

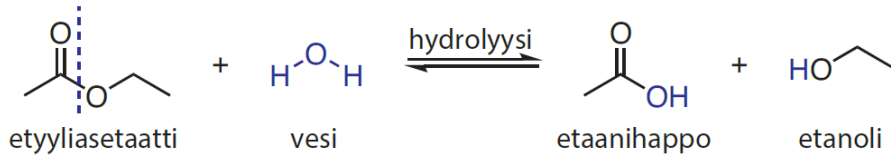
# Hydrolyysi pilkkoo molekyylejä pienemmiksi

KEMIALLINEN  
REAKTIO, KE4

## Määritelmä, hydrolyysireaktio:

*Hydrolyysi* on reaktio, jossa molekyyli pilkkoutuu veden vaikutuksesta kahteen osaan. *Hydrolyysireaktiossa* (joka on siis vastakkainen kondensaatiolle) kovalenttinen sidos katkeaa veden vaikutuksesta.

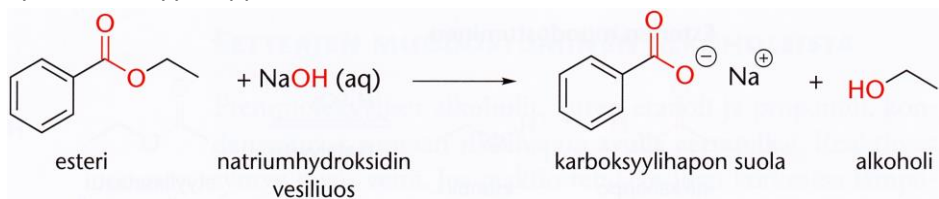
*Hydrolyysi*-sana tulee kreikasta ja tarkoittaa "vedellä hajottamista"



## Hydrolyysireaktioita

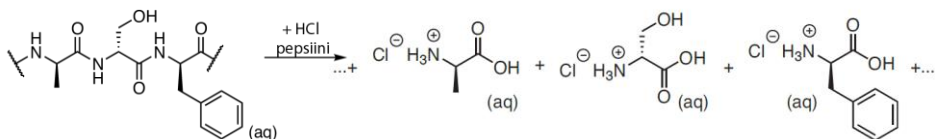
- Esteri + vesi  $\rightleftharpoons$  alkoholi + karboksyylihappo
- Amidi + vesi  $\rightleftharpoons$  karboksyylihappo + amiini

Esteröitymisen käänteisreaktio on esterihydrolyysi, joka tapahtuu happojen vesiliuoksissa pikkujalaa. Emäksisissä olosuhteissa hydrolyysi tapahtuu nopeammin. Tällöin syntyy karboksyylihappojen suoloja, koska hydrolyysissä syntyvä karboksyylihappo neutraloituu suolaksi.

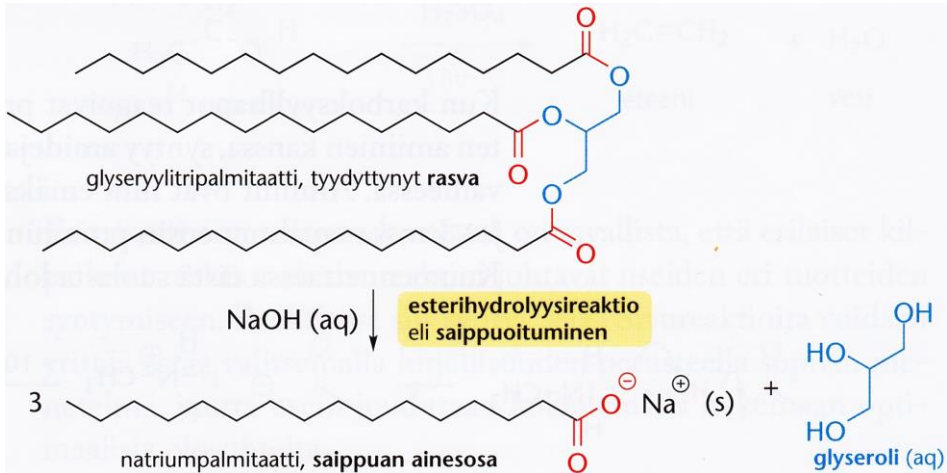


Hydrolyysireaktiota nopeuttavat happojen /emästen lisäksi myös entsyymit. Yleisesti hiilihydraatit hajoavat parhaiten happamissa, valkuaisaineet ja rasvat emäksisissä olosuhteissa.

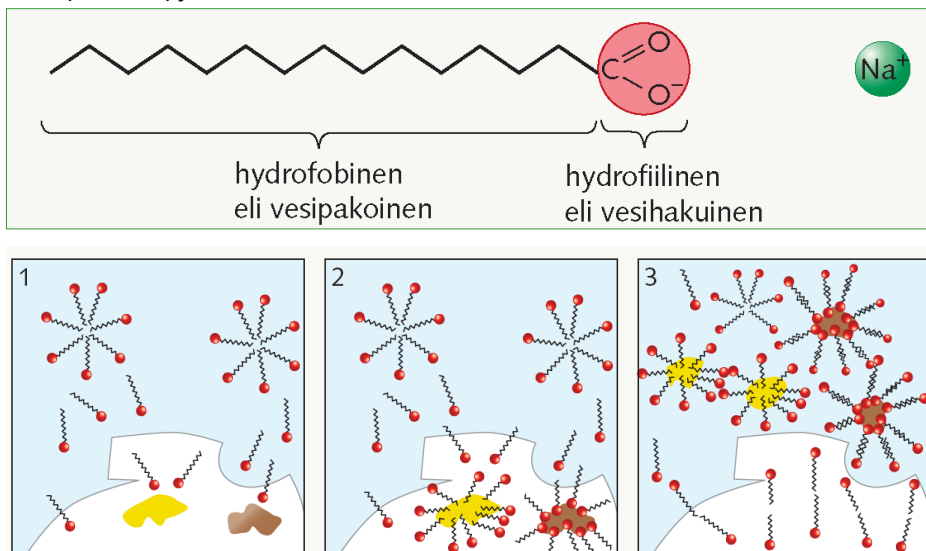
Proteiinien hydrolyysireaktioissa amidiryhmät katkeavat, jolloin syntyy vapaita aminohappoja. Mahanesteen sisältämä lämmin suolahappo HCl mahdollistaa amidiryhmien pilkkoutumisen. Pepsini on entsyymi, joka nopeuttaa hydrolyysiä.



Rasvat hydrolysoituvat rasvahapoiksi ja glyseroliksi, kun niitä keitetään KOH:n tai NaOH:n vesiliuoksessa. Rasvahapot neutraloituvat emäksisissä olosuhteissa **saippuaksi, joka on siis rasvahappojen natrium- tai kaliumsuolaa (kaliumsuolat nimeltään suopia)**. Reaktiota kutsutaan *saippuoitumiseksi*.



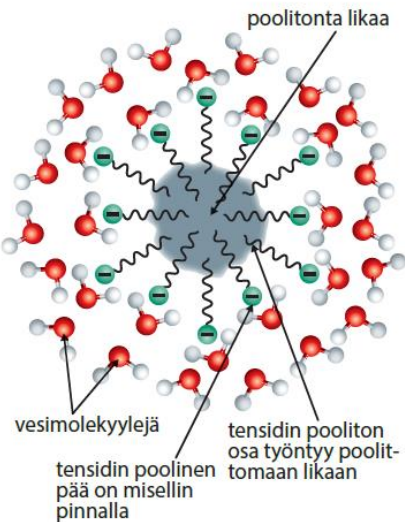
Saippuan pesuteho perustuu sähköisiin vuorovaikutuksiin. Saippua eli suola hajoaa vedessä ioneiksi. Positiivinen natrium (kalium) on hydratoituneena, mutta negatiivisen karboksylaatti-ionin ns. hydrofobinen pää tunkeutuu likaan (rasvaan) ja irrottaa lian esimerkiksi kankaasta.



Kun useiden tensidi-ionien poolittomat osat liittyvät rasvatahraan, ne irrottavat tahran ja muodostavat pallomaisen **misellin**, jonka keskelle lika jää.

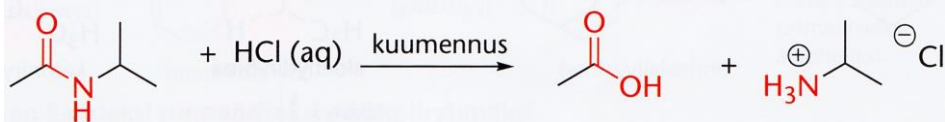
Misellin ulkopinnalla olevat negatiivisesti varautuneet päät hylkivät toisiaan, mutta sitoutuvat ioni-dipolisidosten avulla vesimolekyyliin.

Misellit huuhtoutuvat vesimolekyylien mukana pois.

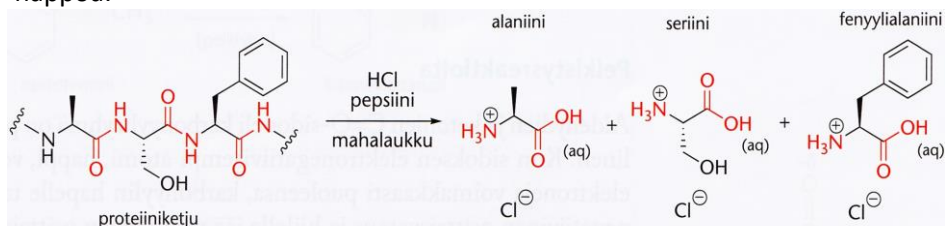


- Saippuan tensidit ovat ioneja, joissa on pooliton hiilivetyketju ja poolinen osa, jolla on negatiivinen varaus.
- Misellit muodostuvat tensidi-ioneista, jotka kerääntyvät yhteen ja muodostavat pallomaisia rakenteita. Vesiliuoksissa poolittomat osat kerääntyvät poolittomien aineiden ympärille misellin keskusta päin.

Amidien hydrolyysi on hidasta, koska amidiryhmä on hyvin pysyvä. Reaktioon tarvitaan poikkeukselliset olosuhteet, esimerkiksi kuuma vetykloridihappo.



Amidien hydrolyysiä tapahtuu esimerkiksi ruoansulatuksessa. Mahanesteessä on tehokkaita proteiineja hydrolysoivia entsyymejä kuten pepsiiniä ja suolahappoa.



Aminohappojen aminoryhmät ovat mahanesteen suolahapon vaikutuksesta ammoniumionimuodossa.

Yleisesti käytetyt eetterit, kuten dietyylieetteri, eivät hydrolysoiduu.

## Yhteenveto orgaanisista reaktioista

KEMIALLINEN  
REAKTIO, KE4

Orgaanisten molekyyliyhdisteiden reaktiot voidaan jakaa viiteen perustyyppiin: korvautumis-, liittymis- ja eliminaatio-, kondensaatio- ja hydrolyysi-, hapetus- ja pelkistys- sekä protolysoitumisreaktioihin.

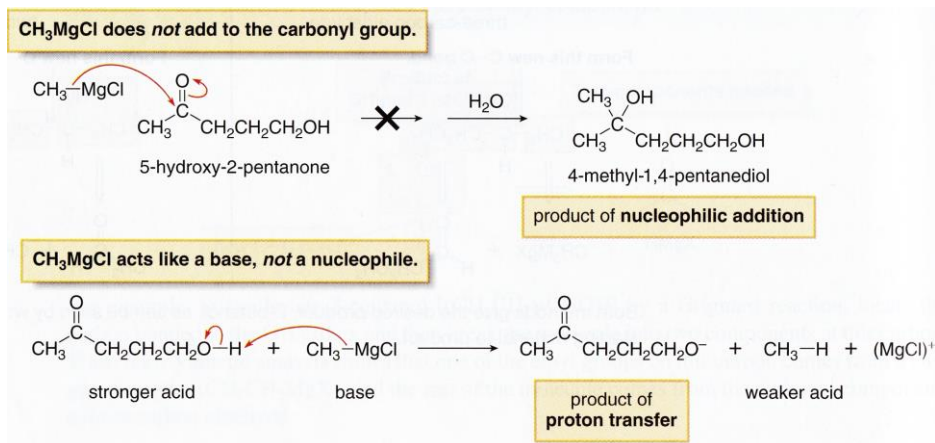
Se, mikä reaktio kulloinkin tapahtuu, voidaan päätellä reagoivista funktionaalisista ryhmistä.

Tärkeää on muistaa, että **orgaanisten yhdisteiden reaktiot kirjoitetaan rakennekaavoja käyttäen!** Eli piirretään molekyylit. (Marvinsketch)

Halutun orgaanisen yhdisteen valmistaminen on usein sarja eri reaktioita. → esimerkit.

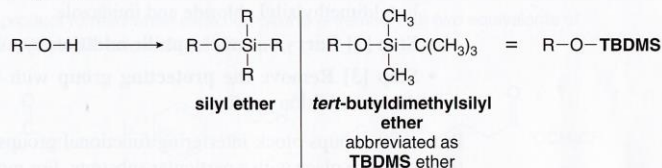
Joskus yhdisteen muu funktionaalinen ryhmä ehtii reagoida käytetyn reagenssin kanssa ja tavoiteltu reaktio halutun funktionaalisen ryhmän kanssa jää toteutumatta. Tällöin hyödynnetään ns. "protecting groups" tyyppistä menetelmää ja saadaan haluttu vaikutus juuri sinne minne halutaankin. Tätä asiaa ei kysytä kokeessa eikä seuraavia kolmea diaa.

Halutaan reaktio C=O-sidokseen, mutta käytetyn reagenssin  $\text{CH}_3\text{MgCl}$  emäsluonteesta johtuen reaktio tapahtuukin hydroksidiryhmän  $\text{OH}^-$  kanssa.

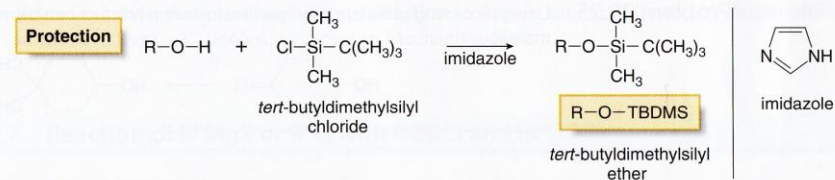


Suojataan hydroksidiryhmä  $\text{OH}^-$  käyttäen alkoholeille toimivaa suojausyhdistettä TBDMS:ää ja puretaan suojaus myöhemmin yhdisteellä tertbutyyliammonium fluoridilla, eli...

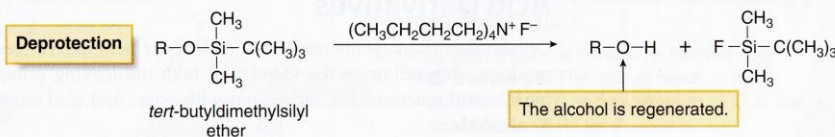
A common OH protecting group is a **silyl ether**. A silyl ether has a new O–Si bond in place of the O–H bond of the alcohol. The most widely used silyl ether protecting group is the ***tert*-butyldimethylsilyl ether**.



*tert*-Butyldimethylsilyl ethers are prepared from alcohols by reaction with *tert*-butyldimethylsilyl chloride and an amine base, usually imidazole.



The silyl ether is typically removed with a fluoride salt, usually **tetrabutylammonium fluoride**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{F}^-$ .

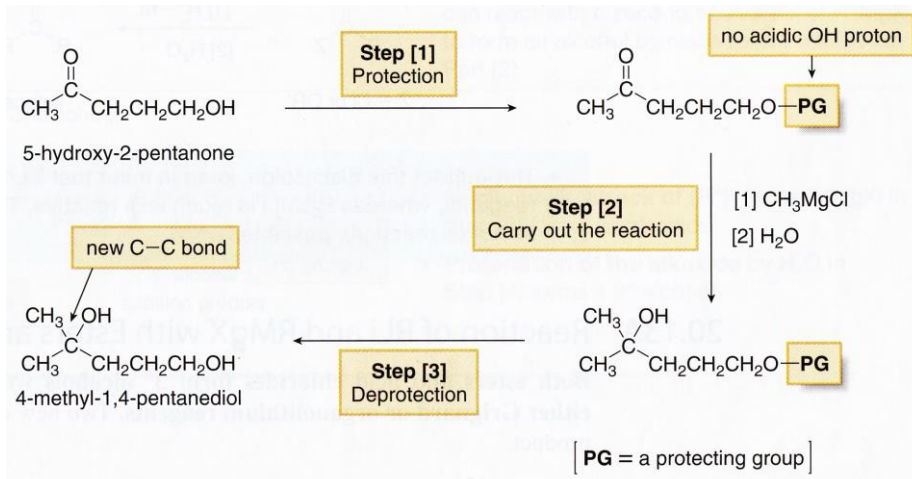


Saadaan haluttu reaktio aikaiseksi

Vaihe 1: suojaus

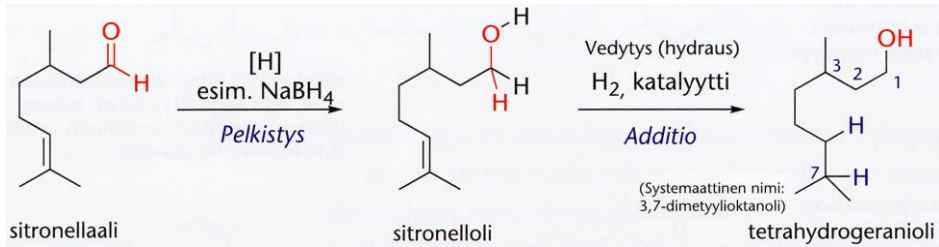
Vaihe 2: suoritetaan reaktio

Vaihe 3: puretaan suojaus

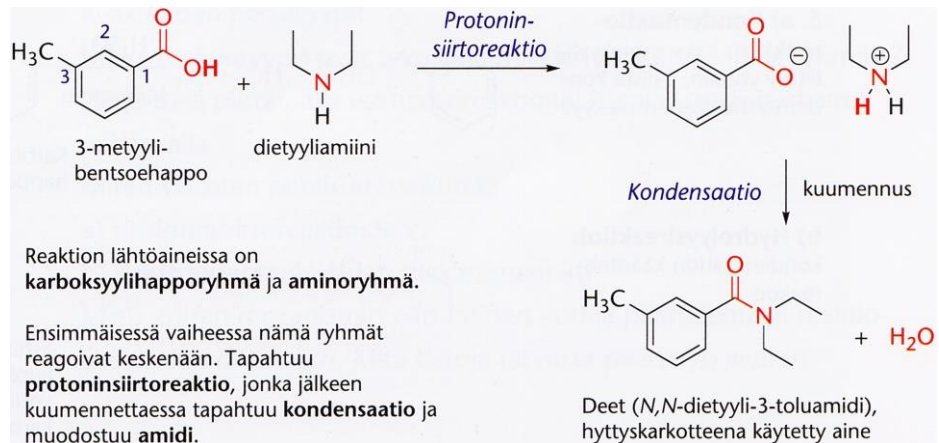


Esimerkkejä reaktiosarjoista, joissa käytetään useampaa kuin yhtä orgaanisten yhdisteiden reaktioita.

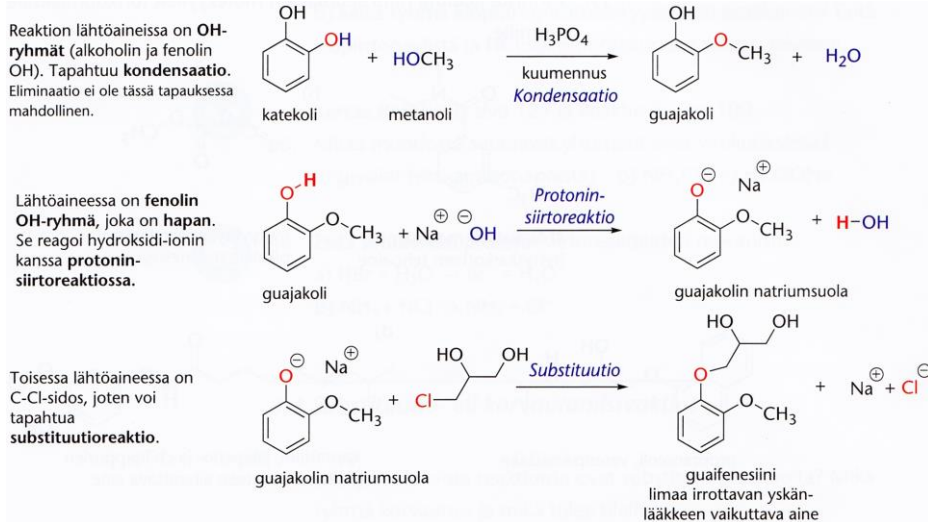
**Esimerkki 1:** Sitruunan- ja kukkaistuksuisten hajusteiden sitronellin ja tetrahydrogeraniolin valmistus: Ensin pelkistysreaktio, sitten hydraus.

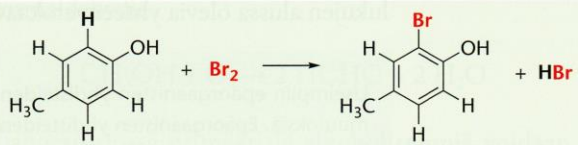
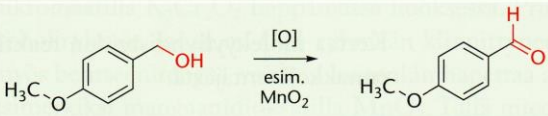
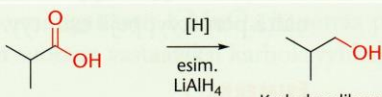


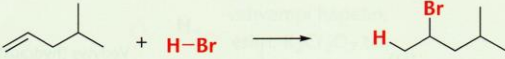
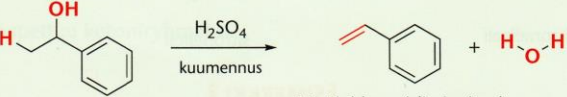
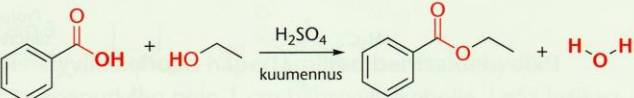
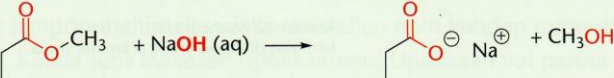
**Esimerkki 2:** Hyttyskarkotteena käytetty amidi Deet voidaan valmistaa seuraavasti:



**Esimerkki 3:** Yskänlääkkeenä limaa irrottavan aineen, guaifenesiinin, valmistus tapahtuu kolmivaiheisella reaktiosarjalla:



Reaktiotyyppi	Esimerkkireaktio
<b>1. Protoninsiirtoreaktiot:</b> happo luovuttaa protonin emäkselle	<p>Vesi toimii emäksenä eli protonin vastaanottajana.</p> $\text{H}-\ddot{\text{Br}}: + \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \longrightarrow :\ddot{\text{Br}}:^- + \text{H}-\overset{\text{H}}{\overset{+}{\text{O}}}-\text{H}$ <p>happo                      vesi                      bromidi-ioni                      oksoniumioni</p> <p>Protoni <math>\text{H}^+</math> siirtyy HBr:lta <math>\text{H}_2\text{O}</math>:lle.</p>
<b>2. Substituutioreaktiot:</b> atomi tai atomiryhmä korvautuu	 <p>Vetyatomi korvautuu eli substituutuu bromiatomilla.</p>
<b>3. a) Hapetusreaktiot:</b> molekyylin liittyy happea tai molekyylistä poistuu vetyä	 <p>Primäärinen alkoholi hapetuu aldehydiksi.</p>
<b>b) Pelkistysreaktiot:</b> molekyylistä poistuu happea tai molekyylin liittyy vetyä	 <p>Karboksyylihapporyhmä pelkistyy (aldehydi-välivaiheen kautta) primäärisiksi alkoholiksi.</p>

<p><b>4. a) Additioreaktiot:</b> kaksois- tai kolmoissidokseen liittyy pieni molekyyli</p>	 <p>Vetybromidi liittyy kaksoissidokseen siten, että vety liittyy siihen hiileen, jossa on ennestään enemmän vetyjä (Markovnikovin sääntö).</p>
<p><b>b) Eliminaatioreaktiot:</b> pieni molekyyli lohkeaa, syntyy kaksois- tai kolmoissidos (addition käänteisreaktio)</p>	 <p>Vesi lohkeaa (eliminoituu) kuumennettaessa alkoholia hapon läsnäollessa. Syntyy uusi C=C-sidos.</p>
<p><b>5. a) Kondensaatio-reaktiot:</b> kaksi molekyyliä liittyy yhteen, välistä kondensoituu pieni molekyyli</p>	 <p>Karboksylihapoista ja alkoholeista syntyy happokatalyytin vaikutuksesta esteriä.</p>
<p><b>b) Hydrolyysireaktiot:</b> kondensaation käänteisreaktio</p>	 <p>Esterit hydrolysoituvat emäksisissä liuoksissa, kuten natriumhydroksidin vesiliuoksessa. Tuotteena syntyy karboksylihapon suolaa ja alkoholia.</p>