



TARTU ÜLIKOOL  
teaduskool

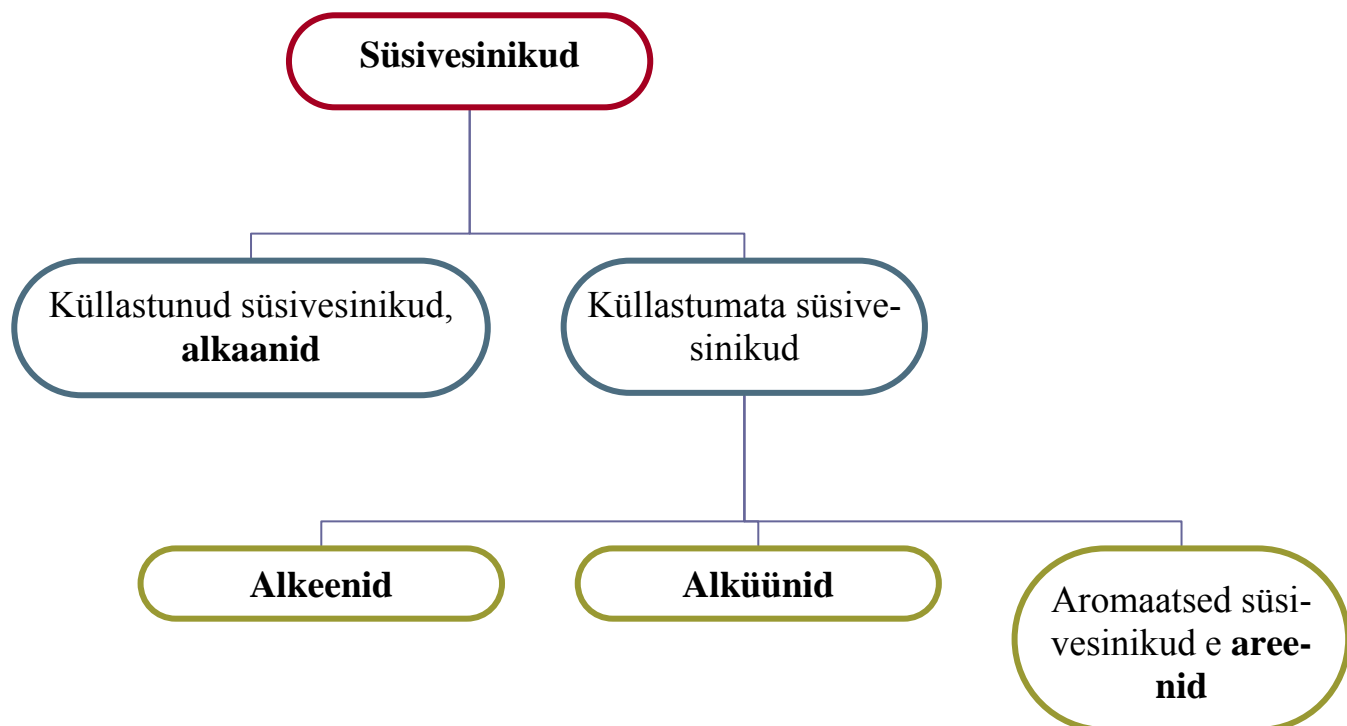
# SÜSIVESINIKUD

**Kaido Viht**

Õppematerjal TÜ teaduskooli õpilastele  
Tartu 2016

## Süsivesinike struktuurid

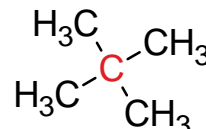
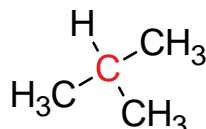
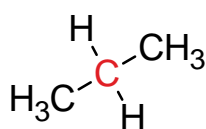
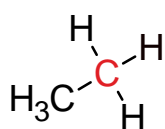
Käesolevas materjalis selgitame mõningaid süsivesinikele iseloomulikke reaktsioone. Süsivesinikud, nagu nimestki võib järeldada, koosnevad süsinikust ja vesinikust. Süsivesinike klassifikatsioonis lähtutakse süsinike vaheliste sidemete kordsusest, millest tulenevad aineklassile iseloomulikud omadused. Alküünid sisaldavad kolmiksidet, alkeenid kaksiksidet, alkaanides aga kordsed sidemed puuduvad. Aromaatsete süsivesinikud e areenid, mis sisaldavad konjugeeritud kaksiksidemetega tsüklilisi struktuure, moodustavad iseloomulike omaduste tõttu eraldi aineklassi:



Mittearomaatsete süsivesinike üldnimetus on alifaatsed süsivesinikud\*.

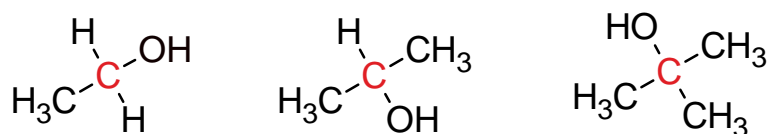
Süsinikskelett võib olla atsükliline või tsükliline, lineaarne või hargnenud.

Küllastunud süsivesinikahelas eristatakse primaarset, sekundaarset, tertsiaarset ja kvaternaarset süsinikku, mis on seotud vastavalt ühe, kahe, kolme või nelja naabersüsinikuga:



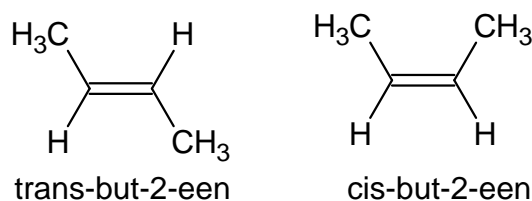
\* Aromaatsete nimetus tuleneb sellest, et esimesena eraldati selle aineklassi esindajaid lõhnavaatest taimeekstraktidest, näiteks metüülbenseen, triviaalnimetusega toluen, avastati tolupuu vaigust. Lõhna alusel võiks neid aineid vaevalt aromaatseteteks nimetada. Alifaatne tuleneb aga kreeka keelsest sõnast *aleiphar*, mis tähendab õli või salvi, ning alifaatseteks süsivesinikeks hakati nimetama selliseid süsivesinikke, mida saadi rasvade töötlemisel.

Kui kõnealuse süsinikuga on seotud näiteks hüdroksüülrühm, saame rääkida vastavalt primaarsest, sekundaarsest ja tertsiaarsest alkoholist:<sup>†</sup>



Kvaternaarseid alkoholi ei saa moodustuda, kuna see ületaks süsiniku võimalike valentside arvu<sup>‡</sup>.

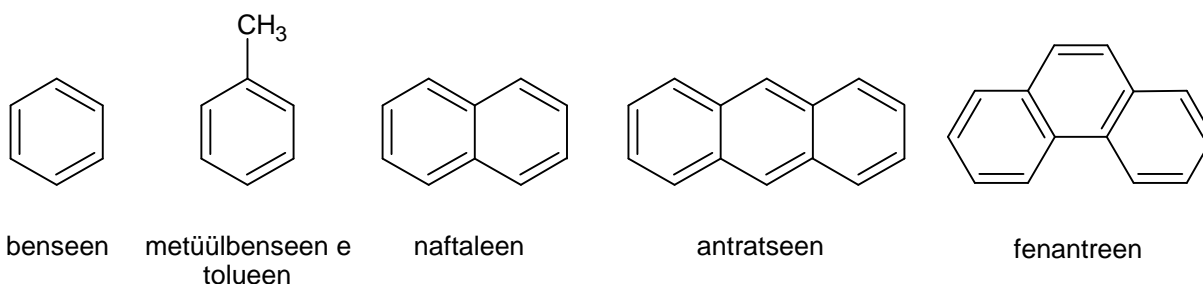
Kui kaksiksidemega seotud süsinike küljes on kaks erinevat asendusrühma, sõltuvad nende ühendite geomeetria ja omadused sellest, kas kahel pool paiknevad asendusrühmad on samal või erineval pool kaksiksideme tasapinda. Kuna ümber kaksiksideme rühmad vabalt ei pöörle, on tegemist isomeeridega. Kui vesinikud on ühel pool kaksiksideme tasapinda, on tegemist tsiss- või cis-isomeeriga, kui erineval pool, siis trans-isomeeriga.



Kolmikside võib paikneda ahela keskel (internaalne) või ahela otsas (terminaalne kolmikside):



Areenid võivad olla monotsüklilised või polütsüklilised. Aromaatset tsükli nimetatakse ka aromaatseks tuumaks. Tähtsamad aromaatset süsivesinikud on järgmised:



Benseenist tuletatud asendusrühma nimi on fenüülrühm ning lühend Ph-.

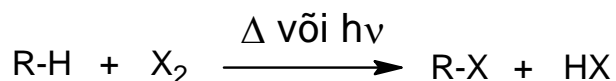
<sup>†</sup> Taolist nimetamist ei rakendata üksnes süsiniku korral. Mono-, di- tri- ja tetraasendatud lämmastiku korral on tegemist vastavalt primaarse, sekundaarse ja tertsiaarse amiini või kvaternaarse ammooniumiooniga.

<sup>‡</sup> Viievalentne süsinik on üks levinumaid kirjavigu orgaanilises keemias, mille jaoks inglisekeelses slängis on isegi oma termin: Texase süsinik. See nimetus on Texase osariigi lipul oleva viisnurga järgi. Pealegi olevat süsinikule viienda valentsi lisamine üksnes USA telesarjast „Walker, Texase korralvur“ tuttava korralvuri võimuses.

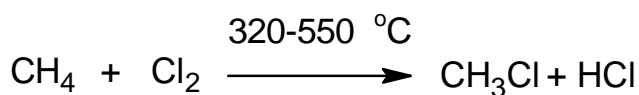
## 1. Alkaanide halogeenimine

Alkaanid on toatemperatuuril suhteliselt inertsed, kuna kovalentse C-H-sideme lõhkumine on energiakulukas. Alkaanid osalevad peamiselt radikaalmehhanismiga asendusreaktsioonides, kus reaktsiooni käivitamiseks vajalik energia saadakse kuumutamisel või ultraviolettkiirgusega kiiritamisel.

Alkaanide halogeenimisel asendub vesinik halogeeniga (üldtähistus: X), mille tulemusel tekib halogenoalkaan ja vesinikhalogeniid:



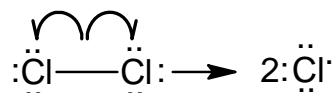
Vaatleme näitena metaani reaktsiooni klooriga. Tööstuses viiakse seda reaktsiooni läbi kõrgel temperatuuril (üle 300 °C):



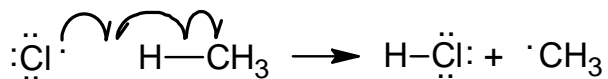
Kuumutamist on tarvis protsessi käivitamiseks, aga reaktsioon ise on eksotermiline (eraldub soojust).

Reaktsiooni kulgemises eristatakse järgmisi etappe:

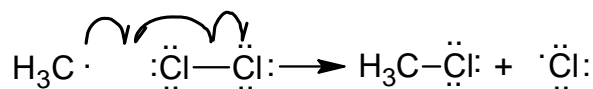
- 1) Reaktsiooni initsieerimisetapp, mille käigus toimub kloori molekulis sideme homolüütiline katkemine ning tekivad vabad radikaalid – kloori aatomid:



- 2) Kloori aatomid seovad alkaani vesiniku ning tekib alküülradikaal:

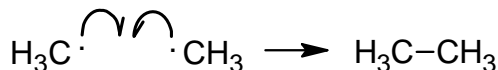
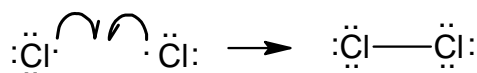
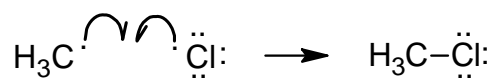


- 3) Alküülradikaalid atakeerivad kloori molekule. Tekib kloroalkaan ning uus kloori aatom:

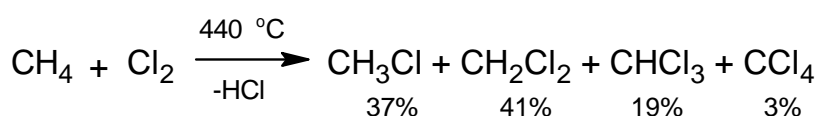


Etappe 2 ja 3 nimetatakse ka ahela kasvustaadiumiks, sest neis reaktsioonides jätkub radikaalide teke, mis võimaldab ahelreaktsioonil edasi kulgeda. Etapid 2 ja 3 korduvad kuni lähteaine lõppemiseni.

- 4) Radikaalid on suure reaktsioonivõimega osakesed, mis kohtudes uute lähteaine molekulidega kiiresti reageerivad. Seetõttu on radikaalide kontsentratsioon reaktsiooniseigus väike ning tõenäosus nende omavaheliseks kohtumiseks madal. Kui aga kaks radikaali omavahel põrkuvad, toimub nende kombineerumine. Kuna see vähendab reaktsiooniseigus aktiivsete osakeste hulka, nimetatakse neid reaktsioone ka ahela katkemisstaadiumiks:



Alkaanide kloorimine ei ole väga selektiivne reaktsioon, sest kloori aatomite reaktsioonivõime on liiga kõrge, et teha oluliselt vahet alkaanis ja juba osaliselt klooritud saadustes olevate vesinike vahel. Seetõttu toimub samas lähteaine molekulis paralleelselt mitme vesiniku aatomi asendumine ja saadakse kloroalkaanide segu. Näiteks kui kloori ja metaani vahekord on 1:1, tekib segu kõigist metaani kloroderivaatidest:

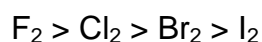


Kuigi tetraklorometaani osatähtsus on langenud seoses selle mürgisuse ning keskkonnaohtlikkusega<sup>§</sup>, on kõik metaani kloroderivaadid siiski majanduslikult huvitavad. Kuna neid saab ka üksteisest destillatsioonil eraldada, sobib antud reaktsioon metaani kloroderivaatide tööstuslikuks tootmiseks. Monoklorometaani selektiivsemaks saamiseks tuleb metaani võtta kloori suhtes liias, mis suurendab tõenäosust, et ahelreaktsiooni kasvustaadiumis jääb kloori aatomile ette veel reageerimata metaani molekul. CH<sub>3</sub>Cl on aga tööstuses lihtsam toota metanooli reaktsioonil vesinikkloriidhappega. Saadavat klorometaani saab edasi kasutada lähteainena kloorimisreaktsioonil rohkemkloreeritud metaani derivaatide saamiseks.

Üldiselt sõltub alkaanide halogeenimise selektiivsus nii halogeenist kui alkaani struktuurist. Nimelt katkeb C-H side kergemini rohkem hargnenud süsiniku küljes, kuna rohkemasendatud süsiniku radikaal on stabiilsem:



Asendusreaktsioonide kiiruste erinevus sõltub veel ka halogeenist. Halogeenide reaktsioonivõime väheneb rühmas ülalt alla:

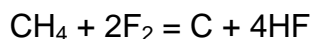


<sup>§</sup> Kõik alkaani kloroderivaadid on mürgised, kuid tetraklorometaani kasutamisele on pandud ranged piirangud. Vanasti kasutati tetraklorometaani nii lahustina, sünteesi lähteainena ning aine mittepõlevuse tõttu isegi tulekustutussüsteemides. Tetraklorometaan on keskkonnas aga võrdlemisi püsiv aine – elueaga üle 80 aasta. Selline stabiilsus võimaldab aine jõudmist atmosfääri ülakihtidesse, kus see kujutab endast ohtu osoonikihile. Lisaks on tetraklorometaan kasvuhoonegaas ja omab üsna mürgist toimet mitmetele organitele, peamiselt maksale, aga ka kesknärvisüsteemile jne.

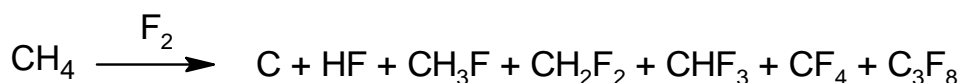
Primaarse, sekundaarse ja tertsaarse süsiniku küljes olevate vesinike asendamise kiiruste suhted erinevate halogeenidega on toodud järgnevas tabelis:

	primaarne (RCH <sub>3</sub> ) : sekundaarne (R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) : tertsaarne (R <sub>3</sub> CH)
F	1 : 1,2 : 1,4
Cl	1 : 4 : 5
Br	1 : 82 : 1640

**Fluori** reaktsioonivõime on nii suur, et alkaanide fluorimist on raske kontrollida. Reaktsioon võib kulgeda plahvatusena ja kõrgemate alkaanide korral süsinikskeleti lõhestumisega, sest reaktsioonil eraldub rohkem energiat, kui on tarvis fluorimisreaktsiooni käiguhoidmiseks. Tulemuseks on raskesti kontrollitav saaduste segu ning osaline söestumine. Kirjandusest leiab mitmeid metaani ja fluori vahelise reaktsiooni võrrandeid, millest lihtsaim näeb välja sedasi:

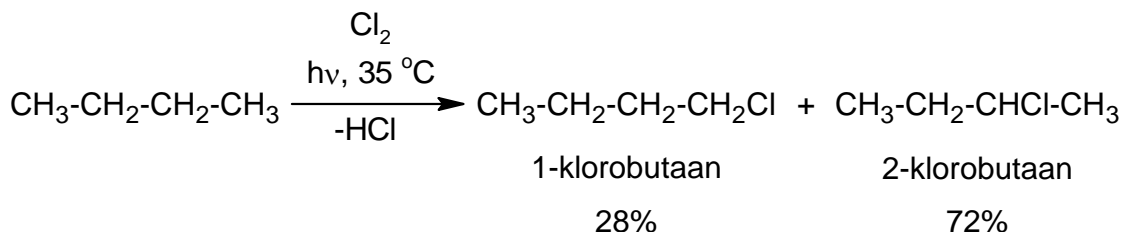


ja keerulisem sedasi:



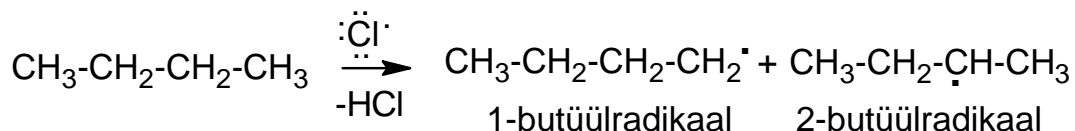
Ka tabelist on näha, et alkaanide fluorimine pole vesiniku asukoha suhtes selektiivne – primaarsete, sekundaarsete ja tertsaarsete süsinike küljes olevad vesinikud asenduvad väga lähedaste kiirustega. Lisaks nõuab fluori kasutamine selle agressiivsuse tõttu eritingimusi.\*\* Kuna on olemas rahulikumaid ja selektiivsemaid fluoroalkaanide saamise meetodeid, pole alkaanide otsesel reageerimisel fluoriga laia kasutust.

Nagu ka eelpool juba mainitud, pole ka alkaanide **kloorimine** täiesti selektiivne reaktsioon. Siiski asenduvad rohkemhargnenud süsiniku küljes vesinikud klooriga kiiremini, mis peegeldub saaduste suhtes. Näiteks butaani molekulis on kuus metüülrühma vesinikku ja neli metüleenrühma vesinikku. Kui butaani kloorimisel asenduks vesinikud täiesti juhuslikult (st primaarse ja sekundaarse CH reaktsioonivõimed oleksid võrdsed), peaks monoklooritud derivaatide 1-klorobutaani ja 2-klorobutaani suhe olema 3:2 (e 60% : 40%). Eksperiment aga näitab, et 2-klorobutaani tekib rohkem:

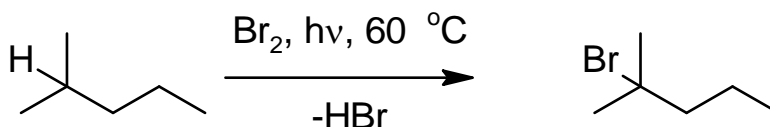


\*\* Videod katsetest elementaarse fluoriga on leitavad aadressilt: <http://www.periodicvideos.com/> ja sama kollektiivi youtube-kanalilt.

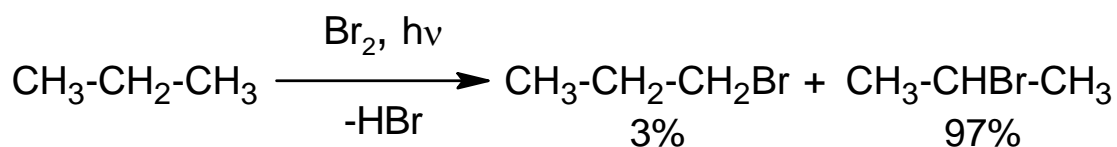
Järelikult peab sekundaarset 2-butüülradikaali reaktsiooni käigus rohkem tekkima:



**Broom** võimaldab väiksema reaktsioonivõime tõttu juba oluliselt suuremat halogeenimise selektiivsust. Alkaanil, mis sisaldab tertsiaarset CH-rühma, asendab broom selektiivselt selle küljes oleva vesiniku:



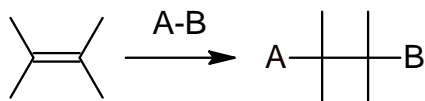
Kui molekulis on primaarsed ja sekundaarsed süsinikud, saab selektiivselt läbi viia reaktsiooni sekundaarse süsiniku juures, näiteks:



Alkaanide **joodimine** on erinevalt teistest halogeenimistest endotermiline reaktsioon (kulgeb energia neeldumisega) ning praktiliselt ei toimu, mille tõttu jodoalkaane saadakse teiste meetoditega.

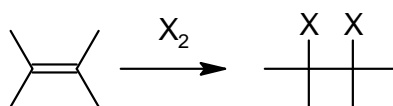
## 2. Alkeenide liitumisreaktsioonid

Alkeenide puhul on iseloomulikud elektrofiilsed liitumisreaktsioonid. Alkeeni kordse sideme  $\pi$ -elektronpaar on suhteliselt lõtv (elektrofiilile kättesaadav) ja seetõttu kujutab kordne side endast nõrka nukleofiili. Liituv elektrofiilne reagent peab olema võimeline lagunema kaheks iooniks või tugevalt polariseeruma, nii et katioon või positiivse osalaenguga ots (elektrofiil) saab kaksiksideme elektronpaariga seonduda:

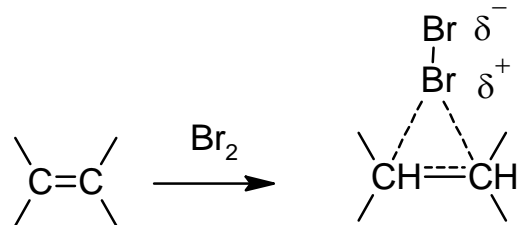


### 3.1. Halogeenide liitumine kaksiksidemetele

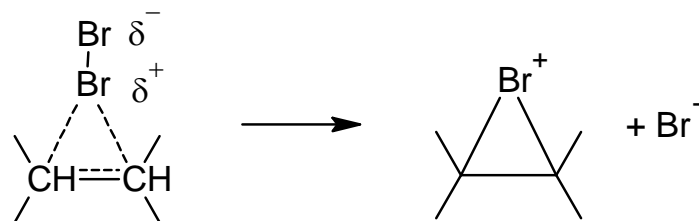
Halogeeni liitumisel kaksiksidemele saadakse dihalogenoühend, kus halogeenid paiknevad kõrvuti süsinike aatomite küljes (e vitsinaalne dihaliid, ladina keeles *vicinus* tähendab „naaber“). Reaktsioon kulgeb kiiresti juba toatemperatuuril ning isegi madalamatel temperatuuridel:



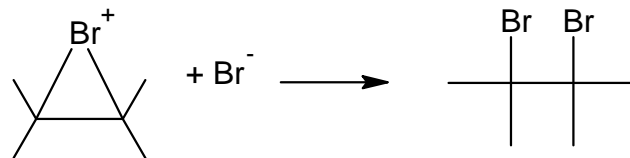
Nagu alkaanide halogeenimise korral, on ka siin tähtsam kloori ja broomi liitumine, kuna fluor reageerib liiga tormiliselt ja annab lisaks asendusreaktsioone. Vitsinaalsed dijodiidid on aga teiste dihalogeniididega võrreldes vähemstabiilsed. Reaktsioon broomiga kulgeb üle tsüklilise bromooniumiooni. Algul koordineerub broomi molekul  $C = C$  sidemega ning polariseerub:



Broomi polarisatsioonile aitab kaasa reaktsioonisegusse elektrofiilsete või happeliste katalüsaatorite lisamine. Edasi saadud vaheolek dissotsieerub ja tekib tsükliline bromooniumioon:



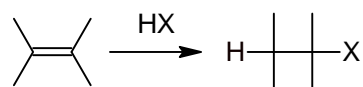
Bromooniumioon on kõrge reaktsioonivõimega osake ja liitub kiiresti bromiidiooni-ga. Saadaksegi dibromoalkaan:



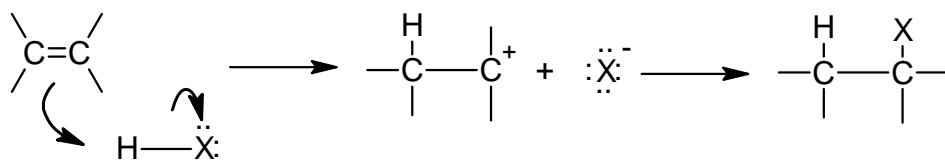
Alkeeni reageerimisest broomiga annab tõestust broomi pruuni värvuse kadu (lahuse valastumine). Seda reaktsiooni on kasutatud kordse sideme tunnusreaktsioonina, praegusel ajal eelistatakse ühendite struktuuride kindlakstegemisel aga spektroskoopilisi meetodeid, mis on tundlikumad ja informatsioonirikkamad.

### 3.2. Vesinikhalogeniidi liitumine kaksiksidemele

Vesinikhalogeniidi liitumisel kaksiksidemele saadakse halogenoalkaan:

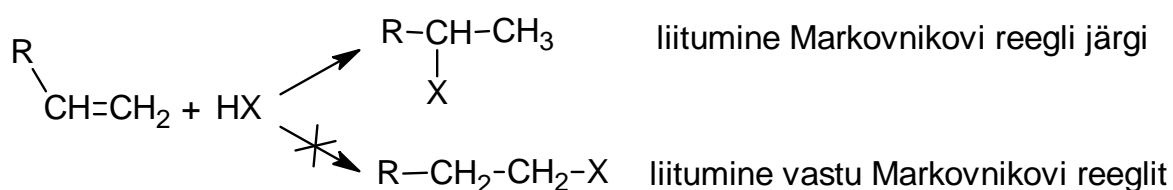


Vesinikhalogeniidi molekulid on polaarsed: halogeenil on negatiivne ja vesinikul positiivne osalaeng. Kaksiksidemega liitub kõigepealt prooton. Tekib karbokation, mis kombineerub eraldunud halogeniidiooni-ga:

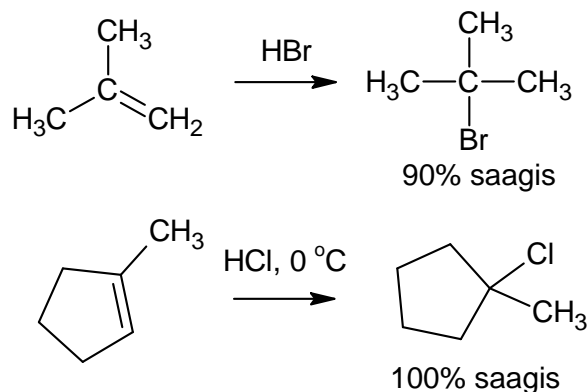




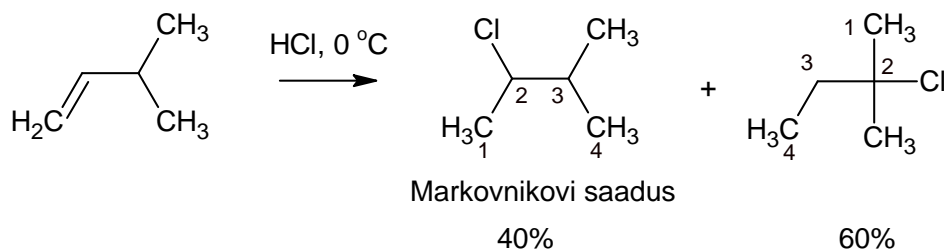
Mittesümmeetriliselt asendatud alkeenide korral omab tähtsust liitumise suund (kumma kaksiksideme süsiniku külge jääb prooton ja kummale halogeen). Ilmneb, et vesinikhalogeniidi alkeenile liitumine toimub regioselektiivselt (asukohta valivalt) ning on määratud tekkiva karbokatiooni stabiilsusega. Alkeenides, kus pole teisi suunavaid rühmi, kehtib **Markovnikovi reegel**: mittesümmeetriliste alkeenide reaktsioonil vesinikhalogeniidiga liitub vesinik süsinikule, millel on rohkem vesinikke:



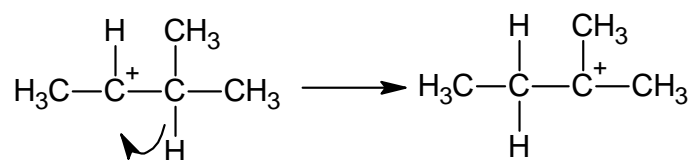
Võime tähele panna, et Markovnikovi reegli järgi liitudes tekib vaheolekuna sekundaarne karbokatioon, vastu Markovnikovi reeglit liitudes aga primaarne karbokatioon. Kuna rohkemasendatud karbokatioon on stabiilsem (analoogselt radikaalidega), tekibki saadus Markovnikovi reegli järgi ja enamasti suurepärase saagisega:



Rohkemasendatud karbokatiooni suurem stabiilsus võib esile kutsuda aga ka karbokatiooni ümberasetusi, mis on antud reaktsioonide kõrvalreaktsiooniks ning ühtlasi tõestuseks, et reaktsioon kulgeb üle karbokatioonide tekke. Ümberasetust võib oodata, kui tekkiva karbokatiooni naabruses on rohkemasendatud süsinik. Näiteks 3-metüülbut-1-eenile vesinikklooriidi liitumisel saadakse segu 2-kloro-3-metüülbutaanist ja 2-kloro-2-metüülbutaanist (võimaluse korral valitakse asendusrühmade numeratsioon sedasi, et numbrid oleksid väiksemad, seetõttu antud saadustes kulgeb süsinikskeleti numeratsioon erinevas suunas):



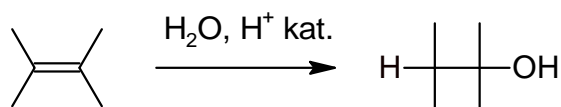
Ümberasetust selgitatakse sekundaarse karbokatiooniga toimuva hüdriidnihkega, ehk vesinik koos elektronpaariga rändab rohkemasendatud süsiniku küljest kõrvaloleva karbokatiooni külge, mille tulemusena tekib stabiilsem tertsiaarne karbokatioon:



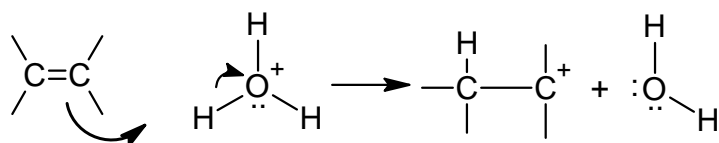
Karbokatiooni ümberasetus selgitab, miks antud näitereaktsioonis tekib ootamatu saadus – 2-kloro-2-metüülbutaan, milles kloor on liitunud kaksiksideme naabruses olevale süsinikule.

### 3.3. Vee happekatalüütiline liitumine kaksiksidemele

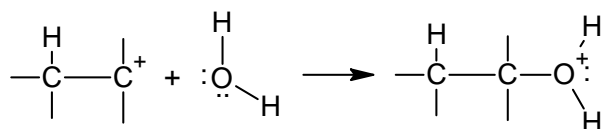
Kolmanda näitena vaatleme vee happekatalüütilist liitumist kaksiksidemele, mille tulemuna tekib alkohol:



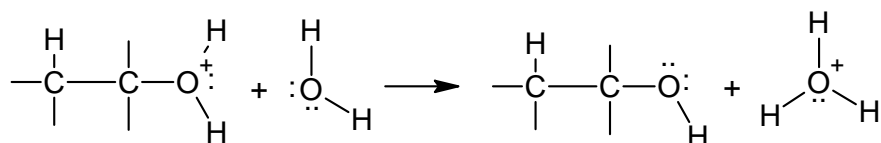
Sarnaselt vesinikhalogeniidi liitumisega toimub reaktsiooni esimeses etapis kaksiksideme protoneerumine ja karbokatiooni teke. Tugevate hapete vesilahuses on happed täielikult dissotsieerunud ning eraldunud prootonid hüdroksoniumiooni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) valduses:



Karbokatioon reageerib vee molekuli kui nukleofiiliga:



Saadud alkohol deprotoneeritakse ning vabanev prooton saab alustada uut katalüütilist reaktsiooni:

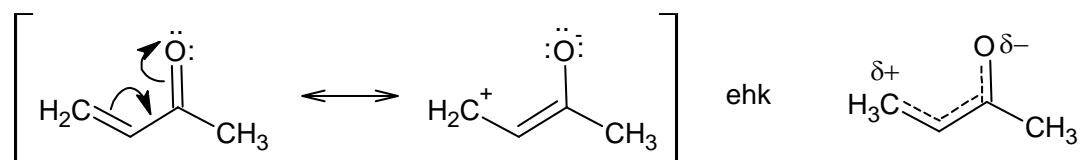


Reaktsioon kulgeb Markovnikovi reegli järgi.

Kaksiksideme happekatalüütilise hüdraatimise pöördreaktsioon on alkoholi dehüdraatimine. Reaktsioon on tasakaaluline. Selleks, et reaktsioon kulgeks alkoholi tekke suunas, kasutatakse reaktsioonikeskkonnas suurt vee kontsentratsiooni, näiteks 50% väävelhappe vesilahust. Kui alkoholi kuumutada kontsentreerituma happe lahusega, nihkub tasakaal alkoholi dehüdraatimise suunas. Sedasi saab tingimusi valides kasutada sama reaktsiooniteed alkoholi või alkeeni saamiseks.

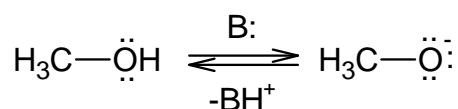
### 3.4. Nukleofiilne liitumine kaksiksidemele

Suunamisreeglid kehtivad ainult kindla reaktsioonimehhanismi (Markovnikovi reegel elektrofiilse liitumise) puhul. Kui kaksiksidemega on konjugeeritud –R-rühm (-NO<sub>2</sub>, -COOR, -COR, -CN jt) vähendab konjugatsioon elektrontihedust C=C-sidemel, eriti selle –R-rühmast kaugemal C-aatomil (kaksikside muutub elektronvaesemaks, võrreldes konjugeerimata süsteemiga):

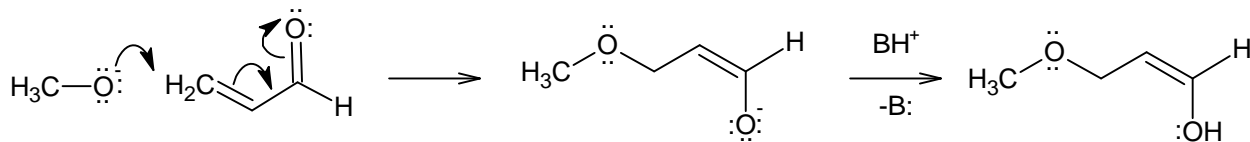


Selline C = C side hakkab käituma elektrofiilina ning saab liita endaga nukleofiili. Kuivõrd mehhanism on muutunud, Markovnikovi reegel enam ei kehti. Nukleofiilsed liitumised toimuvad paremini aluste juuresolekul. Näitena vaatleme alkoksiidi liitumist propenaalile:

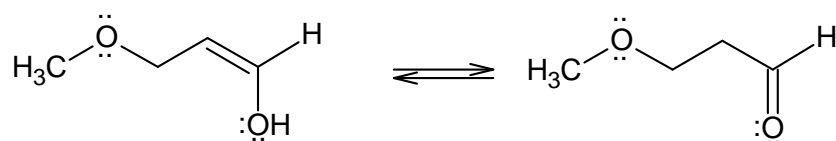
- 1) Aluse (B) toimel alkohol deprotoneeritakse. Tekkiv alkoksiidioon on tugevam nukleofiil kui alkohol:



- 2) Alkoksiid liitub propenaalile:



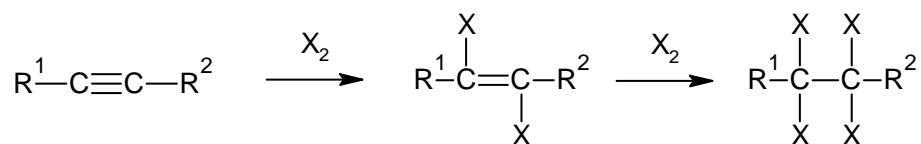
- 3) Tekkinud enoolvorm (alkohol, milles hüdroksüülrühm paikneb kaksiksidemega seotud süsiniku küljes, -een + -ool = enool) on tasakaalus karbonüülühendiga (antud juhul aldehüüdiga):



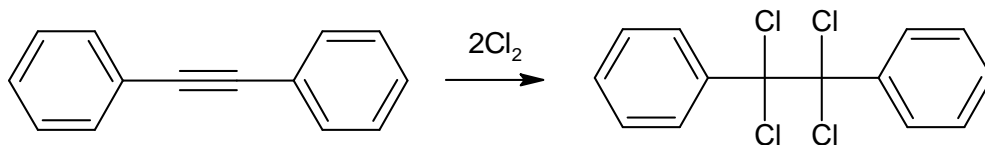
## 4. Alküünide reaktsioone

Alküünidele on iseloomulikud samalaadsed liitumisreaktsioonid kui alkeenidele. Kahe kordse sideme tõttu saab kolmiksidemele liituda üks või kaks ekvivalenti reagenti.

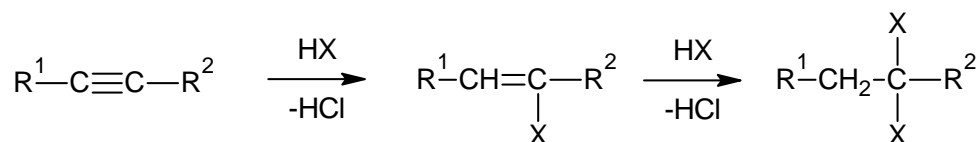
Alküünile kahe ekvivalendi **halogeeni** liitumisel saadakse tetrahalogenoalkaanid. Reaktsioon kulgeb üle dihalogenoalkeeni:



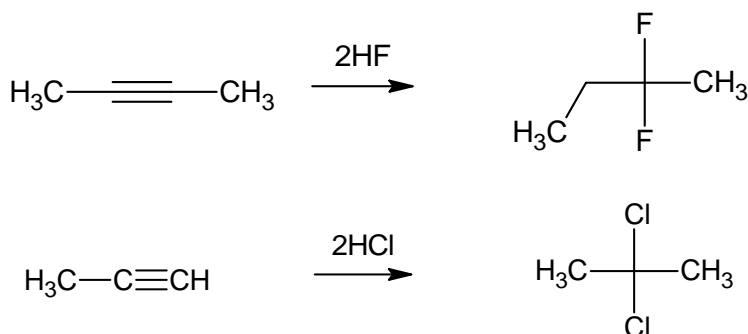
Näiteks:



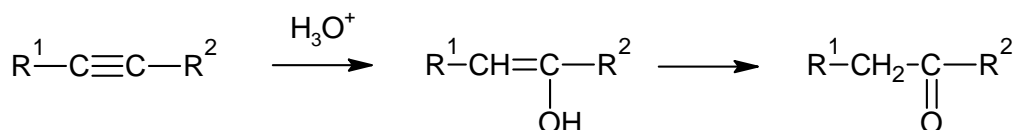
Alküüni reageerimisel **vesinikhalogeniidi** liiga saadakse dihalogenoalkaanid. Reaktsioon kulgeb üle alkenüülhaliidi moodustumise ning allub üldiselt Markovnikovi reeglile: prooton liitub kordse sideme süsinikuga, mille küljes on rohkem vesinikke. Nii saadakse dihalogenoalkaanid, kus halogeenid paiknevad sama süsiniku küljes:



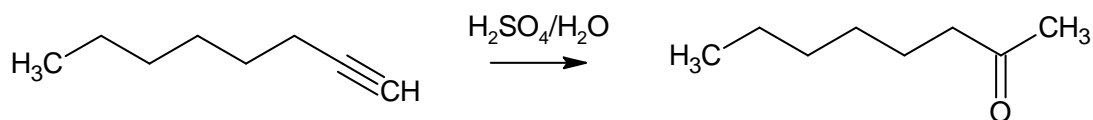
Näiteks:



Alküünide **happekatalüütilisel hüdraatimisel** saadakse enool (ühend, kus kaksiksidemega seotud süsiniku küljes on hüdroksüülrühm), mis aga isomeriseerub ketooniks:



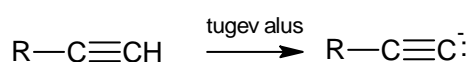
Ka see liitumine allub Markovnikovi reeglile: terminaalsete alküünide reageerimisel saadakse samuti ketoon, vaid etüünist on võimalik saada aldehüüd. Alküünide hüdraatimist viiakse sageli läbi katalüsaatorite juuresolekul ning soojendades või toatemperatuuril. Näide:



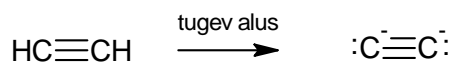
Terminaalsete alküünide iseärasuseks on see, et kolmiksideme juures olev vesinik on mõnevõrra happeline. Süsiniku elektronegatiivsus sõltub hübridisatsioonist ja suureneb reas:



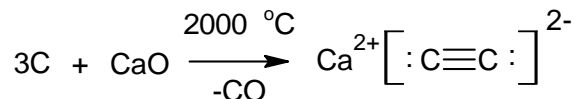
Seetõttu suureneb samas reas ka CH-sideme polaarsus ning antud süsinikuga seotud vesiniku happelisus<sup>††</sup>. Süsivesinike happelisuste vahe on väga suur. Alkaanide happelisus on sedavõrd nõrk, et seda pole võimalik täpselt mõõta. Praktikas tähendab see aga seda, et alkaanile vastav karbanioon (näiteks CH<sub>3</sub>:<sup>-</sup>) seob prootoni väga tugevasti ehk on väga tugev alus<sup>‡‡</sup>. Alkeenide kaksiksideme süsinikega seotud vesinikud on alkaanidest umbes 15-20 suurusjärku happelisemad, kuid siiski on tegemist väga nõrkade hapetega. Terminaalse kolmiksideme otsas olev vesinik on omakorda alkeenidest umbes 20 suurusjärku happelisem. Siiski on ka alküünide korral tegemist väga nõrkade hapetega: vesi on neist omakorda umbes 10 suurusjärku (10<sup>10</sup> e kümme miljardit korda) tugevam hape. Ometigi väärib terminaalsete alküünide happelisus käsitlemist, sest tugevate alustega saab nendest prootoni eemaldada, mis annab tulemuseks atsetüliidaniooni:



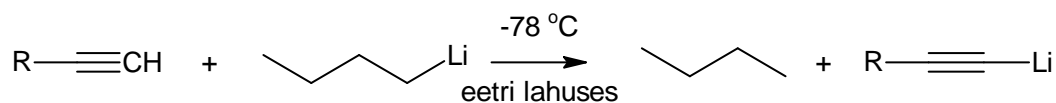
Etüünist saab eemaldada mõlemad prootonid:



Mõned etüüni (atsetüleeni) soolad on tuntud karbiidide nime all. Neist tuntum on kaltsiumkarbiid, mida võib saada söe ja kaltsiumoksiidi kuumutamisel kõrgel temperatuuril:



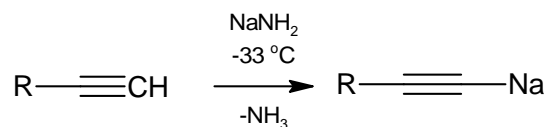
Leelismetallide atsetüliide võib saada terminaalse alküüni reageerimisel tugevalt aluseliste leelismetalli ühenditega, mis on võimelised alküüni deprotoneerima. Leelismetalli hüdroksiidid jäävad selle ülesande jaoks üldiselt liiga nõrkadeks alusteks. Liitiumatsetüliidi võib saada näiteks alküüni reageerimisel butüüllitiumiga:



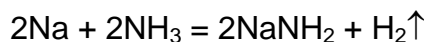
Naatriumatsetüliidi võib saada, kui terminaalne alküün reageerib naatriumamiidiga vedela ammoniaagi keskkonnas:

<sup>††</sup> Süsinikuga seotud vesinike happelisust e karbohappelisust mõjutavad tugevasti ka naabruses olevad funktsionaalrühmad. Kui prootoni dissotsieerumisel tekkiv karbanioon on naabruses olevate funktsionaalrühmade poolt stabiliseeritud, on ka vastav CH-rühm oluliselt tugevam hape.

<sup>‡‡</sup> Alkaanidest tuletatud metallorgaanilised ühendid leiavad orgaanilises sünteesis tähtsat rakendust. Tegemist on väga reaktsioonivõimeliste ühenditega, millega peab töötama inertsetes lahustites (eetrid, alkaanid), õhu ja niiskusevabas keskkonnas ning ülimalt läbimõeldud ohutusnõudeid rakendades. Näiteks tertbutüüllitium süttib õhuga kokkupuutes silmapilkselt (otsi youtube'ist „periodic videos“ + „most dangerous chemical“).

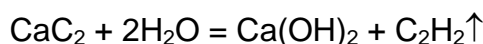


Naatriumamiid tekib omakorda naatriumi reaktsioonil vedela ammoniaagiga:



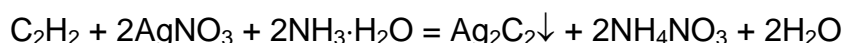
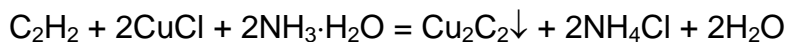
Amiidanioon on ammoniaagi deprotoneeritud vorm. Ammoniaak on koolikeemiast tuntud kui nõrk alus, kuna vaba elektronpaari arvelt saab see siduda prootoni. Ammoniaak saab aga ka prootoni loovutada, käitudes väga nõrga happena – atsetüleenist umbes 10 suurusjärku nõrgema happena. See aga tähendab, et ammoniaagile kui happele vastav happejääkioon – amiidioon – on 10 suurusjärku tugevam alus kui atsetüliidanioon. Nende kahe osakese võistlus prootoni pärast laheneb ülekaalukalt amiidi kasuks.

Kuna vesi on tugevam hape kui terminaalne alküün, ei ole atsetüliidanioon vesilahuses (ja teistes hüdroksüülsetes lahustites, nt alkoholis) stabiilne. Kaltsiumkarbiidi hüdrolüüsil eraldub etüün:

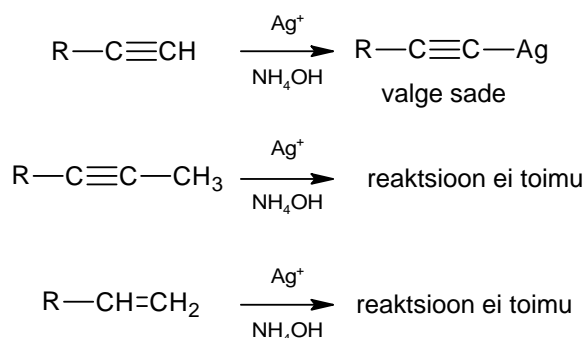


Seda reaktsiooni kasutatakse etüüni kui põleva gaasi saamiseks karbiidlampides, mis annavad rohkem valgust kui küünlad ning on siiani kasutusel vähemrikaste riikide kaevandustes, kuhu elektrivalgus pole veel jõudnud.

Mõnedes atsetüliidides on aga side süsiniku ja metalli vahel väga tugev, mis suurendab nende hüdrolüütilist stabiilsust. Näiteks vask(I)- ja hõbeatsetüliidi on võimalik saada etüüni juhtimisel vase või hõbedasoola ammoniakaalsesse lahusesse:



Kuigi ammoniaagi vesilahus pole piisavalt tugev alus, et etüüni märkimisväärselt deprotoneerida, kulgeb reaktsioon siiski atsetüliidi tekke suunas, sest vask(I)- ja hõbeatsetüliidid on rasklahustuvad ning moodustavad sademe. Neis reaktsioonides sademe teket on varemalt kasutatud terminaalse kolmiksideme tunnusreaktsioonina. Internaalsed alküünid ja alkeenid taolisi reaktsioone ei anna:



Kuivas olekus on hõbe- ja vask(I)atsetüliid plahvatusohtlikud.

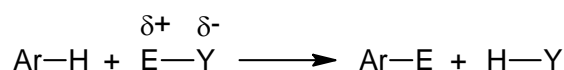
Reaktsioonivõimelt on atsetüüldanioon karbanioon, mis käitub nukleofiilina, seetõttu on metallide atsetüüliidid kasulikud lähte- ja vaheühendid mitmesuguste saaduste valmistamisel.

## 5. Areenide reaktsioonid

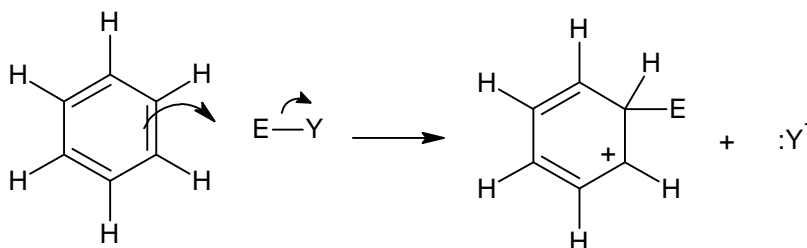
Kuigi areenide molekulis on kordsed sidemed, loob nende struktuurides olev tsükliline konjugeeritud süsinikahel lisastabilisatsiooni, mida nimetatakse aromaatsuseks. Tingimustega, mis defineerivad aromaatsuse, tutvume eraldi õppematerjalis. Kuna aromaadne tuum on väga stabiilne struktuur, on areenidele iseloomulikud asendusreaktsioonid. Kordsele sidemele liitumise reaktsioonid toimuvad ainult karmides tingimustes. Analoogselt kaksiksidemele kujutab aromaadne tuum endast nõrka nukleofiili (3 lõdva  $\pi$ -elektronpaari tõttu), mis reageerib elektrofiiliga. Areenide peamine omadus on osalemine elektrofiilsetes asendusreaktsioonides.

### 5.1. Elektrofiilne asendus aromaatses tuumas

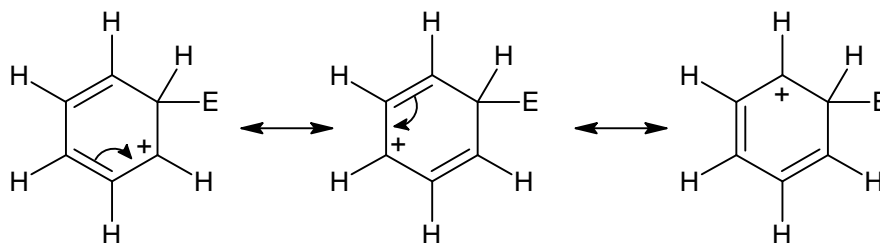
Aromaatses tuumas elektrofiilset asendusreaktsiooni üldistab võrrand:



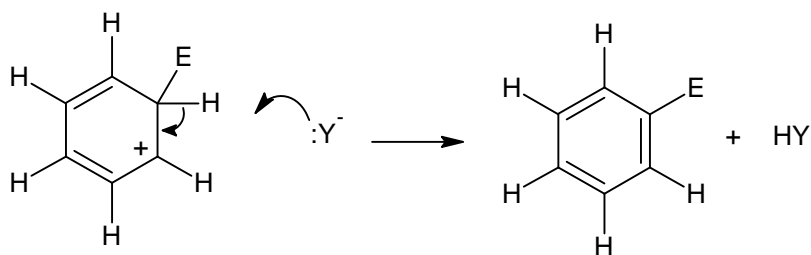
Asendusreaktsiooni esimene etapp on sarnane elektrofiilse liitumisega alkeenide kordsele sidemele: elektrofiilne osake seob benseeni  $\pi$ -elektronsüsteemi elektronpaari ning moodustub karbokatioon, mida nimetatakse ka  $\sigma$ -kompleksiks:



$\sigma$ -kompleks on stabiliseeritud resonantsist tingitud elektronide delokalisatsiooniga, mida kirjeldavad järgmised piirstruktuurid:

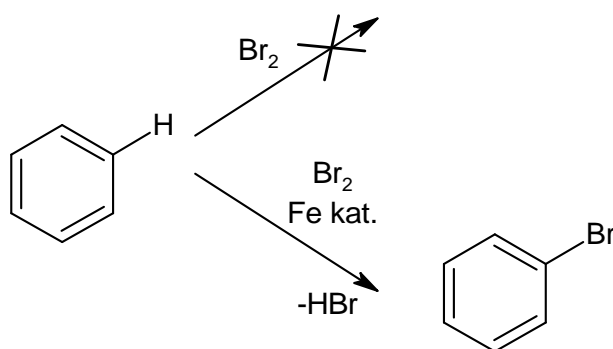


Näeme, et  $\sigma$ -kompleksi positiivne laeng ei ole lokaliseeritud, vaid jaguneb mitme tuuma vahel. Vaatamata resonantsstabilisatsioonile on  $\sigma$ -kompleks ebastabiilne, sest see pole enam aromaadne struktuur ja positiivne laeng ei taha süsiniku peal püsida. Aromaatsuse taastamiseks loovutab  $\sigma$ -kompleks kiiresti prootoni:

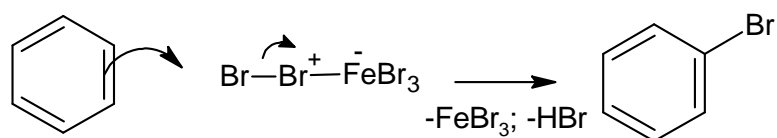


### 5.1.1. Areenide halogeenimine

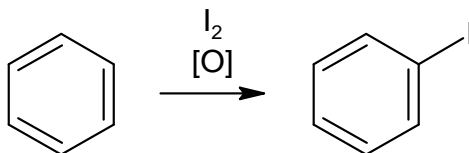
Broom reageerib benseeniga elektrofiilsust tõstva katalüsaatori (nt  $\text{FeBr}_3$ ) juuresolekul. Tavaliselt kuumutatakse benseeni ja broomi segu metallilise raua juuresolekul ning katalüsaatorina toimiv raud(III)bromiid moodustub broomiga reageerimisel:



Broom ja raud(III)bromiid moodustavad kompleksi, milles broom on elektrofiilsem (polariseeritud):



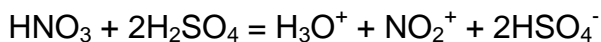
Analoogselt saab läbi viia ka areenide kloorimist. Fluorimine, nagu teiste süsivesinike korral, on raskesti kontrollitav, jood aga on liiga väikse reaktsioonivõimega ja toimub hõlpsamini areenidega, mis on asendusrühmade tõttu aktiveeritud. Areene on võimalik jodeerida ka oksüdeerijate juuresolekul (nt peroksokarboksüülhape, joodi hapnikhapped vms), mis oksüdeerivad joodi suurema reaktsioonivõimega positiivse (osa)laenguga elektrofiilset joodi sisaldavaks ühendiks:



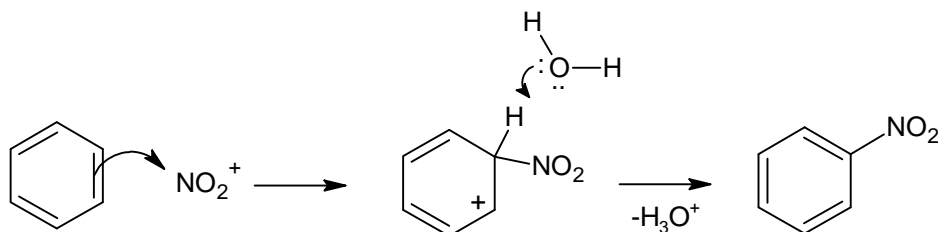


### 5.1.2. Areenide nitreerimine

Areenide klassikaliseks nitreerimise seguks kasutatakse kontsentreeritud lämmastik-  
happe ja väävelhappe segu, kus osaliselt moodustub elektrofiilne nitreeriv reagent –  
nitrooniumioon:

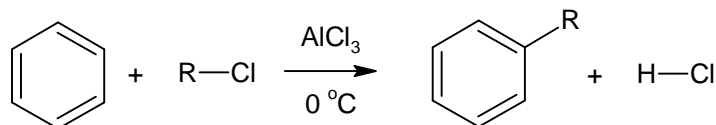


Nitrooniumioon atakeerib benseenituuma elektrofiilse asendusreaktsiooni mehhanismi ko-  
haselt, andes nitrobenseeni:

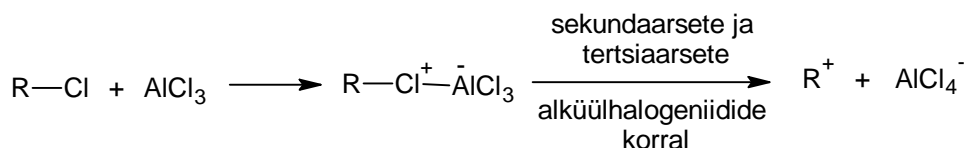


### 5.1.3. Friedel-Craftsi alküülimine

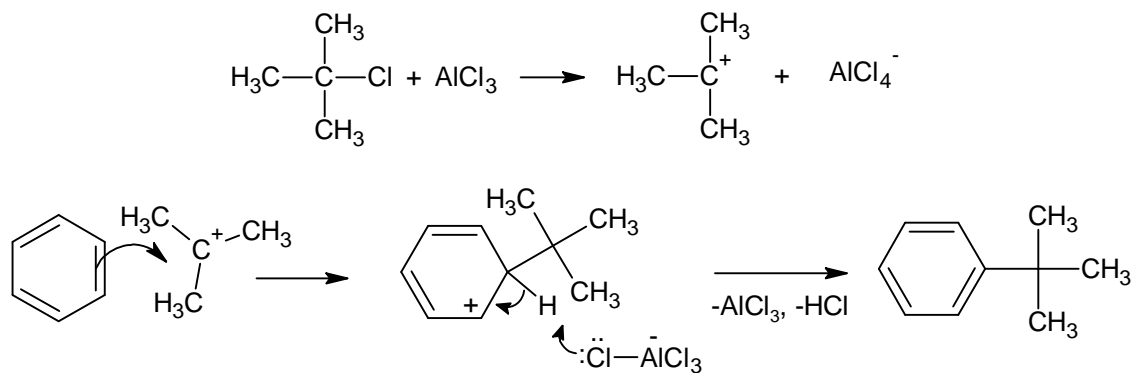
Alküülimiseks nimetatakse alküülrühma liitmist molekuliga. Friedel-Craftsi  
alküülimise<sup>§§</sup> korral liitub areeniga alküülrühm (R) alküülhalogeniidi koosseisust  
ning katalüsaatoriks kasutatakse alumiiniumhalogeniidi:



Alumiiniumhalogeniidiga kompleksseerumisel suureneb alküülhalogeniidi halogeeni-  
niga seotud süsiniku elektrofiilsus. Sekundaarsete ja tertsiaarsete alküülhalogeniidide  
korral on reageerivaks osakeseks karbokatsioon, mis tekib nimetatud kompleksi  
dissotsiatsioonil:

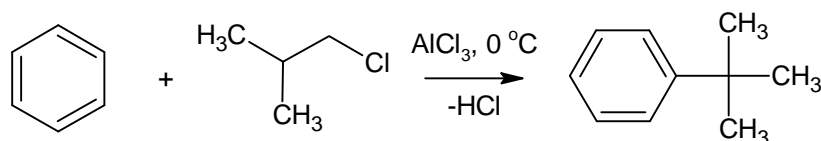


Näiteks:



<sup>§§</sup> Meetodi avastajate Charles Friedeli ja James M. Crafts auks (1877)

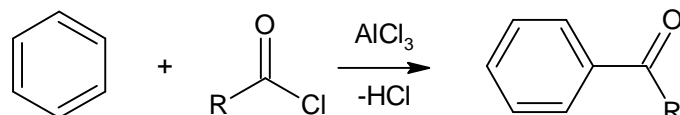
Friedel-Craftsi alküülimine on tundlik karbokatiooni ümberasetuste suhtes, seda eriti primaarsete halogenoalkanide korral, mis võivad anda peamiseks saaduseks ümberasetatud saaduse:



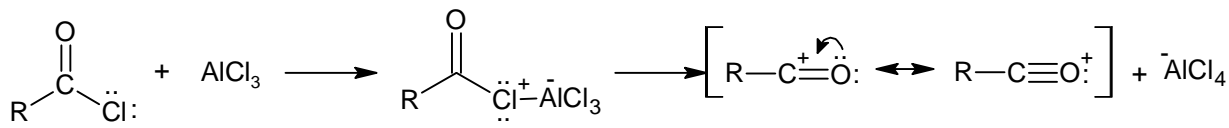
Seetõttu ei sobi see meetod kõige paremini primaarsete alküülahelate liitmiseks aromaatsesse tuuma. Teiseks kõrvalreaktsiooniks on aromaatsesse tuuma ülealküülimine ehk mitme alküülrühma sisseviimine, mille vältimiseks on kasulik aromaatsesse ühendit võtta liias.

#### 5.1.4. Friedel-Craftsi atsüülimine

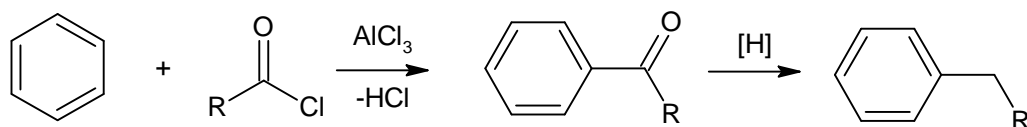
Atsüülimiseks nimetatakse atsüülrühma liitumist. Atsüülrühma allikana võib kasutada karboksüülhappe anhüdriidi või klooranhüdriidi ning reaktsioonis kasutatakse katalüsaatorina alumiiniumkloriidi:



Analoogselt Friedel-Craftsi alküülimisreaktsioonile on elektrofiilseks reageerivaks osakeseks karbokatioon – sedapuhku atsüülkatioon:

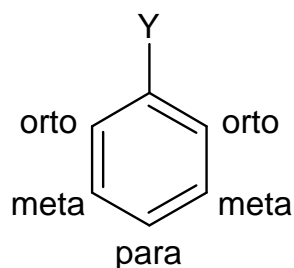


Erinevalt alküülimisest toimub see reaktsioon puhtamalt ning kuna karbokatioon on resonantsstabiliseeritud vastava oksooniumiooniga, ei toimu sellega ka ümberasetusi. Seetõttu eelistatakse sageli primaarse alküülahela aromaatsesse tuuma viimiseks see kõigepealt atsüülida, ning tekkinud ketoon alküülahelaks redutseerida:



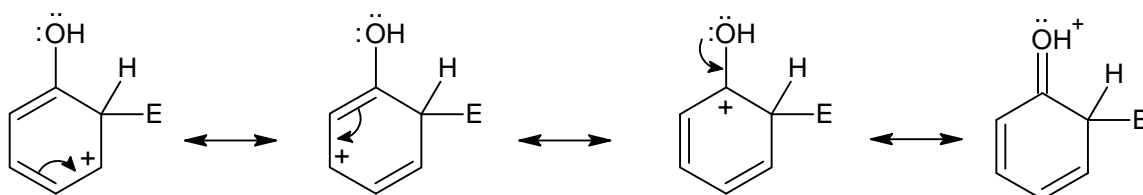
#### 5.1.5. Asendusrühmade mõju elektrofiilsele asendusele aromaatses tuumas

Aromaatsesse tuuma reaktsioonivõimet mõjutavad oluliselt tuumas olevad asendusrühmad. Tuuma küljes oleva asendusrühma (Y) suhtes võib reaktsioon toimuda orto, meta või para-asendis:

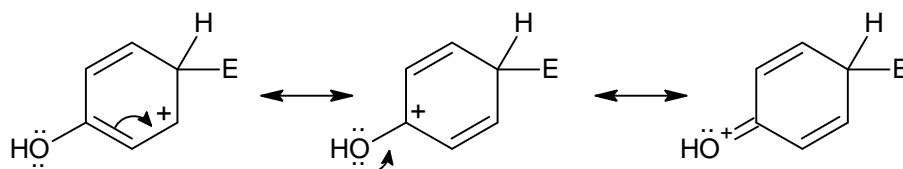


Elektrofiilse aromaatsuse asenduse puhul kehtivad järgmised suunamisreeglid:

1. **+R-rühmad** e sellised, mille aromaatsuse tuumaga seotud aatomil on vaba või osaliselt vaba elektronpaar, suunavad reageeriva elektrofiili orto- ja paraasendisse (e numeratsiooni järgi asendisse 2, 4 ja 6). +R-rühmade hulka kuuluvad -OH, -OR, -NH<sub>2</sub> (ja amiinid, kuid mitte protoneeritud vormis), -Hal, samuti arüül- ja alküülrühmad. Konjugatsiooni tõttu suurendavad +R-rühmad aromaatsuse tuuma elektrontihedust ülalnimetatud asendites ning elektrofiil saab uue kovalentse sideme moodustamiseks vajaliku elektronpaari sealt kergemini kätte. Oma vaba või osaliselt vaba elektronpaari arvelt stabiliseerivad need rühmad  $\sigma$ -kompleksi positiivset laengut orto- ja para-asendis, näiteks:

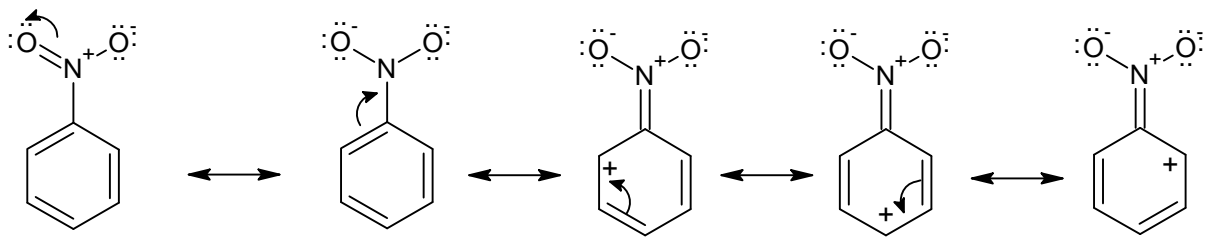


või:



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. Halogenoareenide korral jääb suunav toime samasuguseks, kuid elektrofiilne asendus toimub raskemini kui asendamata aromaatses tuumas.

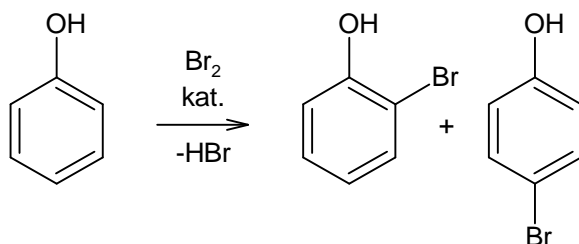
2. **-R-rühmad** e sellised, mille aromaatsuse tuumaga seotud aatomil on elektrondefitsiit (vaba või osaliselt vaba orbitaal või positiivne laeng, näiteks -NO<sub>2</sub>, -COOR, -COOH, -CHO, -COR, -SO<sub>2</sub>OH, -CN, -CF<sub>3</sub>), suunavad elektrofiili meta-asenditesse (e asendid 3 ja 5). Sellised asendusrühmad vähendavad konjugatsiooni tõttu tuuma üldist elektrontihedust, eriti aga orto- ja para-asendites:



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.

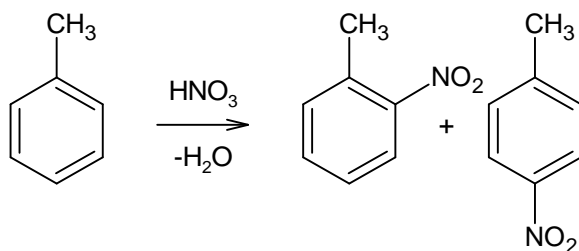
### Näiteid:

1.

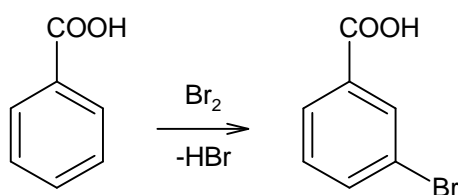


Lisaks tekib 2,4-dibromofenooli ja 2,4,6-tribromofenooli.

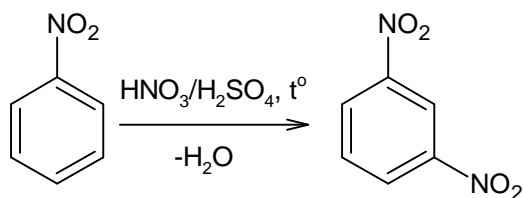
2.



3.



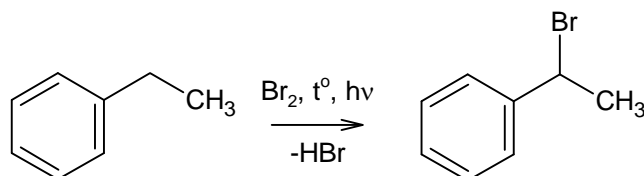
4.



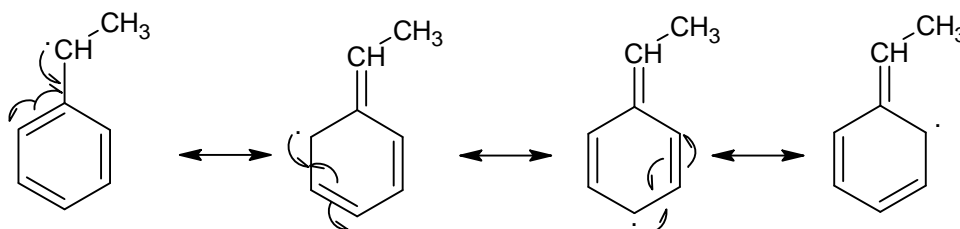
Suunavat ning aktiveerivat/deaktiveerivat efekti tuleb arvesse võtta aromaatsesse tuuma asendusrühmade sisseviimise järjekorra planeerimisel.

## 5.2. Areeniga seotud alküülrühma reaktsioone

Alküülareenide alküülrühmad annavad analoogselt alkaanidele radikaalmehhanismiga asendusi sh asenduvad eeskätt aromaatses tuumaga seotud süsiniku aatomi vesinikud:

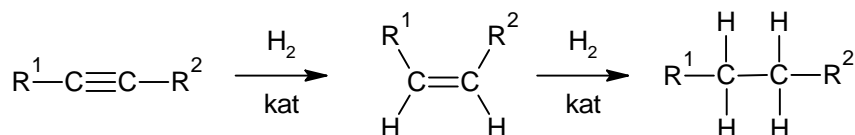


Selline asendieelistus tuleneb sellest, et sekundaarne süsinikradikaal aromaatses tuuma kõrval on konjugatsiooni tõttu hästi stabiliseeritud:



## 6. Küllastamata süsivesinike katalüütiline hüdrogeenimine

Üks küllastamata süsivesinike ühine omadus on nende redutseeritavus küllastatud ühenditeks. Kordsele sidemele vesiniku liitumisel saadakse alküünidest alkeenid ning alkeenidest edasi alkaanid:

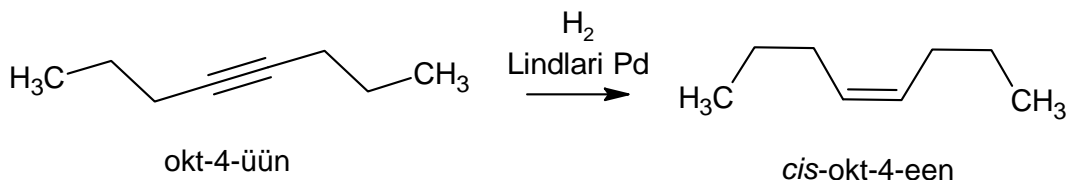


Alkeene hüdrogeenitakse metallkatalüsaatorite nagu Pt, Pd, Ni, Rh juuresolekul. Reaktsioon on eksotermiline ja toimub toatemperatuuril. Alküünide täielikuks hüdrogeenimiseks (st tekib küllastatud süsivesinikahel) sobivad samad katalüsaatorid kui alkeenide hüdrogeenimisekski. Osalisel hüdrogeenimisel (st alkeeniks) tuleb aga kasutada väiksema aktiivsusega katalüsaatorit, mis on võimeline katalüüsima vaid ühe alküüni kordse sideme hüdrogeenimist. Kõige enam on kasutusel Lindlari<sup>\*\*\*</sup> katalüsaator (Lindlari pallaadium), mis kujutab endast kaltsiumkarbonaadile adsorbeeritud pallaadiumi, kuhu on lisatud veel mõningaid ühendeid, mis katalüsaatorit deaktiveerivad. Sellist katalüsaatori aktiivsuse vähendamist nimetatakse katalüsaatori mürgitamiseks. Tavaliselt on katalüsaatori mürgitus ebasoovitav nähtus, sest see pidurdab reaktsiooni kulgu ja hävitab kallihinnalist katalüsaatorit, mis ideaalis ei tohiks reaktsiooni käigus ära kuluda. Lindlari pallaadium on aga osaliselt mürgitatud katalüsaator, mis on hea alküünide, kuid ei sobi alkeenide hüdrogeenimiseks.

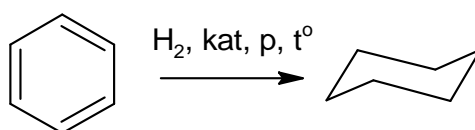
Metallkatalüütiline hüdrogeenimine kulgeb heterogeenses tingimustes, sest metallid reaktsioonikeskkonnas ei lahustu. Kordse sidemega ühend adsorbeerub tahke katalü-

<sup>\*\*\*</sup> Leiutaja Herbert Lindlari auks (1966)

saatori pinnale, kus see kohtub vesiniku molekuliga, ning vastasmõjus katalüsaatoriga muutuvad mõlemad reageerivad osakesed piisavalt aktiivseks, et omavahel reageerida. Vesiniku molekul liitub kolmiksidemele ühelt küljelt, mille tõttu internaalsetest alküünidest saab *cis*-alkeeni. Reaktsioon kulgeb toatemperatuuril ning 1-atmosfäärise vesiniku rõhu korral:



Nagu aromaatses süsteemis stabiilsusest oodata, toimuvad **areenide liitumisreaktsioonid** raskemates tingimustes. Benseeni katalüütilist hüdrogeenimist tsükloalkaanideks viiakse üldiselt läbi vesiniku rõhu all ning kõrgemal temperatuuril:

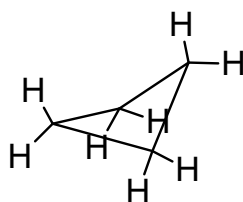


## 7. Tsükloalkaanide reaktsioone

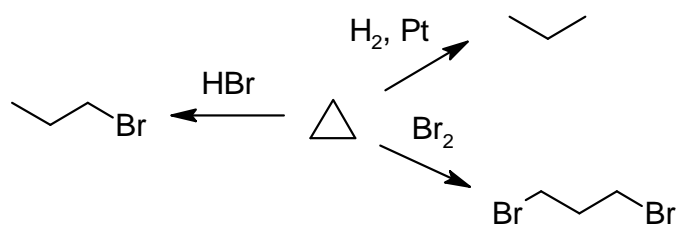
Tsükloalkaanid reageerivad sama moodi kui lahtise ahelaga alkaanid. Erinevus ilmneb väikeste tsükliite, tsüklobutaani, aga eriti tsüklopropani puhul, mille struktuurides on süsinikevaheliste sidemete nurgad kokku surutud. Kui tetraeedrilises süsinikus on sidemete vaheline nurk  $109,5^\circ$ , siis tsüklobutaanis on see lähedane  $90^\circ$ -le ja tsüklopropanis  $60^\circ$ :



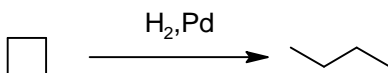
Tsüklopropan on ainus tasapinnalise süsinikskeletiga tsükloalkaan, tsüklobutaani süsinikskelett on ruumilise struktuuriga:



Sidemetevaheliste nurkade kokkusurutusest tulenevalt on tsüklopropani ja tsüklobutaani tsükliid tugeva pinge all ning võivad reaktsiooni käigus katkeda, andes liitumisreaktsioone, mis muudab need sarnaseks alkeenidega. Reagent liitub katkestatud ahela vabadele otstetele:



Analoogseid reaktsioone annab ka tsüklobutaan, näiteks saab selle katalüütilisel hüdrogeenimisel butaani:



### Eestikeelset kirjandust:

- A. T. Talvik. *Orgaaniline keemia*. Tallinn, OÜ Greif, **1996**.
- Margus Lopp. *Orgaanilise keemia praktikum. Orgaaniliste ühendite keemilised reaktsioonid ja nende mehhanismid*. TTÜ kirjastus, **2006**.
- Mati Karelson, Arne Töldsepp. *Keemia. Orgaaniline keemia gümnaasiumile*. Koolibri, Tallinn, **2007**.
- Francis A. Carey, Robert M. Giuliano. *Orgaaniline keemia*. 8. Väljaanne. McGraw-Hill, New York, **2011** – eestikeelne väljaanne: Tallinna Raamatutrükikoda, **2014**.