

Substituutiassa atomi/atomiryhmä korvautuu toisella

KEMIALLINEN
REAKTIO, KE4

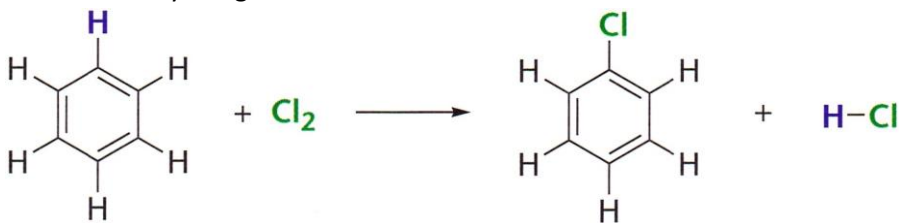
Määritelmä, korvautumisreaktio:

Korvautumis- eli substituutioreaktiossa molekyylin atomi tai atomiryhmä korvautuu toisella atomilla tai atomiryhmällä.

Esimerkkireaktioita	Reagoivat funktionaaliset ryhmät	Tavallisia reagensseja
<p>Perusreaktiotyyppi</p> $\text{C}(\text{R})_3\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{C}(\text{R})_3\text{Y} + \text{X}$	<p>Vetyatomi korvautuu</p> <p>hiilivetyrunkon vedyt, aromaattisen renkaan vedyt</p> <p>Halogeniatomi korvautuu</p> <p>halogeeniyhdisteet</p>	<p>Vetyatomin korvautuminen:</p> <p>Halogeenit (Cl_2, Br_2), typpihappo HNO_3</p> <p>Halogeniatomin korvautuminen:</p> <p>hydroksidi-ioni, alkoksidi-ioni, ammoniakki NH_3 ja amiinit (emäksisissä olosuhteissa)</p>
<p>Esimerkkireaktioita</p> <p>vedyn korvautuminen</p> <p>halogeenin korvautuminen</p> <p>Ei fluori !</p>		

Substituutioreaktio on tyypillinen alkaaneille, sykloalkaaneille (siis tyydyttyneille hiilivedyille), halogeeniyhdisteille ja aromaattisille yhdisteille.

Korvautumisreaktioissa muodostuu lisäksi aina jokin pieni molekyyli, kuten esimerkiksi vetyhalogenidi tai vesi.



Esimerkkejä

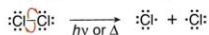
Halogenoituja hiilivetyjä valmistetaan suoraan alkaaneista korvautumisreaktiolla. Nämä reaktiot tarvitsevat *korkeaa lämpötilaa* tai *voimakasta säteilyä*. Siksi reaktiot ovat mekanismeiltaan monimutkaisia ja usein syntyy erilaisen halogenoitujen hiilivetyjen seos. Myös katalyyttejä käytetään.

Alkaanien ja sykloalkaanien halogenointi tapahtuu radikaalimekanismeilla. Esimerkiksi metaanin vetyatomit voidaan yksitellen korvata klooriatomilla, kunnes kaikki vedyt on korvattu:

Mechanism 15.1 Radical Halogenation of Alkanes

Initiation

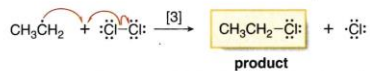
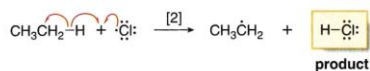
Step [1] Bond cleavage forms two radicals.



- The reaction begins with homolysis of the weakest bond in the starting materials using energy from light or heat.
- Thus, the Cl–Cl bond ($\Delta H^\circ = 58$ kcal/mol), which is weaker than either the C–C or C–H bond in ethane ($\Delta H^\circ = 88$ and 98 kcal/mol, respectively), is broken to form two chlorine radicals.

Propagation

Steps [2] and [3] One radical reacts and a new radical is formed.

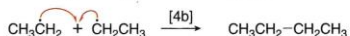
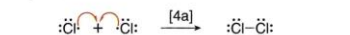


Repeat Steps [2], [3], [2], [3], again and again.

- The Cl \cdot radicals are highly reactive (they lack an octet of electrons), so they abstract a hydrogen atom from ethane (Step [2]). This forms H–Cl and leaves one unpaired electron on carbon, generating the ethyl radical (CH₃CH₂·).
- CH₃CH₂· is highly reactive, so it can abstract a chlorine atom from Cl₂ (Step [3]), forming CH₃CH₂Cl and a new chlorine radical (Cl \cdot).
- The Cl \cdot radical formed in Step [3] is a reactant in Step [2], so Steps [2] and [3] can occur repeatedly without an additional initiation reaction (Step [1]).
- In each propagation step, one radical is consumed and one radical is formed. The two products—CH₃CH₂Cl and HCl—are formed during propagation.

Termination

Step [4] Two radicals react to form a σ bond.



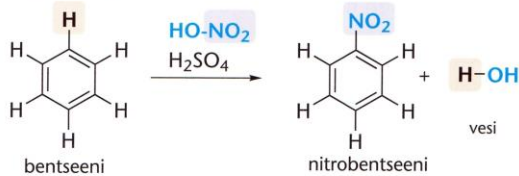
- To terminate the chain, two radicals react with each other in one of three ways (Steps [4a, b, and c]). Because these reactions remove reactive radicals and form stable bonds, they prevent further propagation via Steps [2] and [3].

Syklopropanin rengasrakenne on hyvin jännittynyt, koska sen hiiliatomien sidosorbitaalit eivät pääse suuntautumaan tetraedrimuotoon. Rengas ei siis ole kovin pysyvä, vaan saattaa aueta. Tällöin vapaat sidoselektronit aiheuttavat additioreaktion, ei substituutiota.



Muita tärkeitä aromaattisia korvautumisreaktioita ovat bentseenin ja toluenin nitraukset sekä alkylointi, eli lisätään jokin alkyyliryhmä (metyyli $-\text{CH}_3$, etyyli $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ tai propyyli $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ryhmä, jne.)

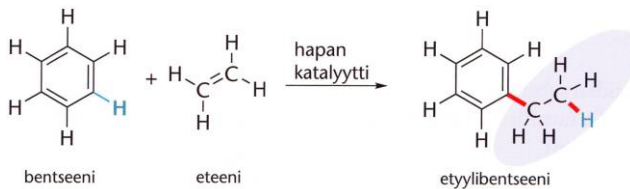
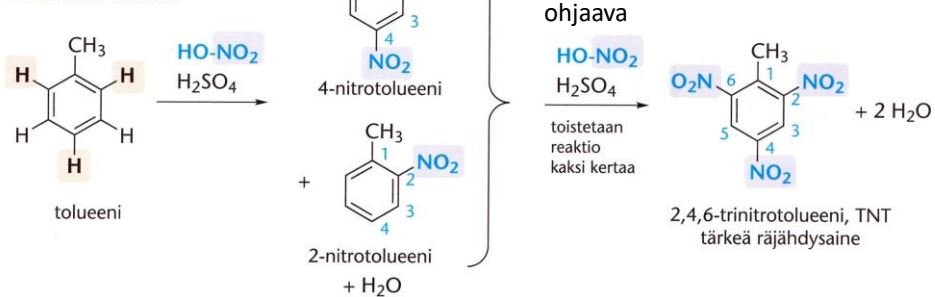
Bentseenin nitraus



Typpihappo HNO_3 voidaan kirjoittaa myös HO-NO_2 , jotta nähdään, mihin typpihapon atomit päätyvät reaktiossa.

Aromaattisilla yhdisteillä puhutaan ns. orto/para-ohjaavista ryhmistä ja meta-ohjaavista ryhmistä. Tässä metyyliryhmä on orto/para-ohjaava

Toluenin nitraus

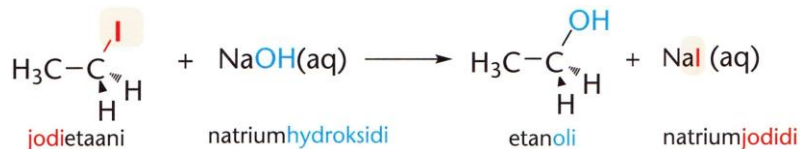


Reaktio voidaan luokitella myös eteenin additioreaktioksi. Bentseeni liittyy eteeniin, eteenin kaksoissidos purkautuu ja syntyy kaksi uutta α -sidosta.

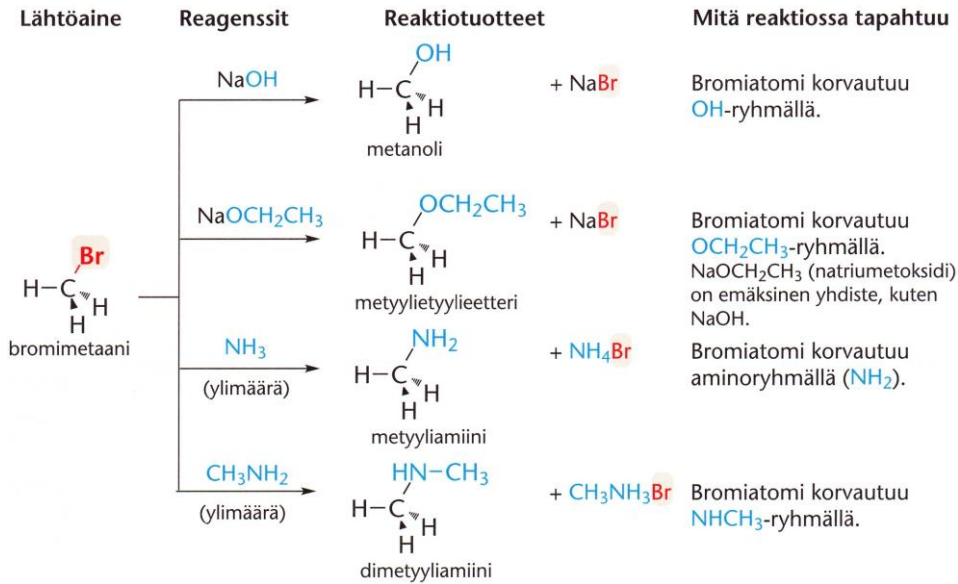
Etylibentseeniä on moottori-polttoaineissa.

Bentseenirenkaan vety korvautuu etyyliyhdyllä ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

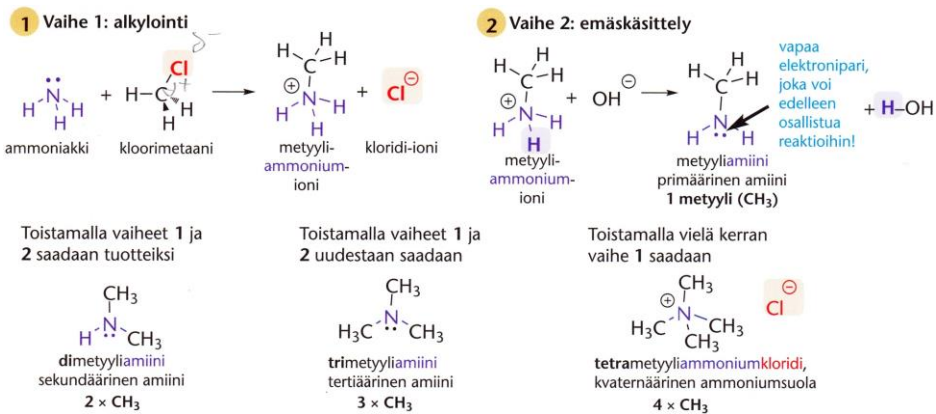
Hiilirungossa olevan halogeeniatomin voi helposti korvata happea tai tyyppeä sisältävä funktionaalinen ryhmä. Tuotteena saadaan alkoholeja, eettereitä, tai amiineja. Tässä reaktiossa tarvitaan emäksiset olosuhteet.



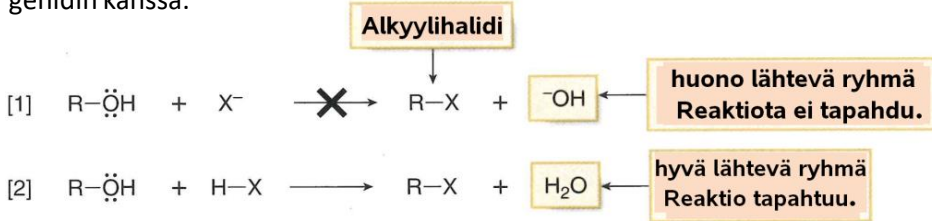
Amiinien ja ammoniakkin reaktioita alkyylihalogenidin kanssa kutsutaan **alkylointireaktioiksi**. Voidaan ajatella, että yksi ammoniakkin vedyistä korvautuu alkyyliryhmällä.



Metyyliamiinissa on edelleen vapaa elektronipari, joten reaktio voi edetä vielä. Saadaan ns. useampikertainen alkylointi (lähinnä tiedoksi).

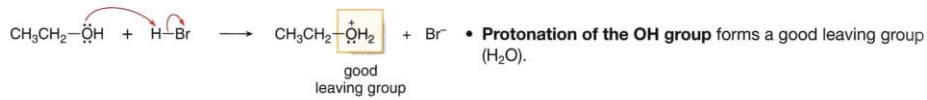


Joskus tulee haluttu korvattava ryhmä muuttaa hyväksi lähteväksi ryhmäksi. Esimerkiksi alkoholi ei reagoi halogeeni-ionin kanssa, mutta reagoi vetyhalogenin kanssa.

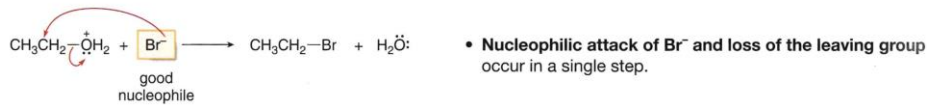


Mechanism 9.5 Reaction of a 1° ROH with HX—An S_N2 Mechanism

Step [1] The O atom is protonated.

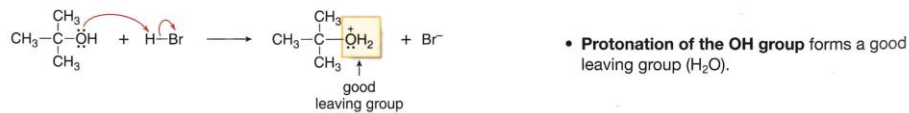


Step [2] The C–O bond is broken as the C–Br bond is formed.

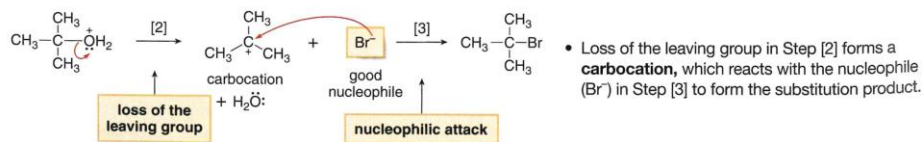


Mechanism 9.6 Reaction of 2° and 3° ROH with HX—An S_N1 Mechanism

Step [1] The O atom is protonated.



Steps [2] and [3] The C–O bond is broken, and then the C–Br bond is formed.



Mitä pitää osata korvautumisreaktioista?

Perusidea, mitkä hiilivedyt kuuluvat korvautumisreaktioluokkaan ja jokin esimerkki, esim. halogenointi. Ei vaikeita mekanismeja eikä monisteen S_N1- tai S_N2-mekanismeja eikä useampikertaista alkylointia jne.

Lisätietoa

Määritelmä, elektrofiili ja nukleofiili:

Sellaista hiukkasta, joka pystyy muodostamaan uuden kovalenttisen sidoksen vapaan elektroniparinsa avulla, kutsutaan *nukleofiiliksi* (ydinhakuiseksi), merkitään Nu:, jossa kaksoispiste tarkoittaa vapaata elektroniparia. Nukleofiili liittyy helposti poolisen ryhmän (sidoksen) positiivisen osittaisvarauksen δ^+ saaneeseen atomiin.

Elektrofiili (elektronihakuinen), merkitään E, on puolestaan aine, joka uuden kovalenttisen sidoksen muodostuessa ottaa vastaan elektroniparin. Elektrofiili liittyy helposti poolisen ryhmän (sidoksen) negatiivisen osittaisvarauksen δ^- saaneeseen atomiin. Elektrofiili nimensä mukaisesti hakeutuu myös sinne missä on elektroneja tarjolla (kaksois-, kolmoissidokset).

Esimerkkejä: Tyypillisiä nukleofiilejä ovat mm.



Vastaavasti tyypillisiä elektrofiilejä ovat mm.

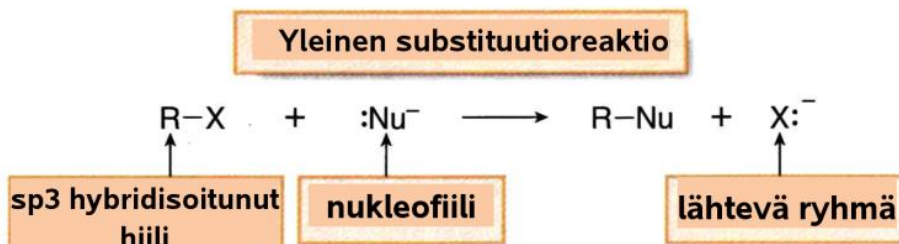


Kemiassa puhutaan elektrofiilisestä substituutio-/additioreaktiosta ja nukleofiilisestä substituutioreaktiosta (katso netti lisätiedot).

Nukleofiilisen substituutioreaktion yleispiirteet:

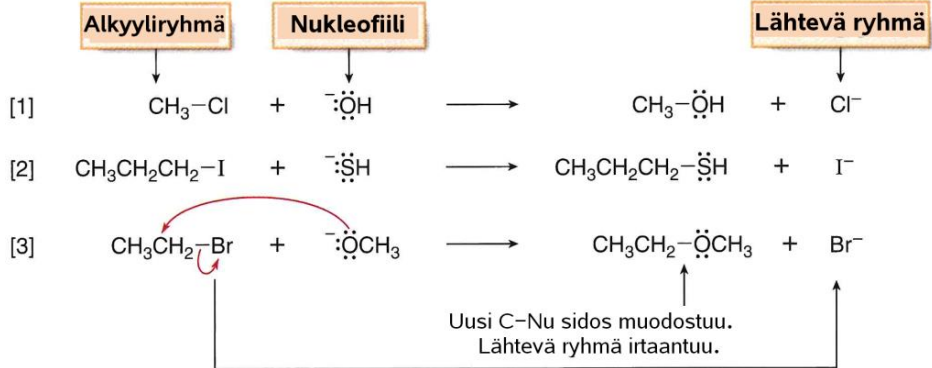
Tarvitaan kolme komponenttia:

- [1] **R** – Alkyyli ryhmä R, jossa sp^3 -hybridisoitunut hiili on liittyneenä lähtevään ryhmään X.
- [2] **X** – Lähtevä ryhmä X (atomi tai atomiryhmä), jolla on kyky ottaa vastaan elektronitiheyttä C – X sidoksesta. Tyypillisimmät lähtevät ryhmät ovat halogeeniatomit –X, mutta myös esim. $-\text{OH}_2^+$ ja $-\text{N}_2^+$.
- [3] **:Nu⁻** – Nukleofiili. Nukleofiili sisältää vapaan elektroniparin tai π sidoksen, mutta ei välttämättä negatiivista varausta.



Mutta muista, että esimerkiksi aromaattisilla yhdisteillä substituutio tapahtuu elektrofiilisesti.

Esimerkkejä 1:



Esimerkki 2:

