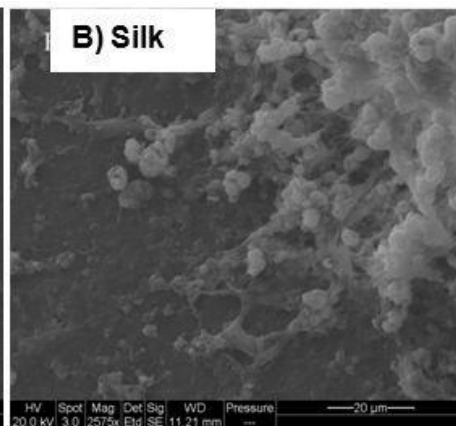
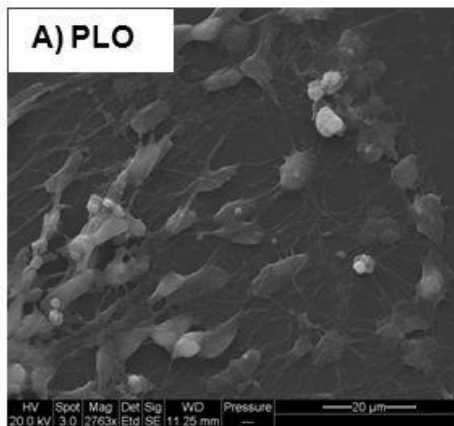
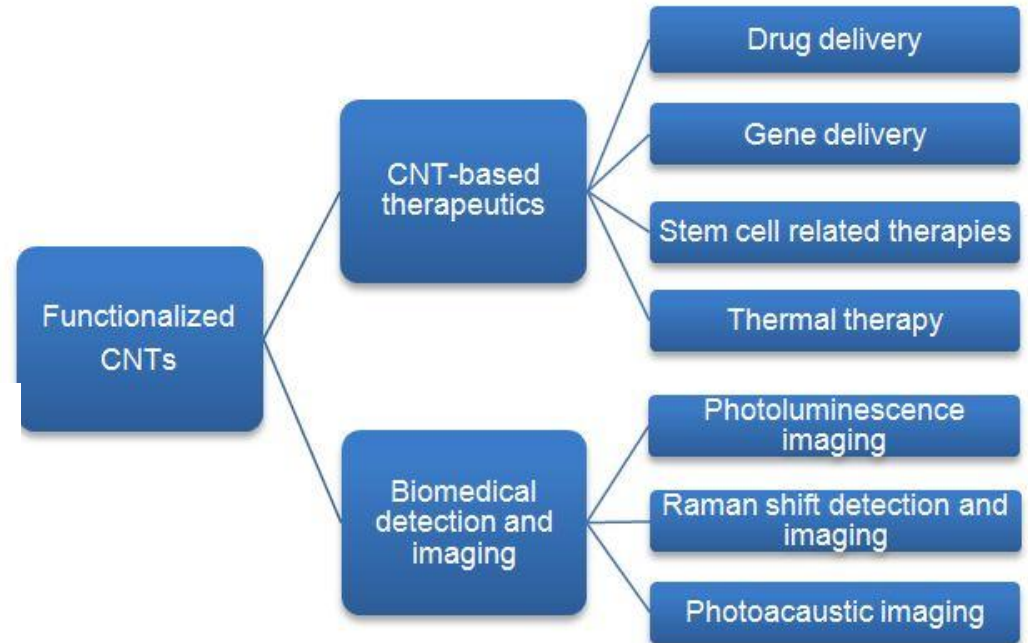
Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Physics 2010 was awarded jointly to Andre Geim and Konstantin Novoselov "for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene."

Kitekintés: grafén, fullerének, nanocsövek

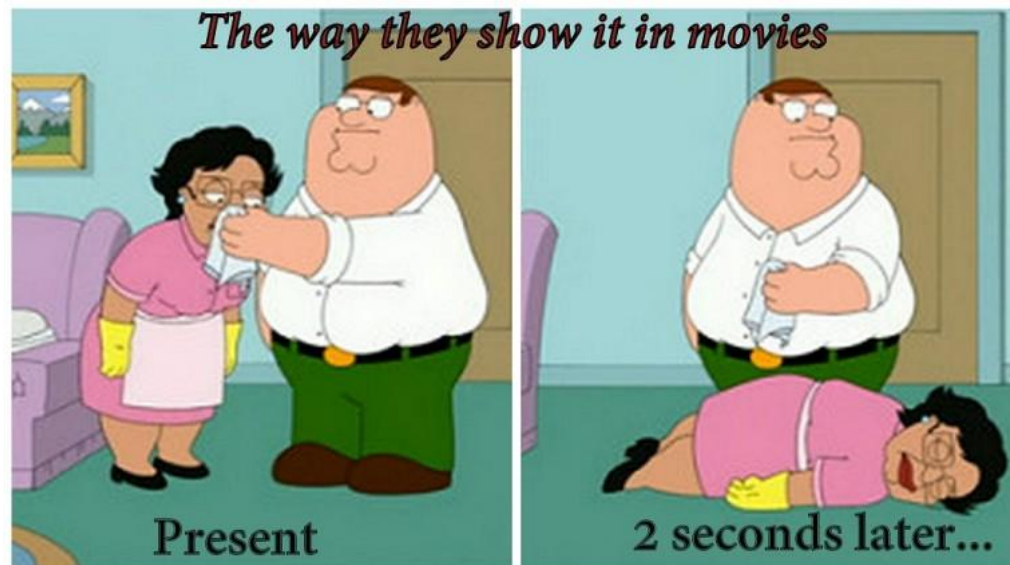
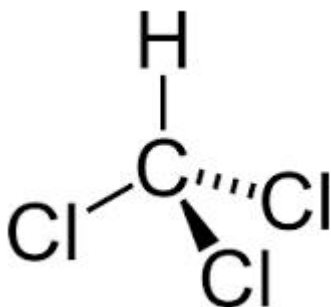
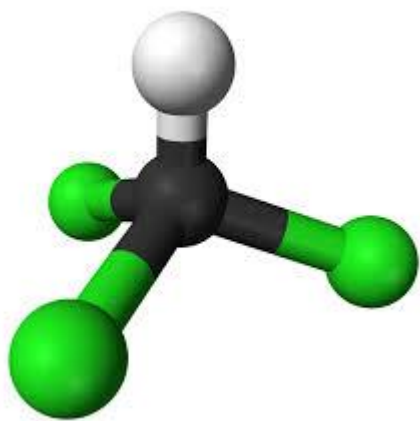
Ígéretesek, és biztos lehet majd használni őket valamire, ha nem is arra, amikre most gondolunk :-)

Carbon Nanotubes for Use in Medicine: Potentials and Limitations

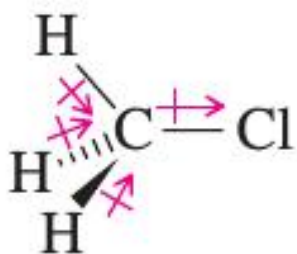


Halogénezett szénhidrogének

Minden krimiből ismerős: a kloroform

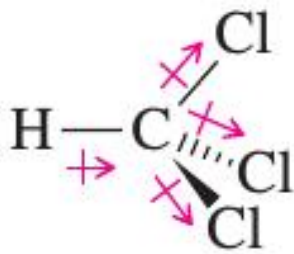


A valóságban percek kellene a hatásához, és nehéz megállapítani a személyre szabott hatásos dózist (azonfelül hamar el is párolog).



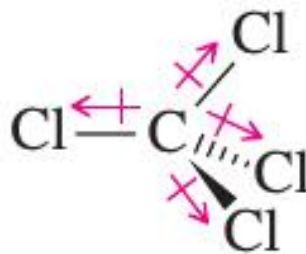
$$\mu = 1.9 \text{ D}$$

klórmétán
(metil-klorid)



$$\mu = 1.0 \text{ D}$$

kloroform



$$\mu = 0$$

szén-tetraklorid

Emlékeztető: a kloroform dipólusmomentuma

Manapság szerves oldószerek használják (NMR-hez a deuterált formáját)

Halogénezett szénhidrogének

További ismerősök..

Alkyl halides

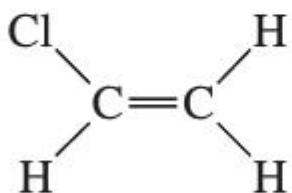
CHCl_3
chloroform
solvent

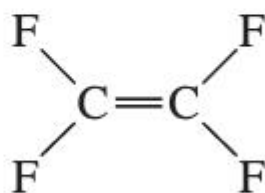
CHClF_2
Freon-22[®]
refrigerant

$\text{CCl}_3\text{—CH}_3$
1,1,1-trichloroethane
cleaning fluid

$\text{CF}_3\text{—CHClBr}$
Halothane
nonflammable anesthetic

Vinyl halides


vinyl chloride
monomer for poly(vinyl chloride)

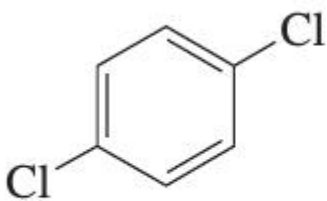

tetrafluoroethylene (TFE)
monomer for Teflon[®]

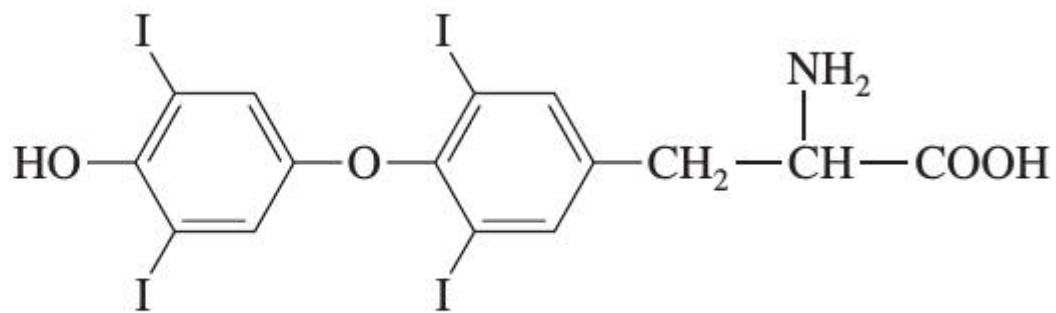


Teflon, $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)-$

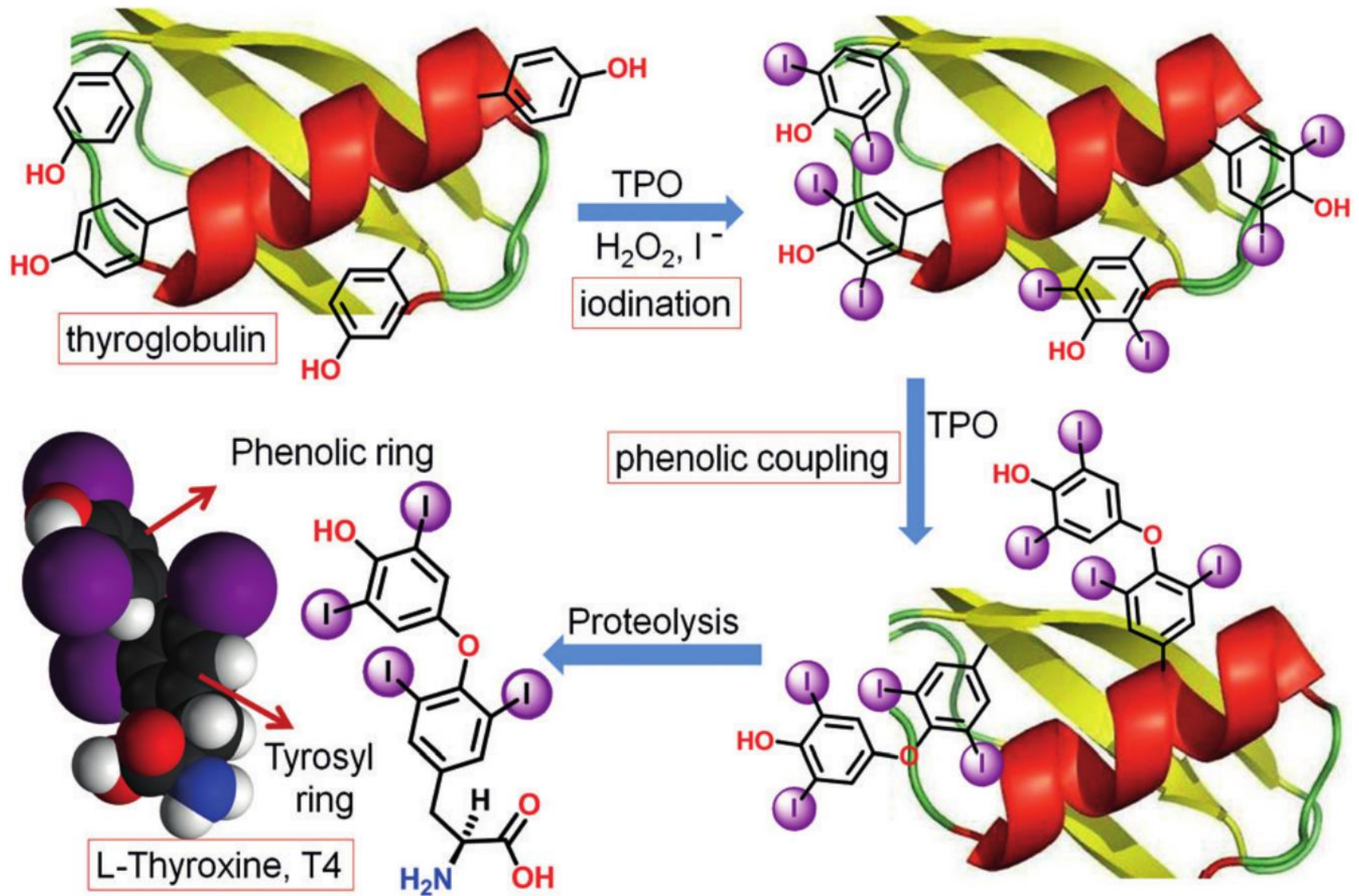


Aryl halides


para-dichlorobenzene
mothballs


thyroxine
thyroid hormone

Kitekintés: tiroxin bioszintézis vázlatja



A tiroglobulin fehérje tirozin aminosavaiból képződik a tiroxin és a hasonló hormonok. A tiroglobulin szerkezete csak illusztráció, tudomásom szerint nem ismert még.

Halogénezett szénhidrogének

És a környezet

The Nobel Prize in Chemistry 1995



Paul J. Crutzen
Prize share: 1/3

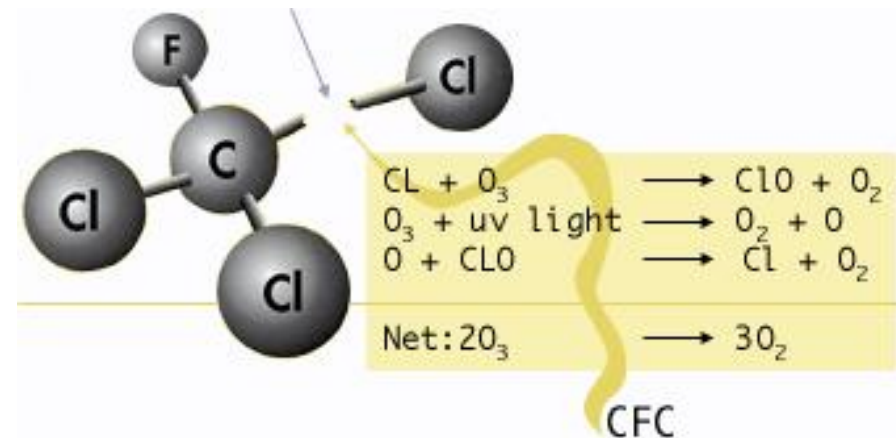


Mario J. Molina
Prize share: 1/3



F. Sherwood Rowland
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1995 was awarded jointly to Paul J. Crutzen, Mario J. Molina and F. Sherwood Rowland "for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone".



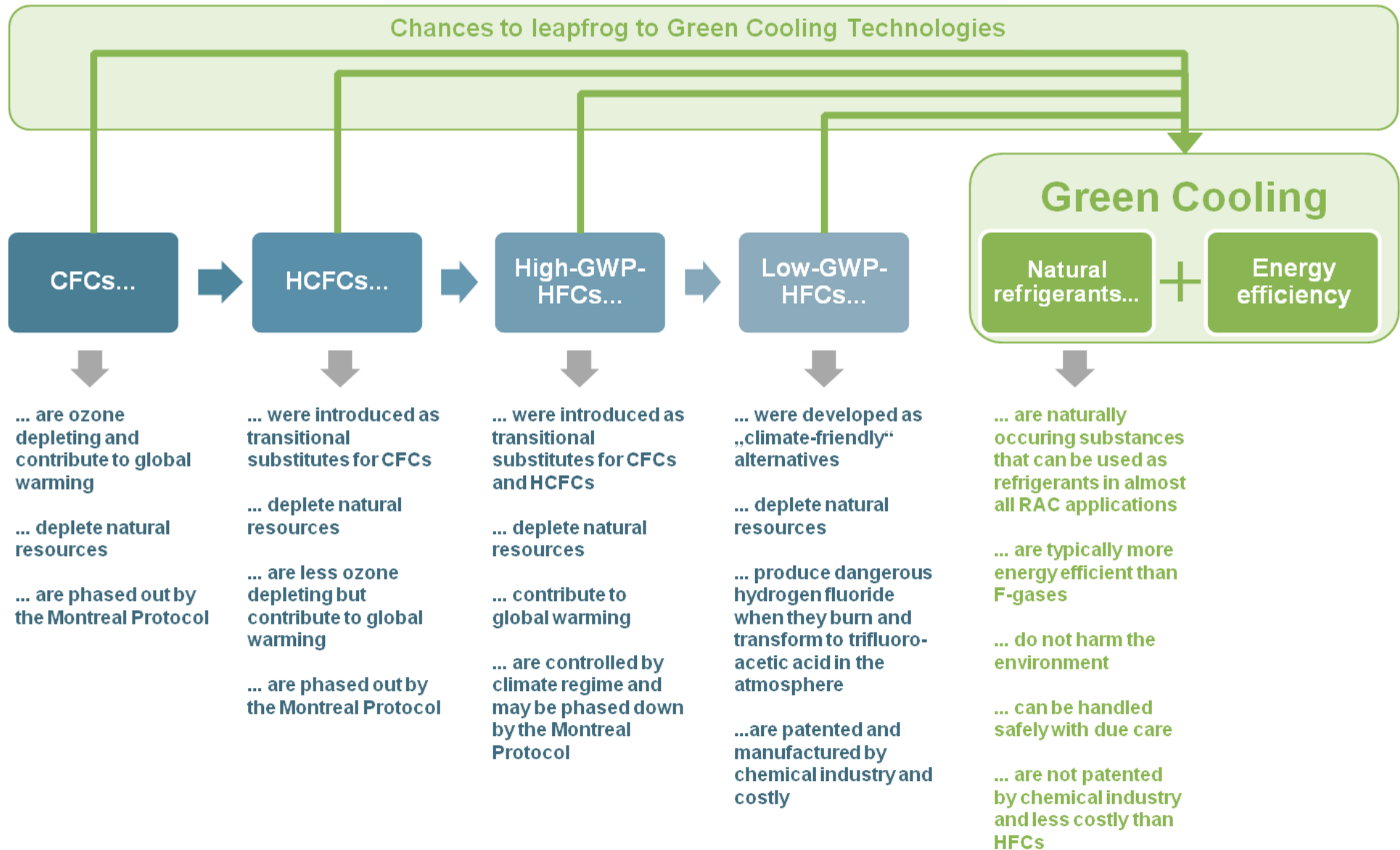
Different groups of refrigerants and their ozone depletion and global warming potentials (IPCC, 2007)

Substance group	Abbreviation	ODP	GWP	Example (refrigerant/foam blowing agent)
Saturated chlorofluorocarbons	CFC	0.6-1	4750-14,400	R11, R12
Saturated hydrochlorofluorocarbons	HCFC	0.02-0.11	77-2310	R22, R141b
Saturated hydrofluorocarbons	HFC	-	124-14,800	R32, R134a
Unsaturated hydrochlorofluorocarbons	u-HCFC	<0.001	0-10	R1233zd
Unsaturated hydrofluorocarbons	u-HFC	-	<1-12	R1234yf, R1234ze, R1234yz
Natural refrigerants		-	0-3	R744 (carbon dioxide) R717 (ammonia) R290 (propane)

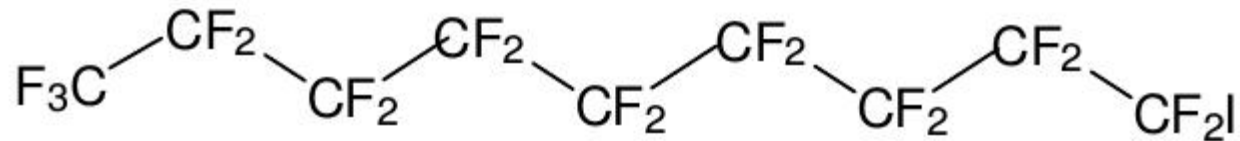
ODP: ozone depletion potential, GWP: global warming potential

Kitekintés: halogénezett szénhidrogének

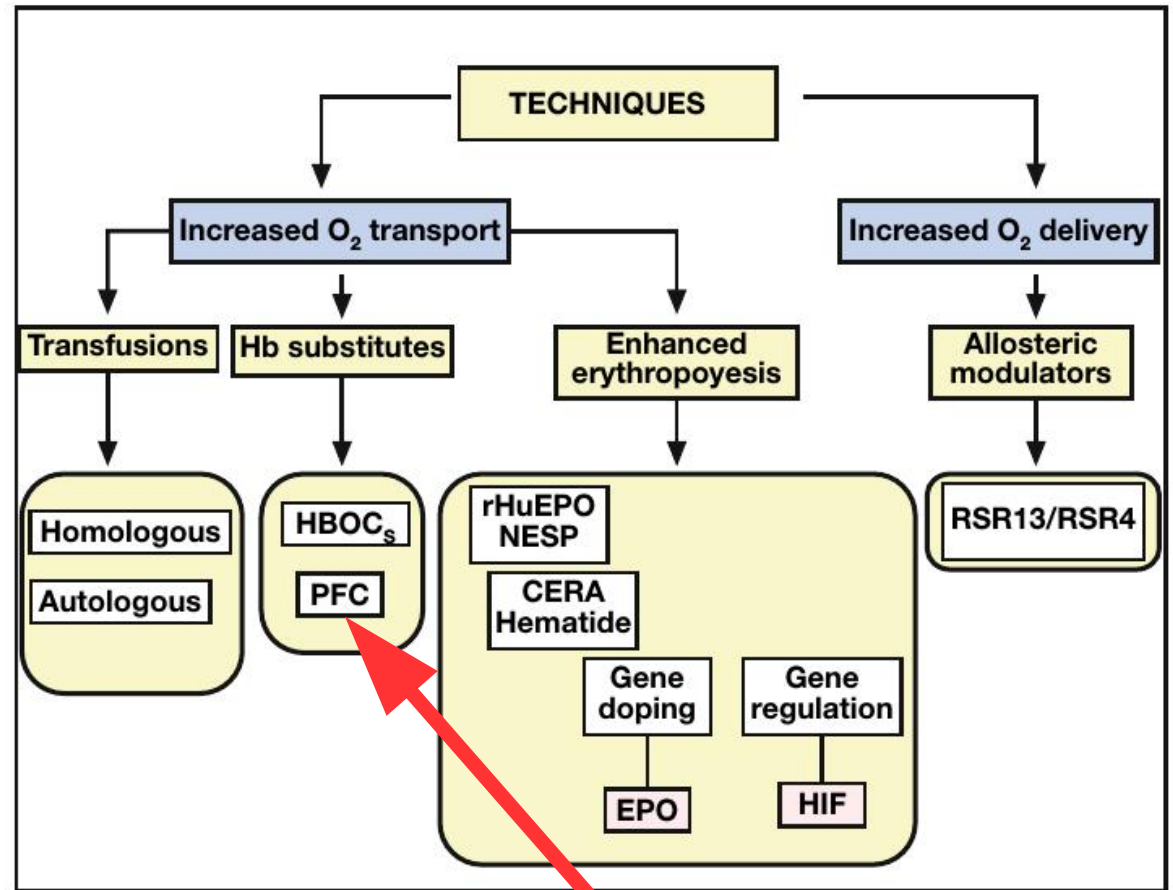
És a környezet



Kitekintés: halogénezett szénhidrogének

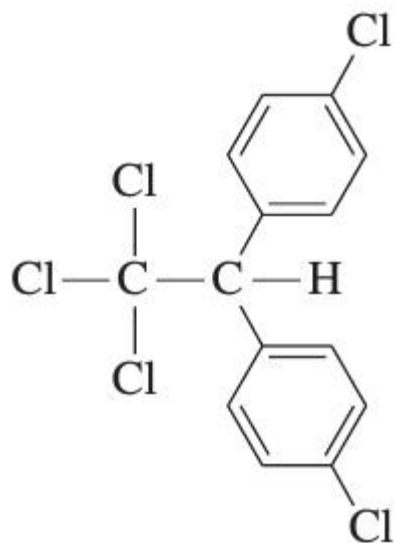


perfluor-1-jódnonán (jól keveredik oxigénnel: művér komponens)



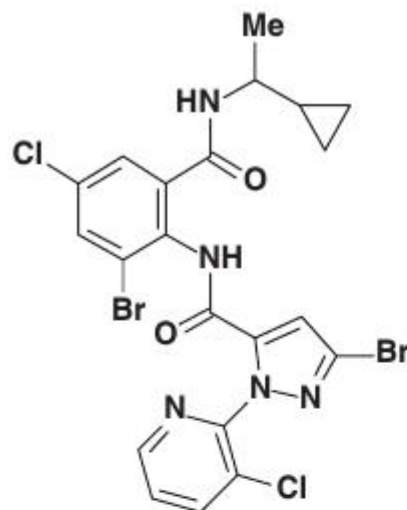
A vérdopping lehetőségei. PFC=perfluorocarbons

Kitekintés: halogénezett szénhidrogének

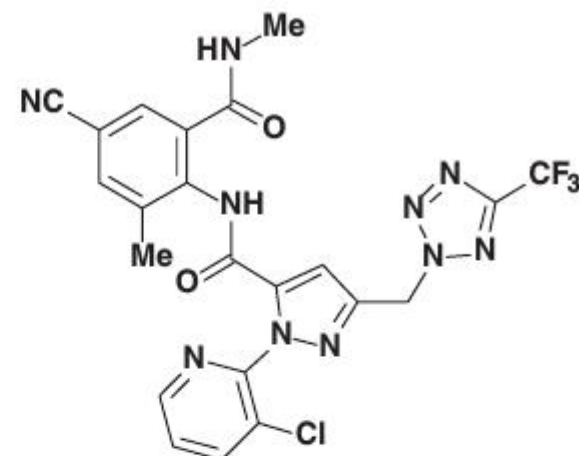


DDT

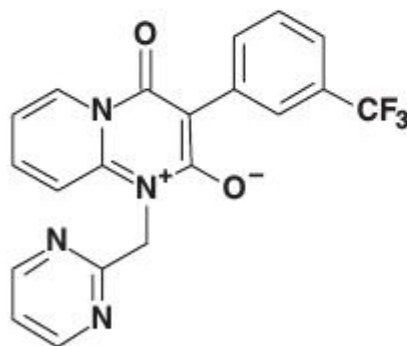
DichloroDiphenylTrichloroethane
Az első klórozott rovarirtószer:
nagyon hatásos volt, sok embert
mentett meg pl. maláriától, de
stabilitása miatt felhalmozódott a
környezetben, ezért kellett betiltani.



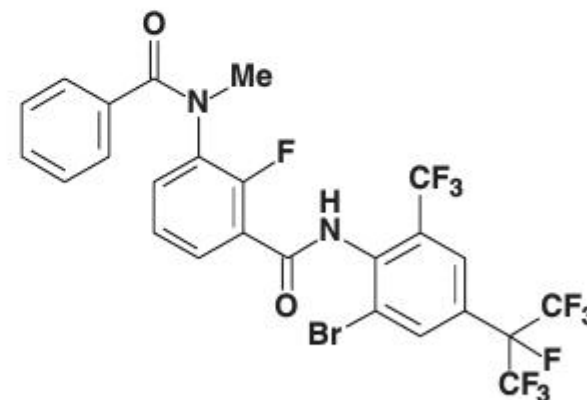
Cyclaniliprole



Tetraniliprole



Triflumezopyrim



Broflanilide

Figure 11. Selection of structurally diverse halogen-containing development candidate insecticides: anthranilic diamide RyR antagonists cyclaniliprole and tetraniliprole, mesoinonic *n*AChR competitive modulator triflumezopyrim and GABA-R antagonist broflanilide as proinsecticide.

Mit kell tudni?

- Aromaticitás lényege, kritériumai, a Hückel-szabály, aromás rendszerek felismerése
- Aromás elektrofil szubsztitúció: egy példareakció magyarázata
- Többgyűrűs aromás rendszerek: példa, stabilitás benzolhoz képest
- Halogénezett szénhidrogének: a szerkezet és a dipólusmomentum kapcsolata, egy példa vegyületek jelentőségének bemutatására