



TARTU ÜLIKOOL
teaduskool

SÜSIVESINIKUD

Kaido Viht

Õppematerjal TÜ teaduskooli õpilastele

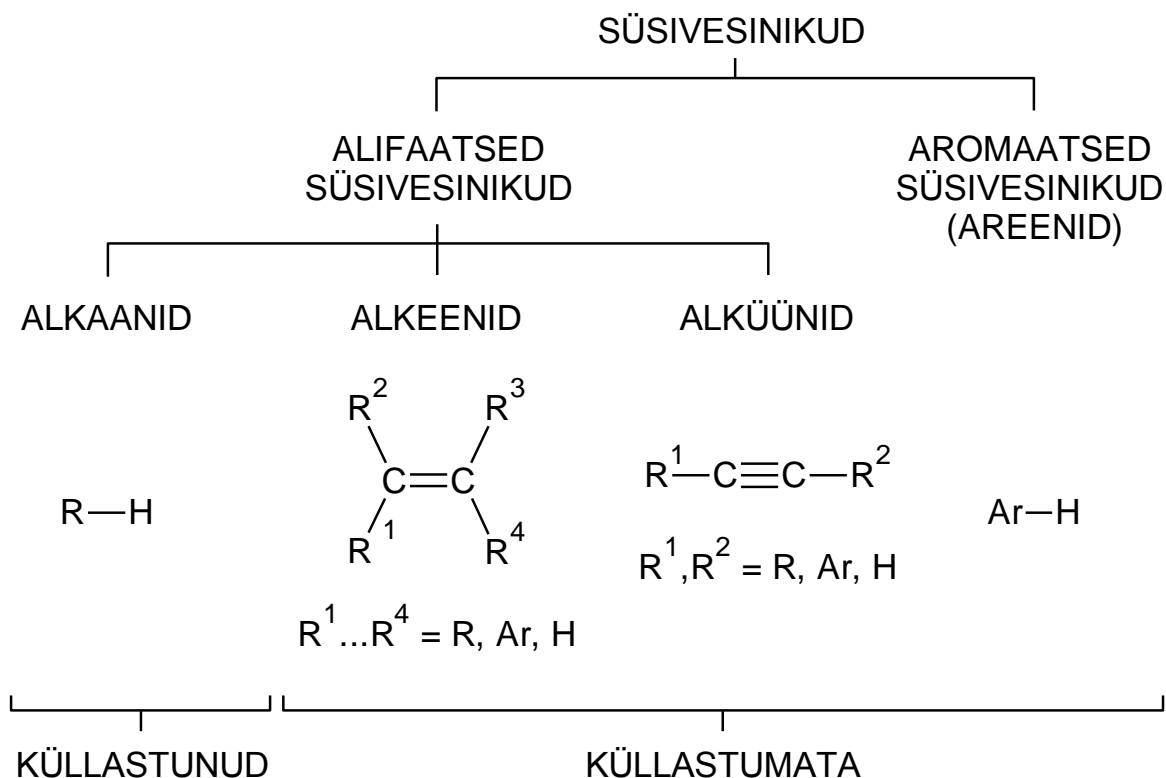
Tartu 2017

Sisukord

1	Süsivesinike struktuurid	4
2	Radikaalmehhanismiga asendusreaktsioonid: alkaanide halogeenimine.....	7
3	Alkeenide liitumisreaktsioonid	11
3.1	Elektrofiilne liitumine kaksiksidemele	11
3.1.1	Halogeeni liitumine kaksiksidemele	11
3.1.2	Vesinikhalogeniidi liitumine kaksiksidemele	12
3.1.3	Vee happekatalüütiline liitumine kaksiksidemele.....	14
3.2	Nukleofiilne liitumine kaksiksidemele	14
3.3	Konjugeeritud dieenide reaktsioonid	15
3.3.1	Halogeenide ja vesinikhalogeniidide liitumine.....	15
3.3.2	Diels-Alderi reaktsioon	16
4	Alküünide reaktsioonid	17
5	Süsivesinike happelisus. Atsetüliidid	18
6	Areenide reaktsioonid.....	20
6.1	Elektrofiilne asendus aromaatses tuumas	20
6.1.1	Areenide halogeenimine.....	22
6.1.2	Areenide nitreerimine.....	23
6.1.3	Friedeli-Craftsi alküülimine	23
6.1.4	Friedeli-Craftsi atsüülimine.....	24
6.1.5	Asendusrühmade mõju elektrofiilsele asendusele aromaatses tuumas .	25
6.2	Alküülasendatud areenide külghela reaktsioonid	30
7	Küllastamata süsivesinike katalüütiline hüdrogeenimine	31
8	Tsükloalkaanide reaktsioonid.....	33
9	Lisalugemine: elektrofiilne asendus polütsükliilistes areenides	34
7.	Lisalugemine: alkeenide polümeerimine	35
	Kirjandus:	38

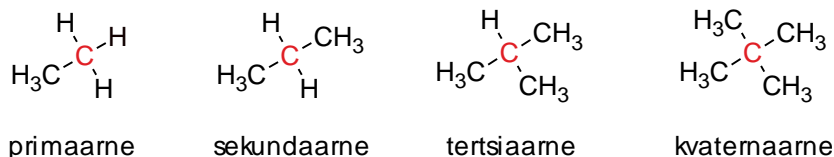
1 Süsivesinike struktuurid

Süsivesinikud, nagu nimestki võib järeldada, koosnevad süsinikust ja vesinikust. Süsivesinike klassifikatsioonis lähtutakse süsinike vaheliste sidemete kordsusest, millest tulenevad aineklassile iseloomulikud omadused. **Alküünid** sisaldavad vähemalt ühte kolmiksidet, **alkeenid** vähemalt ühte kaksiksidet, **alkaanides** aga kordsed sidemed puuduvad. **Aromaatsed süsivesinikud** ehk **areenid**, mis sisaldavad konjugeeritud kaksiksidemetega tsüklilisi struktuure, moodustavad iseloomulike omaduste tõttu eraldi aineklassi. Mitteamomaatsete süsivesinike üldnimetus on **alifaatsed süsivesinikud**.

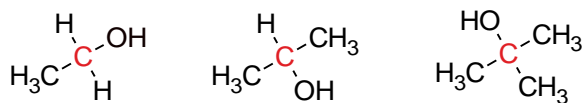


Aromaatsuse mõiste pärineb ajast, millal esimesed selle aineklassi esindajaid eraldati lõhnavatest taimeekstraktidest. Näiteks metüülbenseen, triviaalnimetusega toluen, avastati tolupuu vaigust. Alifaatne tuleneb aga kreekakeelsest sõnast *aleiphar*, mis tähendab õli või salvi. Alifaatseteks süsivesinikeks hakati nimetama selliseid süsivesinikke, mida saadi rasvade töötlemisel.

Süsiniiskelett võib olla atsükliline või tsükliline, lineaarne või hargnenud. Süsinikku, mis on seotud ühe, kahe, kolme või nelja naabersüsinikuga, nimetatakse vastavalt **primaarseks**, **sekundaarseks**, **tertsiaarseks** või **kvaternaarseks** süsinikuks:



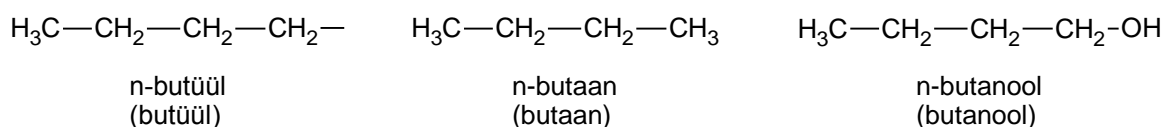
Kui kõnealuse süsinikuga on seotud hüdroksüülrühm, on tegemist primaarse, sekundaarse ja tertsiaarse alkoholiga:



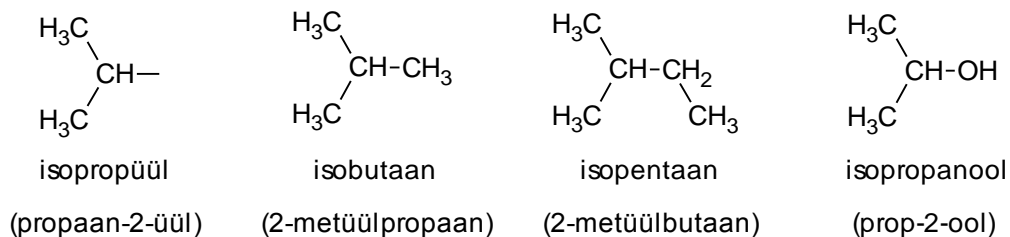
Kvaternaarset alkoholi ei saa moodustuda, kuna see ületaks süsiniku võimalike valentside arvu¹.

Kasutatakse järgnevaid alifaatsete süsivesinikasendusrühmade mittesüsteematilisi nimetusi:

1. **n-** (normaal-) tähistab hargnemata ahelat. Funktsionaalrühm paikneb ahela otsas, näiteks:



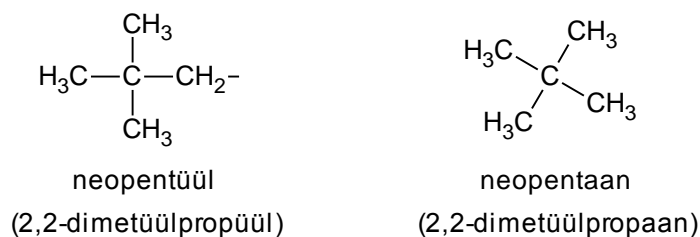
2. **iso** kasutatakse ahela nimetuses, mille kõik v.a. üks süsinik moodustavad lineaarse ahela ning ahela eelviimase süsiniku küljes paikneb kaks metüülrühma, näiteks:



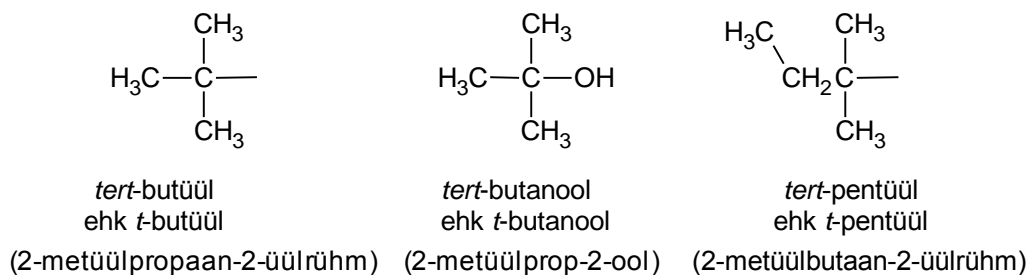
Eesliitel iso on ka teisi rakendusi.

3. **neo** kasutatakse ahela nimetuses, mille kõik v.a. kaks süsinikku moodustavad lineaarse ahela ning ahela eelviimase süsiniku küljes on kolm metüülrühma:

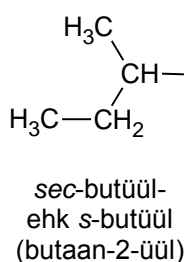
¹ Viievalentne süsinik on üks levinumaid kirjavigu orgaanilises keemias, mille jaoks inglisekeelses slängis on isegi oma termin: Texase süsinik. Texase osariigi lipul on nimelt viisnurk ja pealegi olevat süsinikule viienda valentsi lisamine üksnes USA telesarjast „Walker, Texase korraldaja“ tuttava Chuck Norrise poolt kehtestatud korraldaja võimuses.



4. *tert-* (*t-*) kasutatakse asendusrühma nimetuses, mille kõik v.a. kaks süsinikku moodustavad lineaarse ahela ning asendusrühma esimese süsiniku küljes on kaks metüülrühma (see on tertsiaarne süsinik), näiteks:



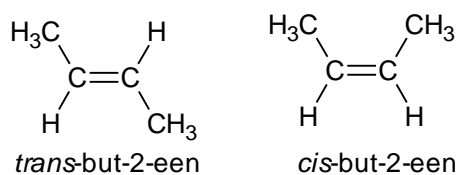
5. sarnaselt *tert-* eesliitele on butaan-2-üülrühma mittersüsteemaatiline nimetus *sec*-butüülrühm (*s*-butüül):



6. Etenüül ja prop-2-een-1-üülrühma triviaalnimetused on vastavalt vinüül- ja allüül-:

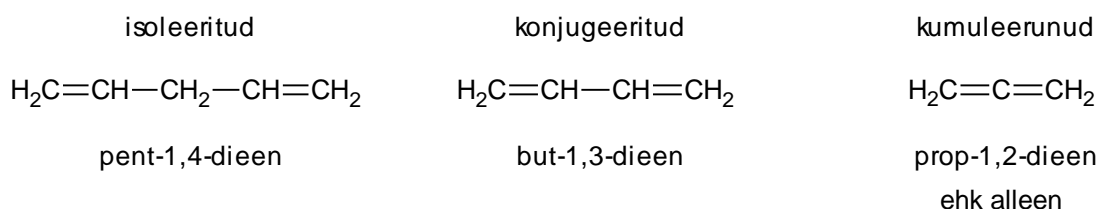


Alkeenide geometria ja omadused sõltuvad sellest, kas asendusrühmad on samal või erineval pool kaksiksideme sihis kulgevad telge. Kui vesinikud on ühel pool, on tegemist *cis*-isomeeriga, kui erineval pool, siis *trans*-isomeeriga.



Mitme kaksiksidemega alkeenides võivad kaksiksidemed olla **isoleeritud**, **konjugeeritud** või **kumuleerunud** asendis. Isoleeritud kaksiksidemetega ühendites, näiteks

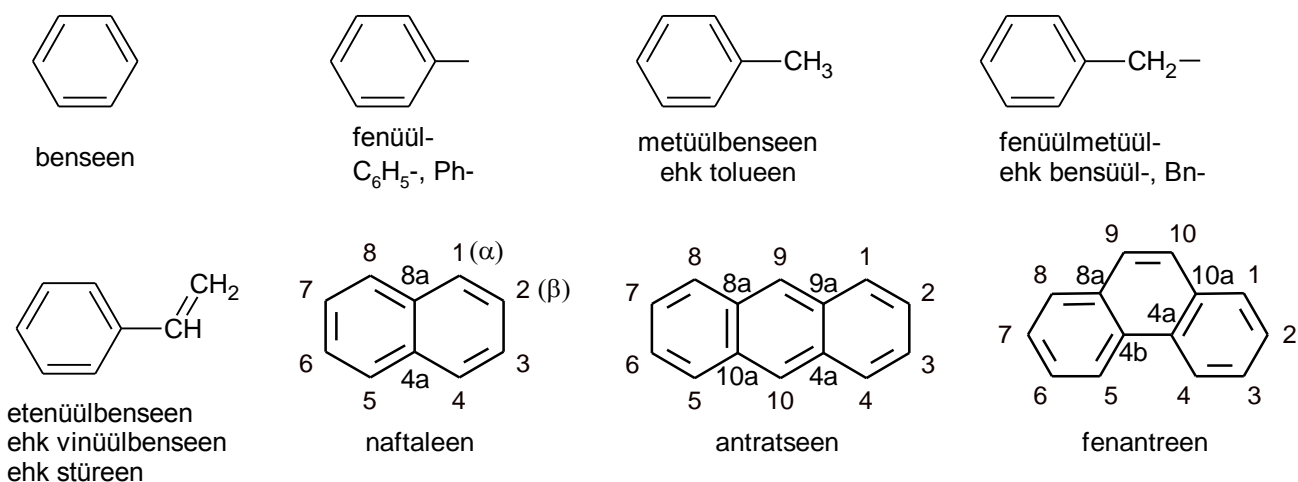
pent-1,4-dieeni molekulis, lahutab kaksiksidemeid üks või rohkem sp^3 -hübriidolekus süsinikku, mille tõttu konjugatsioon kordsete sidemete vahel pole võimalik. Konjugeeritud dieeni lihtsaim esindaja on but-1,3-dieen. Kumuleerunud kaksiksidemed lähtuvad sama süsiniku juurest nagu prop-1,2-dieeni ehk alleeni molekulis:



Kolmikside võib olla **internaalne** ehk paikneda süsinikskeleti keskel, või **terminaalne** ehk paikneda ahela otsas:



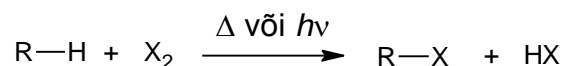
Areenid jagunevad mono- ja polütsüklilisteks areenideks. Aromaatset tsükli nimetatakse ka **aromaatseks tuumaks**. Tähtsamad aromaatsed süsivesinikud ja neist tulevad asendusrühmad on esitatud järgnevalt. Polütsükliliste areenide aatomite numbratsioon on fikseeritud.



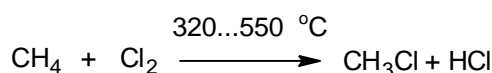
2 Radikaalmehhanismiga asendusreaktsioonid: alkaanide halogeenimine

Alkaanid on toatemperatuuril suhteliselt inertsed, kuna kovalentse C–H sideme lõhkumine on energiakulukas. Alkaanid osalevad peamiselt **radikaalmehhanismiga asendusreaktsioonides**. Reaktsiooni käivitamiseks vajalik energia saadakse kuumutamisel või ultraviolettkiirgusega kiiritamisel, mille tagajärjel kovalentsed sidemed katkevad homolüütiliselt. Tekivad **vabad radikaalid** ehk osakesed, mille elektronikihis on paardumata elektron.

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



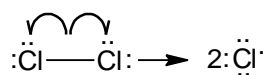
Vaatleme näitena metaani reaktsiooni klooriga. Tööstuses viiakse seda reaktsiooni läbi kõrgel temperatuuril (üle 300 °C):



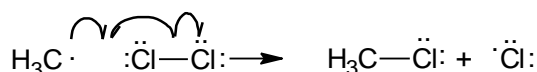
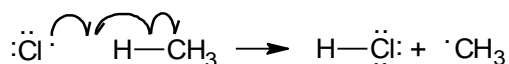
Kuumutamist on tarvis protsessi käivitamiseks, aga reaktsioon ise on eksotermiline (eraldub soojust).

Reaktsiooniteel eristatakse järgmisi staadiume:

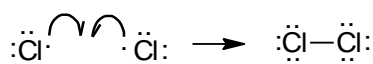
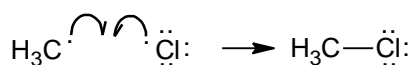
1. Reaktsiooni initsieerimine. Kloori molekulis side katkeb homolüütiliselt ja tekivad kloori aatomid, mis on vabad radikaalid:

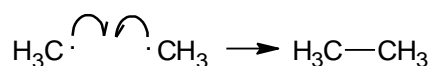


2. Ahela kasvustaadium. Kloori aatomid seovad alkaani vesiniku ning tekib alküülradikaal. See omakorda atakeerib kloori molekuli. Tekib kloroalkaan ja uus kloori aatom. See kordub kuni lähteaine lõppemiseni:

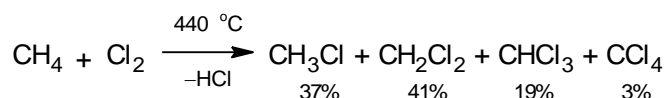


3. Ahelreaktsiooni katkemisstaadium. Radikaalid on suure reaktsioonivõimega osakesed, mis kohtudes uute lähteaine molekulidega kiiresti reageerivad. Seetõttu on radikaalide kontsentratsioon reaktsioonisegus väike ning tõenäosus nende omavaheliseks kohtumiseks madal. Kui aga kaks radikaali omavahel põrkuvad, toimub nende kombineerumine. See vähendab reaktsioonisegus aktiivsete osakeste hulka:





Alkaanide kloorimine ei kulge suure selektiivsusega, 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 mitme vesiniku aatomi asendumine ja reaktsiooni lõppsaaduseks on kloroalkaanide segu. Näiteks kui kloori ja metaani vahekord on 1 : 1, tekib segu kõigist metaani kloroderivaatidest:

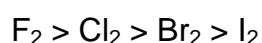


Kõik klorometaani derivaadid on mürgised ja keskkonnaohtlikud, seetõttu on nende kasutamise osatähtsus varasemaga võrreldes langenud. Eriti ranged piirangud on tetraklorometaani kasutamisel. Vanasti kasutati tetraklorometaani lahustina, orgaanilise sünteesi lähteainena ning aine mittepõlevuse tõttu tulekustutusagendina. Tetraklorometaan püsib keskkonnas aga üle 80 aasta. Sellise stabiilsuse tõttu saab aine jõuda atmosfääri ülakihtidesse, kus see ohustab osoonikihti. Lisaks on tetraklorometaan kasvuhoonegaas. Kõigi metaani kloroderivaatide tootmine on siiski majanduslikult huvipakkuv ja kuna neid saab ka üksteisest destillatsioonil eraldada, sobib metaani otsene kloorimine nende tööstuslikuks tootmiseks. Klorometaani selektiivsemaks saamiseks tuleb metaani võtta kloori suhtes liias, mis suurendab tõenäosust, et ahelreaktsiooni kasvustaadiumis jääb kloori aatomile ette veel reageerimata metaani molekul. Tööstuslikult toodetakse klorometaani aga metanooli reaktsioonil vesinikkloriidhappega.

Alkaanide halogeenimise selektiivsus sõltub nii halogeenist kui ka alkaani struktuurist. C–H side katkeb kergemini rohkem hargnenud süsiniku juures, kuna sel juhul tekib stabiilsem rohkem asendatud süsiniku radikaal. Seetõttu kahaneb CH-rühma reaktsioonivõime reas:

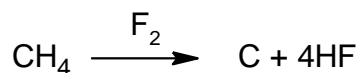
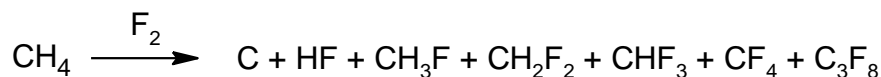


Asendusreaktsiooni kiiruste erinevus sõltub ka halogeenist. Reaktsiooni kiirus väheneb rühmas ülalt alla:



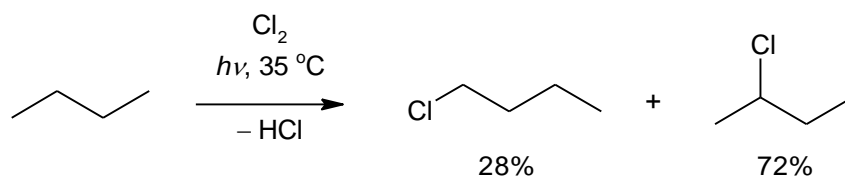
Fluori reaktsioonivõime on nii suur, et alkaanide fluoorimist on üldiselt raske kontrollida. Reaktsioon võib kulgeda plahvatusena ja kõrgemate alkaanide korral süsinikskeleti lõhestumisega, sest reaktsioonil eraldub rohkem energiat, kui on tarvis reakt-

siooni käigushoidmiseks. Tulemuseks on raskesti kontrollitav saaduste segu ning osaline söestumine:

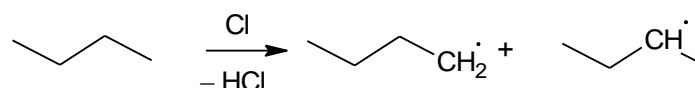


Fluorimisel asendub vesinik primaarse, sekundaarse ja tertsiaarse süsiniku juures võrreldavate kiirustega (kiiruste suhe vastavalt 1 : 1,2 : 1,4). Reaktsiooni saab mõnevõrra kontrollida ja selektiivsemaks muuta, kui reaktsioonisegu tugevasti maha jahutada. Fluori kasutamine nõuab selle agressiivsuse tõttu aga eritingimusi² ja seetõttu on välja töötatud pehmemaid meetodeid fluororgaaniliste ühendite saamiseks.

Ka alkaanide **kloorimine** ei kulge suure selektiivsusega. Siiski asenduvad hargnenud süsiniku juures vesinikud klooriga kiiremini (asendusreaktsiooni kiiruste suhted primaarse, sekundaarse ja tertsiaarse süsiniku juures vastavalt 1 : 4 : 5). Näiteks butaani molekulis on kuus metüülrühma ($2 \times \text{CH}_3$) ja neli metüleenrühma ($2 \times \text{CH}_2$) vesiniku. Kui primaarse ja sekundaarse CH reaktsioonivõimed oleksid võrdsed, asenduks butaani kloorimisel vesinikud täiesti juhuslikus järjekorras ja 1-klorobutaan ja 2-klorobutaan peaks tekima suhtes 3 : 2 (60% : 40%, lähtudes vesinike arvude suhtest). Eksperiment aga näitab, et 2-klorobutaani tekib rohkem:



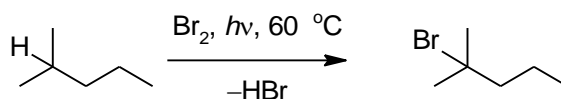
Järelikult tekib stabiilsemat sekundaarset 2-butüülradikaali reaktsiooni käigus rohkem:



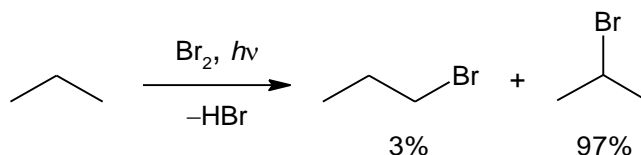
Broom võimaldab väiksema reaktsioonivõime tõttu juba oluliselt suuremat halogeenimise selektiivsust (kiiruste suhe eelpool toodud reas 1 : 82 : 1640).

² Videod katsetest elementaarse fluoriga on leitavad aadressilt: <http://www.periodicvideos.com/> ja sama kollektiivi *youtube*-kanalilt.

Alkaanil, mis sisaldab tertsiaarset CH-rühma, asendab broom selektiivselt selle küljes oleva vesiniku:



Kui molekulis on primaarsed ja sekundaarsed süsinikud, saab broomimise selektiivselt läbi viia 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.

3 Alkeenide liitumisreaktsioonid

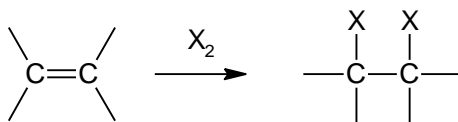
3.1 Elektrofiilne liitumine kaksiksidemele

Elektrofiiliks nimetatakse reagenti, mille reaktsioonitsentril on vaba või osaliselt vaba orbitaal, mida elektrofiil püüab reaktsiooni käigus täita elektronipaariga, et moodustada uut kovalentset sidet. **Nukleofiiliks** nimetatakse reagenti, mille reaktsioonitsentril on vaba või osaliselt vaba elektronipaar ja mis reaktsiooni käigus püüab seda ära anda vaba või osaliselt vaba orbitaali täiteks. **Nukleofiil reageerib elektrofiiliga.**

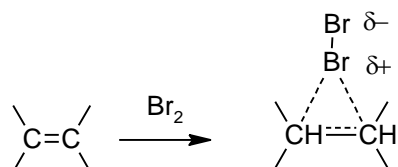
Alkeeni kordse sideme π -elektronipaar on elektrofiilile kättesaadav ja seetõttu kujutab kordne side endast nõrka nukleofiili. Alkeenide puhul on iseloomulikud **elektrofiilsed liitumisreaktsioonid**, mille näideteks on halogeenide, vesinikhalogeniidide ja vee liitumine kaksiksidemele.

3.1.1 Halogeeni liitumine kaksiksidemele

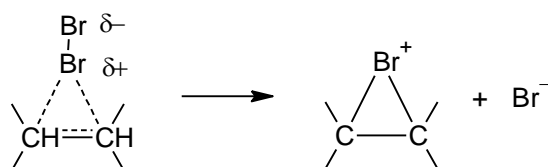
Halogeeni liitumisel kaksiksidemele saadakse **vitsinaalne dihaliid**, kus halogeenid paiknevad kõrvuti süsinike aatomite küljes (ladina keeles *vicinus* tähendab „naaber“). Reaktsioon kulgeb kiiresti juba toatemperatuuril ning isegi madalamatel temperatuuridel:



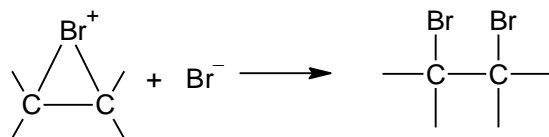
Nagu alkaanide halogeenimise korral, on ka siin tähtsam kloori ja broomi liitumine, kuna fluor reageerib liiga tormiliselt ja annab lisaks asendusreaktsioone. Vitsinaalsed dijodiidid on aga vähemstabiilsed. Reaktsioon broomiga kulgeb üle tsüklilise bromooniumiooni. Algul koordineerub broomi molekul π -sidemega ning polariseerub. Broomi molekuli polarisatsioonile aitab kaasa reaktsioonisegusse elektrofiilsete või happeliste katalüsaatorite lisamine. Elektrofiilseks reaktsioonitsentriks on polariseeritud broomi molekuli kuuluv positiivse osalaenguga broomi aatom:



Saadud vaheolek dissotsieerub ja tekib tsükliline bromooniumioon:



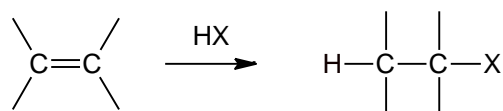
Bromooniumioon on kõrge reaktsioonivõimega osake ja liitub kiiresti bromiidiooni-ga, mis annab reaktsiooni lõppsaaduse:



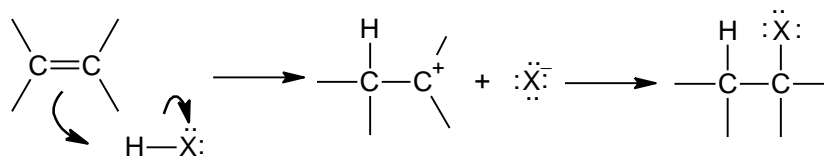
Reaktsiooni toimumisest annab tunnistust broomilahuse värvuse valastumine.

3.1.2 Vesinikhalogeniidi liitumine kaksiksidemele

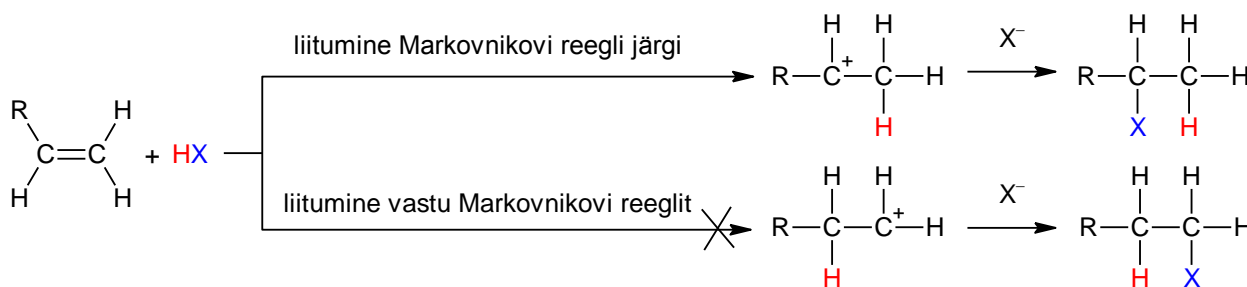
Vesinikhalogeniidi liitumisel kaksiksidemele saadakse halogenoalkaan:



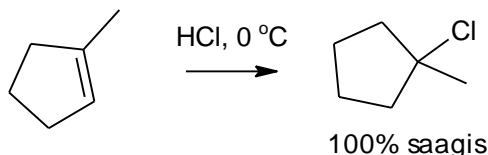
Vesinikhalogeniidi molekulid on polaarsed: halogeenil on negatiivne ja vesinikul positiivne osalaeng. Kaksiksidemega liitub kõigepealt vesinikhalogeniidi molekulist pärinev prooton, mis antud reaktsioonis on elektrofiilseks osakeseks. Erinevalt broomi liitumisreaktsioonist ei moodustu siin aga kolmelülilise tsükliga vaheolekut, vaid kordne side katkeb ja alkeenist tekib karbokatsioon, mis kombineerub eraldunud halogeniidiooniga:



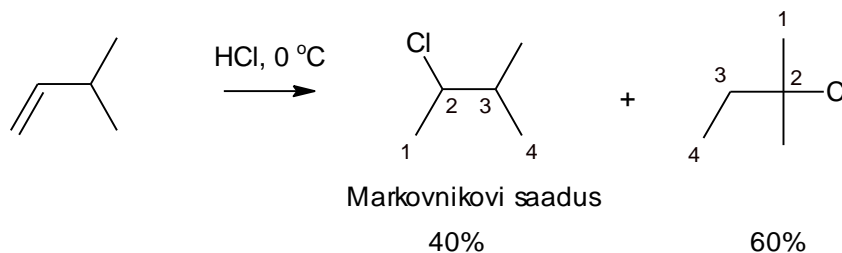
Vesinikhalogeniidi liitumine kulgeb **regioselektiivselt** ehk asukohta valivalt. **Markovnikovi reegli** järgi liitub vesinik selle süsiniku juurde, millega on seotud rohkem vesinikke, ehk halogeen liitub rohkem hargnenud süsiniku juurde. Sellise valiku määrab reaktsiooni vahesaadusena tekkiva karbokatiooni stabiilsus. Markovnikovi reegli järgi liitudes on vaheolekuks sekundaarne, vastu Markovnikovi reeglit liitudes aga primaarne karbokatioon:



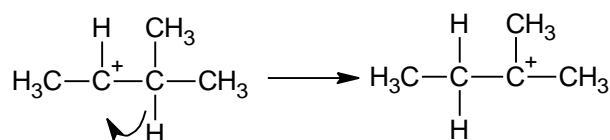
Kuna **rohkem asendatud karbokatioon on stabiilsem**, tekibki saadus Markovnikovi reegli järgi:



Rohkem asendatud karbokatiooni suurema stabiilsuse tõttu on kordsele sidemele elektrofiilse liitumise võimalikuks kõrvalreaktsiooniks karbokatiooni ümberasetus. Ümberasetust võib oodata, kui tekkiva karbokatiooni naabruses on rohkem asendatud süsinik. Näiteks 3-metüülbut-1-eenile vesinikkloriidi liitumisel saadakse segu 2-kloro-3-metüülbutaanist ja 2-kloro-2-metüülbutaanist:



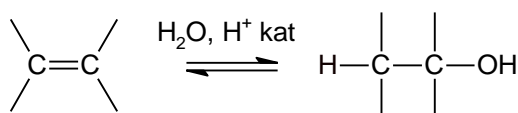
Ootamatu saadus tekib sekundaarse karbokatiooni hüdriidnihke tõttu: vesinik koos elektronipaariga haaratakse rohkem asendatud süsiniku küljest kõrvaloleva karbokatiooni külge, mille tulemusena tekib stabiilsem tertsiaarne karbokatioon:



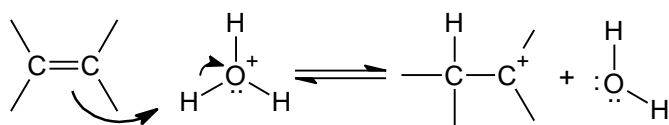
Taolised ümberasetused on tõestuseks, et reaktsioon kulgeb üle karbokatiooni tekke.

3.1.3 Vee happekatalüütiline liitumine kaksiksidemele

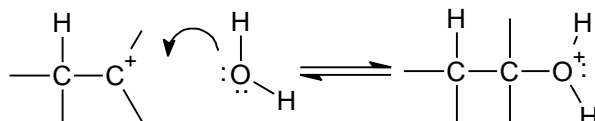
Kolmanda näitena vaatleme vee happekatalüütilist liitumist kaksiksidemele, mis annab alkoholi. Reaktsioon kulgeb Markovnikovi reegli järgi:



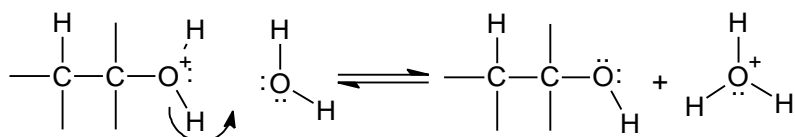
Tugevate hapete vesilahuses on happed täielikult dissotsieerunud ning eraldunud prootonid on hüdroksoniumiooni (H_3O^+) valduses. Sarnaselt vesinikhalogeniidi liitumisega toimub reaktsiooni esimeses etapis kaksiksideme protoneerumine ja karbokatiooni teke:



Karbokatioon reageerib vee molekuli kui nukleofiiliga:



Protoneeritud alkohol dissotsieerub ja vabanev prooton saab alustada uut katalüütilist reaktsiooni:

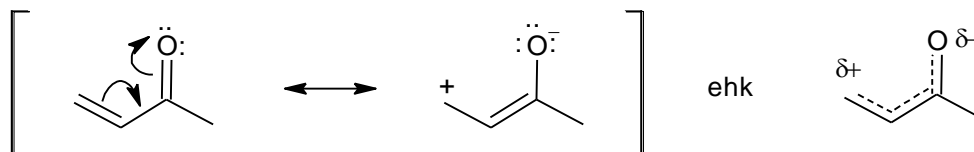


Kaksiksideme happekatalüütilise hüdraatimise reaktsioon on tasakaaluline ja selle pöördreaktsiooniks on alkoholi dehüdraatimine. Alkoholi tekke suunas nihutab tasakaalu suur vee ülehulk (nt 50% väävelhappe vesilahus). Alkeeni saab alkoholi kuumutamisel kontsentreerituma happe lahuses.

3.2 Nukleofiilne liitumine kaksiksidemele

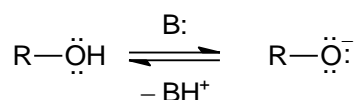
Suunamisreeglid (nagu Markovnikovi reegel) kehtivad ainult kindla reaktsioonimehhanismi puhul. Kui kaksiksidemega on konjugeeritud $-\text{R}$ -rühm ($-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$, $-$

COR, –CN jt) vähendab konjugatsioon elektritihedust kordsel sidemel, eriti selle – R-rühmast kaugemal C-aatomil. Kaksikside muutub elektronivaesemaks, võrreldes konjugeerimata süsteemiga:

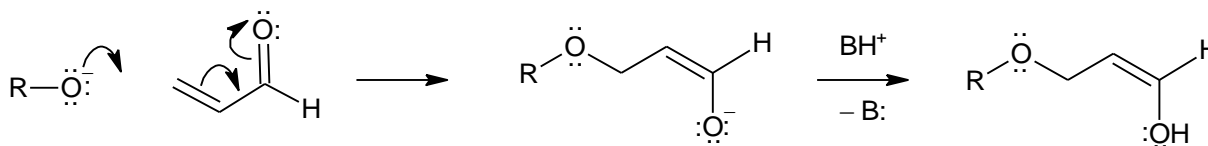


Selline kaksikside hakkab käituma elektrofiilina ning saab liita endaga nukleofiili. Kuivõrd mehhanism on muutunud, ei kehti enam Markovnikovi reegel. Nukleofiilsed liitumised toimuvad paremini aluste juuresolekul. Näitena vaatleme alkoholaadi liitumist propenaalile:

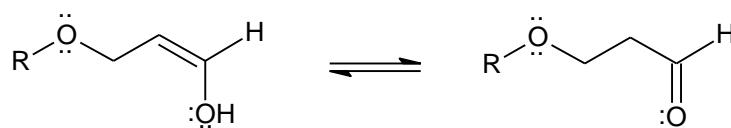
1. Aluse (B) toimel alkohol deprotoneeritakse. Tekkiv alkoksiidioon on palju tugevam nukleofiil kui alkohol:



2. Alkoksiidioon liitub propenaalile:



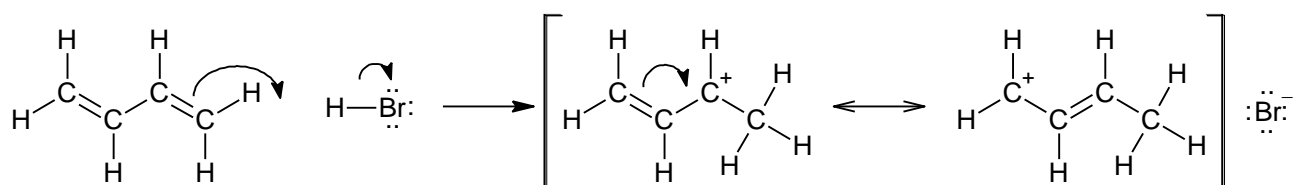
3. Tekkinud enool ehk alkohol, milles hüdroksüülrühm paikneb kaksiksidemega seotud süsiniku küljes (-een + -ool = enool), on tasakaalus karbonüülühendiga, seetõttu taastub aldehüüdi struktuur:



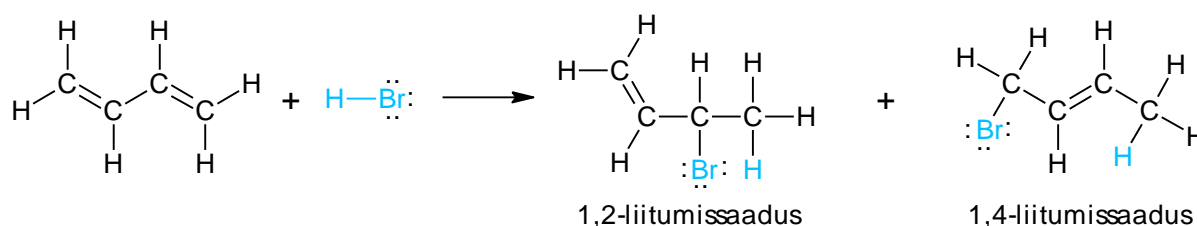
3.3 Konjugeeritud dieenide reaktsioonid

3.3.1 Halogeenide ja vesinikhalogeniidide liitumine

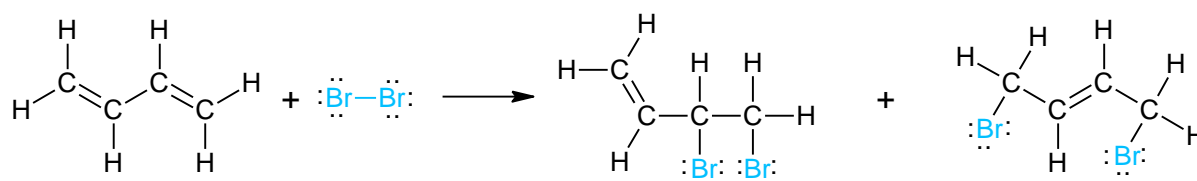
Konjugeeritud dieenidega toimuvad elektrofiilsed liitumised sarnase mehhanismi kaudu nagu teiste alkeenidega. Vaatleme näitena vesinikbromiidi liitumist 1,3-butadienile. Reaktsiooni esimeses etapis liitub prooton kordsele sidemele. Tekkiv karbokatioon on resonantsstabiliseeritud, sest esineb konjugatsioon karbokatiooni vaba orbitaali ja naabruses oleva kaksiksideme vahel:



Positiivne osalaeng jaguneb esimese ja kolmanda süsiniku vahel, mis mõlemad on reaktsioonitsentrid. Seetõttu võib bromiidioon liituda emmale-kummale süsinikule. Kui fragmendid (antud näites H ja Br) liituvad samale kaksiksidemele, on tegu 1,2-liitumisega, kui erinevate kaksiksidemete otstele, siis 1,4-liitumisega. Tekib kahe isomeeri segu ning olenevalt reaktsioonitingimustest võivad mõlemad saadused olla domineerivad:

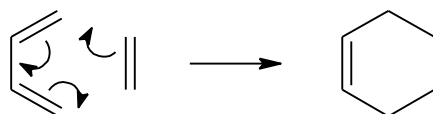


Analoogselt liituvad konjugeeritud dieeniga halogeenid:

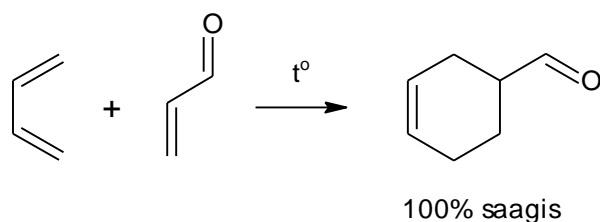


3.3.2 Diels-Alderi reaktsioon

Diels-Alderi reaktsioon on dieeni ja alkeeni tsüklilliitumine. Sidemete ümberkorraldumine toimub sama-aegselt ja tekib tsükliline saadus:

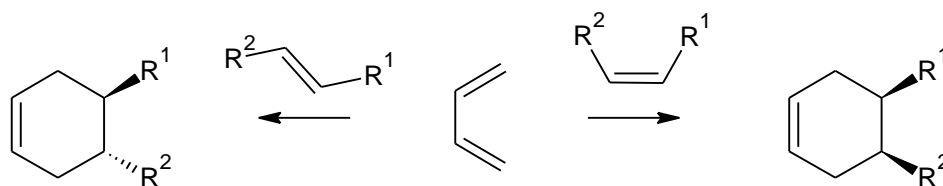


Eriti hästi toimuvad reaktsioonid alkeeni, mille kordne side on konjugeeritud elektronaktseptoorse rühmaga (karbonüülrühm, tsüanorühm jms):



Reaktsioon omab sünteetilises keemias suurt tähtsust, sest tekivad uued süsinikevahelised sidemed. Samuti on Diels-Alderi reaktsioon stereospetsiifiline: kui reageerib

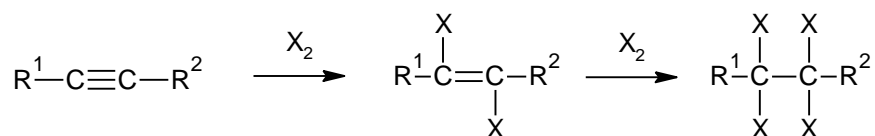
cis-alkeen, jäävad asendusrühmad samale poole tsüklit, kui aga *trans*-alkeen, siis erinevale poole tsüklit:



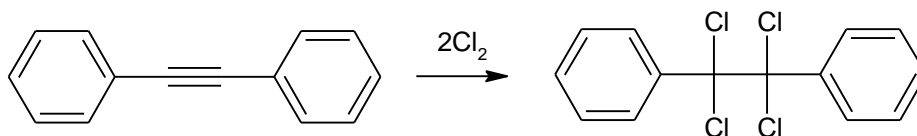
4 Alküünide reaktsioonid

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

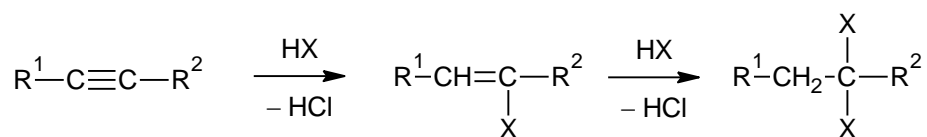
Alküünile kahe ekvivalendi **halogeeni** liitumisel saadakse tetrahalogenoalkaanid. Reaktsioon kulgeb üle dihalogenoalkeeni:



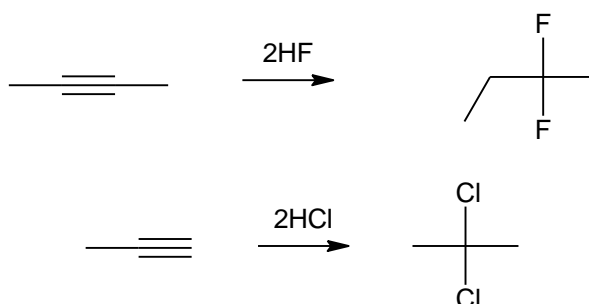
Näiteks:



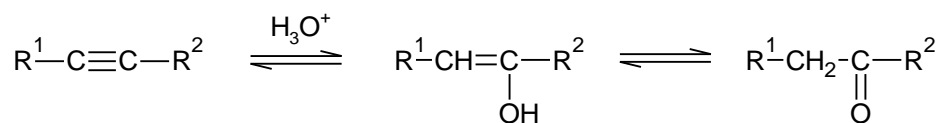
Alküüni reageerimisel **vesinikhalogeniidi** liiaga saadakse dihalogenoalkaanid. Reaktsioon kulgeb üle alkenüülhaliidi moodustumise ning allub üldiselt Markovnikovi reeglile: prooton liitub kordse sideme süsinikuga, mille küljes on rohkem vesinikke. Nii saadakse dihalogenoalkaanid, kus halogeenid paiknevad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



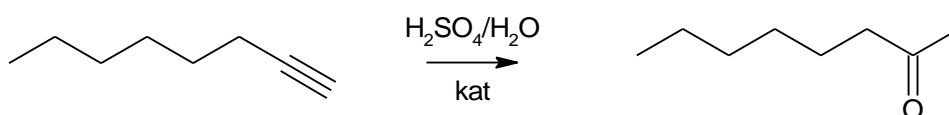
Näiteks:



Alküünide **happekatalüütilisel hüdraatimisel** saadakse enool, mis isomeriseerub ketooniks:



Liitumine allub Markovnikovi reeglile: terminaalse alküüni reageerimisel saadakse samuti ketoon, vaid etüünist on võimalik saada aldehüüd. Alküünide hüdraatimist viiakse sageli läbi katalüsaatorite juuresolekul, näiteks:



5 Süsivesinike happelisus. Atsetüliidid

Süsiniku elektronegatiivsus sõltub hübridisatsioonist ja suureneb reas:

$$sp^3 < sp^2 < sp$$

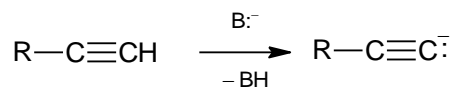
Samas reas suureneb C–H sideme polaarsus ning antud süsinikuga seotud vesiniku happelisus. Süsivesinike happelisuse vahe on väga suur.³ Alkaanide happelisus on sedavõrd nõrk, et seda pole võimalik täpselt mõõta. Alkaani kui happe jääkioon on karbanioon (näiteks CH_3^-), mis seob prootoni väga tugevasti. Alkaani metallisoolad kuuluvad metallorgaaniliste ühendite hulka, sest neis esineb side süsiniku ja metalli vahel, ning need on ülitugevad alused.⁴ Alkeenide kaksiksideme süsinikega seotud vesinikud on alkaanidest umbes 15...20 suurusjärku happelisemad. Terminaalse kolmiksideme otsas olev vesinik on omakorda alkeenidest umbes 20 suurusjärku happelisem. Siiski on ka terminaalsed alküünid väga nõrgad happed: vesi on neist omakor-

³ Ühendite happe-aluselisi omadusi iseloomustatakse kvantitatiivselt happe dissotsiatsioonikonstandi negatiivse logaritmi ehk pK_a väärtusega. Ainete happelisuse erinevuse adumiseks võib võrrelda pK_a väärtuste vahesid distantsidega meile teadaolevas universumis, nagu on kirjeldatud järgnevas blogis:

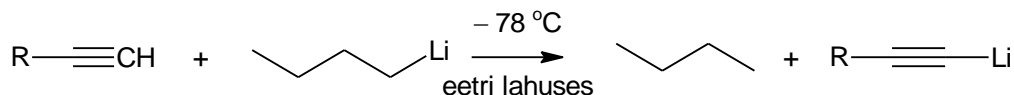
<https://www.masterorganicchemistry.com/2013/01/25/putting-acidity-in-perspective/>

⁴ Selliste ühenditega peab töötama õhu ja niiskusevabas keskkonnas ning rangeid ohutusnõudeid järgides. Näiteks *tert*-butüüllüütium süttib juba õhuga kokkupuutes (youtube otsing: „*periodic videos*“ + „*most dangerous chemical*“).

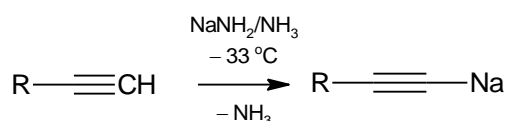
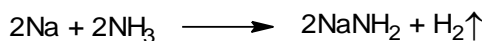
da umbes 10 suurusjärku (10^{10} ehk kümme miljardit korda) tugevam hape. Tugeva alusega saab aga terminaalse alküüni küljest prootoni eemaldada. Tekib alküüni metallisool, mille koostises on suure reaktsioonivõimega atsetüliid- ehk alküniidioon:



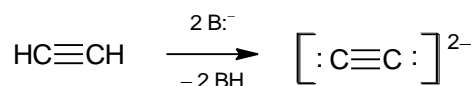
Näiteks liitiumalküniidi võib saada alküüni reageerimisel butüüllitiumiga (butaani liitiumisool):



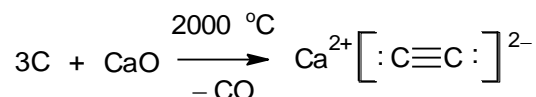
Naatriumalküniid tekib terminaalse alküüni reageerimisel naatriumamiidiga vedela ammoniaagi keskkonnas. Naatriumamiid valmistatakse naatriumi lisamisel vedelasse ammoniaaki. Kuna amiidioon on alküniidioonist umbes 10 suurusjärku tugevam alus, laheneb nende kahe osakese võistlus prootoni pärast ülekaalukalt amiidi kasuks. Terminaalne alküün protoneerib amiidiooni, andes ammoniaagi ja naatriumalküniidi:



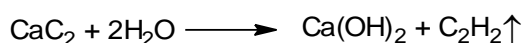
Etüünist (atsetüleenist) saab eemaldada mõlemad prootonid:



Etüüni sooladest on tuntuim kaltsiumkarbiid (CaC_2), mida võib saada söe ja kaltsiumoksiidi kuumutamisel kõrgel temperatuuril:

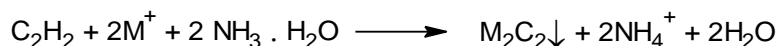


Vesi on alküünidest tugevam hape, sestap hüdroolüüsuvad alküniidid vee toimel. Kaltsiumkarbiidi hüdroolüüsil eraldub etüün:

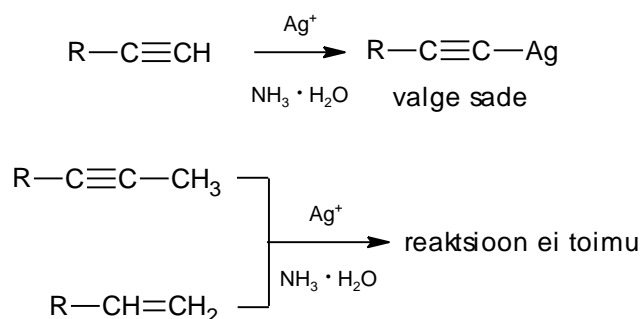


Seda reaktsiooni kasutatakse etüüni kui põleva gaasi saamiseks karbiidlampides, mis annavad rohkem valgust kui küünlad ning on siiani kasutusel kaevandustes, kuhu elektrivalgus pole veel jõudnud.

Mõnede atsetüliidide süsiniku ja metalli vaheline side on sedavõrd tugev, et neid ühendeid on võimalik saada ka vesilahuses. Näiteks vask(I)- ja hõbe(I)atsetüliid teki- vad etüüni juhtimisel vase või hõbedasoola ammoniakaalsesse lahusesse, mille tule- musena tekib vastav alküniidi sade ($M = \text{Cu}$ või Ag):



See on terminaalse kolmiksideme iseloomulik tunnusreaktsioon. Internaalsed alküü- nid ja alkeenid vask(I)- ja hõbe(I)soolade lahustega sadet ei moodusta:



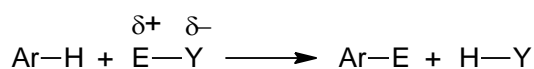
Kuivas olekus on hõbe(I)- ja vask(I)atsetüliid plahvatusohtlikud.

6 Areenide reaktsioonid

Kuigi areenide molekulis on kordsed sidemed, loob nende struktuurides olev tsüklili- ne konjugeeritud süsinikahel lisastabilisatsiooni, mida nimetatakse **aromaatsuseks**. Analoogselt kaksiksidemele kujutab aromaatne tuum endast nõrka nukleofiili, mis reageerib elektrofiiliga. Erinevalt alkeenidest ei anna areenid hõlpsasti liitumisreakt- sioone, vaid nende peamine omadus on osalemine **elektrofiilsetes asendusreakt- sioonides**. Liitumine kordsele sidemele toimub areenidega raskesti.

6.1 Elektrofiilne asendus aromaatses tuumas

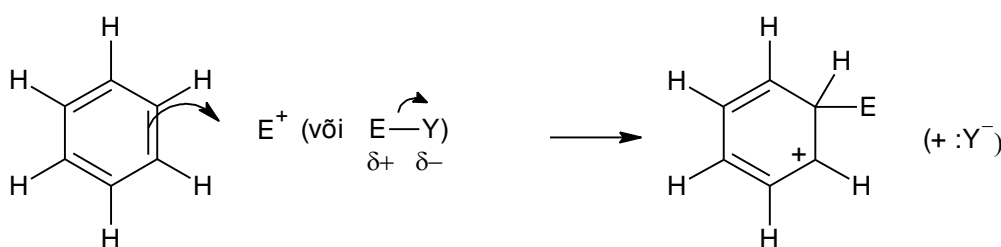
Elektrofiilne asendus aromaatses tuumas kulgeb järgneva üldise võrrandi kohaselt (E on elektrofiilne osake):



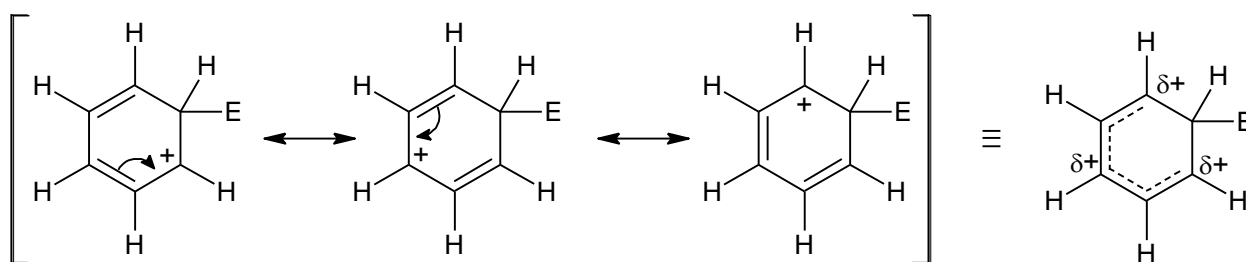
Näited peamistest elektrofiilsetest asendusreaktsioonidest aromaatses tuumas on esi- tatud tabelis.

Reaktsioon	Võrrand	Katalüsaator	Reageeriv elektrofiil
Halogeenimine	$C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$	$FeBr_3$	Br^+
Nitreerimine	$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$	$H^+ (H_2SO_4)$	NO_2^+
Sulfoonimine	$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$	H^+	SO_3H^+
Friedeli-Craftsi alküülimine	$C_6H_6 + RCl \rightarrow C_6H_5R + HCl$	$AlCl_3$	R^+
Friedeli-Craftsi atsüülimine	$C_6H_6 + RCOCl \rightarrow C_6H_5COR + HCl$	$AlCl_3$	RCO^+

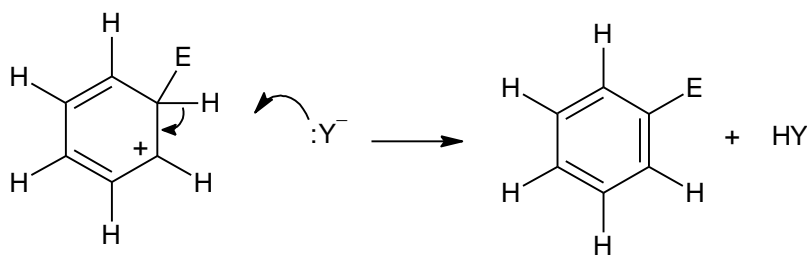
Reaktsiooni esimene etapp on sarnane elektrofiilse liitumisega alkeenide kordsele sidemele. Elektrofiilne osake koordineerub benseeni π -elektronsüsteemiga, ja moodustab karbokatiooni (benseeniumiooni), mida nimetatakse σ -kompleksiks:



σ -kompleks on resonantsstabiliseeritud ja positiivne laeng on võrdselt jagatud o- ja p-asendite vahel:



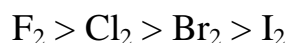
Võrreldes aromaatsusega on σ -kompleks kõrgema energiaga struktuur, sest aromaatsuseks tarvilik tsükliline konjugatsiooniahel on sp^3 -konfiguratsioonis süsiniku tekke tõttu katkestatud. Aromaatsus taastub prootoni väljaviskamise teel ning tekitab reaktsiooni lõppsaadus:



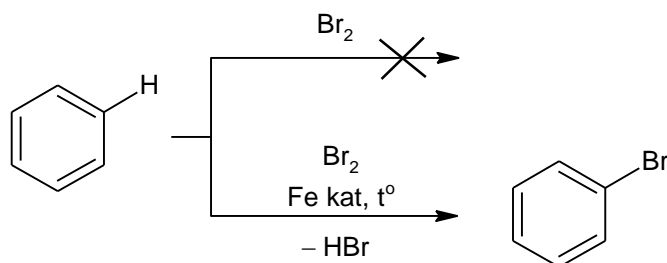
Kuna areenid on nõrgad nukleofiilid, viiakse elektrofiilsed asendusreaktsioonid läbi katalüsaatorite abil, mille mõjul tekivad reaktsioonikeskkonda tugevalt elektrofiilsed osakesed.

6.1.1 Areenide halogeenimine

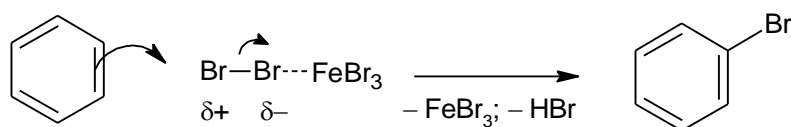
Halogeenide reaktsioonivõime elektrofiilses asendusreaktsioonis kahaneb reas:



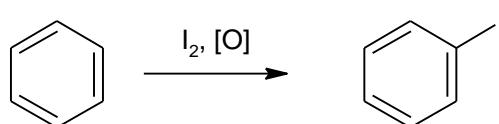
Fluoorimine, nagu teiste süsivesinike korral, on raskesti kontrollitav. Kloor ja broom reageerivad benseeniga elektrofiilsust tõstva katalüsaatori ($AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeBr_3$) juuresolekul. Tavaliselt kuumutatakse benseeni ja broomi segu metallilise raua juuresolekul ning katalüsaatorina toimib raud(III)bromiid, mis moodustub samas reaktsiooni keskkonnas raua broomiga reageerimisel:



Broom ja raud(III)bromiid moodustavad kompleksi, milles broomi aatomite vaheline side on polariseeritud ja tekib elektrofiilne reaktsioonitsenter:

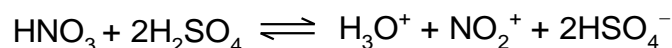


Analoogselt viiakse läbi areenide kloorimist. Jood on liiga väikese reaktsioonivõimega, seetõttu joodimine toimub hõlpsamini areenidega, mis on asendusrühmade tõttu aktiveeritud. Joodimist teostatakse tavaliselt oksüdeerijate (näiteks peroksiidid, kõrgema oksüdatsiooniastmega joodiühendid jne) juuresolekul, mis joodiga reageerides moodustavad elektrofiilset joodi sisaldavad vaheühendid (I^+ , H_2OI^+ jne):

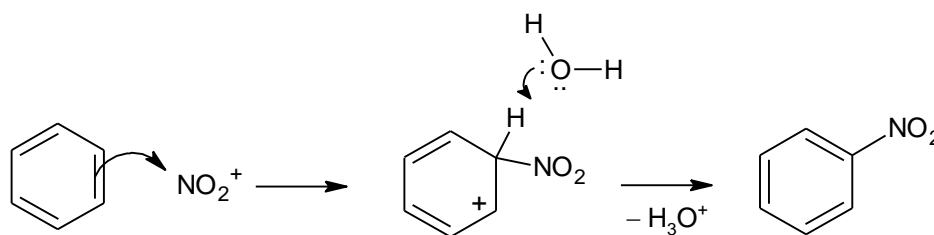


6.1.2 Areenide nitreerimine

Areene nitreeritakse klassikaliselt kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappe segus, kus moodustub elektrofiilne nitreeriv reagent – **nitrooniumioon** NO_2^+ :



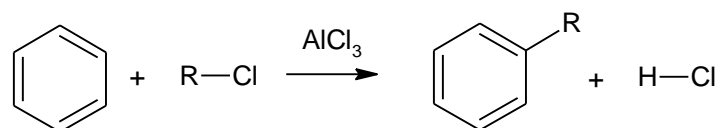
Nitrooniumioon atakeerib benseenituuma ja tekib nitrobenseen:



Nitrooniumiooni moodustumine on tasakaaluline reaktsioon. Vesi nihutab tasakaalu lähteainete suunas, seetõttu kasutatakse nitreerimisreaktsiooni läbiviimiseks kontsentreeritud happeid. Raskemini kulgevate nitreerimiste korral võetakse nitreerimisseguks aga kõrge kontsentratsiooniga nn suitseva lämmastikhappe ja ooleumi (SO_3 lahus kontsentreeritud väävelhappes) segu, milles sisalduvad NO_2 ja SO_3 reageerivad nitreerimisreaktsioonil tekkiva veega ja annavad tagasi lämmastik- ja väävelhappe.

6.1.3 Friedeli-Craftsi alküülimine

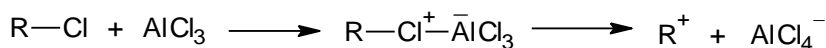
Alküülimiseks nimetatakse alküülrühma liitmist molekuliga. Friedeli-Craftsi alküülimise⁵ korral liitub areeniga alküülrühm (R). Alküülrühma allikaks võib näiteks olla alküülhaliid, aga kuna sel pole piisavalt kõrget reaktsioonivõimet areenidega reageerimiseks, viiakse reaktsioon läbi katalüsaatori (AlCl_3 , AlBr_3) vahendusel:



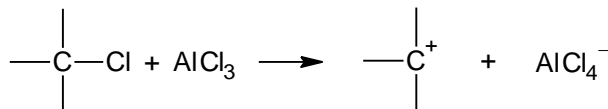
Alumiiniumhalogeniidiga kompleksseerumisel suureneb alküülhaliidi halogeeniga seotud süsiniku elektrofiilsus. Sekundaarsete ja tertsiaarsete alküülhaliidide korral on

⁵ Meetodi avastajate Charles Friedeli ja James M. Crafts'i auks (1877)

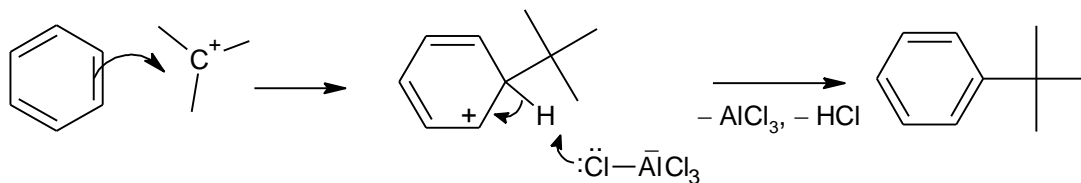
reageerivaks osakeseks karbokatioon, mis tekib nimetatud kompleksi dissotsiatsioonil ja omab piisavalt suurt reaktsioonivõimet aromaatses tuumaga reageerimiseks:



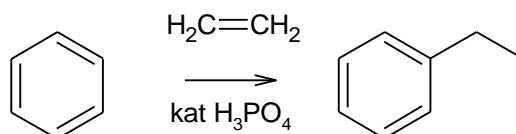
Näiteks:



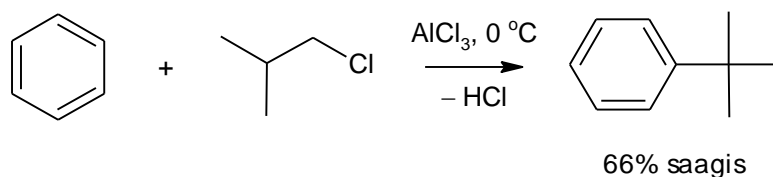
Karbokatioon on elektrofiil ja liitub benseeniga:



Lisaks halogenoalkanidele reageerivad sama moodi teised karbokatioone moodustavaid ühendeid, näiteks alkeenid ja alkoholid happelise katalüüsi toimel. Etüülbenseeni toodetakse eteeni ja benseeni omavahelisel reaktsioonil:



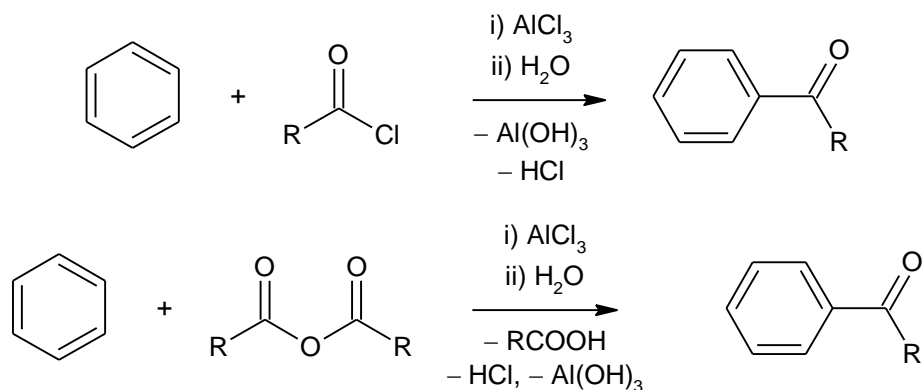
Friedeli-Craftsi alküülimine on kasulik reaktsioon alküülitud areenide saamiseks, kuid arvestada tuleb järgnevate piirangutega. Esiteks on reaktsioon tundlik karbokatiooni ümberasetuste suhtes, seda eriti primaarsete halogenoalkanide korral, mille katioonse tsentri naabruses on süsinikskeleti hargnevus. Sel juhul võib reaktsioon peamiselt kulgeda karbokatiooni ümberasetusega:



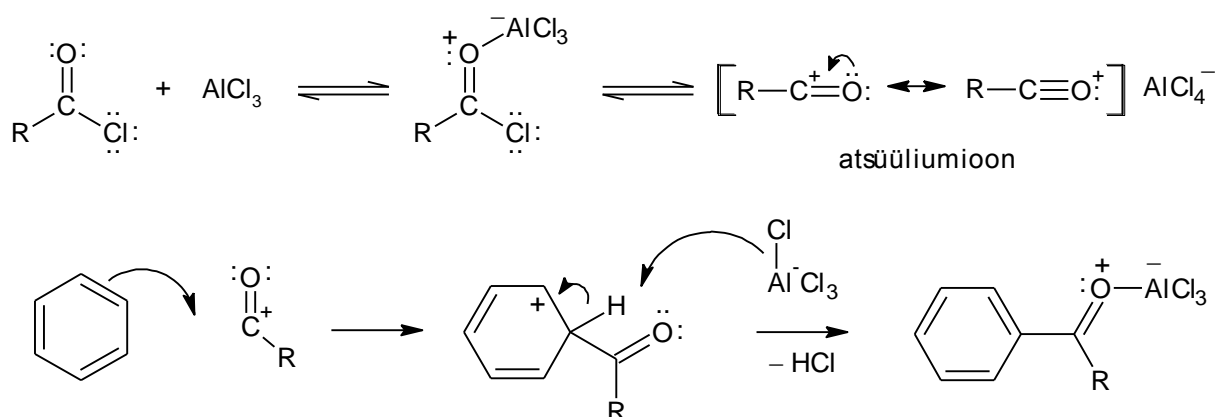
Teiseks kõrvalreaktsiooniks on aromaatses tuuma ülealküülimine ehk mitme alküülrühma sama-aegne sisseviimine, mida saab vältida, kui areeni võtta ülehulgas.

6.1.4 Friedeli-Craftsi atsüülimine

Atsüülimiseks nimetatakse atsüülrühma $[-C(=O)R]$ liitumist. Atsüülrühma allikaks võib olla karboksüülhappe anhüdriid või klooranhüdriid. Katalüsaatorina kasutatakse tavaliselt alumiiniumhalogeniidi:

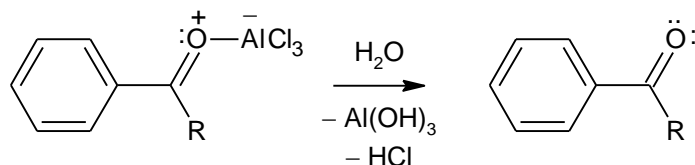


Elektrofiilseks reageerivaks osakeseks on karbokatsioon – **atsüüliumioon**:



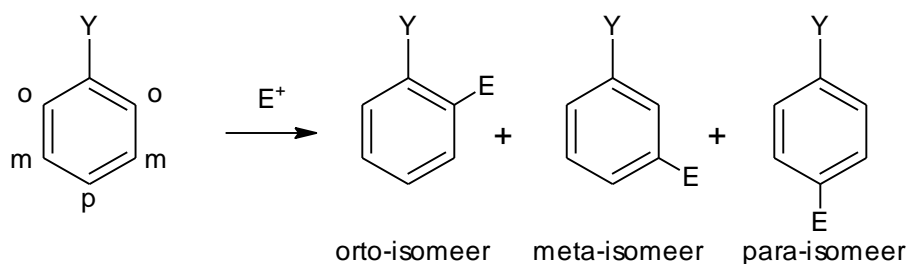
Atsüüliumioon on resonantsstabiliseeritud ega ole tundlik ümberasetuste suhtes. Atsüülitud areen on ka edasise elektrofiilse asenduse suhtes tuimem kui lähteareen, mis vähendab üleatsüülimisohtu. Seetõttu kulgeb atsüülimine üldiselt puhtamalt kui alküülimine.

Kuigi alumiiniumkloriid käitub katalüsaatorina, kulub seda antud reaktsioonis stöhhiomeetriselises koguses, sest karbonüülühendid moodustavad sellega kompleksi, mis alles reaktsioonijärgse hüdrolyütilise tötlusega laguneb:



6.1.5 Asendusrühmade mõju elektrofiilsele asendusele aromaatses tuumas

Asendusrühmad omavad seetõttu suurt mõju aromaatses tuumas reaktsioonivõimele. Elektrofiilne asendus võib asendusrühma Y suhtes toimuda orto-, meta- või para-asendis:

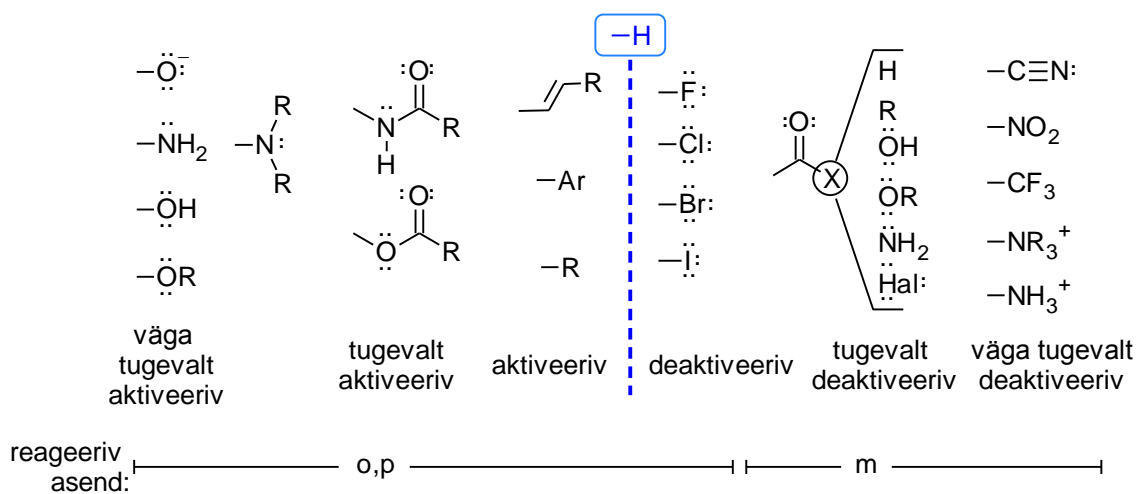


Kuna monoasendatud benseenil on kaks orto- ja meta-asendit ja üks para-asend, oleks nende asendite võrdse reaktsioonivõime korral o:m:p saaduste suhe vastavalt 2:2:1. Tegelik isomeeride suhe sellest aga erineb.

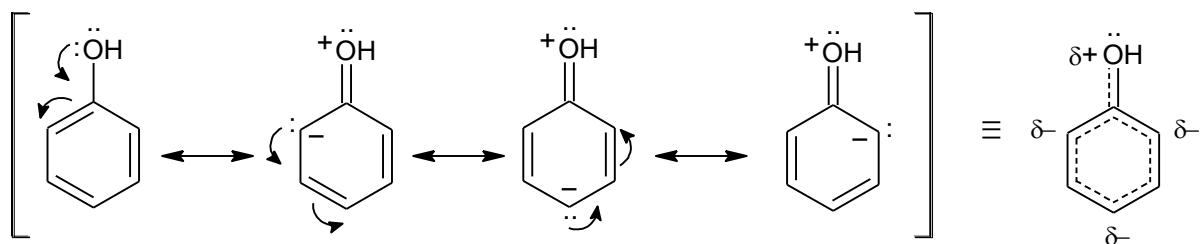
Asendusrühmad:

1. Aktiveerivad või deaktiveerivad aromaatsset tuuma, võrreldes asendamata areeniga (kus $Y = H$),
2. Mõjutavad orto-, meta- ja para-asendi reaktsioonivõimet, mille tõttu reaktsioon kulgeb selektiivselt kas o,p- või m-asendi kaudu.

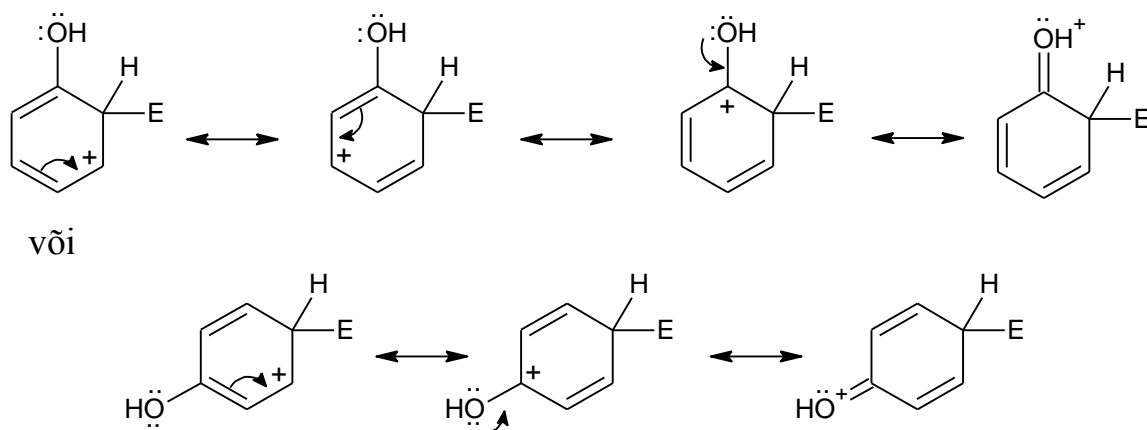
Nende kahe toime alusel jagunevad asendusrühmad järgnevalt:



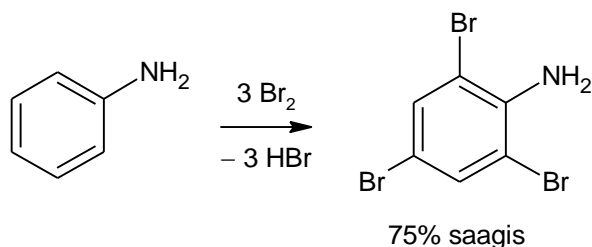
Aromaatsse tuuma reaktsioonivõimet elektrofiilses asendusreaktsioonis tõstavad asendusrühmad, mis suurendavad tuuma elektrontihedust (ja seega nukleofiilsust). Sellisteks rühmadeks on +R rühmad, millel aromaatsse tuumaga vahetult seotud aatomil on vaba või osaliselt vaba elektronipaar (hapnik, protoneerimata lämmastik), aga ka alküül- ja arüülrühmad. +R rühma aromaatsse tuuma küljes oleva aatomi *p*-orbitaalil asuv jagamata elektronipaar on konjugeeritud aromaatsse tuuma kaksiksidemete π -elektronide süsteemiga, mis suurendab negatiivset osalaengut orto- ja para-asendites:



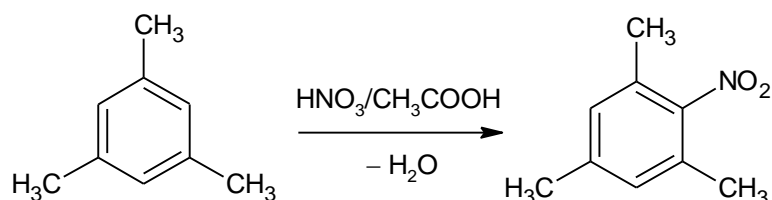
Seetõttu suunavad need rühmad elektrofilise asendusreaktsiooni eelistatult orto- ja para-asendisse, kust elektrofiil saab kätte elektronipaari ja moodustab resonantsstabiliseeritud σ -kompleksi:



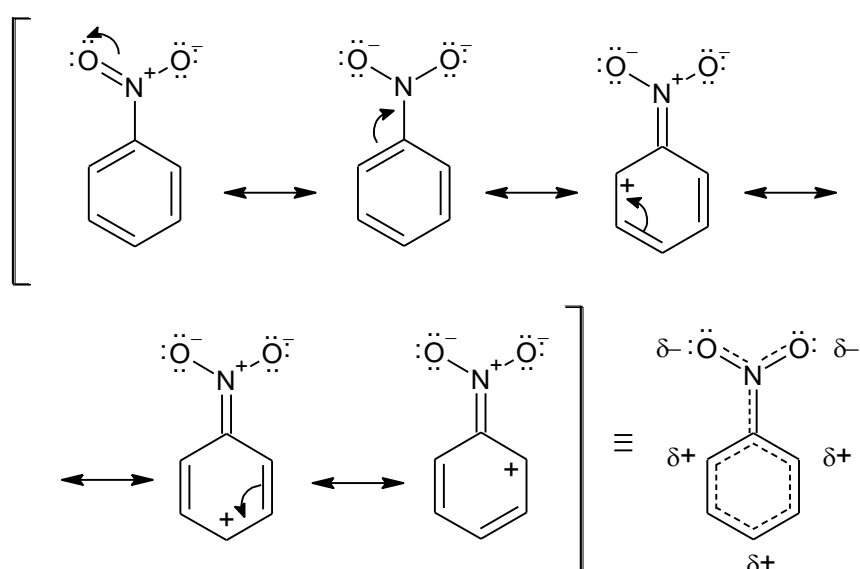
Kuna tuuma üldine elektrontihedus on suurem, kulgeb elektrofilne asendus kiiremini ja pehmemates tingimustes kui asendamata areeni puhul. Reageeriv elektrofiil võib asendada korraga enam kui ühe vesiniku. Näiteks metüülrühm aktiveerib benseeni mõõdukalt: toluen nitreerub benseenist umbes 25 korda kiiremini. Metoksürühm aktiveerib benseenituuma tugevasti: metoksübenseeni broomimine kulgeb benseeni broomimisest 19 000 000 korda kiiremini. Tugevasti aktiveeritud areenide korral võib broomimine kulgeda ka ilma metallisoolkatalüsaatorita. Reaktsioon viiakse läbi ilma kuumutamata ja broomi külluse korral asendub mitu vesinikku:



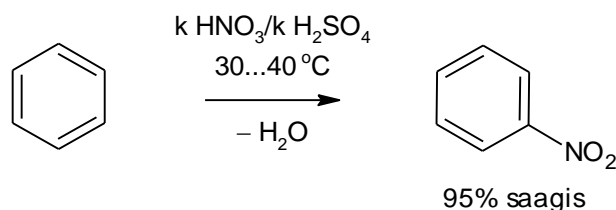
Ka teised elektrofiilsed asendusreaktsioonid toimuvad aktiveeritud benseeni derivaatide korral hõlpsamini, näiteks 1,3,5-trimetüülbenseeni saab nitreerida ka nõrgema happe lahuses:



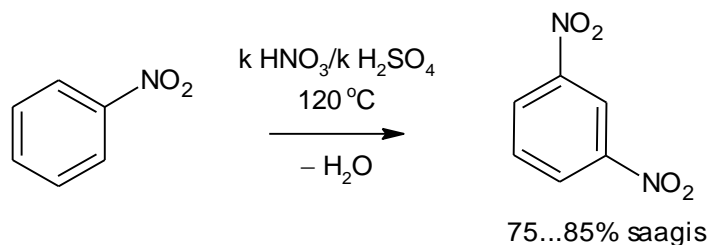
Aromaatsed tuuma elektrofiilses asendusreaktsioonis deaktiveerivad asendusrühmad, mis vähendavad tuuma elektrontihedust (ja seega nukleofiilsust). Sellisteks rühmadeks on $-R$ ja $-I$ rühmad, mille aromaatses tuumaga vahetult seotud aatomil on elektrondefitsiit: vaba või osaliselt vaba orbitaal või positiivne laeng. Sellised asendusrühmad vähendavad aromaatses tuuma üldist elektrontihedust, aga eriti väheneb elektrontihedus orto- ja para-asendites:



Seetõttu saab elektrofiil uue kovalentse sideme moodustamiseks elektronipaari kätte eelistatult meta-asendist, kuid reaktsioon kulgeb raskemini kui asendamata areeniga. Näiteks trifluorometüülrühm tõmbab fluori suure elektronegatiivsuse tõttu elektrontihedust tugevalt enda suunas ning muudab aromaatses tuuma π -elektronid elektrofiilile raskemini kättesaadavaks, seetõttu trifluorometüülbenseen nitreerub benseenist umbes 40 000 korda aeglasemalt. Nitro- ja tsüanorühm deaktiveerivad benseenituuma veel tugevamini: nitrobenseen ja bensonitriil nitreeruvad vastavalt 10^5 ja 10^8 korda aeglasemalt kui asendamata benseen. Nitrorühm deaktiveerib tugevalt aromaatses struktuuri edasise elektrofiilse asendusreaktsiooni suhtes, mille tõttu mitme nitrorühma sisseeviimine on üldiselt raske ülesanne ja vajab kas karmimaid reaktsioonitingimusi – kõrgemat temperatuuri, pikemat reaktsiooniaega ja agressiivsemat nitreerimissegu – või tuleb kasutada kaudseid meetodeid. Benseeni töötlemisel kontsentreeritud lämmastikhappe ja väävelhappe seguga tekib mõõdukal temperatuuril mononitreeritud saadus:

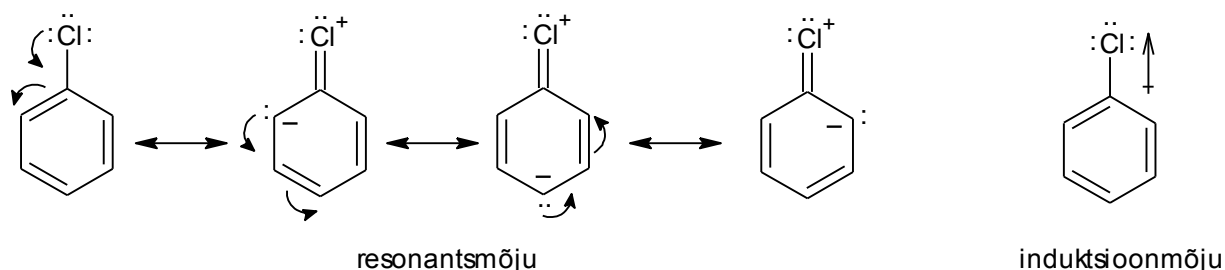


Teise nitrorühma sisseviimiseks kasutatakse kõrgemat temperatuuri:



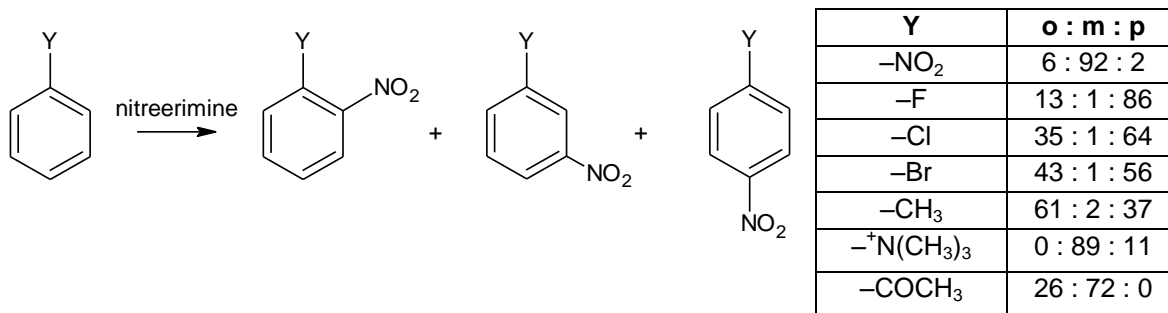
1,3-dinitrobenseeni edasine nitreerimine on aeglane protsess. 1,3,5-trinitrobenseen hakkab tekkima, kui 1,3-dinitrobenseeni keeta suitseva lämmastikhappe ja ooleumi segus. Saab kasutada ka kaudseid sünteesiradu.

Halogeenide korral töötab induktsioon- ja konjugatsioonmõju erinevas suunas. Kuna halogeenidel on väliskihis jagamata elektronipaarid, kuuluvad halogeenid +R rühmade hulka ja suunavad elektrofiilse asendusreaktsiooni orto- ja para-asendisse. Samas on halogeenidel tugev induktsioonmõju, mis vähendab aromaatsüsteemi elektronitihedust:

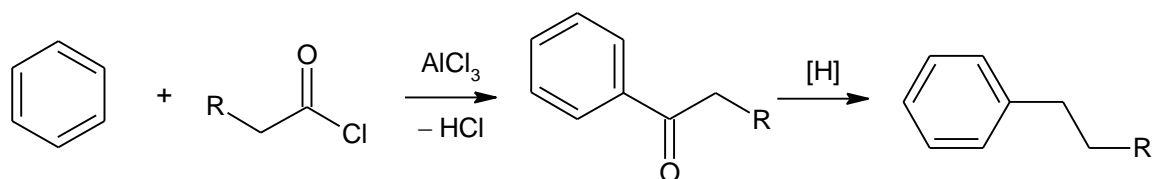


Nende kahe efekti tulemusena halogeenorühmad deaktiveerivad aromaatsset tuuma ja suunavad elektrofiili ataki eelistatult orto- ja para-asendisse. Klorobenseen nitreerub benseenist 50 korda aeglasemalt.

Asendusrühmade mõju reaktsiooni regioselectiivsusele illustreerib järgnev tabel, kus on esitatud asendatud benseeni nitreerimisreaktsioonil tekkivate o-, m- ja p-isomeeride protsentsuhted. Kuigi enamasti tekib mingis koguses kõiki isomeere, kulgeb reaktsioon selge eelistusega o- ja p- või m-asendi kaudu. On ka näha, et asendusrühmad aktiveerivad o- ja p-asendeid erineval määral, sest arvesse tulevad ka teised faktorid (nt asendusrühma ruumiline mõju), mida aga käesolevas materjalis lähemalt ei vaadelda:

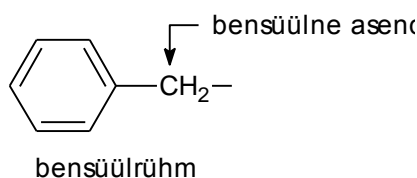


Asendusrühmade mõju tuleb arvesse võtta sünteesistrateegia ja reaktsioonitingimuste valikul, et reaktsioon kulgeks rahuldava kiirusega ja soovitud asendi kaudu. Sünteesistrateegia valikuga saab vältida ebasoovitavaid kõrvalreaktsioone. Näiteks Friedeli-Craftsi alküülimine on sünteesimeetodina piiratud kõrvalreaktsioonide ohu tõttu (vt peatükki ülalpool). Alküülahela aromaatsesse tuuma viimiseks saab aga kasutada kaudset meetodit, mille korral esmalt viiakse läbi Friedeli-Craftsi atsüülimine. Kuna atsüülrühm deaktiveerib tuuma (erinevalt alküülrühmast), on ülereageerimisohu siin väiksem, ning atsüüliumiooni suurema stabiilsuse tõttu ei toimu sellega ka ümberasetusi. Sünteesiskeemi teise etapina redutseeritakse atsüülahelal alküülahelaks:

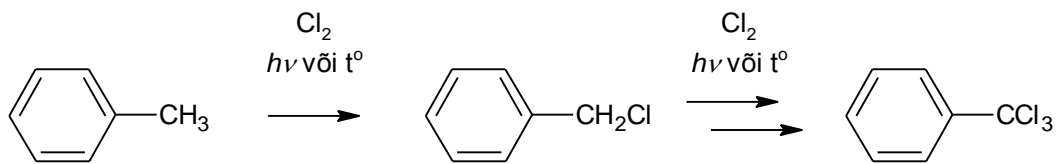


6.2 Alküülasedatud areenide külgahela reaktsioonid

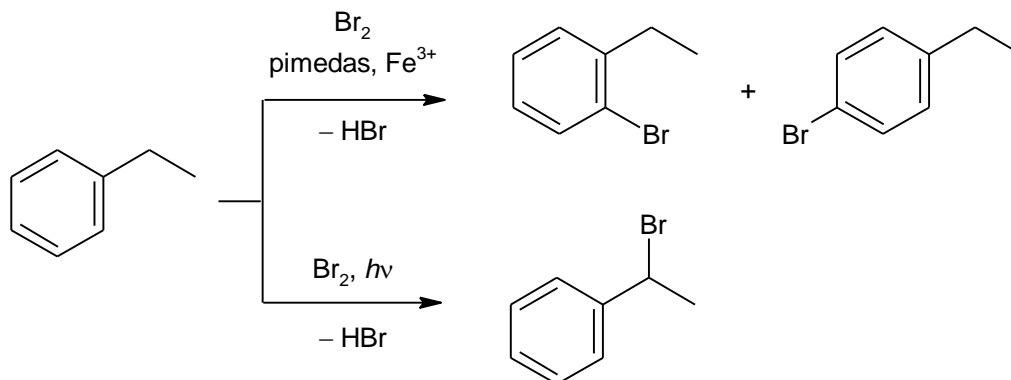
Aromaatne struktuur omab mõju sellega seotud funktsionaalrühmade omadustele. Antud materjalis vaatleme lähemalt benseeniga seotud alküülrühma reaktsioone. Alküülrühma benseeniga vahetult seotud süsinikuaatomit nimetatakse **bensüülseks süsinikuks** ja rühma C₆H₅CH₂- **bensüülrühmaks** (lühend -Bn):



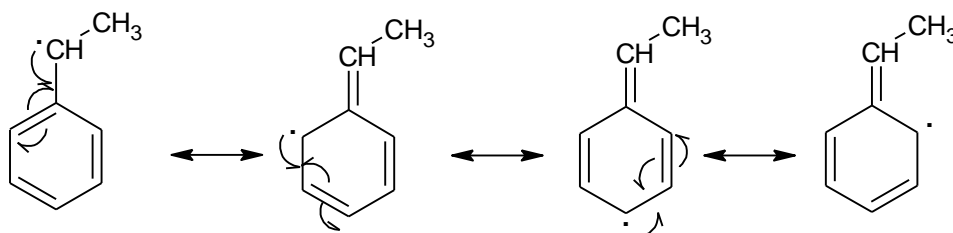
Konjugatsioon benseenituumaga stabiliseerib bensüülset radikaali, karbokatiooni ja karbaniooni, mille tõttu on selle asendi reaktsioonivõime mitmetes reaktsioonides kõrgem. Näiteks radikaalmehhanismiga asendusreaktsioonis reageerivad selektiivselt bensüülse asendis olevad vesinikud:



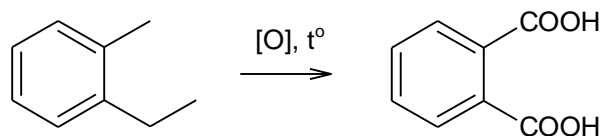
Seda tuleb arvesse võtta reaktsioonitingimuste valikul. Näiteks, kui on tarvis broomida etüülbenseeni aromaatsset tuuma, tuleb reaktsioon läbi viia pimedas katalüsaatori (Fe) juuresolekul. Reaktsioonisegu valgustades toimub paralleelselt asendusreaktsioon kõrvalahelas:



Asendieelistus tuleneb sellest, et tekkiv süsinikradikaal aromaatses tuuma kõrval on konjugatsiooni tõttu stabiliseeritud:

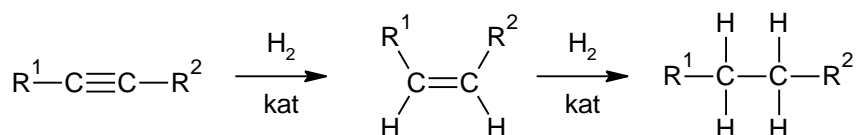


Benseenituum aktiveerib bensüülrühma ka oksüdatsiooni suhtes. Alküülbenseeni kuumutamisel kaaliumpermanganaadi lahuses või kaaliumdikromaadi happelises lahuses moodustub benseenkarboksüülhape ehk bensoehape. Reaktsiooni toimumise tingimuseks on bensüülse C–H olemasolu, $-\text{CR}_3$ asendusrühmaga oksüdatsioon neis tingimustes ei kulge. Pikema alküülahela korral toimub ahela katkemine bensüülse ja sellest järgneva süsiniku vahelt:



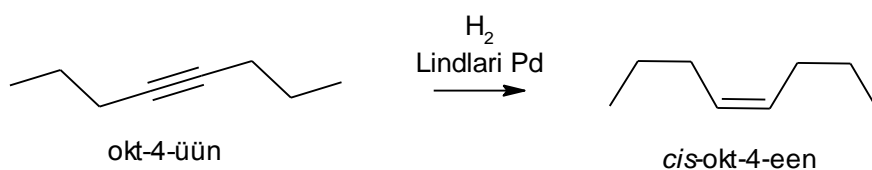
7 Küllastamata süsivesinike katalüütiline hüdrokeenimine

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

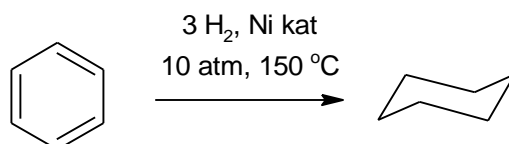


Alkeene hüdroomitakse metallkatalüsaatorite nagu Pt, Pd, Ni, Rh juuresolekul. Reaktsioon on eksotermiline ja toimub toatemperatuuril. Alküünide täielikuks hüdroomimiseks (st tekib küllastatud süsivesinikahel) sobivad samad katalüsaatorid kui alkeenide hüdroomimisekski. Osalisel hüdroomimisel (st alkeeniks) tuleb aga kasutada väiksema aktiivsusega katalüsaatorit, mis on võimeline katalüüsima vaid ühe alküüni kordse sideme hüdroomimist. Kõige enam on kasutusel Lindlari⁶ 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 hüdroomimiseks.

Metallkatalüütiline hüdroomimine kulgeb heterogeenseses tingimustes, sest metallid reaktsioonikeskkonnas ei lahustu. Kordse sidemega ühend adsorbeerub tahke katalüsaatori 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 atm vesiniku rõhu korral:



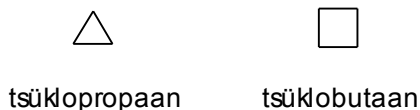
Benseeni katalüütilist hüdroomimist tsükloalkaanideks viiakse läbi vesiniku rõhu all ning kõrgemal temperatuuril:



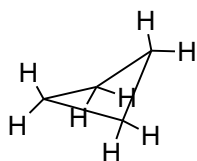
⁶ Leiutaja Herbert Lindlari auks (1966)

8 Tsükloalkaanide reaktsioonid

Tsükloalkaanid on samasuguste keemiliste omadustega kui lahtise ahelaga alkaanid. Erinevus ilmneb väikeste tsükliite, tsüklobutaani, aga eriti tsüklopropaani puhul, mille struktuuris on süsinikevaheliste sidemete nurgad kokku surutud. Kui tetraeedrilises süsinikus on sidemete vaheline nurk $109,5^\circ$, siis tsüklobutaanis on see lähedane 90° -le ja tsüklopropaanis 60° :



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

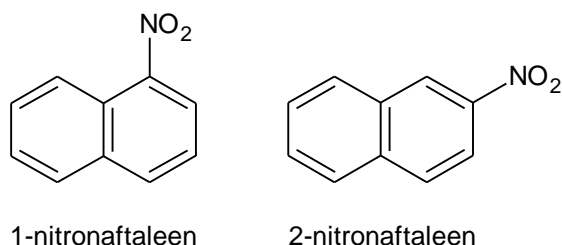


Sidemetevaheliste nurkade kokkusurutusest tulenevalt on tsüklopropaani ja tsüklobutaani tsükliid tugeva pinge all ning võivad reaktsiooni käigus katkeda, andes liitumisreaktsioone, mis muudab need sarnaseks alkeenidega. Reagent liitub katkestatud ahela vabadele otstele:

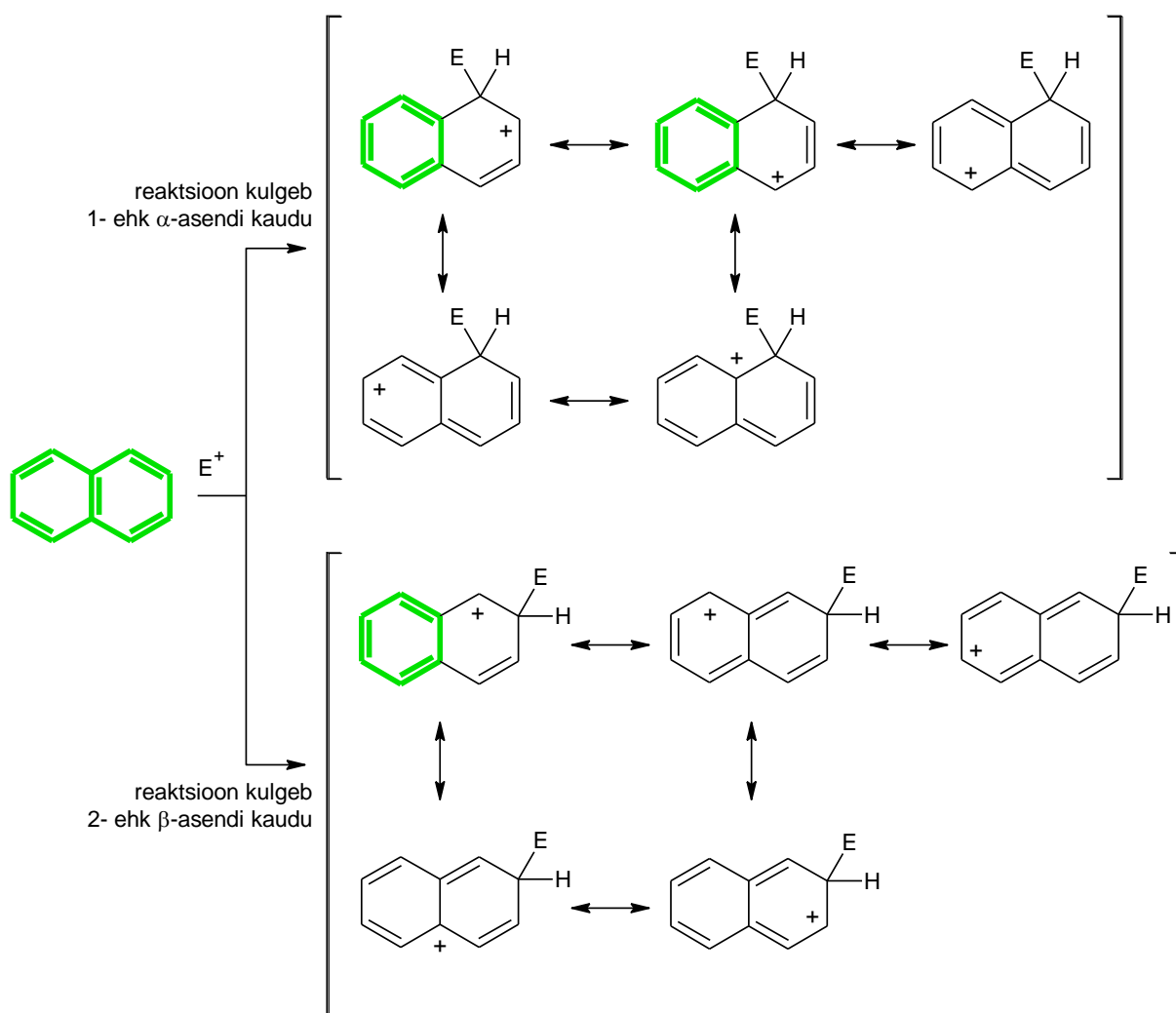


9 Lisalugemine: elektrofiilne asendus polütsükliilistes areenides

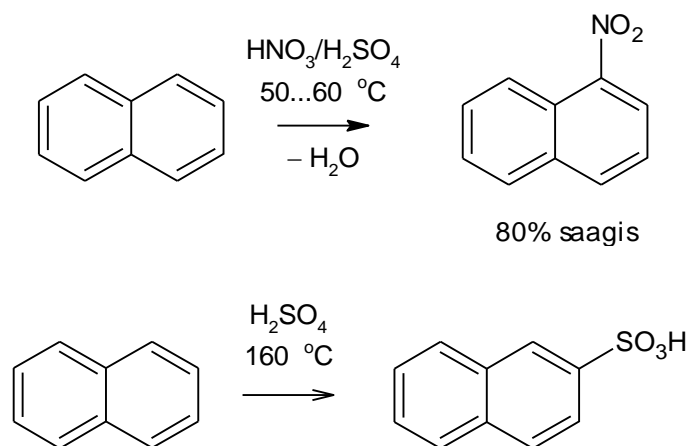
Polütsükliiliste areenide kõik vesinikud pole võrdses positsioonis ja seetõttu tekib nende asendamisel isomeeria võimalus. Näiteks monoasendatud naftaleenil on kaks isomeeri:



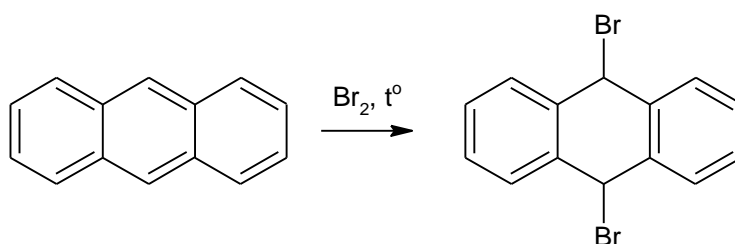
Nagu asendatud benseeni derivaatide korral määrab ka siin saaduse tekkiva karbokatiooni stabiilsus. Selle üle otsustamiseks tuleb võrrelda konkureerivates reaktsiooniteedes esinevate σ -komplekside piirstruktuure. Naftaleeni elektrofiilsel asendusreaktsioonil tekkivate σ -komplekside piirstruktuurid on järgnevad:



Stabiilsemad on piirstruktuurid, kus esineb terviklik benseenisarnane ehk **bensenoidne** struktuuriosa (skeemil tähistatud rohelisega). Naftaleeni 1-asendis moodustunud σ -kompleks on stabiilsem, sest sel on rohkem bensenoidseid tsükleid sisaldavaid piirstruktuure. Selle tõttu on naftaleeni 1-asend üldiselt suurema reaktsioonivõimega. Sõltuvalt elektrofiilist ja reaktsioonitingimustest (temperatuur, lahusti) võib reaktsiooni regioselectiivsus olla ka vastupidine:

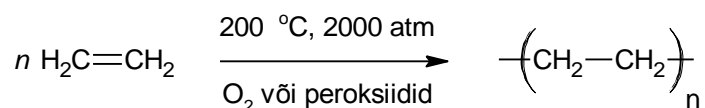


Võrreldes benseeniga annavad polütsüklilised areenid kergemini liitumisreaktsioone. Antratseenil on kõige reaktiivsem tsükkel keskmine:



7. Lisalugemine: alkeenide polümeerimine

Keemiatööstuses kõige laialdasemalt kasutatud alkeenide reaktsioon on polümeerimine. Näiteks eteeni (triviaalnimetusega etüleen) kuumutamisel rõhu all väikse koguse hapniku või peroksiidide lisamisel saadakse polüetüleen:



Kuigi polüetüleeni süsivesinikahel on struktuuri poolest alkaan, tuletatakse polümeeride nimetused lähteaine triviaalnimetusest, millele lisatakse eesliide polü-. Seetõttu säilib polümeeri nimetuses alkeenile viitav lõpp -een. Paljud polümeerid on aga laiemalt tuntud nende tootemargi nimetuse järgi (teflon, pleksiklaas jne). Polümeerist tehtud toodete markeerimiseks kasutatakse vastavaid lühendeid. Alkeenide

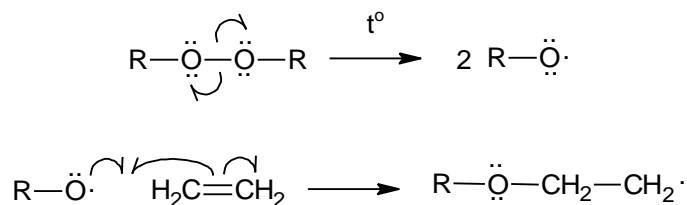
polümeerumine leiab aset ka õlivärvide ja mõnede liimide kuivamisel. Mõned alkeenidest saadud sünteetilised polümeerid on esitatud tabelis.

Lähteaine	Polümeer	Näiteid rakendustest
Eteen ehk etüleen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polüetüleen (PE) $\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n$	Pakendid, plastnõud
Propeen ehk propüleen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polüpropüleen (PP) $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right)_n$	Pakendid, plastnõud
Stüreen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$	Polüstüreen (PS) $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}\right)_n$	Pakendid, tarbekaubad, korpused
Kloroeten ehk vinüülkloriid $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$	Polüvinüülkloriid (PVC) $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n$	PVC torud
Tetrafluoroeten $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Polütetrafluoroetüleen (PTFE, Teflon) $\left(\text{CF}_2-\text{CF}_2\right)_n$	Vähenakkuvate pindade kate, suurt keemilist vastupidavust nõudvad detailid
Metüülmetakrülaat $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}$	Polümetüülmetakrülaat (pleksiklaas) $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\right)_n$	Head läbipaistvust nõudvad detailid, meditsiinilised materjalid
Metüül-2-tsüanoakrülaat $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CN}}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}$	Polü(metüül-2-tsüanoakrülaat) $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}\right)_n$	Tekib superliimi (nt „SuperAttack“) kuivamisel. Polümerisatsiooni käivitab õhuniiskus.

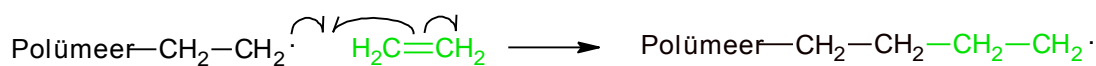
Alkeenide polümeerimiseks on mitmeid võimalusi: **anioon-**, **katioon-**, **radikaalpolümerisatsioon** ja **koordinatiivne polümerisatsioon**. Eteeni näitel vaatleme lähemalt neist kahte viimast.

Radikaalpolümerisatsioonireaktsioonis eristatakse, nagu ka alkaanide radikaalilise asendusreaktsiooni korral, kolme staadiumit.

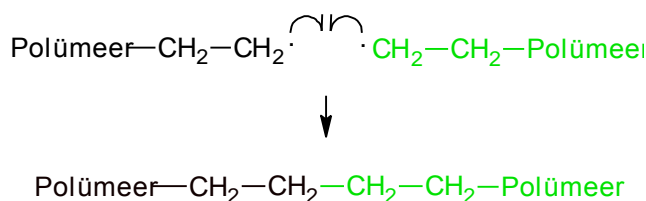
1. Reaktsiooni initsieerimine. Initsiaatoriteks lisatakse reaktsioonisegusse väikses koguses radikaale või neid moodustavaid ühendeid. Näiteks annavad kergesti radikaale peroksiidid. Tekkinud radikaalid atakeerivad alkeeni:



2. Ahela kasvustaadium:



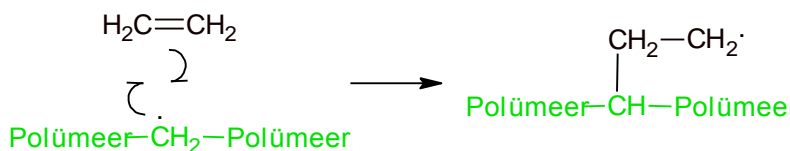
3. Ahela katkemisstaadium, mis võib toimuda kahe radikaali rekombineerumisel:



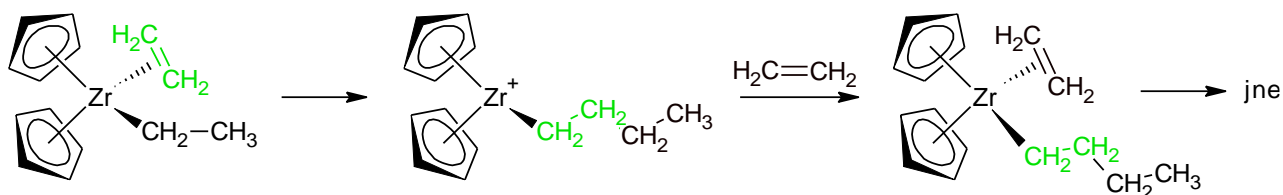
Radikaalpolümeerimisel võib toimuda ka ahela hargnemine. Kui tekkinud radikaal püüab kinni süsivesinikahela vesiniku, paikneb radikaaliline reaktsioonitsenter ümber ahela keskele:



Edasine polümerisatsioon kulgeb külghahela kasvuga:



Koordinatiivse polümerisatsiooni korral kulgeb polümerisatsioon katalüsaatori vahendusel.⁷ Katalüsaatoritena kasutatakse siirdemetallide komplekse ning ahela kasv toimub nende komplekside pinnal:



Kuna selles protsessis ei ole vaheühendeiks radikaalid, ei toimu ka ahela hargnemist. Hargnenud ahelaga polüetüleenil ahelate pakketihedus plastikus on väiksem kui lineaarsete ahelatega polümeeri korral. Seetõttu valmistatakse radikaalpolümeerimisel madala tihedusega polüetüleenil (LDPE, $d < 0,940 \text{ g/cm}^3$), koordinatiivsel polümerisatsioonil aga suure tihedusega polüetüleenil (HDPE, $d > 0,941 \text{ g/cm}^3$).

Kuna ahela katkemine on juhuslik, pole täpse molekulmassiga polümeeri nende meetoditega võimalik valmistada. Polümeeri struktuuris tähistatakse monomeeride arvu tähisega n , mis allub statistilisele jaotusele. Polümeeri saab iseloomustada keskmise monomeeride arvu ja molekulmassiga. Eriti kõrge molekulmassiga polüetüleenil (UHMWPE) polümeeriahelate molekulmass võib ulatuda miljonitesse, tavalise lineaarse PE ahelate keskmine molekulmass on aga paarisaja tuhande suurusjärgus.

Kirjandus:

Orgaanilise keemia õpikud:

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

Õppekeskkonnad internetis:

- <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/intro1.htm>
- <https://www.masterorganicchemistry.com/blog/>

⁷ Antud katalüüsi leiutamise eest omistati Karl Zieglerile ja Giulio Nattale 1963. aastal Nobeli keemiaauhind. Algne Ziegleri-Natta katalüsaator oli titaan(IV)kloriidi ja dietüüalumiiniumkloriidi segu.