



Sissejuhatus orgaanilisse keemiasse

Mihkel Ilisson



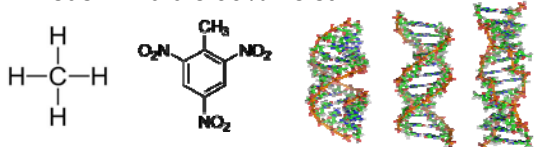
Loengu teemad...

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



Põhimõisted

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



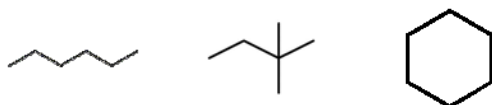
Põhimõisted

- 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.



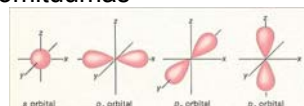
Põhimõisted

- 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





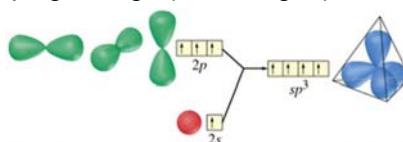
Aatomorbitaalid

- 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.



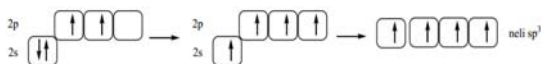
Aatomorbitaalid

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



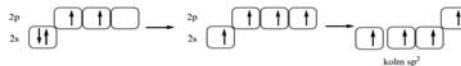
Aatomorbitaalid

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



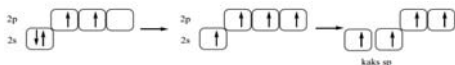
Aatomorbitaalid

- 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° (tasapinnaline).
 - säilinud p-orbitaal moodustab tasapinnaga 90° -kraadise nurga
 - annavad teiste aatomitega 3 σ -sidet
 - p-orbitaal annab teise aatomi p-orbitaaliga kattudes π -sideme



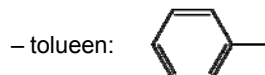
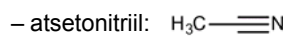
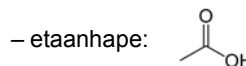
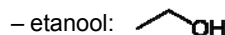
Aatomorbitaalid

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



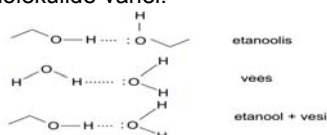
Sideme tüübid

- **iooniline side** – moodustub elementide vahel, millel on suur elektronegatiivsuste erinevus – nt NaCl, KBr
- Orgaanilistes ühendites esineb iooniline side **alkoholaatides** ja **karboksülaatides**, nt $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}$, CH_3COOK



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: CH_3NH_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

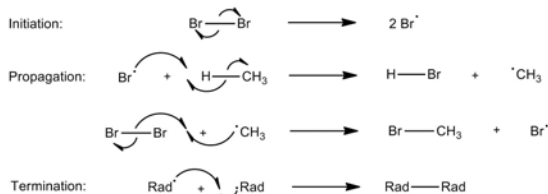
- Homolüütilisel sideme katkemisel saavad mõlemad aatomid ühe elektroni.
- Selliselt katkeb **mittepolaarne** kovalentne side.

$$\begin{array}{c} \overset{\cdot}{\text{A}}\text{---}\overset{\cdot}{\text{B}} \longrightarrow \overset{\cdot}{\text{A}} + \overset{\cdot}{\text{B}} \\ \overset{\cdot}{\text{A}}\text{---}\overset{\cdot}{\text{B}} \longrightarrow \overset{\cdot}{\text{A}} + \overset{\cdot}{\text{B}} \end{array}$$
- 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 CH_3Li)
 - Aktiivseid anioone (:OH^- , :OR^- , :NH_2^- , :CN^-) andvad ühendid
 - Vaba elektronpaariga neutraalsed reagentid
- $$\text{---}\ddot{\text{O}}\text{---} \quad \text{---}\ddot{\text{N}}\text{---} \quad \text{H} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{H} \quad \text{R} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}\text{H}$$
- π -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.



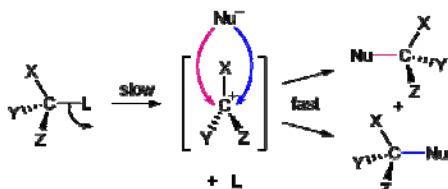
Elektrofiilsus

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



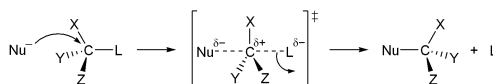
Nukleofiilsed asendusreaktsioonid

- 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

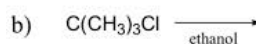
- Reaktsioonitsenter tertsiaarne (või sekundaarne)
- Hea lahkuv rühm
- Nukleofiil võib olla nõrk
 - tugevad alused põhjustavad eliminatsiooni

S_N2 nõuded

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



Ülesanded





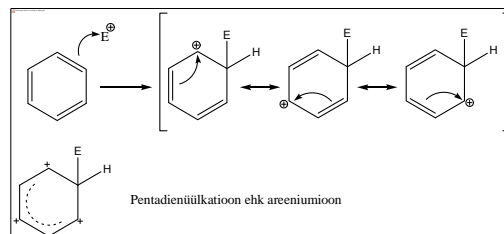
Elektrofiilne asendus

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



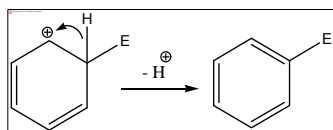
Elektrofiilne asendus

- Esimeseks etapiks on elektrofiili liitumine



Elektrofiilne asendus

- Teises etapis toimub prootoni eraldumine ja aromaatsuse taastamine.

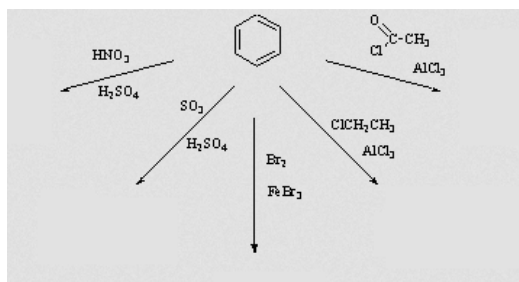


Elektrofiilne asendus

- Aroomaatne tuum on üsna nõrk nukleofiil – seega on reaktsiooni toimumiseks vaja tugevat elektrofiili
- Tugevate elektrofiilide saamiseks kasutatakse katalüsaatoreid
- Tihti on nendeks Lewis'e happed (AlCl_3 , FeBr_3 ...)



Ülesanded



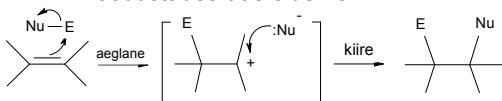
Liitumisreaktsioonid

- -C=C- kaksiksides käitub reaktsioonides nukleofiilina
- Iseloomulikud on liitumisreaktsioonid, mille käigus üks π -side ja üks σ -side muutuvad kaheks σ -sidemeks



Liitumisreaktsioonid

- Liitumise mehhanism:
 - Esimeses etapis lähevad kaksiksideme π -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:**

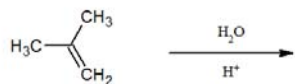
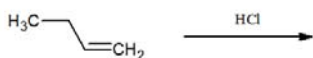
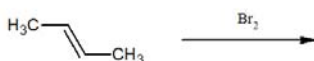
tert > sec > prim

$$\text{CH}_3^{(+)} < \text{CH}_3\text{CH}_2^{(+)} < (\text{CH}_3)_2\text{CH}^{(+)} \approx$$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^{(+)} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{(+)} \approx (\text{CH}_3)_3\text{C}^{(+)}$$



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!