



## Sissejuhatus orgaanilisse keemiasse

Mihkel Ilisson



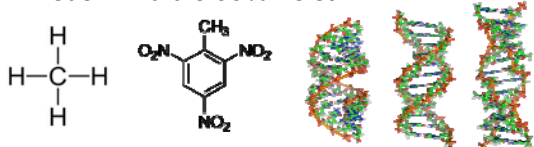
## Loengu teemad...

- Põhimõisted
  - Aatomorbitaalid
  - Sideme tüübid
- Orgaanilised reaktsioonid
- Ülesannete lahendamine



## Põhimõisted

- Orgaaniline keemia on süsinikuühendite keemia.
- Kümnetest miljonitest tuntud keemilistest ühenditest sisaldab süsinikku üle 99% neist.



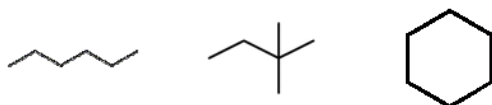
## Põhimõisted

- Orgaaniliste ühendite mitmekesisuse tingib süsiniku erilisus – 4A rühma elemendina on süsinikul 4 valentselektroni.
- Nendega saab see moodustada kokku 4 kovalentset sidet.
- Eriliselt tugevad ja stabiilsed on süsinik-süsinik sidemed.



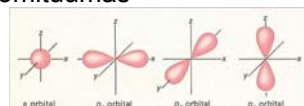
## Põhimõisted

- C-C sideme stabiilsus tingib võime moodustada tohutu pikki ahelaid, mis võivad olla nii hargnenud, hargnemata kui ka tsükliseerunud.



## Aatomorbitaalid

- Tuuma ümber tiirlevad elektronid on paigutatud orbitaalide s, p, d ja f alakihetidele
- s-alakihi orbitaal on kerakujuline, keskpunktiga aatomituumas
- p-orbitaalid on 8-kujulised, lõikudes aatomituumas





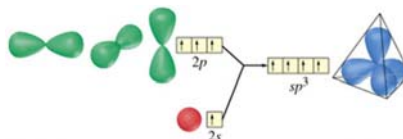
## Aatomorbitaalid

- Orbitaal võib olla kas vakantne või asustatud ühe või kahe elektroniga.
- Süsiniku elektronivalem on  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$
- Süsinikku (ja ka teisi 2. perioodi elemente) iseloomustab aatomorbitaalide hübridiseerumine: s- ja p-orbitaalide „segunemine“ ja hübriidorbitaalide teke.



## Aatomorbitaalid

- Nii näiteks muutuvad metaani süsiniku 2s ja kolm 2p orbitaalid neljaks hübridiseerunud orbitaaliks ( $sp^3$ ).
- $sp^3$  orbitaalid on tetraeedrilise paigutusega ( $109^\circ$  nurgad).



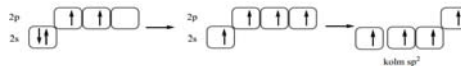
## Aatomorbitaalid

- $sp^3$  valentsoleku korral hübridiseeruvad kõik valentsorbitaalid, moodustub neli ekvivalentset  $sp^3$ -orbitaali
- $sp^3$ -hübridiseerunud süsinikud annavad teiste aatomitega ainult  $\sigma$ -sidemeid
- Kõik neli sidet on ühekordsed



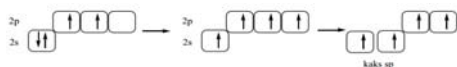
## Aatomorbitaalid

- $sp^2$  valentsoleku korral ei hübridiseeru üks p-orbitaal. Ühe s ja kahe p-orbitaali asemele moodustub 3 ekvivalentset  $sp^2$  orbitaali
  - sidemetevaheline nurk on  $120^\circ$  (tasapinnaline).
  - säilinud p-orbitaal moodustab tasapinnaga  $90^\circ$ -kraadise nurga
  - annavad teiste aatomitega 3  $\sigma$ -sidet
  - p-orbitaal annab teise aatomi p-orbitaaliga kattudes  $\pi$ -sideme



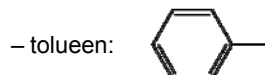
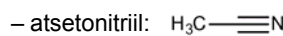
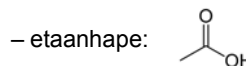
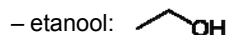
## Aatomorbitaalid

- $sp$  valentsoleku korral ei hübridiseeru kaks p-orbitaali. Üks s- ja üks p-orbitaal moodustavad kaks  $sp$ -orbitaali.
  - sidemetevaheline nurk  $180^\circ$  kraadi (lineaarsed)
  - hübridiseerumata p-orbitaalidega moodustavad  $90^\circ$ -kraadise nurga
  - kolmiksideme puhul asub üks  $\pi$ -side ülal- ja allpool  $\sigma$ -sidet, teine ees- ja tagapool  $\sigma$ -sidet



## Ülesanded

- Määrata süsinike valentsolekud ja sidemetevahelised nurgad järgmistes ühendites:





## Sideme tüübid

- **Kovalentne side**
  - **Mittepolaarne** – sidet moodustav ühine elektronpaar jaotub mõlema tuuma vahel ühtlaselt (C-C, H-H, Cl-Cl)
  - **Polaarne** – ühine elektronpaar on rohkem tõmmatud elektronegatiivsema tuuma suunas. Seda märgitakse osalaengutega.



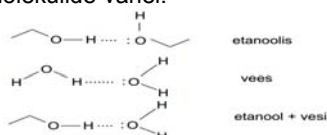
## Sideme tüübid

- **iooniline side** – moodustub elementide vahel, millel on suur elektronegatiivsuste erinevus – nt NaCl, KBr
- Orgaanilistes ühendites esineb iooniline side **alkoholaatides** ja **karboksülaatides**, nt  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOK}$



## Sideme tüübid

- **Vesinikside**
  - Moodustub elektronegatiivse aatomiga (N, O, F) seotud vesinikuaatomi ja teise elektronegatiivse aatomi vaba elektronpaari vahel
  - Esinevad nii samade kui erinevate molekulide vahel:



## Ülesanded

- Määrata järgmistel molekulidel aatomite osalaengud ja sideme tüüp:
  - etanaal:
  - naatriumatsetaat:
  - metüülamiin:  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

Milline neist ühenditest annab molekulidevahelisi vesiniksidemeid?



## Reaktsioonid orgaanilises keemias

- Asendusreaktsioonid
  - radikaalne
  - nukleofiilne
  - elektrofiilne
- Liitumis- ja elimineerimisreaktsioonid



## Sideme katkemine

- Orgaaniliste ühendite reaktsioonid on seotud kovalentsete sidemete katkemise ja moodustumisega.
- Sidemed võivad katkeda:
  - Heterolüütiliselt
  - Homolüütiliselt



## Sideme katkemine

- Heterolüütilisel sideme katkemisel lähevad mõlemad elektronid elektronegatiivsema juurde ja teisele aatomile jääb tühi orbitaal.
- Selliselt katkeb **polaarne** kovalentne side.
 
$$\begin{array}{c} \text{A} \overset{\curvearrowright}{\text{---}} \text{B} \longrightarrow \text{A}^{\ominus} + \text{B}^{\oplus} \\ \text{A} \overset{\curvearrowleft}{\text{---}} \text{B} \longrightarrow \text{A}^{\oplus} + \text{B}^{\ominus} \end{array}$$
- Heterolüütilisel katkemisel tekivad **ioonid**.



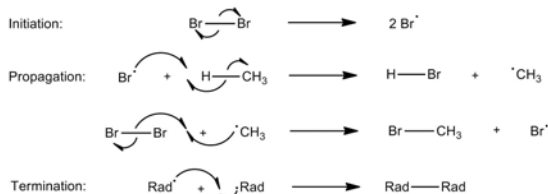
## Sideme katkemine

- Homolüütilisel sideme katkemisel saavad mõlemad aatomid ühe elektroni.
- Selliselt katkeb **mittepolaarne** kovalentne side.
 
$$\begin{array}{c} \overset{\cdot}{\text{A}}\text{---}\overset{\cdot}{\text{B}} \longrightarrow \overset{\cdot}{\text{A}} + \overset{\cdot}{\text{B}} \\ \overset{\cdot}{\text{A}}\text{---}\overset{\cdot}{\text{B}} \longrightarrow \overset{\cdot}{\text{A}} + \overset{\cdot}{\text{B}} \end{array}$$
- Homolüütilisel katkemisel tekivad **radikaalid**.



## Radikaalreaktsioonid

- Tüüpiliseks radikaalreaktsiooniks on alkaanide halogeenimine
- Vajalik on initsiaatori kasutamine



## Nukleofiilsus ja elektrofiilsus

- **Nukleofiilsus** – osakese võime loovutada oma elektronpaar teisele täielikult või osaliselt vaba orbitaaliga aatomile sideme moodustamiseks.
- **Elektrofiilsus** – osakese võime siduda elektronpaar teiselt aatomilt oma täielikult või osaliselt vabale orbitaalile.



## Nukleofiilsus

- Nukleofiil
  - omab vaba elektronpaari
  - võib olla nii laenguga kui laenguta
    - kuid laenguga osakese nukleofiilsus on suurem
  - on elektronpaari doonor
  - on Lewis'e alus
- Nukleofiilide tugevus sõltub elektronpaari loovutamise soovist.
- See on seda suurem, mida väiksem on nukleofiilile R: vastava happe RH happelisus.



## Nukleofiilsus

- Nukleofiilid on:
    - Karbanioone andvad reagentid (nt  $\text{CH}_3\text{Li}$ )
    - Aktiivseid anioone ( $:\text{OH}^-$ ,  $:\text{OR}^-$ ,  $:\text{NH}_2^-$ ,  $:\text{CN}^-$ ) andvad ühendid
    - Vaba elektronpaariga neutraalsed reagentid
- $$\text{---}\ddot{\text{O}}\text{---} \quad \text{---}\ddot{\text{N}}\text{---} \quad \text{H} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{H} \quad \text{R} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{H}$$
- $\pi$ -elektronpaariga ühendid (alkeenid, alküünid)



## Elektrofiilsus

- Elektrofiil
  - omab vaba või osaliselt vaba orbitaali
  - võib olla nii laenguga kui laenguta
    - kuid laetud osakese elektrofiilsus on suurem
  - on elektronpaari aktseptor
  - on Lewise hape
- Elektrofiil on seda tugevam, mida energilisemalt püüab see täita oma vaba orbitaali.



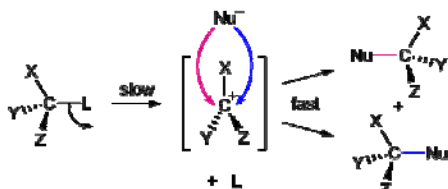
## Elektrofiilsus

- Elektrofiilid on:
  - Karbokatioone andvad reagentid (alküülhalogeniidid, karbonüülühendid)
  - Aktiivseid katioone ( $H^+$ ,  $HSO_3^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $Hal^+$ ) andvad reagentid.
  - Vaba d-orbitaaliga neutraalsed reagentid ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ )



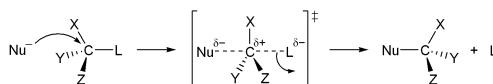
## Nukleofiilsed asendusreaktsioonid

- $S_N1$  mehhanism
  - Kulgeb üle karbokatioonse vaheühendi
  - Reaktsiooni kiiruse määrab karbokatiooni tekkekiirus



## Nukleofiilsed asendusreaktsioonid

- $S_N2$  mehhanism
  - Uus side tekib samaaegselt vana sideme katkemisega
  - Reaktsiooni kiirus sõltub nii nukleofiili kui elektrofiili kontsentratsioonist



## $S_N1$ ja $S_N2$

### $S_N1$ nõuded

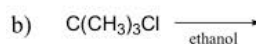
- Reaktsioonitsenter tertsiaarne (või sekundaarne)
- Hea lahkuv rühm
- Nukleofiil võib olla nõrk
  - tugevad alused põhjustavad eliminatsiooni

### $S_N2$ nõuded

- Reaktsioonitsenter primaarne (või sekundaarne)
- Hea lahkuv rühm
- Tugev nukleofiil
  - tugevad alused ja kuumutamine võivad samuti põhjustada elimineerumist



## Ülesanded





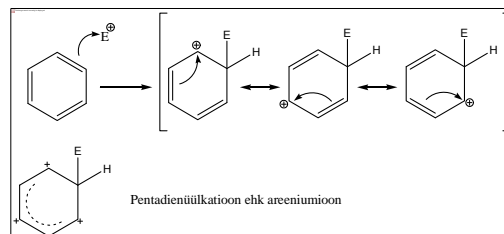
## Elektrofiilne asendus

- $\pi$ -sidemed käituvad nukleofiilidena – seega on aroomaatne tuum nukleofiilne reaktsioonitsenter
- Reaktsioonid toimuvad elektrofiilidega
- Toimuv reaktsioon on asendusreaktsioon



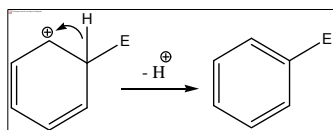
## Elektrofiilne asendus

- Esimeseks etapiks on elektrofiili liitumine



## Elektrofiilne asendus

- Teises etapis toimub prootoni eraldumine ja aromaatsuse taastamine.

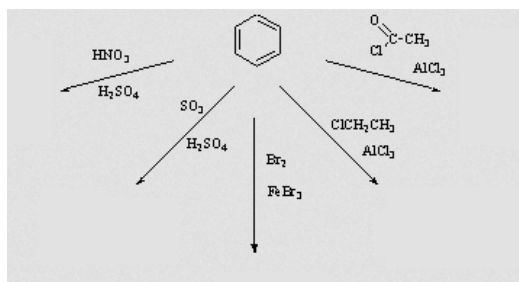


## Elektrofiilne asendus

- Aroomaatne tuum on üsna nõrk nukleofiil – seega on reaktsiooni toimumiseks vaja tugevat elektrofiili
- Tugevate elektrofiilide saamiseks kasutatakse katalüsaatoreid
- Tihti on nendeks Lewis'e happed ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ...)



## Ülesanded



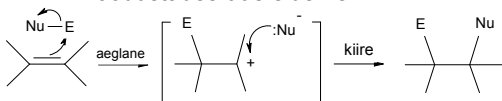
## Liitumisreaktsioonid

- $\text{-C=C-}$  kaksiksides käitub reaktsioonides nukleofiilina
- Iseloomulikud on liitumisreaktsioonid, mille käigus üks  $\pi$ -side ja üks  $\sigma$ -side muutuvad kaheks  $\sigma$ -sidemeks



## Liitumisreaktsioonid

- Liitumise mehhanism:
  - Esimeses etapis lähevad kaksiksideme  $\pi$ -elektronid üle elektrofiili vabale orbitaalile
  - Teises etapis annab nukleofiilne osa elektronpaari süsiniku vabale orbitaalile, moodustades uue sideme

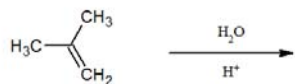
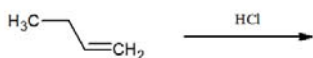
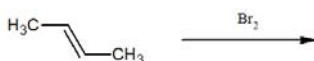


## Liitumisreaktsioonid

- Liitumine on **regioselektiivne**
  - Elektrofiil liitub sinna kaksiksideme otsa, kus on vähem alküülasedajaid
- Regioselektiivsuse põhjustab liitumisel tekkivate karbokatioonide erinev stabiilsus
  - selle stabiilsuse määravad naabruses olevad C-C sidemed
    - mida enam neid on, seda stabiilsem on karbokatioon
- **Karbokatioonide stabiilsus:**
  - tert > sec > prim
  - $\text{CH}_3^{(+)} < \text{CH}_3\text{CH}_2^{(+)} < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^{(+)} \approx$
  - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^{(+)} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{(+)} \approx (\text{CH}_3)_3\text{C}^{(+)}$



## Ülesanded



## Soovitav kirjandus

- “Organic Chemistry” by Clayden, Greeves, Warren and Wothers, Oxford University Press 2001.
- „Organic Chemistry, 7th ed“ by John McMurry, Thomson Learning Inc. 2008.



Täna kuulamast!