

TARTU ÜLIKOOL  
TEADUSKOOL

**TÄIENDAVID TEEMASID KOOLIKEEMIALE II**

# **SÜSIVESINIKUD**

Heiki Timotheus

Õppevahend TK õpilastele  
Tartu 2007



kloori molekulidega, mida reaktsioonisegus on palju, selle asemel, et otsida teist vaba radikaali rekombineerumiseks.

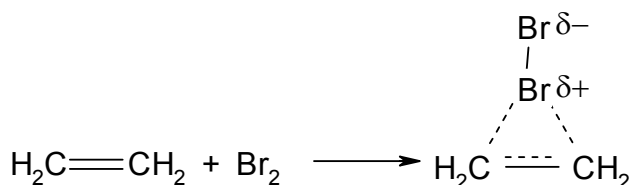
Kui kloori on reaktsioonisegus palju, võib propaanis klooriga asenduda ka enam kui üks vesinik.

Tsükloalkanid reageerivad samamoodi, välja arvatud väikesed, tugeva pinge all olevad tsüklid (tsüklopropan  $\triangle$  ja tsüklobutaan  $\square$ ), milledes C - C üksiksidemete vahelised nurgad on tetraeedriga võrreldes kokku surutud vastavalt  $109^\circ \rightarrow 60^\circ$  ja  $109^\circ \rightarrow 90^\circ$ ). Viimaste puhul toimub sageli tsükli katkemine ning reagenti molekuli mõlemate poolte liitumine tsükli vabadele otstetele (teatud sarnasus alkeenidele).

Alkeenide puhul on põhilised elektrofiilsed liitumisreaktsioonid. Alkeeni C = C sideme  $\pi$ -elektronpaar on suhteliselt lõtv (elektrofiilile\* kättesaadav) ja seetõttu C = C side kujutab endast nõrka nukleofiili\*\* . Liituv elektrofiilne reagent peab olema võimeline lagunema 2 iooniks või vähemalt tugevalt polariseeruma, nii et kation või positiivse osalaenguga ots (elektrofiil) liitub esimesena.

### Näide. Eteeni broomimine.

Algul koordineerub reagenti ( $\text{Br}_2$ ) molekul C = C sidemega ning polariseerub.



Sageli on kasulik reaktsioonisegusse lisada elektrofiilseid või happelisi katalüsaatoreid, mis aitavad reagenti polarisatsioonile kaasa (aitavad tekkivat  $\text{Br}^-$  lahti rebida). Lõpuks reagent dissotsieerub, tema elektrofiilse osa ja endise C = C sideme ühe C aatomi vahel tekib uus kovalentne side (C = C sideme  $\pi$  - elektronpaari arvel). Teisele C aatomile jääb vaba orbitaal ja positiivne laeng (tekib karbkation, mis reageerib kiiresti edasi bromiidaniooniga):

---

\* Elektrofiiliks nimetatakse reagenti, mille reaktsioonitsentril on vaba või osaliselt vaba orbitaal ning mida elektrofiil püüab reaktsiooni käigus täita elektronpaariga, et moodustada uut kovalentset sidet. Elektrofiil on seda tugevam, mida energilisemalt püüab ta oma vaba või osaliselt vaba orbitaaliga olekust üle minna mõnda teise, stabiilsemasse olekusse.

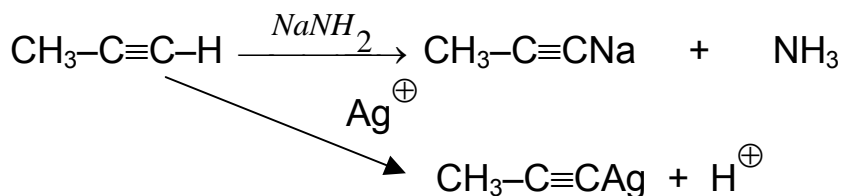
\*\* Nukleofiiliks nimetatakse reagenti, mille reaktsioonitsentril on vaba või osaliselt vaba elektronpaar ja mis reaktsiooni käigus püüab seda ära anda vaba või osaliselt vaba orbitaali täiteks, et moodustada uut kovalentset sidet. Nukleofiil on seda tugevam, mida energilisemalt ta püüab lahti saada oma elektronpaarist, et üle minna mõnda teise, stabiilsemasse olekusse.





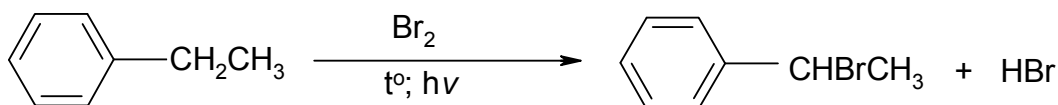
Alküünidele on iseloomulikud samalaadsed reaktsioonid kui alkeenidele. Alküünide iseärasuseks on see, et  $C \equiv C$  sideme juures olev H aatom on mõnevõrra liikuv, seda on võimalik asendada metalliga ning saada soolataolisi ühendeid.

**Näide.**

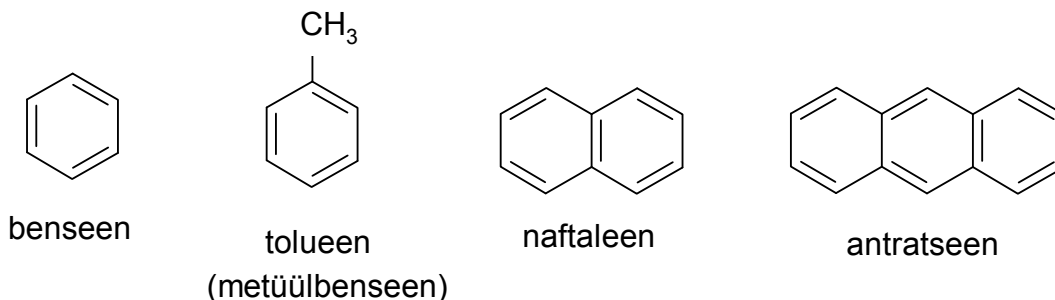


Aromaatsed süsivesinikud (areenid) sisaldavad molekulis aromaatsed tuumi, millede küljes võib olla ka alküülrühmi. Alküülarreenide alküülrühmad annavad analoogselt alkaanidele radikaalmehhanismiga asendusi; asenduvad eeskätt aromaatses tuumaga seotud C aatomi vesinikud.

**Näide.**



Tähtsamad aromaatsed süsivesinikud:

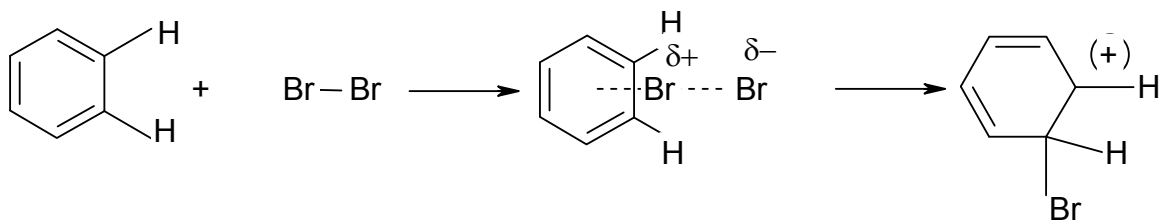


Kuna aromaatsed tuum on väga stabiilne struktuur, on areenidele iseloomulikud asendusreaktsioonid (liitumisreaktsioonid toimuvad ainult väga karmides tingimustes, kuigi formaalselt on näiteks benseeni tuumas 3  $C = C$  sidet).

Analoogselt  $C = C$  sidemele kujutab aromaatsed tuum endast nõrka nukleofiili (3 lõdva  $\pi$  - elektronpaari tõttu), mis reageerib elektrofiiliga (elektrofiilne asendus).

**Näited. 1) Benseeni broomimine.**

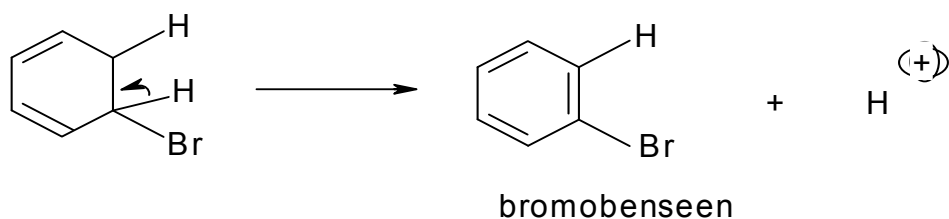
Kirjutame benseeni tuumas mehhanismi selgitamisel vajalikud vesinikud eraldi välja.



Analoogselt elektrofiilsele liitumisele alkeenide puhul on ka siin kasulik lisada katalüsaatoreid ( $\text{AlBr}_3$  jt.), mis aitavad polariseerida  $\text{Br}_2$  molekuli. Algul seob reagent ennast kogu  $\pi$  - elektronsüsteemiga, siis aga moodustab uue kovalentse sideme aromaatses tuuma ühe C aatomiga, võttes selleks tuumalt oma vaba orbitaali täiteks ühe  $\pi$  - elektronpaari. Tekkiv karbkation (nn  $\sigma$ -kompleks) on küllalt ebastabiilne, kuna

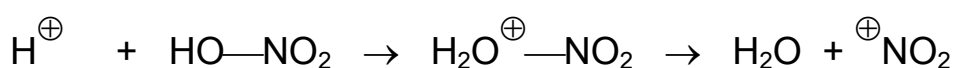
- 1) aromaatsus on kadunud (endine benseeni tuum omab nüüd ainult 2  $\pi$ -elektronpaari),
- 2) vaba orbitaal ja positiivne laeng ei taha C aatomil püsida.

Stabiilse oleku taastamiseks on soodus võimalus loovutada  $\text{H}^+$ .

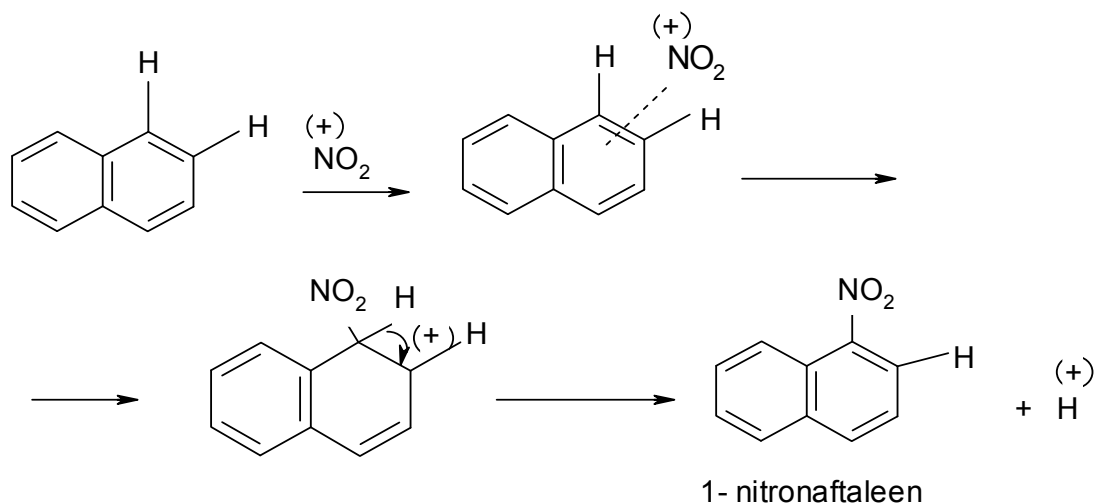


## 2) Naftaleeni nitreerimine.

Tugevhappelises keskkonnas tekib lämmastikhappes mõningal määral tugevat elektrofiili  $\text{NO}_2^+$ :

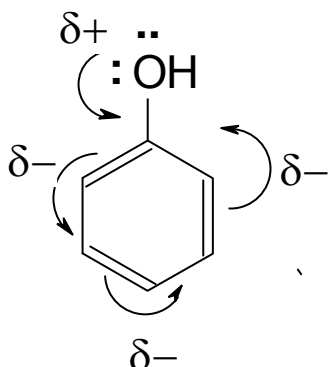


Edasine reaktsioon kulgeb eelmisega analoogselt.



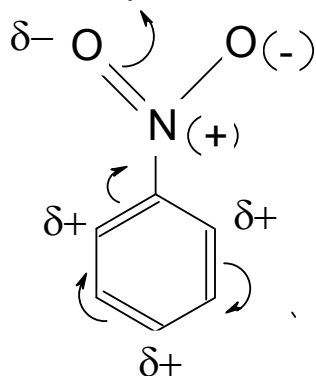
Aromaatse tuuma reaktsioonivõimet mõjutavad oluliselt tuumas olevad asendusrühmad. Elektrofiielse aromaatsuse asenduse puhul kehtivad järgmised suunamisreeglid.

1. Kui asendusrühm omab esimesel (aromaatsuse tuumaga seotud) aatomil vaba või osaliselt vaba elektronpaari (**+R rühm**), siis suunab ta elektrofiili asenditesse 2, 4, 6 (orto- ja paraasendid). Sellised asendusrühmad (näiteks  $-OH$ ,  $-OR$ ,  $-NH_2$ ,  $-Hal$  ja alküülid) suurendavad konjugatsiooni tõttu tuuma elektrontihedust ülalnimetatud asendites ning elektrofiil saab uue kovalentse sideme moodustamiseks vajaliku elektronpaari sealt kergemini kätte.



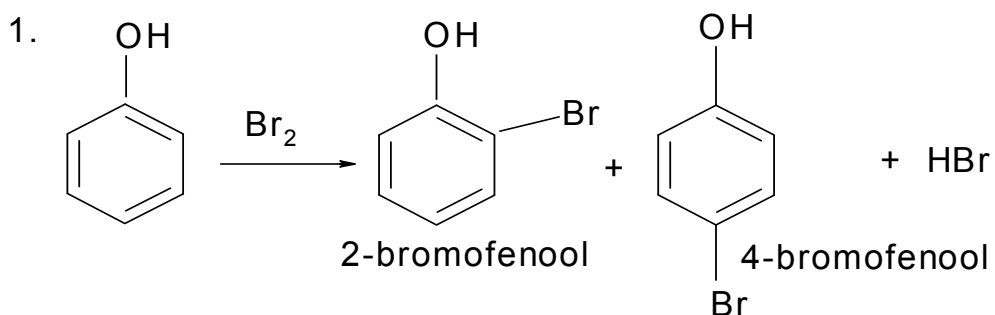
Kuna tuuma üldine elektrontihedus suureneb, siis elektrofiilne asendus kulgeb kergemini kui asendamata tuuma puhul. Sageli läheb tuuma enam kui üks asendusrühm. Erandiks on halogeenid, mis oma suure elektronegatiivsuse tõttu vähendavad tuuma üldist elektrontihedust (suunav toime jääb aga samasuguseks nagu ülal kirjeldatud).

2. Kui asendusrühm omab esimesel aatomil elektrondefitsiiti (vaba või osaliselt vaba orbitaal või positiivne laeng, näiteks  $-NO_2$ ,  $-COOR$ ,  $-COR$ ,  $-SO_2OH$ ,  $-CN$ ), siis suunab ta elektrofiili asenditesse 3 ja 5 (meta-). Sellised asendusrühmad (**-R rühmad**) vähendavad konjugatsiooni tõttu tuuma üldist elektrontihedust, eriti aga asendites 2, 4, 6. Seega ainukesteks kohtadeks, kust elektrofiil saab (kuigi suure vaevaga) uue kovalentse sideme moodustamiseks elektronpaari kätte, on asendid 3 ja 5. Elektrofiilne asendus kulgeb raskemini kui asendamata tuuma puhul.

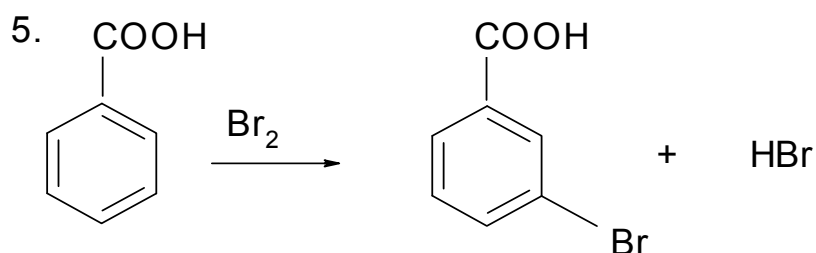
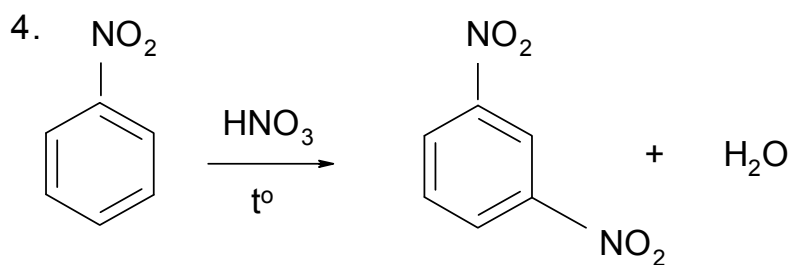
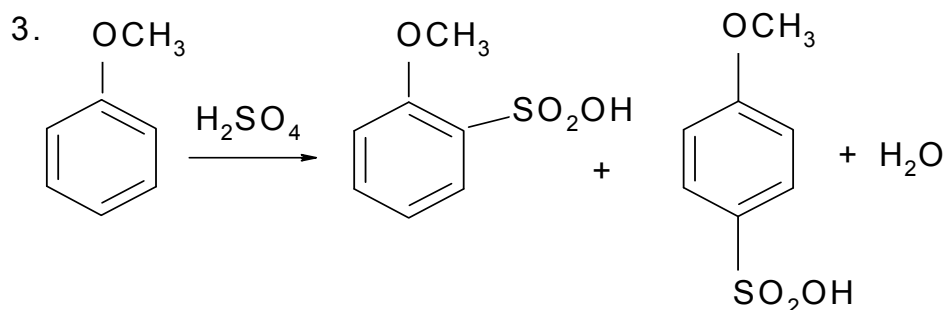
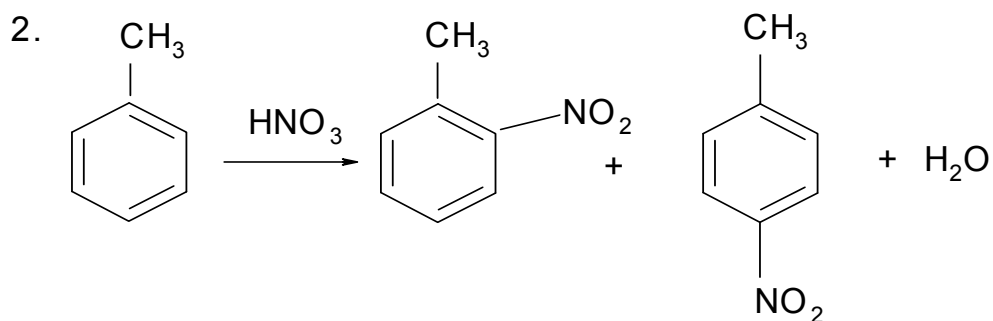


Kui tuumas on samaaegselt +R ja -R asendajad, käib +R asendaja mõ-ju tavaliselt üle.

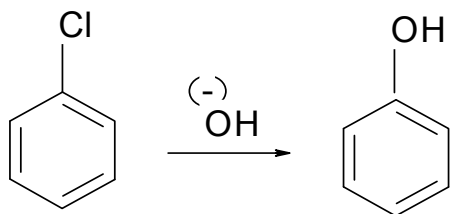
### Näited.



Tekib ka 2,4 - dibromo- ja 2,4,6 - tribromofenooli.



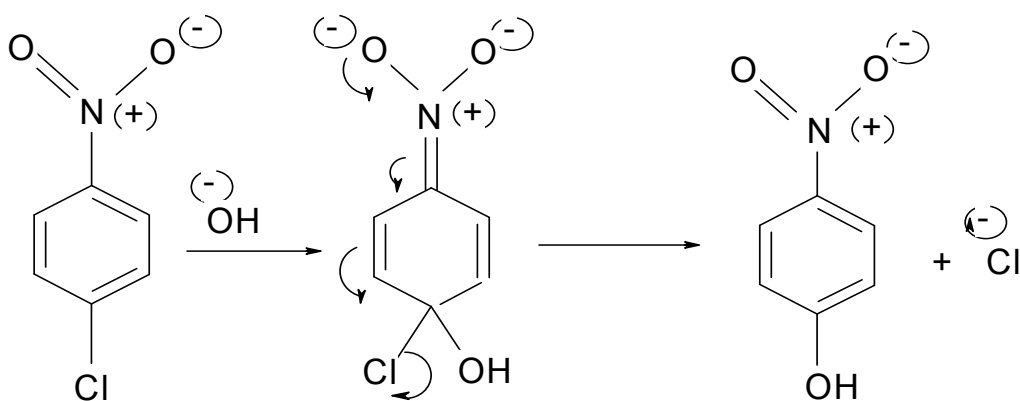
Nukleofiilsed asendused ei ole aromaatsetele ühenditele üldiselt iseloomulikud. Näiteks reaktsioon



kulgeb alles 250 - 300°C juures ja rõhu all.

Kui aga aromaatses tuumas on tugev -R rühm (veel parem, kui neid on mitu, siis väheneb tuuma elektrontihedus niivõrd, et ta hakkab käituma elektrofiilina ning võib anda suhteliselt pehmetes tingimustes nukleofiilseid asendusi.

### Näide.



Siin tekiv vaheprodukt on teatud määral analoogne  $\sigma$  - kompleksiga elektrofiilse asenduse puhul. Reaktsiooni lõpuks taastub jällegi stabiilne olek (aromaatne tuum).

### **Kirjandus.**

1. A.Köstner. Keemia XI klassile. Orgaaniline keemia. Tln. Koolibri, 1994.
2. A. T. Talvik. Orgaaniline keemia. Tallinn, OÜ Greif, 1996.
3. I. Grandberg. Orgaaniline keemia. Tallinn, Valgus, 1979.