

ORGAANINEN KEMIA 1 (KE-4.1100)

KAPPALE 2:

- Funktionaaliset ryhmät

- Laskarimuistiinpanot

- Hapetusasteet (s. 35-36)

1. Jaetaan viiteen pääryhmään (0) alkaani-, (1) alkoholi-, (2) aldehydi-, (3) karboksyyli- ja (4) hiilidioksidihapetusasteeseen
 2. Hapetusaste määräytyy sen mukaan, kuinka monta sidosta C tekee heteroatomeihin (muihin kuin C,H). Heteroatomien lukumäärä ei vaikuta.
- Kun hapetusaste laskee, on kyseessä pelkistymisreaktio

- Tärkeimmät lyhenteet (taulukko s. 45)

- Laskarimuistiinpanot

KAPPALE 3:

- massaspektrometrian periaate

1. Molekyyli ionisoidaan (EI=electron impact, CI=chemical ionization- > H+).
Usein ionisoinnissa molekyylit hajoaa, mutta osa pysyy muuttumattomana.
 2. Molekyyli-ionit kiihdytetään sähkökentällä
 3. Suihku taivutetaan magneettikentällä tunnistimelle
 4. Tunnistin erottelee eri massaiset molekyylit
- Massaspektrometri erottelee atomien isotoopit
 - Korkean resoluution massaspektrometri antaa tarkan tuloksen ja se lasketaan atomien isotooppimassoista.

- NMR:n periaate

- Laskarimuistiinpanot

- kemiallinen siirtymä

- Nollakohdan määrittelyyn käytetty $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (tetramethylsilane=TMS), koska Si on elektropositiivinen ja siksi Hiilellä on suuri elektronitiheys, josta johtuu matala resonanssitaajuus.
- Kemiallinen siirtymä (Delta) = resonanssitaajuuden poikkeama TMS arvosta jaettuna TMS:n resonanssitaajuudella.
- suuri siirtymä = suuri taajuus = suuri resonanssienergia = huono suojaavuus = atomilla on pieni elektronitiheys

- käytännössä jos on suuri siirtymä niin hiileen on kiinnittynyt elektroneg. atomi.

- kemialliseen siirtymään vaikuttavat tekijät

- hiilen ja kiinnittyvän atomin elektronigatiivisuusero
=> hiiliatomeja ympäröivän elektroniverhon tiheys

- IR-spektrometrian periaate

- Perustuu atomien sidosten absorboimaan infrapunasäteilyyn
- Kevyet atomit ja voimakkaat sidokset absorboi korkeita taajuuksia
- Raskaat atomit ja heikot sidokset matalia taajuuksia
- Suuri dipolimomentti antaa voimakkaan absorbtion
- Jos absorbtiospektri on leveä, on molekyylien välillä voimakkaita vetysidoksia

KAPPALE 4:

- sitova ja antisitova orbitaali

- Kun kahden eri atomin erivaiheiset orbitaalit yhdistyvät, muodostuu antisitova orbitaali
- Sitä vastoin kahdesta samanvaiheisestä muodostuu sitova orbitaali
- Elektronitiheys kahden positiivisesti varautuneen ytimen välillä vähentää ytimien hylkivyyttä ja siten vahvistaa sidosta
- Molekyyliorbitaalissa elektronit hakeutuvat energialtaan alimmalle vapaalle orbitaalille
Ensin täyttyvät siis sitovat orbitaalit!
- Jokainen molekyyliorbitaali voi pitää kahta vastakkaisilla spineillä olevaa elektronia
- Sitovat molekyyliorbitaali on alempana energiassa kuin sitä vastaavat atomiorbitaalit => sidoksia muodostuessa energiaa vapautuu
- Hajottavien molekyyliorbitaalien täyttö tarvitsee energiaa
- Hajottaakseen molekyylien välisen sidoksen, tulee antisitovalla orbitaalilla olla samanverran elektroneja kuin sitovalla orbitaalilla, jolloin sitovuudet kumoutuvat ja kokonaissitovuus on nolla.
- sitova orbitaali on suuntautunut enemmän elektronegatiiviseen atomiin päin ja antisitova elektropositiivisempaan päin (tästä johtuu se että sidoksia hajottavat elektroniparin hyökkäykset suuntautuvat elektropositiivisempaan atomiin)

- σ ja π -sidokset

- sigmasymmetria tarkoittaa symmetriaa ytimien väliin piirretyn akselin suhteen
- s-orbitaalien elektronit muodostavat sigmasidoksen (sigmasymmetria)
- päistään sitoutuvat p-orbitaalit muodostavat sigmasidoksen
- päästä sitoutuvva p ja s voivat muodostaa sigmasidoksen
- sivuttain sitoutuvat p-orbitaalit muodostavat piisidoksen

- saman sigmasidoksilla on alempi anergia kuin piisidoksilla
- sidoksia tarkasteltaessa käsitellään vain ulointa elektronikuorta
- jos atomien atomiorbitaaleilla on suuri enenrgiaero, kovalenttisia sidoksia ei muodostu vaan sidoksen aiheuttaa puhtaasti atomien välinen varausero (ionisidos)

- *sidosorbitaalien tarkastelu isoissa molekyyliissä (ns. rintamaorbitaaliteoria):*

C=O – sidoksen π -orbitaalit, C-X (X = halogeeni) –sidoksen σ -orbitaalit

- ei mitään hajua!

- *elektronegatiivisemmillä atomeilla atomiorbitaalien energia alempi:*

- sitova orbitaali pullistunut elektronegatiivisempaa atomia kohti,
- antisitova (hajottava) elektropositiivisempaa atomia kohti
- elektronegatiivisuudesta johtuva varausero vahvistaa sidoksen voimakkuutta ja siitä johtuu että C-O sidokset on voimaakkaampia kuin C-C sidokset

- *energiajärjestys: $p > s$, siispä $sp^3 > sp^2 > sp$ (mitä enemmän p-luonnetta, sitä korkeampi energia)*

- sidoksia ajatellessa ajatellaan vain uloimman kuoren hybridisaatiota
- nyrkkisääntö: hiilen vieressä oleva happi on samalla hybridisaatioasteella kuin C
- mikä tahansa atomeista voidaan hybridisoida

KAPPALE 5:

- *nukleofiilit ja elektrofiilit, molekyyliorbitaalitarkastelu*

- nukleofiili luovuttaa elektroneja
- elektrofiili vastaanottaa elektroneja
- Molekyylit hylkivät toisiaan samanmerkkisen elektroniverhon takia. Tämä hylkimisenergia pitää ylittää muodostaakseen sidoksia
- jotta atomit muodostaisivat sidoksen on orbitaalien peityttävä oikeassa asennossa siten että korkean energian täytetty orbitaali reagoi matalan energian tyhjän kanssa
- atomiorbitaalien yhdistyessä molekyyliorbitaaliksi, syntyy yhtä monta molekyyliorbitaalia kuin alussa oli atomiorbitaaleja. Pätee siis myöhemmässä vaiheessa esim. butadienin konjugoituessa neljä hiilen p-orbitaalia muodostavat neljä eri energistä molekyyliorbitaalia (s.167), joissa "p":t ovat eri vaiheissa.

- *HOMO ja LUMO*

- HOMO=korkein energialtaan oleva täytetty molekyyliorbitaali
- LUMO=matalin energialtaan oleva tyhjä molekyyliorbitaali
- elektrofiileillä on lumo
- nukleofiileillä on homo

- reaktionuolien piirtäminen

- nuoli kuvaa elektroniparin liikettä
- nuoli osoittaa:
 1. elektronegatiiviseen atomiin, joka vastaanottaa negatiivisen varauksen (lähtevä ryhmä)
 2. tyhjään sitovaan orbitaaliin (LUMO) jolloin uusi sidos muodostuu
 3. tyhjään antisitovaan orbitaaliin jolloin sidos rikkoutuu
- kokonaisvaraus aina säilyy!
- nuoli ei voi lähteä koskaan negatiivisesta varauksesta vaan vapaasta elektroniparista tai sidoselektroniparista

- tyypilliset elektrofiilit ja nukleofiilit!

- heteroatomit, joilla on vapaa elektronipari kuten O, N, S, P

KAPPALE 6.

-Karbonyyliryhmän reaktio:

1. Nukleofiilin liittyminen karbonyyliin
2. Anionin protointi -> -OH

- NaBH₄, LiBH₄- ja LiAlH₄ -pelkistykset (mekanismi, selektiivisyys)

- s.141 ylhäällä

- organometallireagenssien reaktio karbonyyliyhdisteiden kanssa

- organometallin hiili (voimakas nukleofiili) hyökkää karbonyyliin muodostaen C-C
- reaktio tapahtuu vedettömissä olosuhteissa, jonka jälkeen se usein sammutetaan vedellä

- veden liittyminen aldehydiin tai ketoniin tuottaa alkoholin (s.143)

- alkoholin ja aldehydin tai ketonin reaktio tuottaa hemiasetaalin (s.145)0

KAPPALE 7.

- Allyylisysteemin (-kationin, -radikaalin ja -anionin) molekyyliorbitaalit muodostavat kolme eri vaiheista molekyyliorbitaalia.

1. sitova: kaikki p-orbitaalit samassa vaiheessa
 2. ei sitova: keskellä solmukohta ja pullistuneet "p":t päissä vastavaiheissa
 3. antisitova: keskimäinen "p" pullistunut ja eri vaiheessa kuin päät
- 1=HOMO (energia pienempi kuin p-orbitaalilla)
 - 2=LUMO (ei reagoivaa kohtaa keskellä, koska siinä on solmukohta => elektrofiili ei hyökkää keskelle, eikä se voi myöskään hyökätä keskeltä!)

- allylikationin päät ovat elektrofiilejä
- allylianionin päät ovat nukleofiilejä

- karboksylaattianionin ja enolaattianionin vertailu allylianioniin

- tilanne on vastaava orbitaalien ja konjugoitumisen kanssa kuin allylianionilla yllä

- bentseeni ja aromaattisuus, **Hückelin sääntö**

- Laskarimuistiinpanot. Laskari 4

KAPPALE 8.

- pieni pKa arvo = vahva happo

- pKa –arvojen riippuvuus rakenteesta (konjugaattiemäksen stabiilisuus):

o hybridisoituminen

enemmän s-luonnetta -> konjugaattiemäs stabiilimpi -> happo happamampi

o delokalisaatio

konjugaattiemäs saa delokalisoitua H⁺:sta jäävän elektronin -> happo happamampi

o elektroneja puoleensavetävät ryhmät

konjugaattiemäs indusoi varausta ko. ryhmälle -> happo happamampi

o heteroatomit: alkoholit, amiinit

happamuutta vähentää elektoneja luovuttavat ryhmät kuten Me

- pKaH –käsite emäksen vahvuuden mittana

- pKa_H Kuvaa aineen emäksisyyttä ja määrittellään vastinhapon pKa arvona
- Mitä heikompi vastinhappo, sitä vahvempi emäs => mitä suurempi pKa_H, sitä vahvempi emäs ja päin vastoin!

- amiinien emäksisyyteen vaikuttavia tekijöitä

o hybridisoituminen

jos typen vapaa elektronipari on sp tai sp² hybridisoituneella orbitaalilla, niin amiini

vähemmän emäs (piirrä kuva, niin se selvittää tätä)

o delokalisaatio

jos vapaa elektronipari on konjugoitunut elektroja puoleensavetävälle atomille

o elektroneja puoleensavetävät ryhmät

vapaa elektronipari indusoituu pois typeltä

KAPPALE 9.

- Organometalliyhdisteiden valmistustavat (kirjassa 4 erityyppistä tapaa! Taulukko s. 218), kertaa myös luennoista!

- Alkyylihalidi + metalli -> Alkylimetalli + metallihalidi
- Deprotonointi toisella alkylimetallilla (pKa!)?

- Metallihalogenivaihto
- Metallimetallivaihto (elektronegatiivisempi korvaa elektropositiivisemmän)
- Em. tapauksissa reaktiomekanismia ei usein esitetä; näin vaan tunnetusti tapahtuu.
- Hyökkäys kuitenkin laskareissa laitettu hiilen kautta korvautuvaan atomiin.

- *Organometalliyhdisteiden hyökkäys karbonyyliyhdisteisiin, eri alkoholien synteesi*

1. Organometallin hiili hyökkää karbonyylihiileen (ei tunnettu, mutta)
 2. Hapen kaksoissidos purkautuu
 3. Happi pöllii protonin jostain → alkoholi
- $\text{CO}_2 + \text{org. metalli} \rightarrow \text{karboksyylihapo}$
 - formaldehydi + org. metalli → primaarinen alkoholi
 - muut aldehydit + org. metalli → sekundäärinen alkoholi
 - ketoni + org. metalli → tertiaarinen alkoholi

KAPPALE 10.

- *(Karbonyylin) Konjugaattiadditio vs. suora additio (1,4- vs. 1,2-):*

- kovat ja pehmeät nukleofiilit (234- 240)
- suoraa additiota ajaa sähköiset vuorovaikutukset (elektronegatiivisuuserot)
- konjugaattiadditiota suurin hyöty sidoksen energian laskussa (sopivat orbitaalit)
- konjugaattiadditio on pysyvämpi, koska siinä C=O säilyy ja C=C sidokset muuttuvat sigmasidoksiksi. Suorassa C=O ei säily vaan C=C ja koska C=O on pysyvämpi kuin C=C on konjugaattiadditio pysyvämpi.
- kovat nukleofiilit: pienet elektronegatiiviset atomit (O, Cl + NH_3 , organometallit)
- pehmeät nukleofiilit: suuret atomit (S, P, I, Se)

- *Kineettinen ja termodynaaminen kontrolli*

- kylmissä oloissa tapahtuu suora (nyrkkisääntö)
- lämpimissä konjugaattiadditio, jos se muutenkin olisi mahdollista (nyrkkisääntö), eli pitää olla riittävän pehmeä nukleofiili

- *Elektrofiilin luonne*

- kovia elektrofiilejä: karbonyyliryhmä, H^+
- karbonyyliryhmä on pehmeä, jos sillä on konjugaatin luonnetta: amidit, esterit

- *Nukleofiilin luonne: pehmeät: konjug. additio, kovat: suora additio*

- *Organometalliyhdisteiden luonne – kova vai pehmeä?*

- Elektropositiiviset aineet kuten -Li ja -MgBr tekevät hiilestä kovia nukleofiilejä, mutta jos

Cu:n suoloja on samassa seoksessa korvautuu elektropositiivisemmat metallit Cu:lla, joka on tekee organometallista pehmeän.

KAPPALE 12.

- *additio karbonyyliryhmään: tetraedrivalivaiheen hajoaminen*

- Karbonyylin C:n sp^2 hybridisaatio muuttuu sp^3 ja hapelle jää negatiivinen varaus. Tätä kutsutaan tetraedrivalivaiheeksi, joka on epävakaa hapen varauksen takia.
- Varaus haluaa poistua hapelta ja potkaista jonkun ryhmän pois muodostettuaan kaksoissidoksen uudelleen hiileen. Paras lähtevä ryhmä on lähtemisen jälkeen stabiilein.

- *hyvät lähtevät ryhmät, pK_{aH} :n vaikutus*

- Anionit kuten Cl^- , RO^- ja RCO_2^- , jotka siis ottavat negatiivisen varauksen mukaan
- mitä pienempi pK_{aH} , sitä parempi on lähtevä ryhmä, koska silloin lähtevä ryhmä on huono emäs, joka kantaa mukanaan negatiivista varausta => stabiili

- *happohalidien ja happoanhydridien (kaksi karboksyylihappoa kiinni happisillalla -OH ryhmän sijaan)reaktiot alkoholien ja amiinien kanssa (mekanismit, reaktio-olosuhteet)*

- happohalidi + amiini ----> amidi + ammoniumhalidi (s. 284 alaosa)
- happohalidi + alkoholi ----> esteri (s. 281 yläosa)
- happoanhydridi + alkoholi ----> esteri (s. 281 alaosa)
- happoanhydridi + amiini ----> esteri + jännä typpiengas (s.282 yläosa)
- reaktio-olosuhteet ovat emäksiset, jotta saadaan tetraedrinen välivaihe vedyn poistuttua

- *karboksyylihapot ja niiden johdannaiset: reaktiivisuusjärjestys*

1. happokloridi (reaktiivisin=paras lähtevä ryhmä)
2. happoanhydridi
3. esteri
4. amidi

- *muutama oma huomio*

- karbonyyliryhmän protonointi tekee siitä entistä elektrofiilisemmän
- jos lähtevä ryhmä protonoidaan, sen pK_{aH} laskee ja tekee siitä siis paremman lähtevän ryhmän
- vesi voi olla lähtevänä ryhmänä happaissa olosuhteissa jolloin $OH \rightarrow OH_2^+ \rightarrow H_2O$ (lähtevä ryhmä)
- Kun mietit mitä tapahtuu jos on mukana lähteviä ryhmiä ja reaktio karbonyyliin:
 1. onko karbonyyli tarpeeksi elektrofiilinen ja onko nukleofiili joka siihen substituoituu tarpeeksi nukleofiilinen

2. katso tetraedrisessä välivaiheessa tarkoin mikä ryhmä on paras lähtevä ryhmä
3. tarkista onko tulos enemmän vai vähemmän reaktiivinen kuin lähtöaine
4. jos on vielä elektrofiilisempi, niin reaktio jatkuu eteenpäin uudella nukleofiilisellä hyökkäyksellä!

KAPPALE 14.

- hemiasetaalien muodostuminen

- asetaalialdehydi + alkoholi -----> hemiasetaali (emäskatalyytti)
 1. emäs vie alkoholin vedyn
 2. entistä nukleofiilisempi alkoholi hyökkää karbonyylin hiileen
 3. (karbonyylin) happi hyökkää emäksen vetyyn ja pöllii sen siltä
- asetaalialdehydi + alkoholi ----> hemiasetaali (happokatalyytti!)
 1. karbonyylin happi protonoituu
 2. alkoholin happi hyökkää karbonyylin entistä elektrofiilisempään hiileen
 3. happi (entisen alkoholin) vie vedyltä elektronit ja heivaa sen menee

- asetaalien muodostuminen

- hemiasetaali + alkoholi ----> asetaali (happamat olot ja veden poisto) (s. 343)
- oksoniumioni-vaihe on tärkeä, siinä happi potkaisee veden menemään ja muodostaa kaksoissidoksen hiileen, jolloin hapelle jää positiivinen varaus. Tämä lisää karbonyyliryhmän elektrofiilisyyttä.

- asetaalien käyttö suojaryhminä

- **ilta pimenee ja soihdut sammuu?**

- imiinit ja pelkistävä aminointi

- Imiinit ovat typen N analogia karbonyyli yhdisteille. Eli typpi on hapen tilalla, mutta typpi on muodostanut vielä yhden sidoksen etiepään.
- imiinit muodostuvat kun mikä tahansa primaarinen amiini (amiini jossa vain yksi hiili) reagoivat aldehydin kanssa *happamissa olosuhteissa!* (s. 349)
 1. Typen vapaa elektronipari hyökkää karbonyyliryhmään
 2. Negatiivinen happi vie yhden vedyn "typeltä"
 3. -OH protonoituu
 4. typen vapaa elektronipari potkaisee veden nemee
 5. positiivinen typpi heittää vedyn pois ja ottaa siltä elektronin.

- enamiinien muodostuminen

- enamiinin kuva s. 353
- enamiinit muodostuvat samalla tapaa kuin imiinit, mutta siinä ragoivat sekundäärinen amiini aldehydin kanssa jälleen happamissa olosuhteissa.

KAPPALE 11.

kytkeytyminen ^1H NMR –spektreissä:

-selitys (mitä tahansa kirjan kolmesta selityksestä saa käyttää)