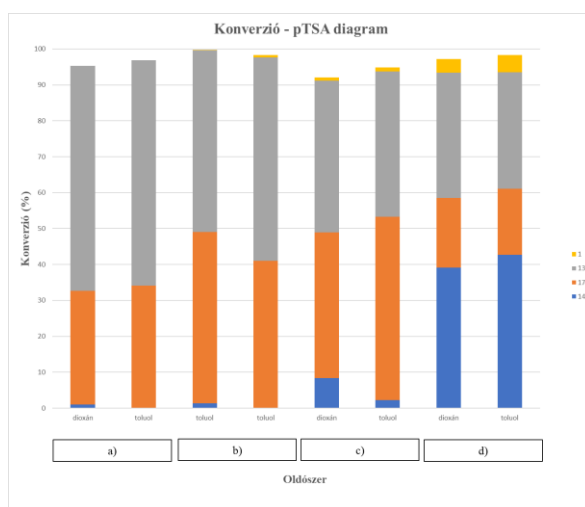


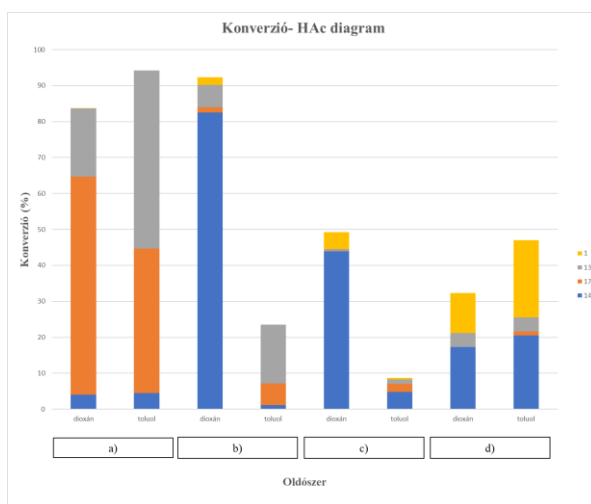
A TDK dolgozat kiegészítéseként vizsgálni kívántuk a különböző hidrazinok és reakciókörülmények hatását a céltermékek arányára. Ennek megfelelően háromféle savat, kétféle oldószert és négyféle hidrazin reagenst választottunk ki. A kiválasztásnál arra törekedtünk, hogy a tényezők eltérő tulajdonságokkal rendelkezzenek, a diverz eredmények reményében. A választott tulajdonságok a savasság, a sav víztartalma, a forráspont, az elektronikus és szerkezeti tulajdonságok voltak. A reakciókban kétféle oldószert használtam: toluolt, mely egy sík szerkezetű aromás vegyület, hidrofób és lipofil, magas, (110,6 °C) forrásponttal. Ezzel szemben a dioxán inkább hidrophil, nem aromás, heteroatomokat tartalmaz, és térbeli kiterjedésű, forráspontja 101,1 °C. Az ecetsav (HAc) magas, 117 °C-os forrásponttal jellemezhető, gyenge savnak minősül ($pK_a = 4,74$), és nem tartalmaz vizet. A 4-toluolszulfonsav-monohidrát (*p*TSA) forráspontja 261,1 °C, erős sav ($pK_a = -2,8$) és alacsony víztartalommal rendelkezik (1 ekvivalens 1 ekvivalens savra vonatkoztatva). Végül 1 M sósav, amelynek forráspontja a reakcióhőmérsékleten van, így feltételezhető, hogy gáz halmazállapotú, szintén erős sav ($pK_a = -7$), magas víztartalmú (62 ekvivalens 1 ekvivalens savra vonatkoztatva). A reakciókat négyféle aromás hidrazin felhasználásával hajtottam végre: 4-metil-fenilhidrazin (**33t**) ($pK_a = 5,4$), fenilhidrazin (**33a**) ($pK_a = 5,21$), 4-bróm-fenilhidrazin (**33q**) ($pK_a = 4,93$) és 4-nitro-fenilhidrazin (**33d**) ($pK_a = 3,81$), hogy megvizsgáljuk, mennyire befolyásolják a reakciót az elektronikus hatások. A reakciókat HPLC-MS-sel követtem, és a konverziót a kiválasztott ionkromatogram intenzitása alapján számítottam ki.

Először a *p*TSA-val végeztük el a kísérleteket toluolban és dioxánban. Megfigyeléseink alapján az arányok nem változtak, függetlenül az oldószertől (**1. ábra**). A **33t,a,q** hidrazinok esetében átlagosan 32-53%-ban, illetve 40-63%-ban képződtek a **13**-as és **17**-es termékek (**1. ábra, a-c**). Az elektronszívó nitro szubsztituens (**33d**) esetében a **13** és **17** termék mellett (átlagosan 20%, illetve 34%) a bipirazol (**14**) is 39%-ban (átlagosan) volt kimutatható (**1. ábra, d**). Így arra a következtetésre jutottunk, hogy ilyen körülmények között csak a fenilszubsztituens elektronhatása határozta meg a képződött heterociklusok típusát és arányuk három esetben közel azonos volt.



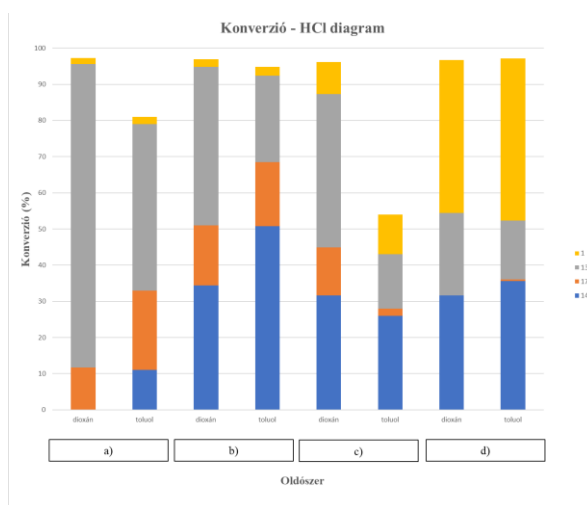
1. ábra: A *p*TSA-val végzett kísérletek konverzió diagramja az oldószert és a szubsztituensek függvényében

Ezt követően a reakció sorozatban 99/100%-os ecetsavat, mint leggyengébb savat használtam. Ezekben az esetekben a mintázat sokkal eltérőbb volt, alátámasztva azt a hipotézisünket, hogy bizonyos esetekben a hidrazin elektronikus hatása mellett az oldószer is szerepet játszhat. A metil szubsztituált származék (**a**) hasonlóan viselkedett, mint a pTSA esetében, de az összes többi vegyület esetében a konverzió szignifikánsan csökkent toluolban, ami az ecetsav korlátozott elegyíthetőségével magyarázható. Emellett a nagyobb elektronszívó **33a** és **33q** esetében gyakorlatilag csak az **14**-es bipirazolt figyeltük meg, és a **33d** esetében a konverzió általában csökkent, illetve jelentős mennyiségű DHA keletkezését figyeltem meg (**2. ábra**).



2. ábra: Ecetsavval végzett kísérletek konverzió diagramja az oldószer és a szubsztituensek függvényében

Végül a legsavasabb és legtöbb vizet tartalmazó sósavnál a **33t** esetében a **13** képződését, a **33a** és **33q** esetében pedig a **13**, **14** és **17** keverékét figyeltük meg. A (**33d**) nitrocsoport jelenléte többnyire bipirazolt eredményezett DHA-val együtt, ami azzal magyarázható, hogy a (**12**) hidrazon nem stabil ilyen körülmények között (**3. ábra**).



3. ábra: 1 M-os sósavval végzett kísérletek konverzió diagramja az oldószer és a szubsztituensek függvényében