



## **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 3.2:**

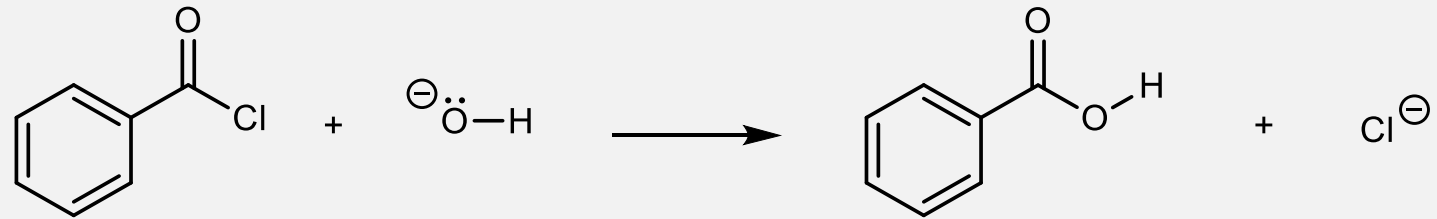
n- ja  $\sigma$ -tyyppiset nukleofiilit substituutioreaktioissa

Clayden kappale 15  
Harjoitustehtäväpaketti 8

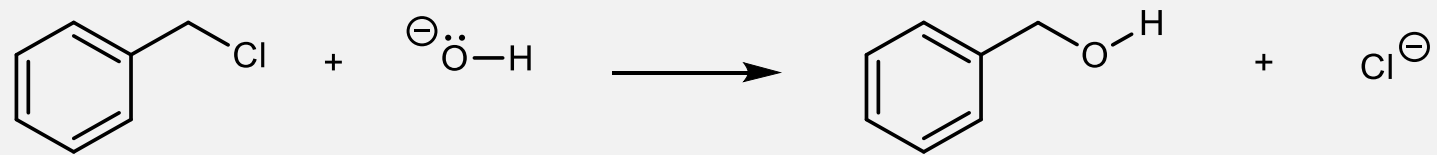
Näytös 1:

**Eroon karbonyylistä**

## Kahden tyyppisiä substituutioita



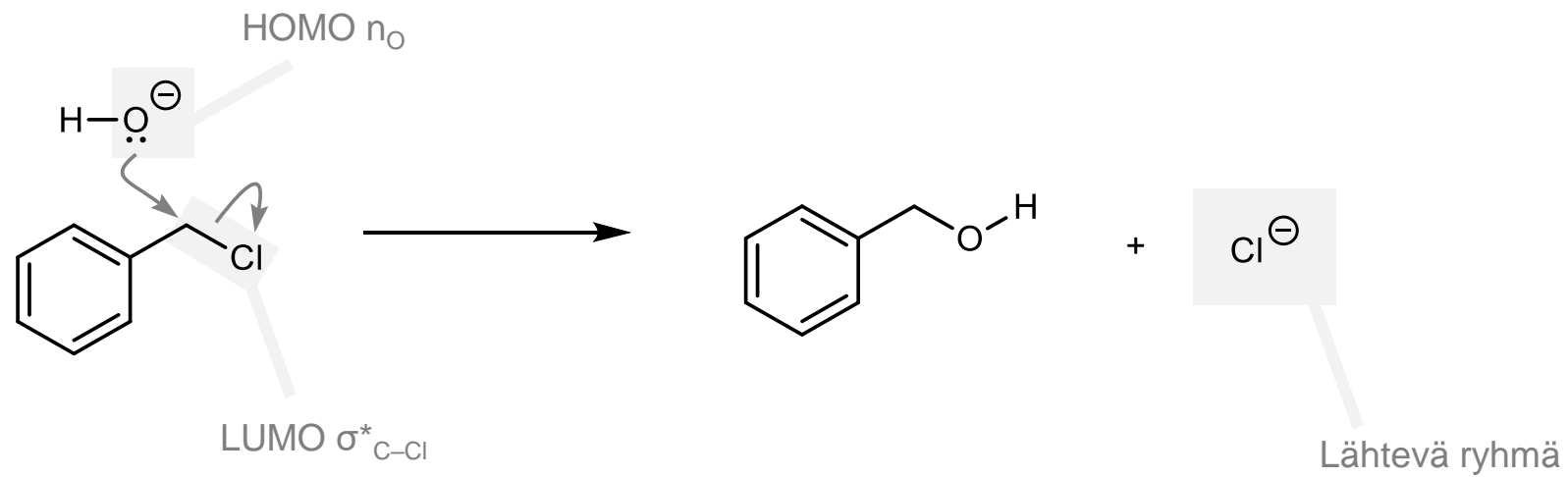
Substituutio karbonyyliryhmään (tetraedrivalvaiheen kautta)



Substituutio  $\text{sp}^3$ -hybridisoituneessa hiilessä (mekanismi?)

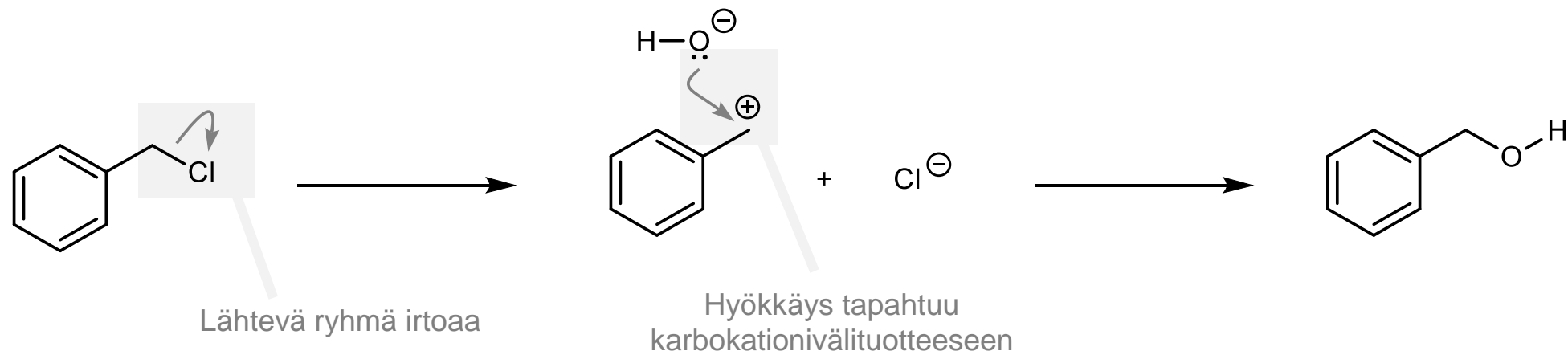
## $S_N2$ Substituutiomekanismi

- $S_N2$ -mekanismilla etenevässä substituutiassa nukleofiili puskee lähtevän ryhmän irti:



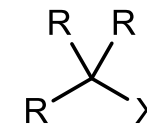
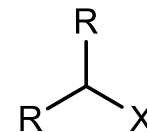
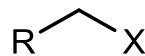
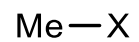
## $S_N1$ Substituutiomekanismi

- $S_N1$ -mekanismilla etenevässä substituutiassa lähtevä ryhmä irtoaa ensin, ja vasta sitten nukleofiili hyökkää



## Mistä tietää edetäänkö $S_N2$ vai $S_N1$ -reittiä?

- Riippuu siitä mihin hyökätään:



$S_N1$

Ei koskaan

Ei koskaan

Joskus

Aina

$S_N2$

Aina

Aina

Joskus

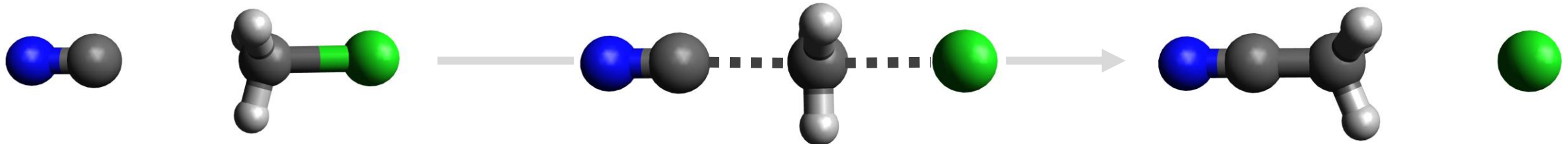
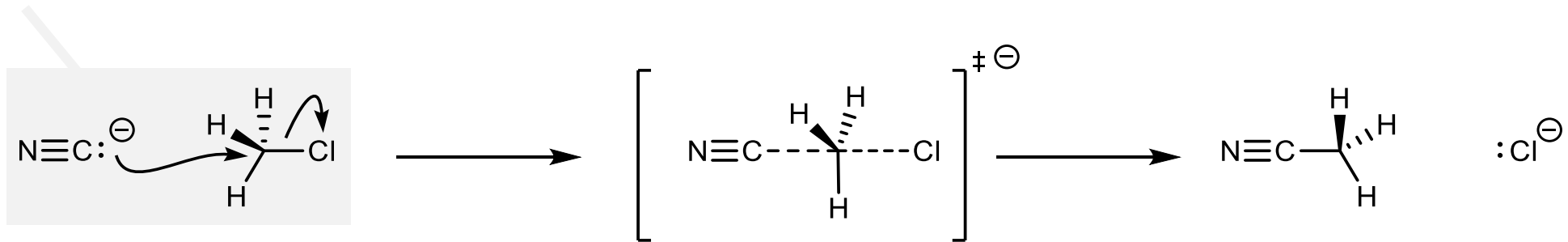
Ei koskaan



# Ääritapaus $S_N2$ : Metyylikloridi

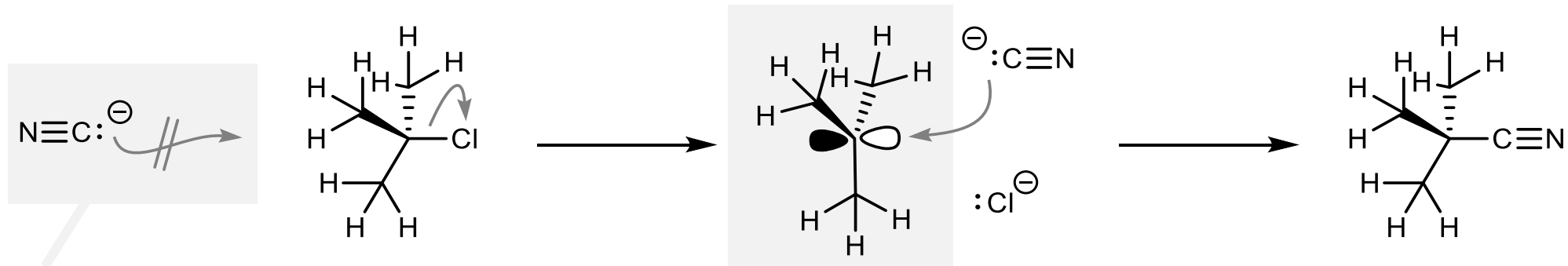
- **Demo:** Tutkitaan laskettua reittiä syanidi + metyleenikloridi.

Hyökkäys tapahtuu aina takaa päin, koska siellä nukleofiilin HOMO voi peittää parhaiten  $\sigma^*_{C-Cl}$  orbitaalia



## Ääritapaus $S_N1$ : *tert*-Butyylikloridi

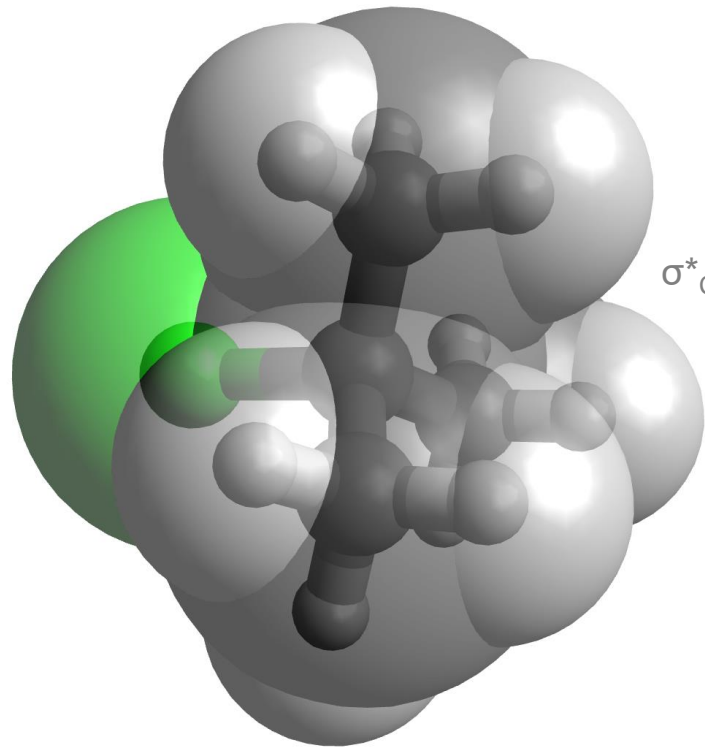
- $S_N2$ -mekanismi on mahdoton steerisen esteen takia. Lähtevän ryhmän on irrottava ennekuin nukleofiili voi hyökätä.



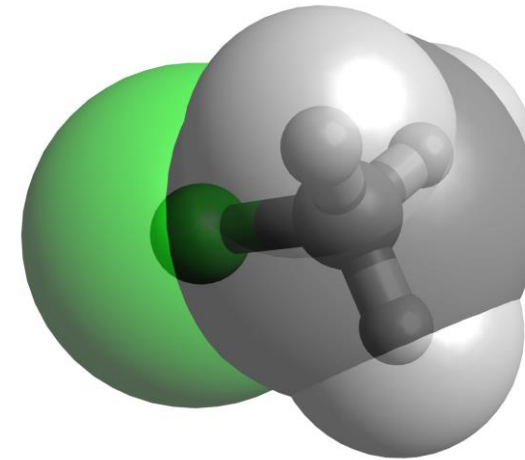
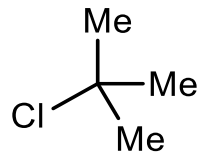
Nukleofiili ei yksinkertaisesti mahdu hyökkäämään, *tert*-butyyli-ryhmä on liian iso

Väli-*tuotte*ena muodostuva karbokationi on stabiili!

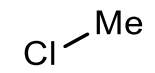
## Vertailu: Metyleenikloridi vs. tert-Butyylikloridi



$\sigma^*_{\text{C-Cl}}$  hautautuneena

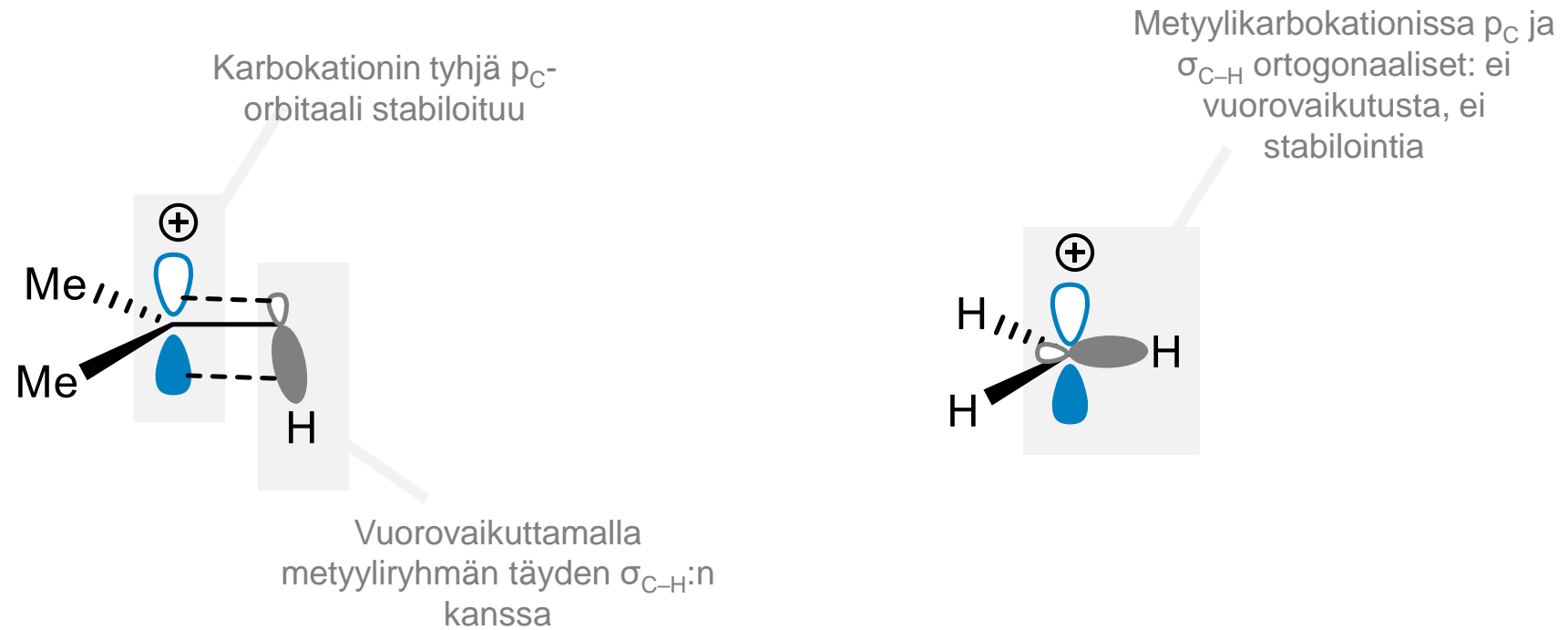


$\sigma^*_{\text{C-Cl}}$  esillä



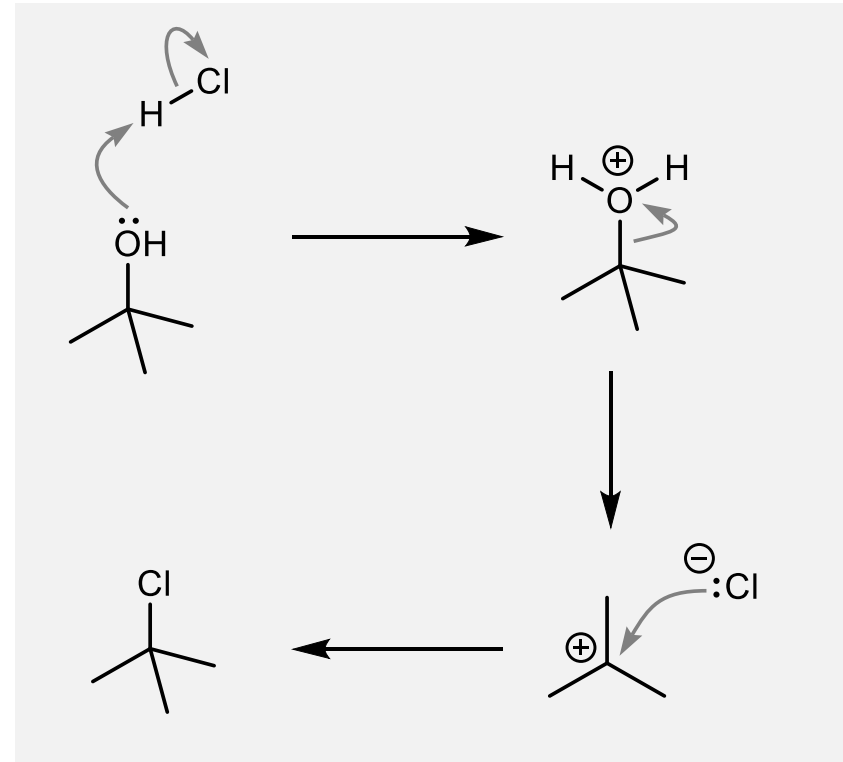
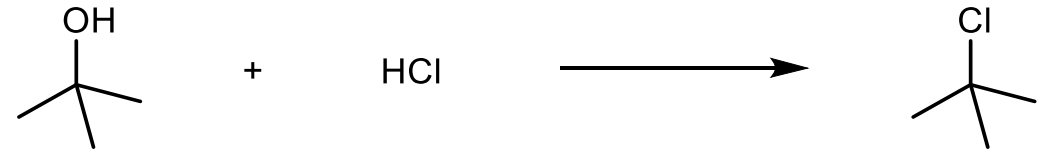
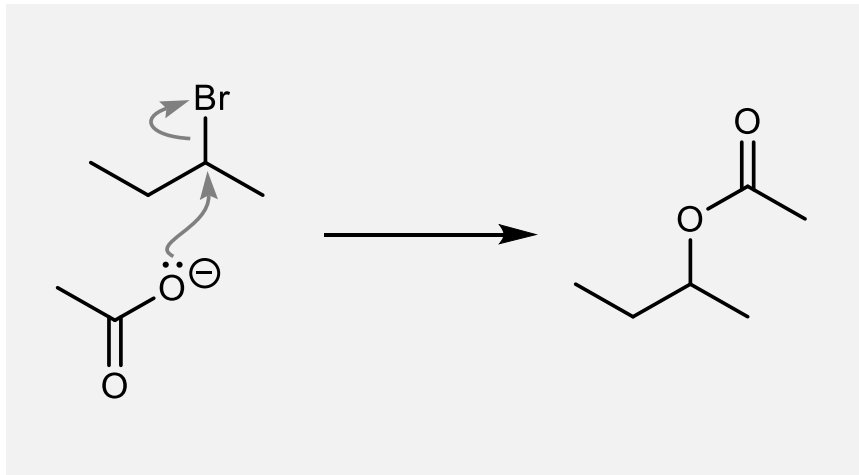
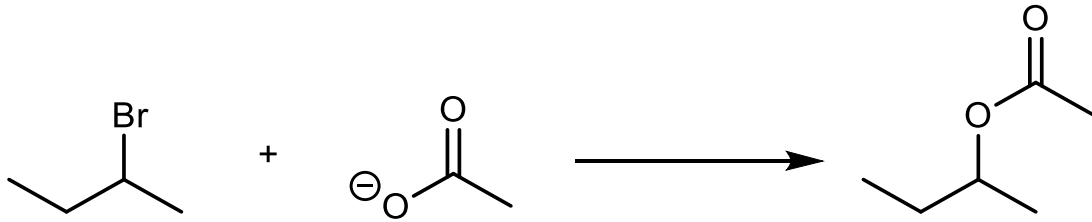
## Miksei metyleenikloridi sitten tee $S_N1$ :stä?

- $S_N1$ -reaktiossa muodostuva karbokationi on korkeaenerginen välituote. Stabilointiin tarvitaan donoriorbitaaleja, jotka luovuttavat elektronitiheyttä tyhjälle p-orbitaalille.



# Harjoitellaan

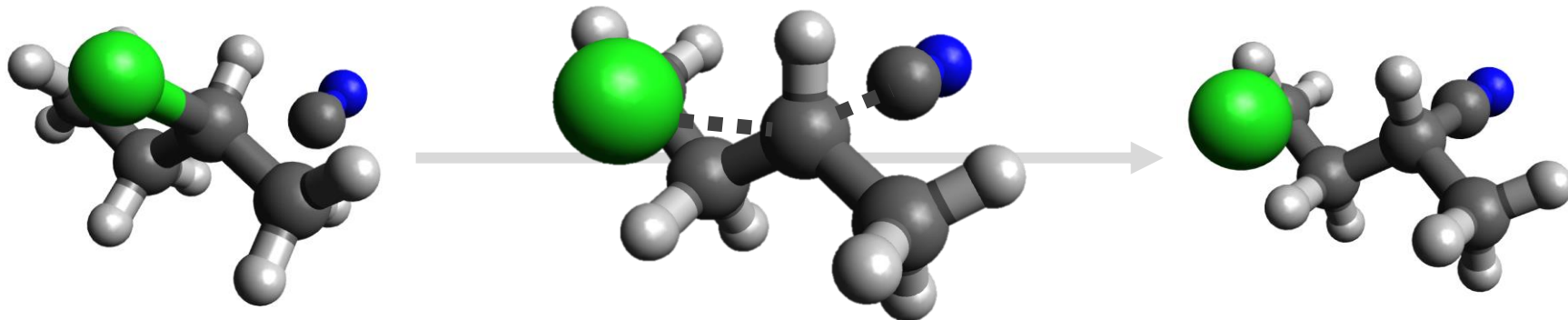
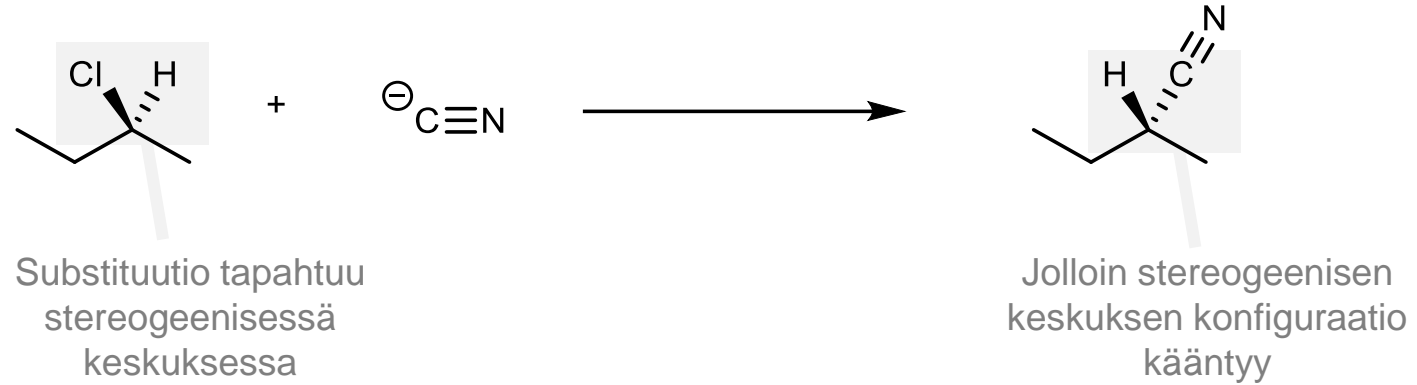
- Piirrä kaarinuolimekanismit seuraaville reaktioille:



Näytös 2:  
**Stereokemia**

## $S_N2$ -Substituutio stereogeenisessä keskuksessa

- Demo:** Tutkitaan laskettua  $S_N2$ -mekanismilla reittiä seuraavalle reaktiolle, tuotteena muodostuu vain yksi stereoisomeeri:



## ***Suuri ajatus: Hiiliatomi kääntyy “ylösalaisin” S<sub>N</sub>2-reaktiossa***

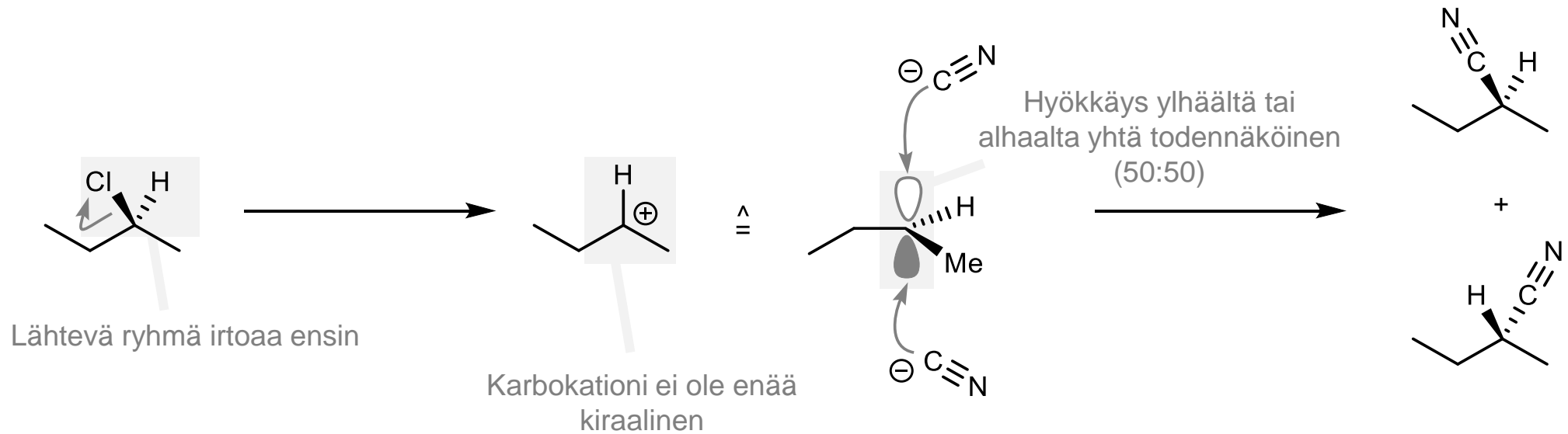
- Hyökkäys tapahtuu aina  $\sigma^*_{\text{C-Lg}}$  orbitaaliin takaa päin. Tämän seurauksena hiiliatomi kääntyy “ylösalaisin” tuotteessa.





## $S_N1$ -Substituutio stereogeenisessä keskuksessa

- $S_N1$ -mekanismilla reaktio johtaa raseemiseen seokseen, koska stereokemiallinen informaatio menetetään lähtevän ryhmän lohjetessa.



## Suuri ajatus: Stereokemia katoaa $S_N1$ -reaktiossa

- Karbokationi menettää kaiken kiraalisen informaation. Lähtöaineen stereokemia katoaa!

