



CHEM-A1230 – Orgaanisen kemian perusteet

Prof. Juha Siitonen
Aalto-yliopisto
Kevätlukukausi 2022

Kurssikello

1.

Molekyylin rakenne

2.

Additio karbonyyliin

3.

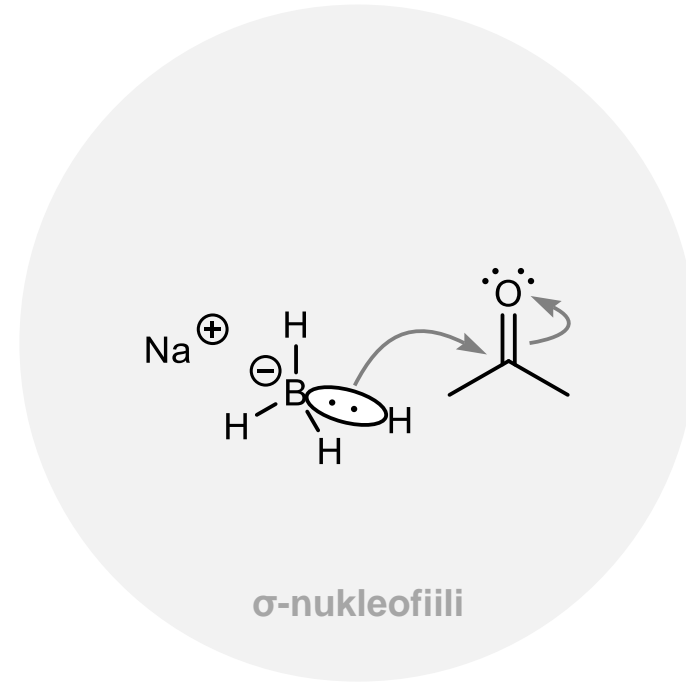
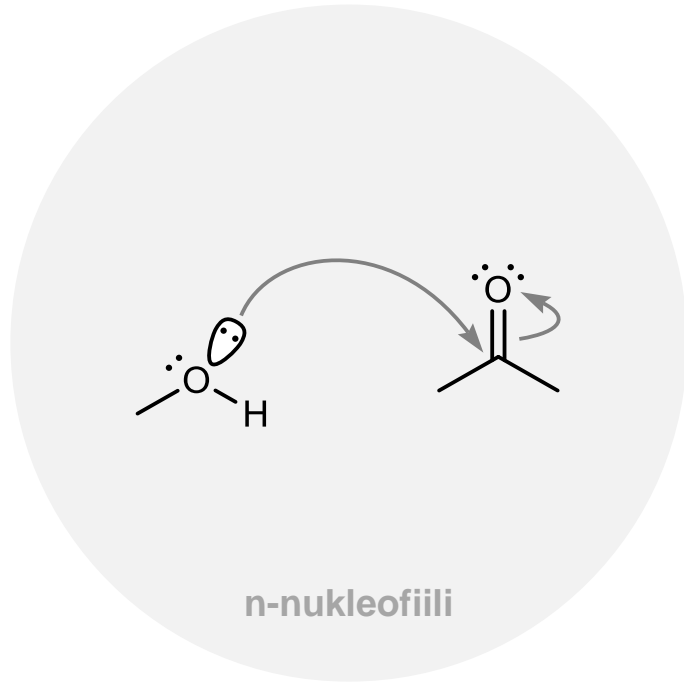
Substituutio karbonyyliin

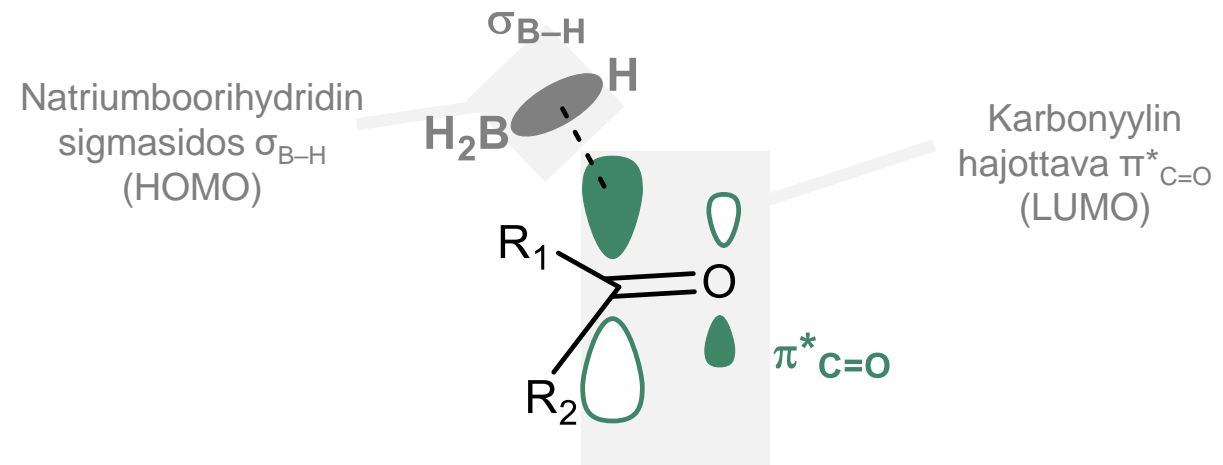
4.

Enolaatti nukleofiilinä

Yksikkö 2.2:
 σ -tyyppinen nukleofiili + karbonyyli,
organometallireagenssit

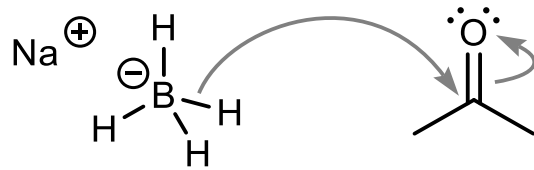
Clayden kappaleet 5 ja 9
Harjoitustehtäväpaketti 6





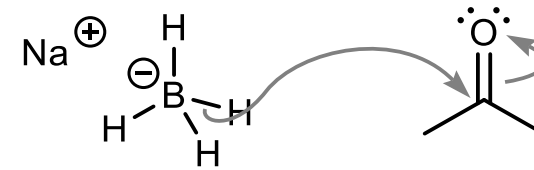
Kaarinuolten piiroutyistä

- Kaarinuoli **kannattaa aina piirtää atomin läpi**, tällöin ei ole epäselvyyttä siitä, kumpi σ -sidoksen pää muodostaa uuden sidokse.



Tätä piirrostyyliä näkee
monissa kirjoissa

...mutta



näin piirrettynä ei jää
epäselvyyttä!

Näytös 1:

Miten σ -sidoksesta saa nukleofiilin?

Mitä on “Orgaaninen”?

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.008 [1.0078, 1.0082]																	18 He helium 4.0026						
3 Li lithium 6.94 [6.938, 6.997]	4 Be beryllium 9.0122																	13 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	14 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	15 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	16 O oxygen 15.999 [15.999, 16.000]	17 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]																	13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.085 [28.084, 28.086]	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.076]	17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 Ar argon 39.95 [39.792, 39.963]
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 [79.901, 79.907]	36 Kr krypton 83.798(2)						
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29						
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.39]	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon						
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson						

Key:
atomic number
Symbol
name
conventional atomic weight
standard atomic weight

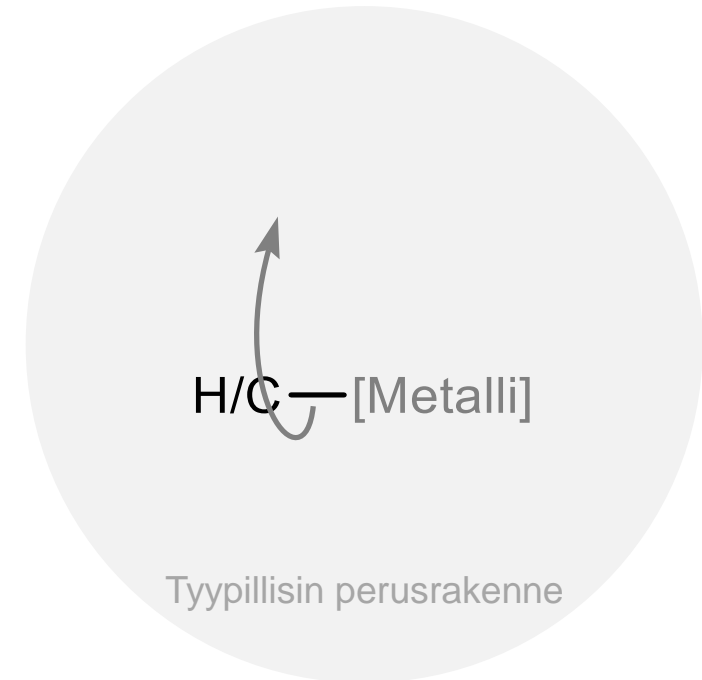
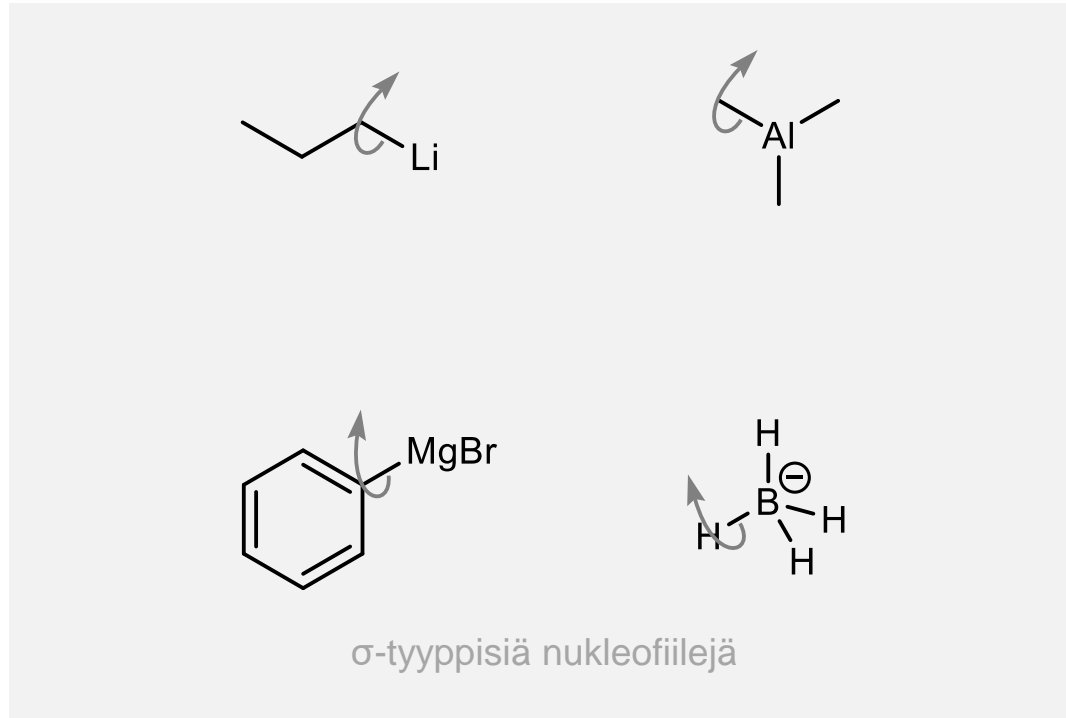


INTERNATIONAL UNION OF
PURE AND APPLIED CHEMISTRY

57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97
89 Ac actinium 227.03	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

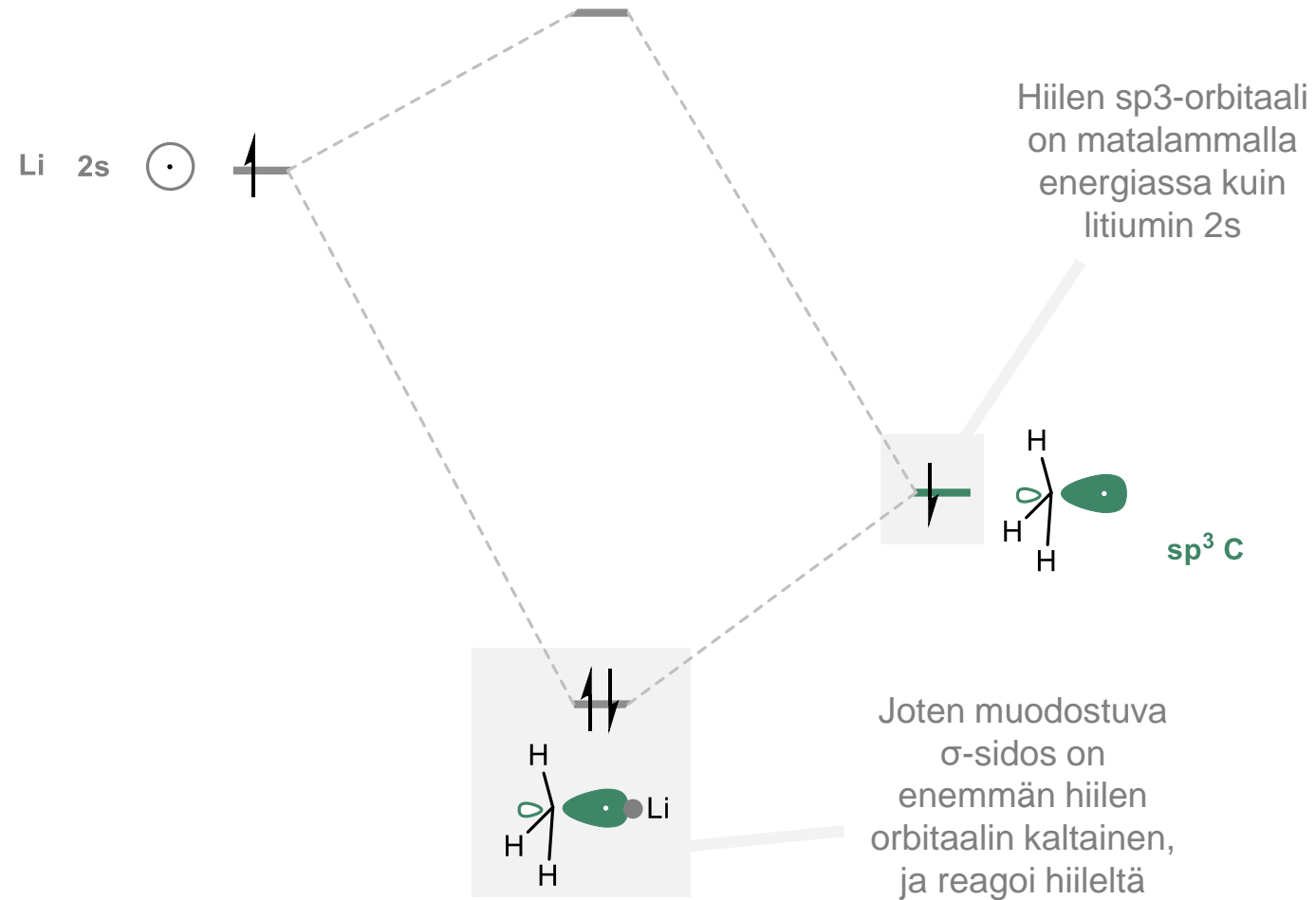
σ -sidoksen polarisointi: Elektroposiitiviset alkuaineet

- Tyypillisesti σ -sidos **ei ole korkeanerginen** eikä sillä voi hyökätä. Vain sidos elektroposiitiviseen alkuaineeseen nostaa energiaa tarpeeksi.



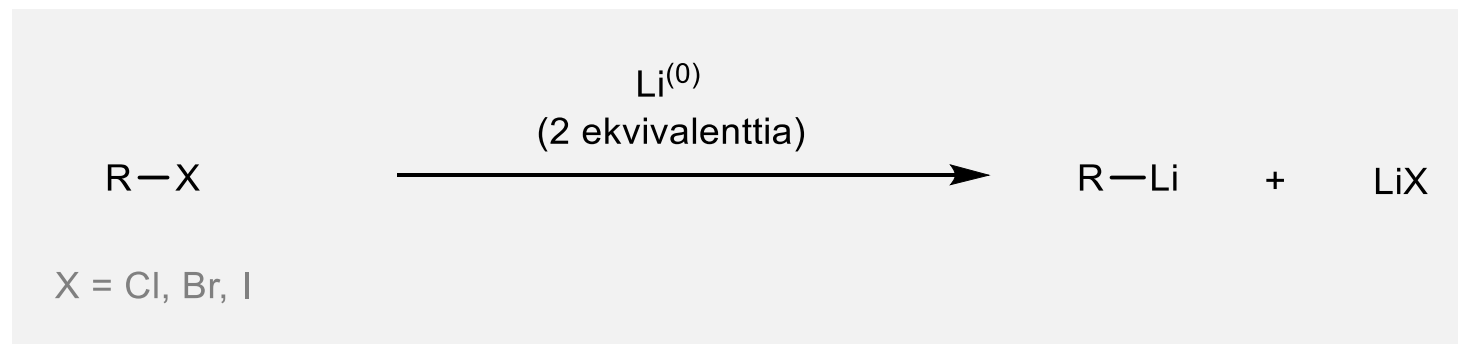
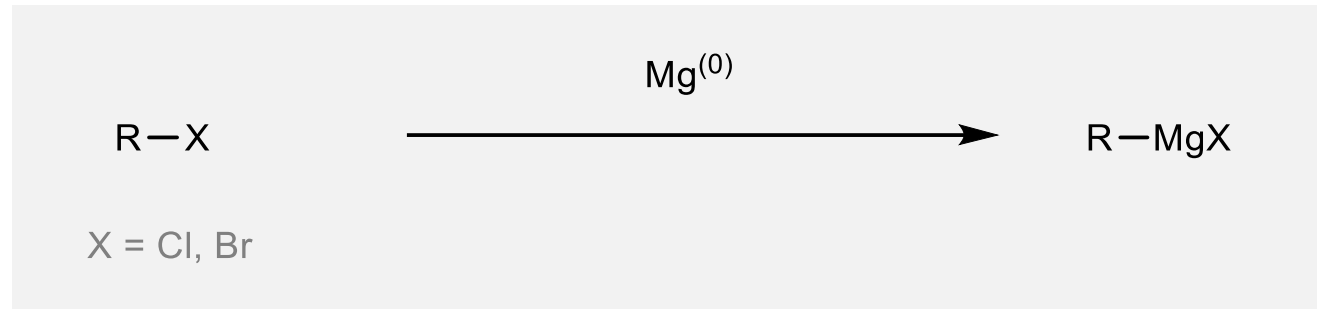
σ -sidoksen polarisointi: Metyyllitiumin orbitaalirakenne

- Metallin orbitaalit ovat aina korkeammalla kuin hiilen: σ polarisoituu kohti hiiltä (kahdesta alkuaineesta elektronegatiivisempi)



Organometallireagenssien muodostaminen: Grignardit ja organolitiumit

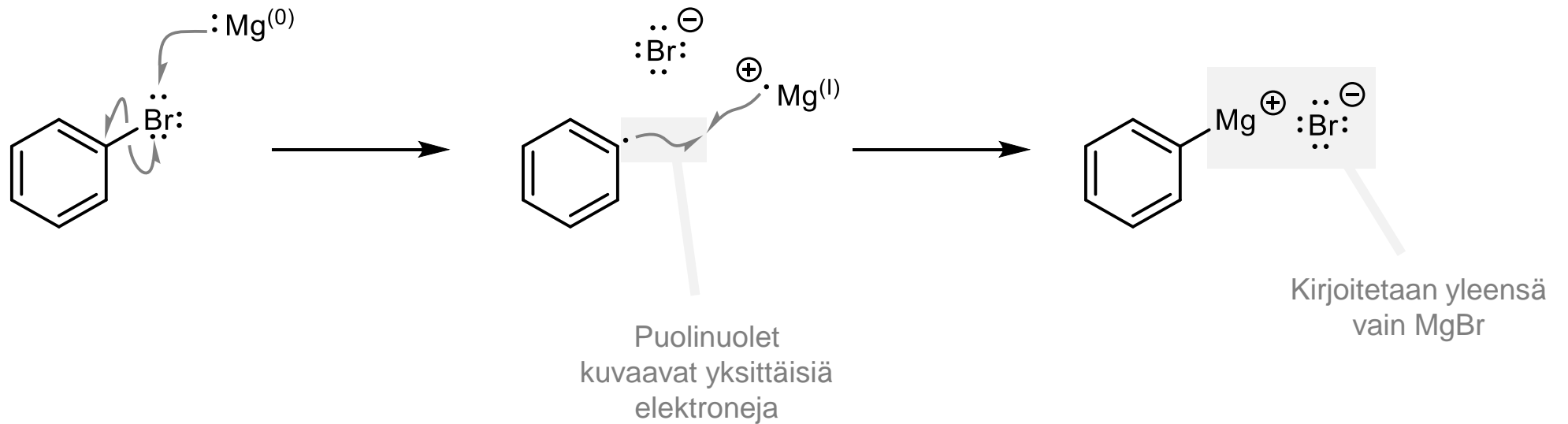
- Organometallireagenssit muodostetaan vastaavista metalleista ja orgaanisista halogeeniyhdisteistä.



Organometallireagenssien muodostaminen: Reaktiomekanismi kiistanalainen

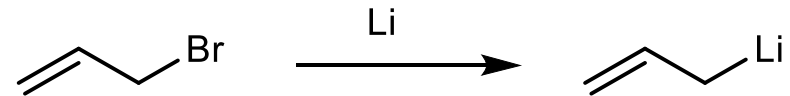
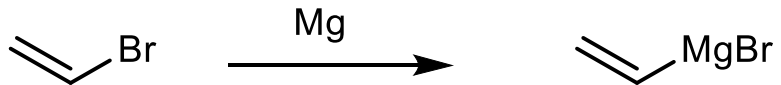
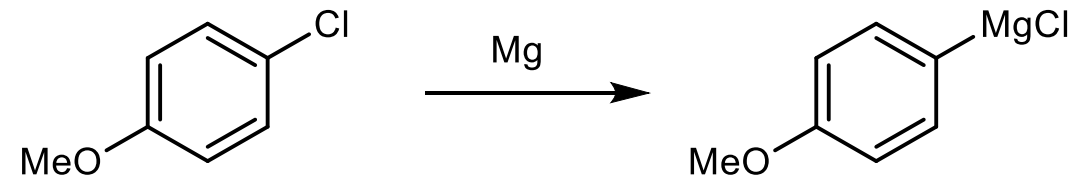
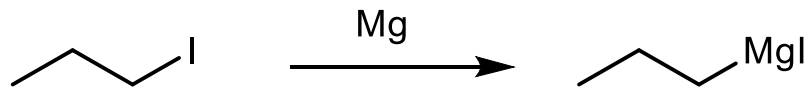
- Tarkka reitti riippuu paljon käytetystä halogeeniyhdisteestä, metallista ja reaktion olosuhteista.

Yleisesti hyväksytty mekanismi etenee **radikaalireaktiona**:



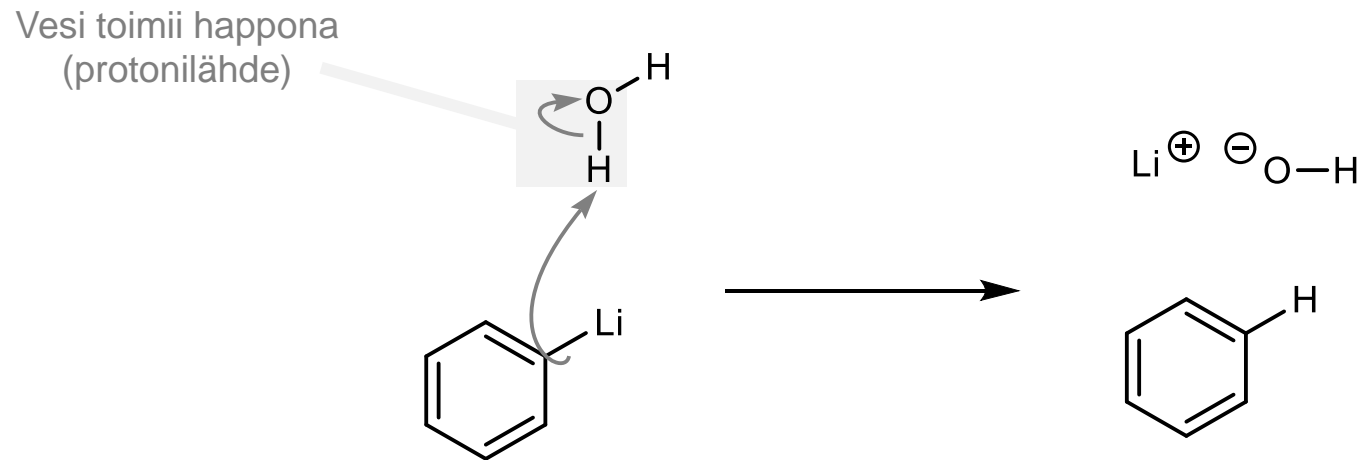
Organometallireagenssien muodostaminen: Reaktiomekanismi kiistanalainen

- **Esimerkki 1:** Muodostetaan seuraavista yhdisteistä vastaavat organometallireagenssit.



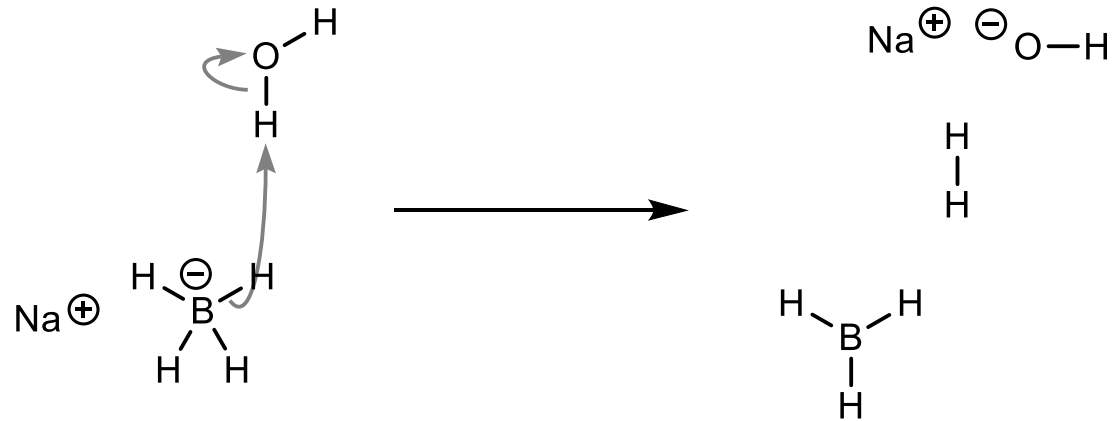
Organometallireagenssin ongelma: Reaktiot kosteuden kanssa

- Organometallireagenssit ovat niin nukleofiilisia, että ne reagoivat herkästi veden kanssa.



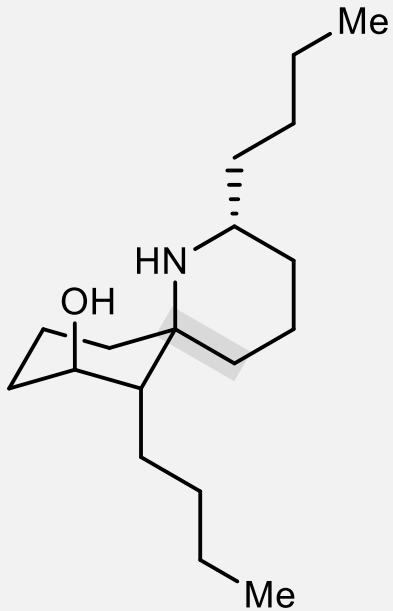
Organometallireagenssin kosteuserkkyys

- **Koe:** Lisätään 5 mL vettä spatelinkärjellinen natriumboorihydridiä (NaBH_4).



Organometallireagenssit käytännössä

- Reaktiot on suoritettava **ilma ja kosteusherkästi kuivatuilla liuottimilla, kuivatuissa lasiastioissa ja suojakaasun alla.**



Perhydrohistrionikotoksiini
nuolimyrkkysammakkojen
neurotoksinen alkaloidi



Organometallireagenssi
ruiskussa

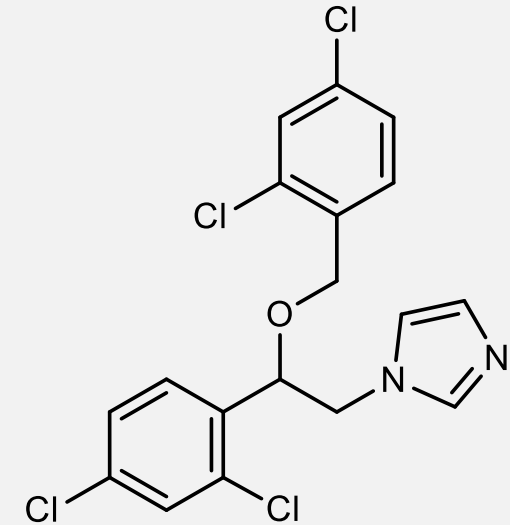
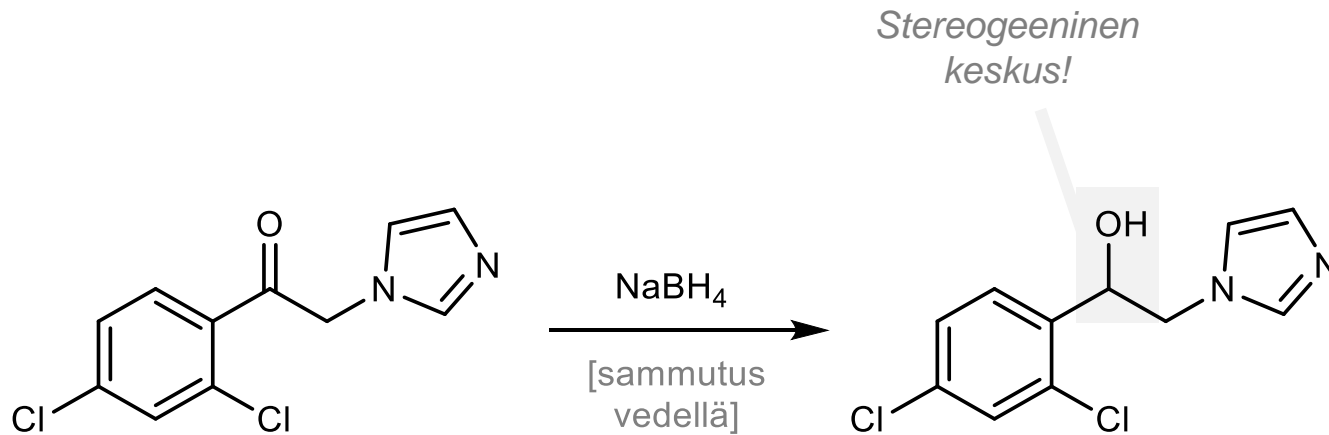
Elektrofiili
kuivassa
liuottimessa,
kuivatussa
kolvissa

Näytös 2:

σ -nukleofiili + C=O

Sienitulehdusten hoito: Mikonatsoli

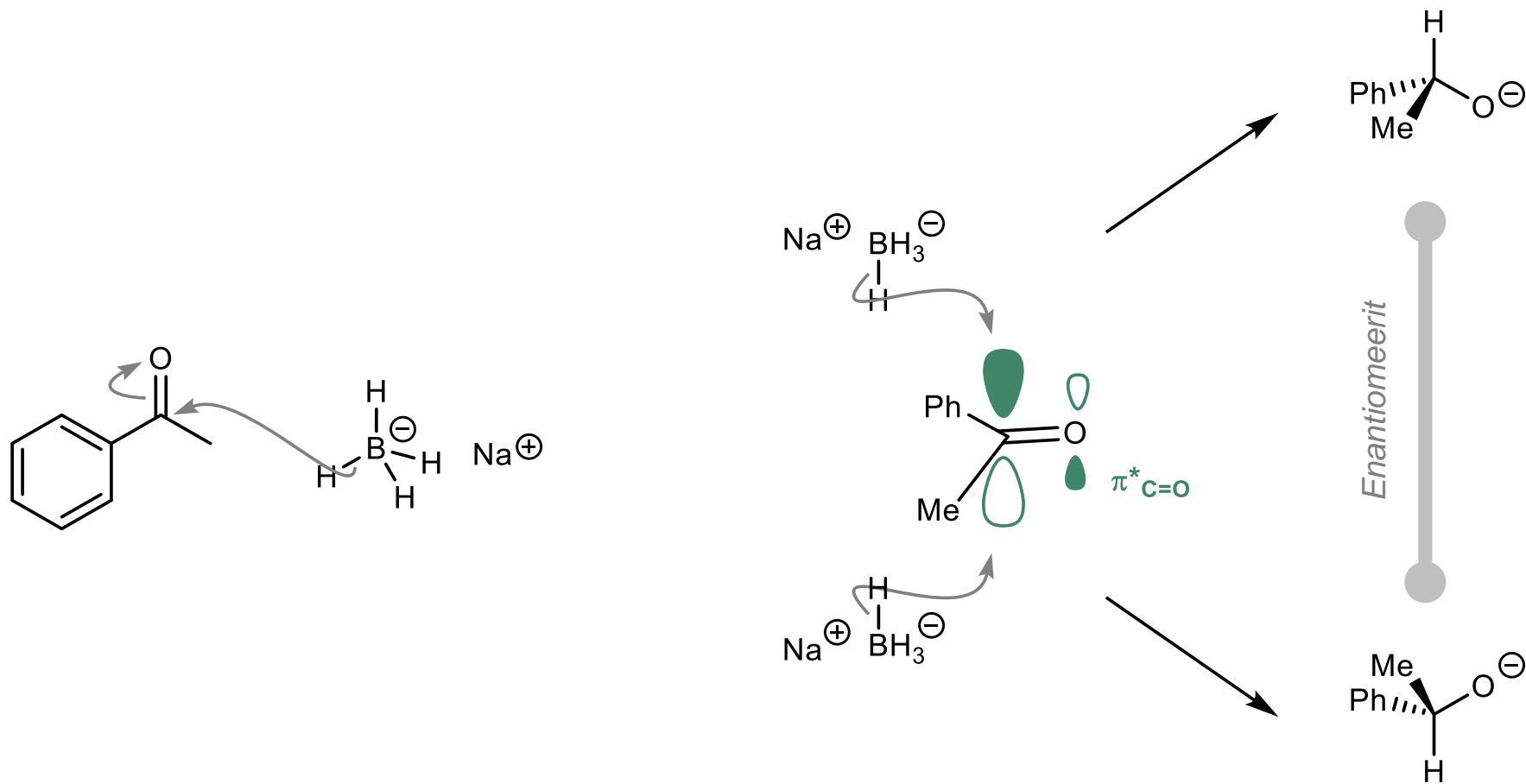
- **Tehtävä 2:** Mikonatsolin synteesissä suoritetaan seuraava reaktio. Esitä kaarinuolimekanismi.



“Miconazole is in a class of **antifungal medications** called imidazoles. Topical miconazole is used to treat tinea corporis (ringworm; fungal skin infection that causes a red scaly rash on different parts of the body), tinea cruris (jock itch; fungal infection of the skin in the groin or buttocks), and tinea pedis (athlete's foot; fungal infection of the skin on the feet and between the toes).”

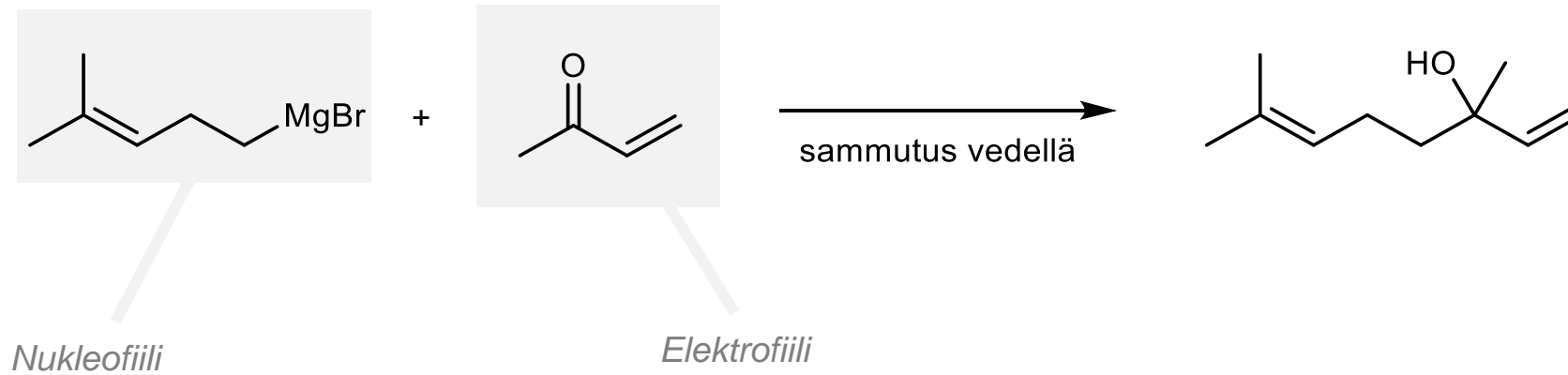
<https://medlineplus.gov/druginfo/meds/a618061.html>

Hyökkäksen suunta päätää tuotteen stereokemian



Hajusteita valmistamaan: *Linalooli*

- **Esimerkki 1:** Linaloolia voidaan valmistaa seuraavalla reaktiolla. Esitä kaarinuolimekanismi.



Säilöntäaineita valmistamaan: **Bentsoehappo**

- **Esimerkki 1:** Esitä kaarinuolimekanismi kun fenyyllitium reagoi hiilidioksidin kanssa.

