



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 3.1:

n- ja σ -tyyppiset nukleofiilit + karbonyyli jossa on lähtevä ryhmä (happokloridit, esterit, happoanhydridit)

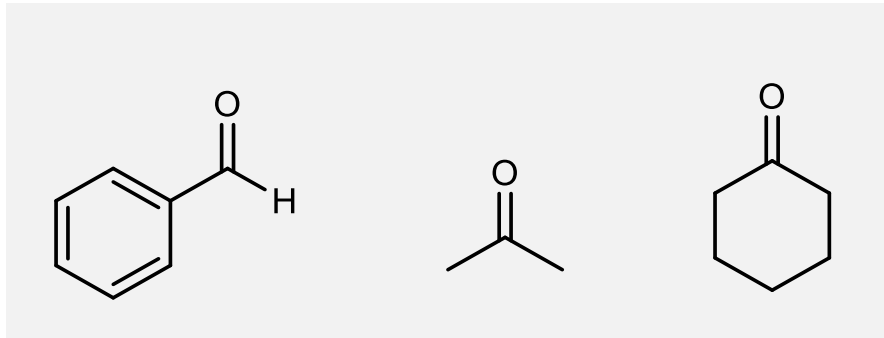
Clayden kappale 10
Harjoitustehtäväpaketti 7

Näytös 1:

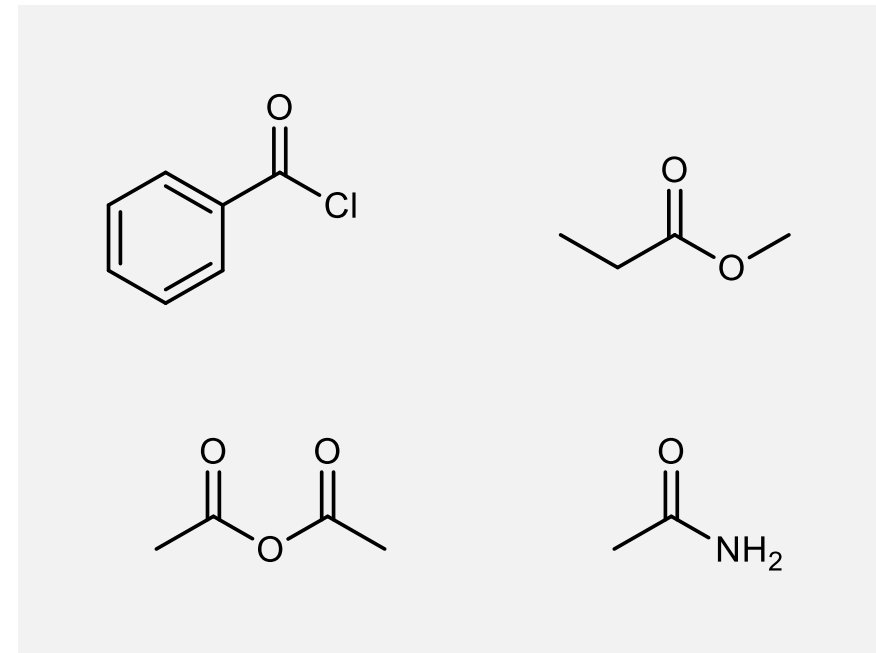
Unohdetut karbonyyliyhdisteet

Tähän saakka pimennossa eläneet **Karbonyyliyhdisteet**

- Tähän asti ollan tutkittu vain ketoneita ja aldehydejä. Mitä käy, kun karbonyyliyhdisteen karbonyylihiilessä on heteroatomi?



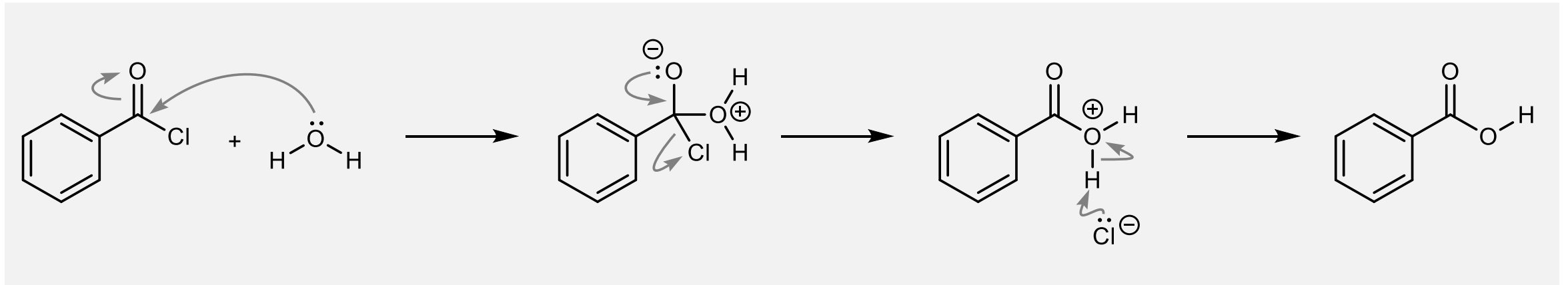
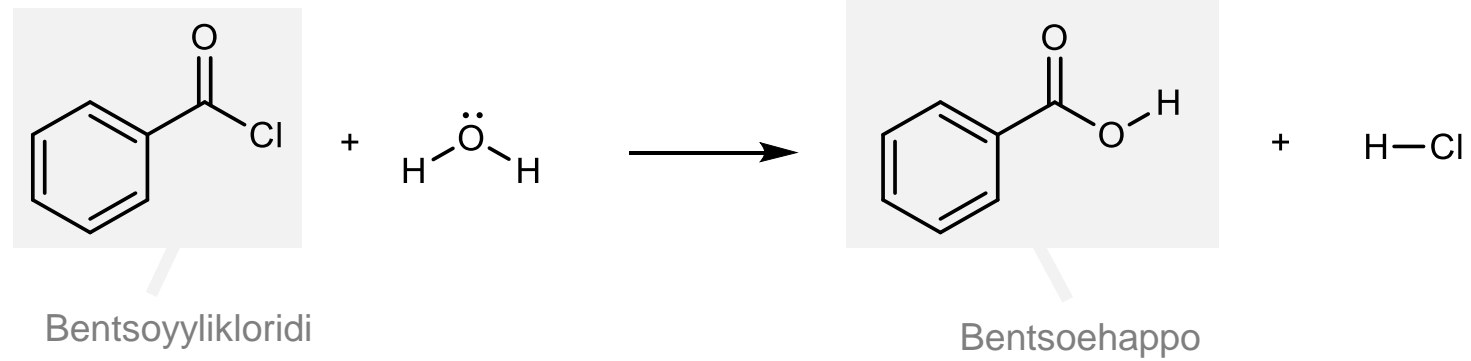
Tuttuja yhdisteitä



Mutta entäs nämä?

Hyökätään happokloridiin

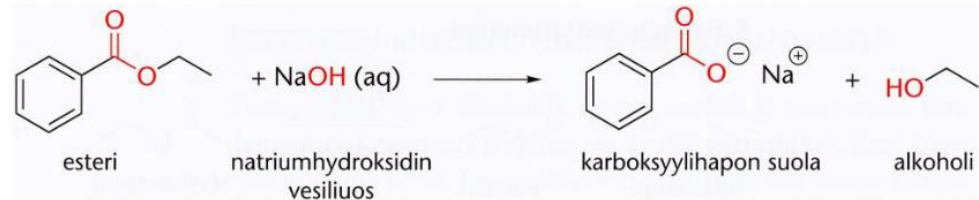
- Esimerkki 1:** Bentsoyylikloridi reagoi veden kanssa muodostaen bentsoehappoa ja suolahappoa. Esitä kaarinuolimekanismi.



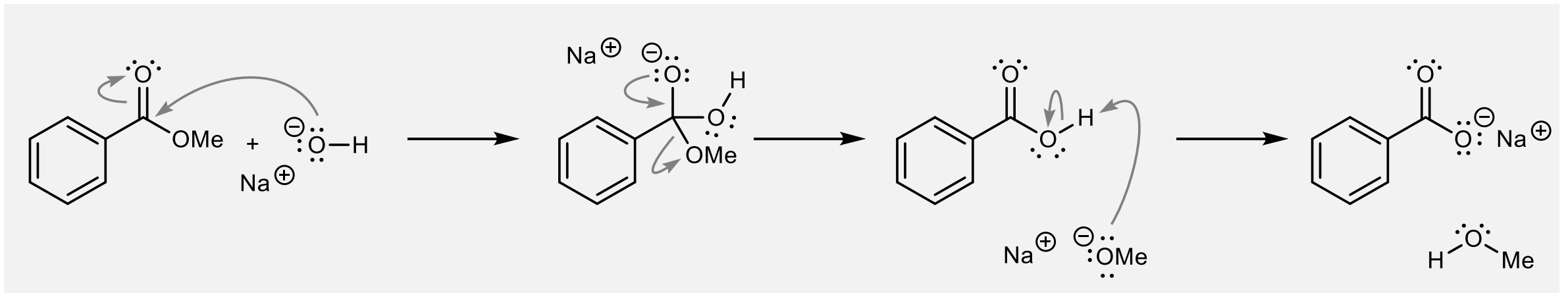
Hyökätään esteriin

- **Esimerkki 2:** Esitä kaarinuolimekanismi seuraavalle lukion kemiasta tutulle reaktiolle:

Esteröitymisen käänteisreaktio on esterihydrolyysi, joka tapahtuu happojen vesiliuoksissa pikkuhiljaa. Emäksisissä olosuhteissa hydrolyysi tapahtuu nopeammin. Tällöin syntyy karboksyylihappojen suoloja, koska hydrolyysissä syntynyt karboksyylihapo neutraloituu suolaksi.

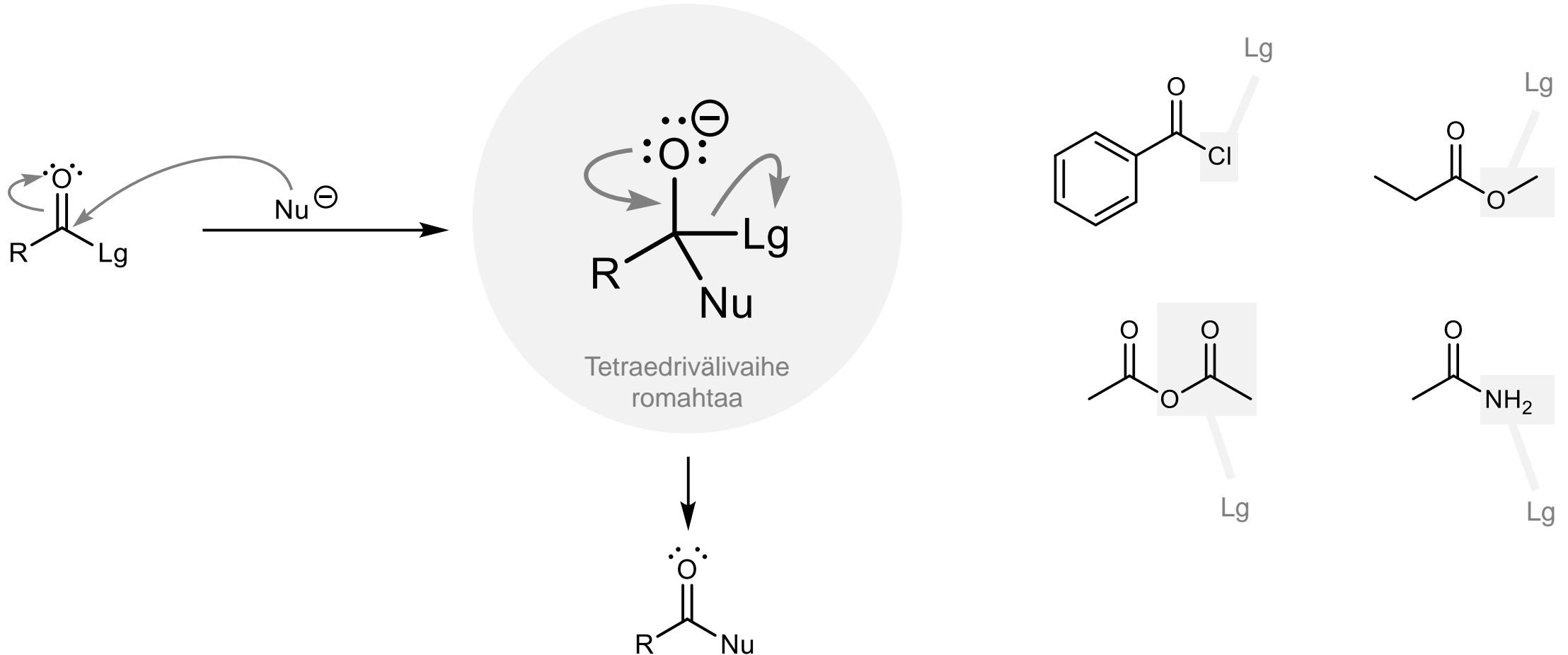


Hydrolyysireaktiota nopeuttavat happojen /emästen lisäksi myös entsyymit. Yleisesti hiilihydraatit hajoavat parhaiten happamissa, valkuaisaineet ja rasvat emäksisissä olosuhteissa.



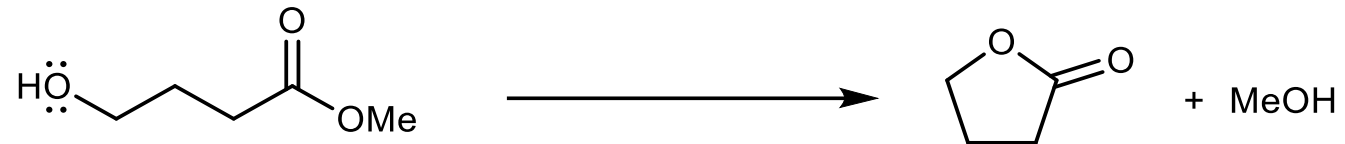
Tetraedrivalivaihe ja substituutio: Kun karbonyylissä on kiinni Lg

- Jos karbonyylin vieressä on lähtevä ryhmä, voidaan elektronit dumpata sinne! Tetraedrivalivaihe romahtaa ja tapahtuu **substituutio**.



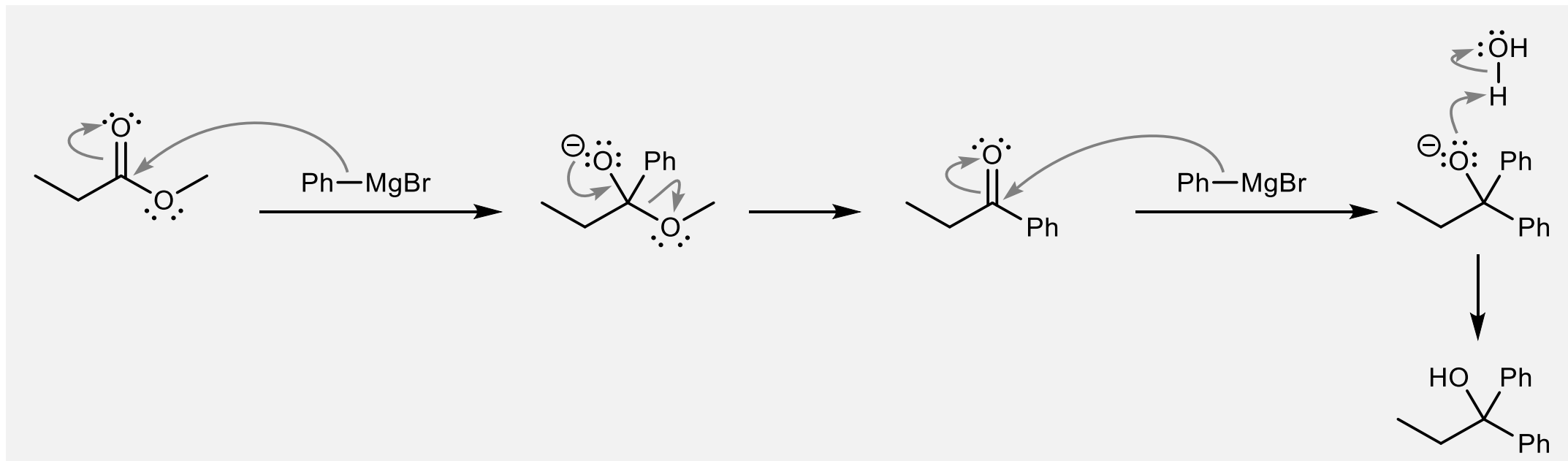
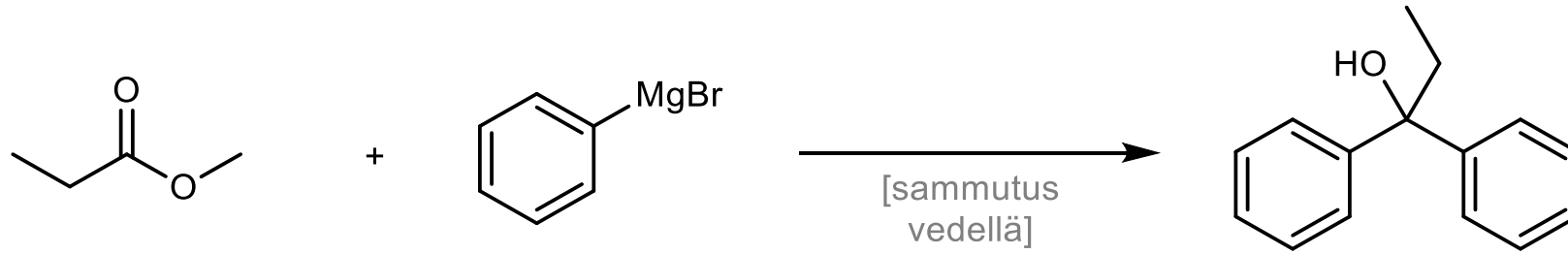
Harjoitellaan!

- **Tehtävä 1:** Esitä kaarinuolimekanismi, joka selittää seuraavan tuotteen muodostumisen. Vihje: Reaktio etenee tetraedrivälivaiheen kautta



Odottamaton tuote: Organometallit ja esterit

- **Esimerkki 4:** Kun seuraavaa esterä käsiteltiin *ylimäärällä* fenyylimagnesiumbromidia, syntyi seuraava vähän odottamaton tuote:

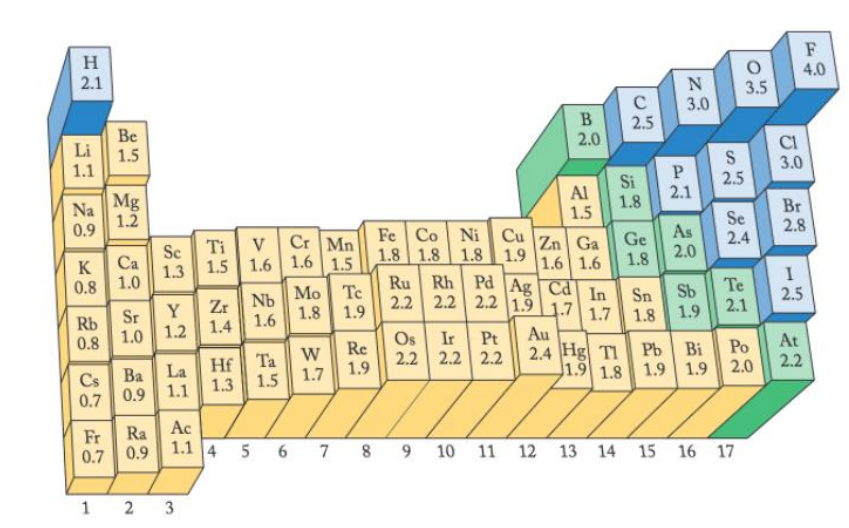
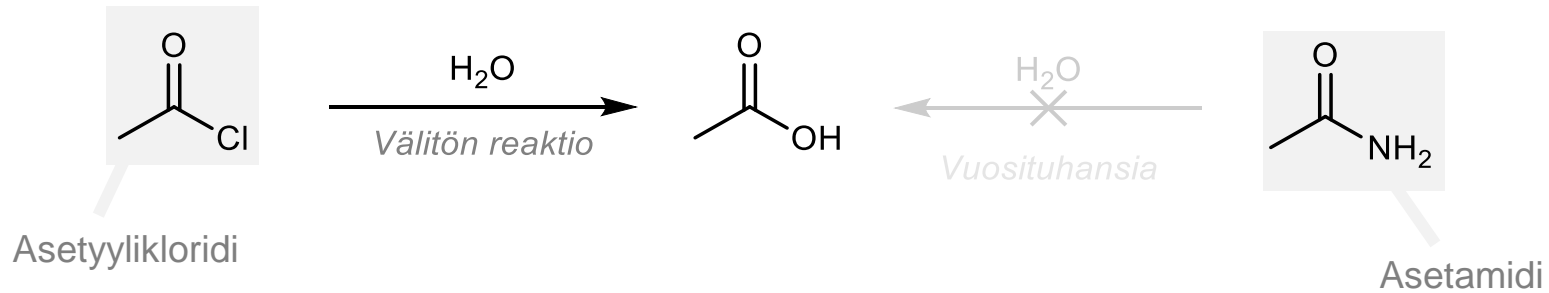


Näytös 2:

Eri karbonyyliyhdisteet reagoivat eri nopeudella

Amidi vs. Happokloridi

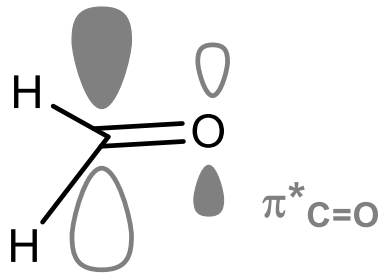
- Happokloridi reagoi veden kanssa välittömästi, amidissa kestää tolkkuttoman (vuosituhansia) kauan. **Miksi?**



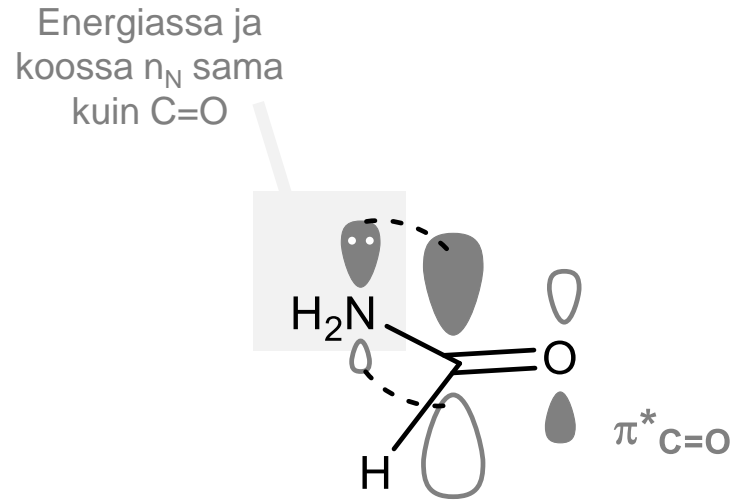
Yleinen oppikirjoista löytyvä selitys:

Kloori on elektronegatiivisempi kuin typpi → Tämän on pakko olla täyttä puppua taas kerran.

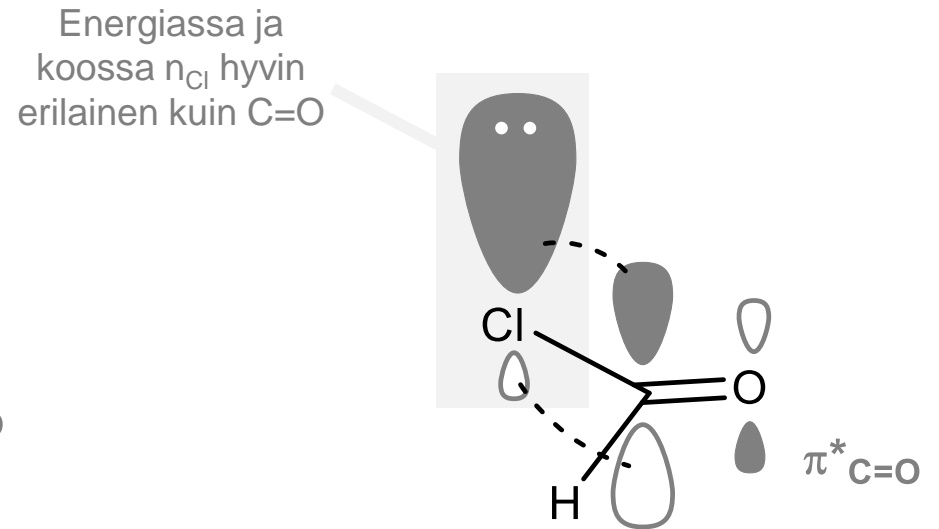
Mistä oikeasti on kyse? Sisäinen $n \rightarrow \pi^*$ orbitaalivuorovaikutus



Formaldehydi: Molekyylin sisällä ei donoriorbitaaleja, π^* paljas

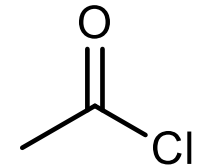
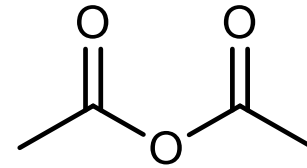
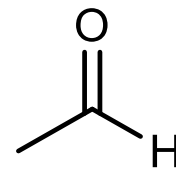
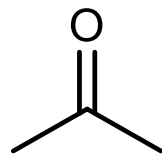
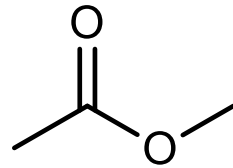
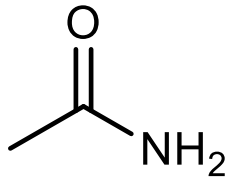


Amidi: Vapaa elektronipari puskee π^* -orbitaalille. Nukleofiilin vaikeampi hyökätä



Happokloridi: Vapaa elektronipari puskee π^* -orbitaalille, mutta elektronit 3p-orbitaalilla. Iso koko ja suuri energiaero – huonompi orbitaalivuorovaikutus. Nukleofiilin helpompi hyökätä

Karboonylin reaktiivisuusjärjestys



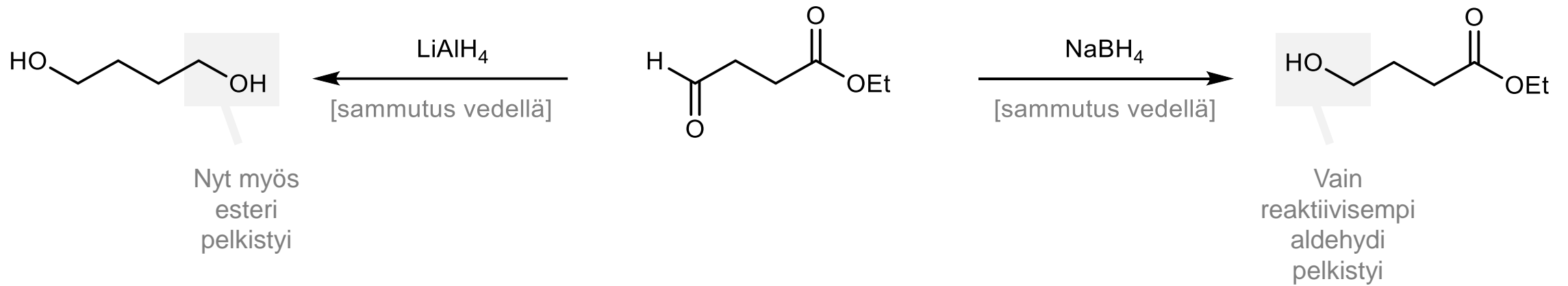
Vaikea hyökätä,
hidas reaktio
nukleofiilin kanssa

Helppo hyökätä,
nopea reaktio
nukleofiilin
kanssa!

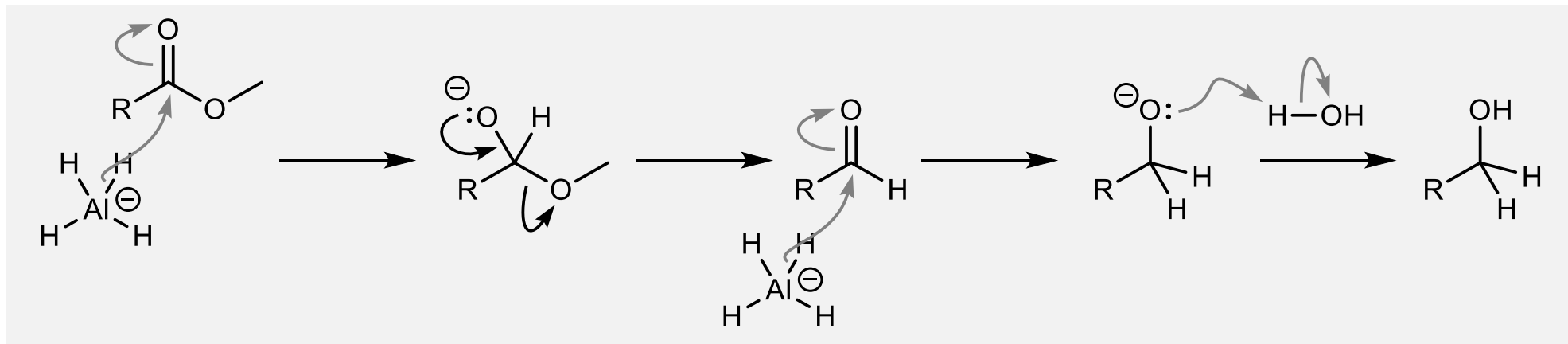
Reaktiivisuusero mahdollistaa selektiivisen synteesin

- Aldehydit reagoivat nopeammin kuin esterit, on siis mahdollista pelkistää aldehydi koskematta esteriin (**kemoselektiivisyys**).

Nukleofiilisemmällä pelkistimellä molemmat ryhmät pelkistyvät.



- Tehtävä 1:** Piirrä reaktiomekanismi, joka selittää miten esteri pelkistyy alkoholiksi litiumalumiinihydridillä.

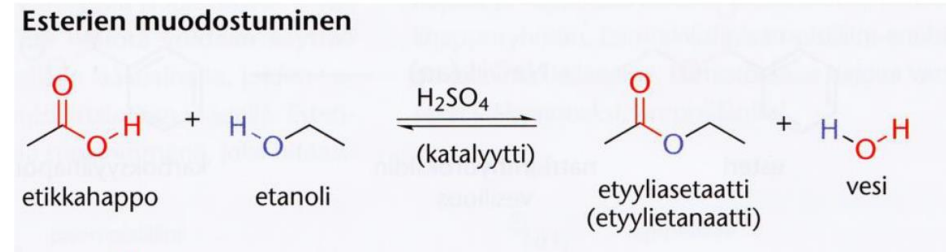


Näytös 3:

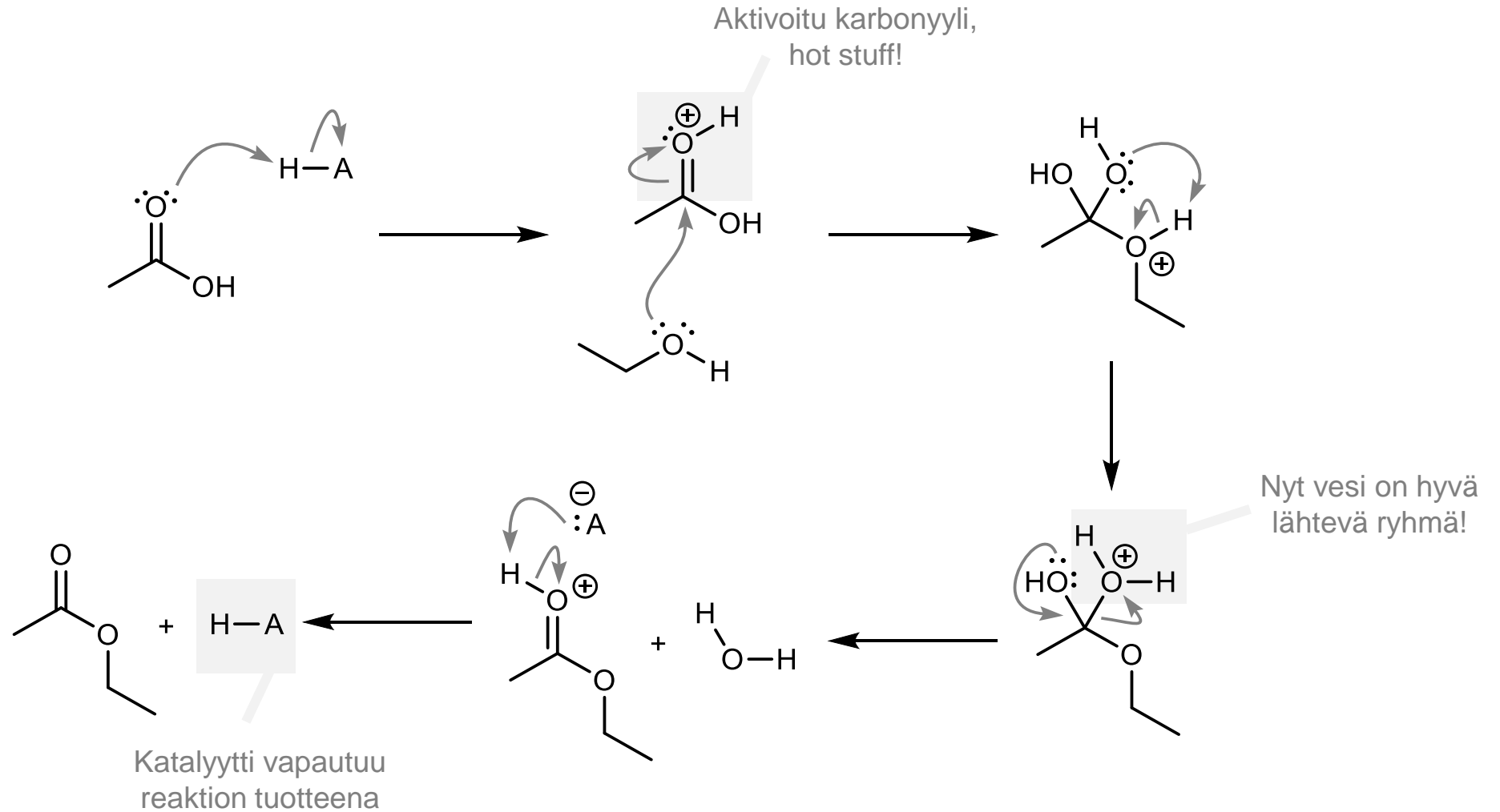
Katalyysi substituutioissa

Fischer-esteröinti

- **Esimerkki 1:** Jälleen lukiosta (ja yläkoulusta) tuttua kemiaa. Miksi tarvitaan rikkihappokatalyytti, ja miten se oikeastaan toimii?

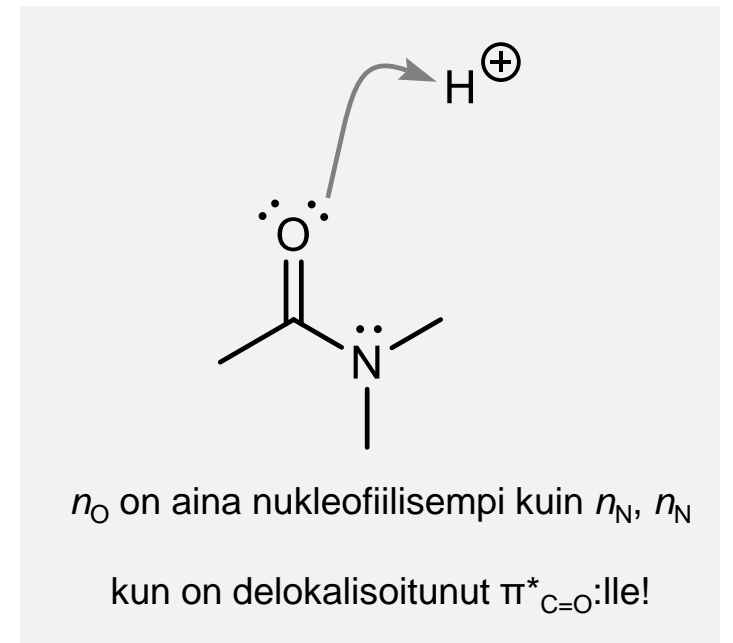
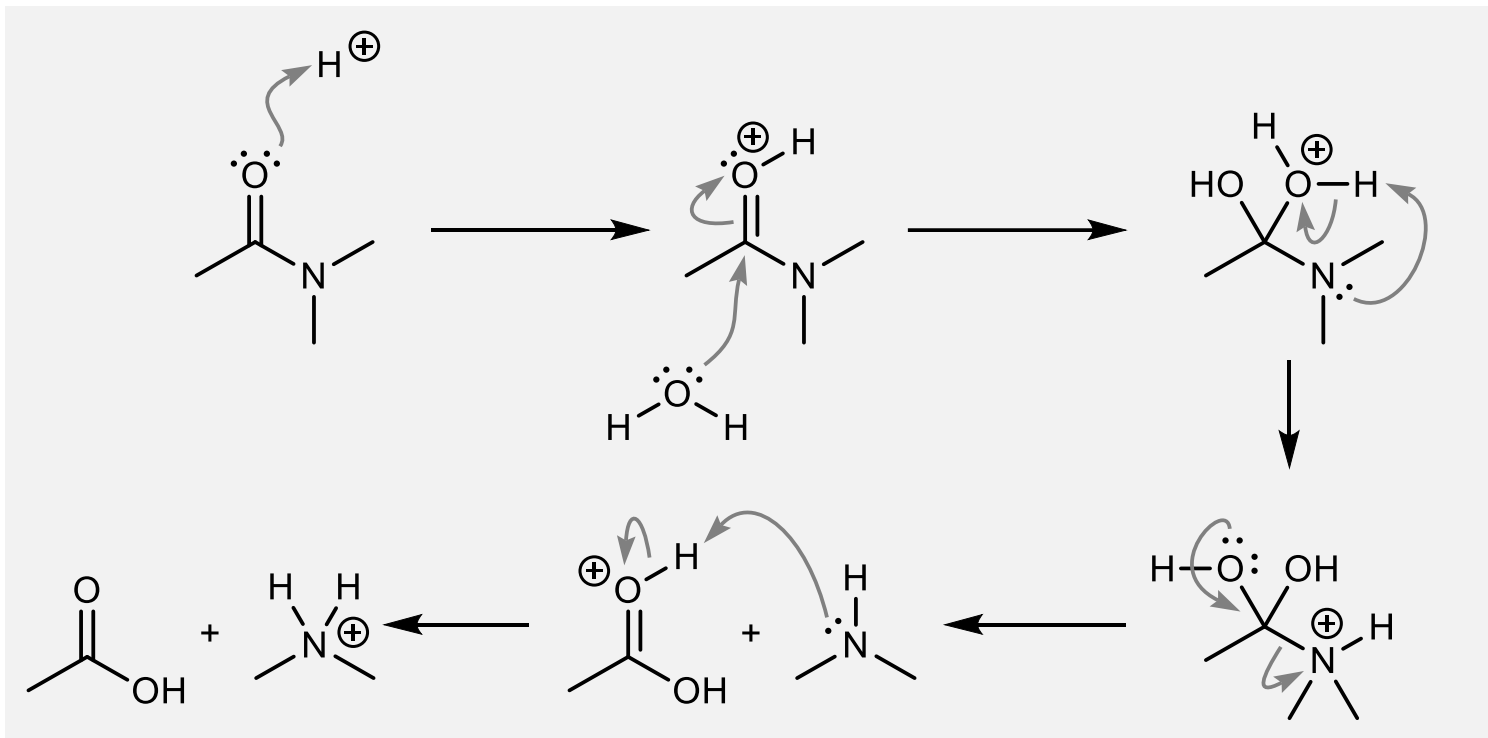
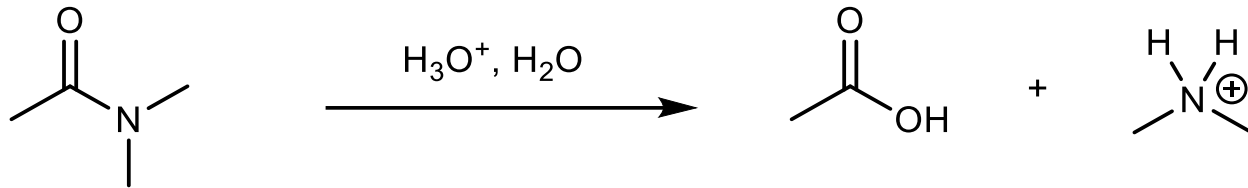


Fischer-esteröinti: Parhaita paloja



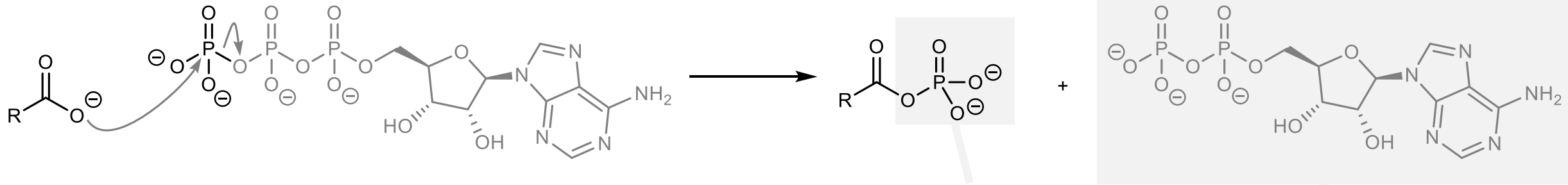
Amidin hydrolysointi

- **Esimerkki 2:** Amideja voidaan purkaa todella rankoissa olosuhteissa (70% H₂SO₄, 100°C, 3 h)

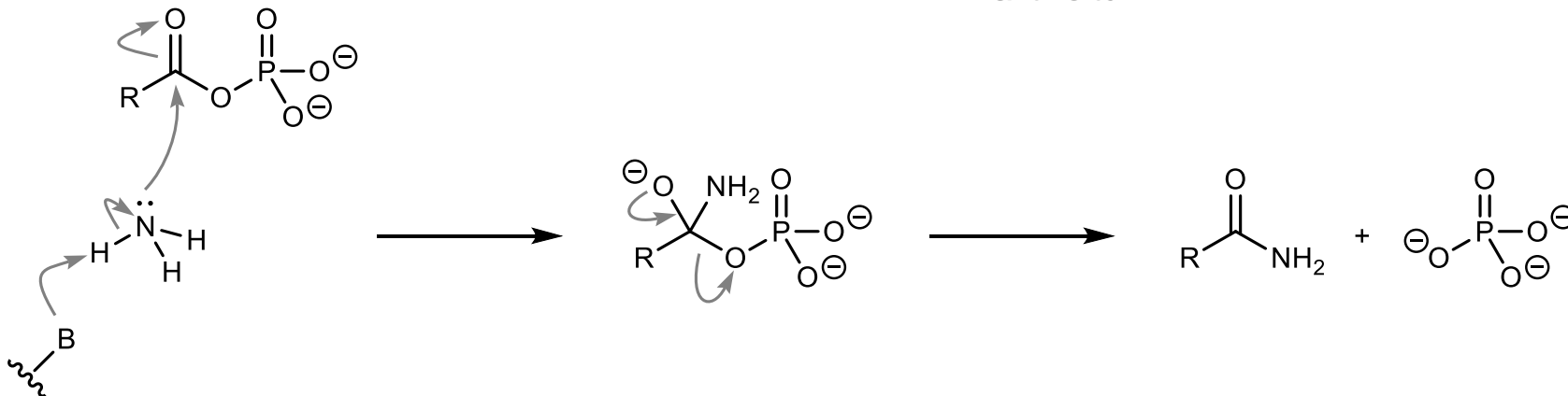


ATP-ADP: Fosfaatti lähtevänä ryhmänä

- Luonnossa karboksyylihappoja (kuten aminohappoja) voidaan aktivoida fosfaattiryhmällä.



- Entsymaattisesti voidaan hyökätä nukleofiililla ja tehdä substituuio:



Fosfaatti toimii lähtevänä ryhmänä, karboksyylihappo aktivoitu!

Adenosinidifosfaatti