UiT

NORGES
ARKTISKE
UNIVERSITET

# REAKSJONSMEKANISMER I ORGANISK KJEMI

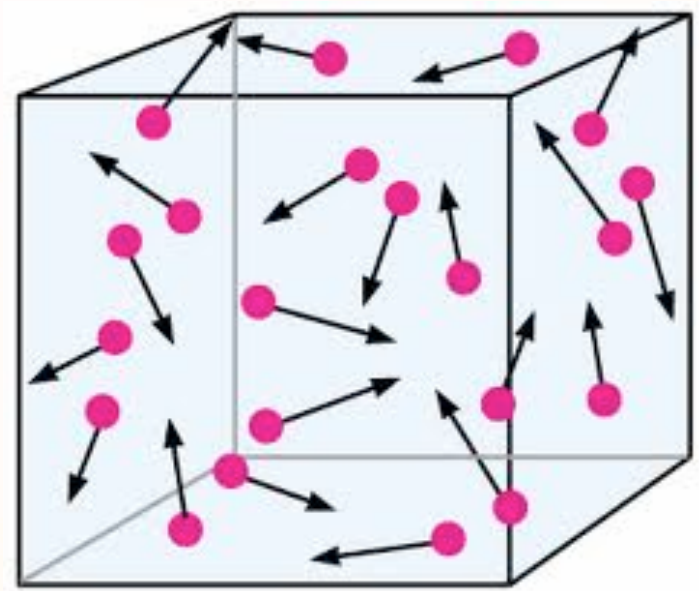
*Presentasjonsslides med øvingsoppgaver*

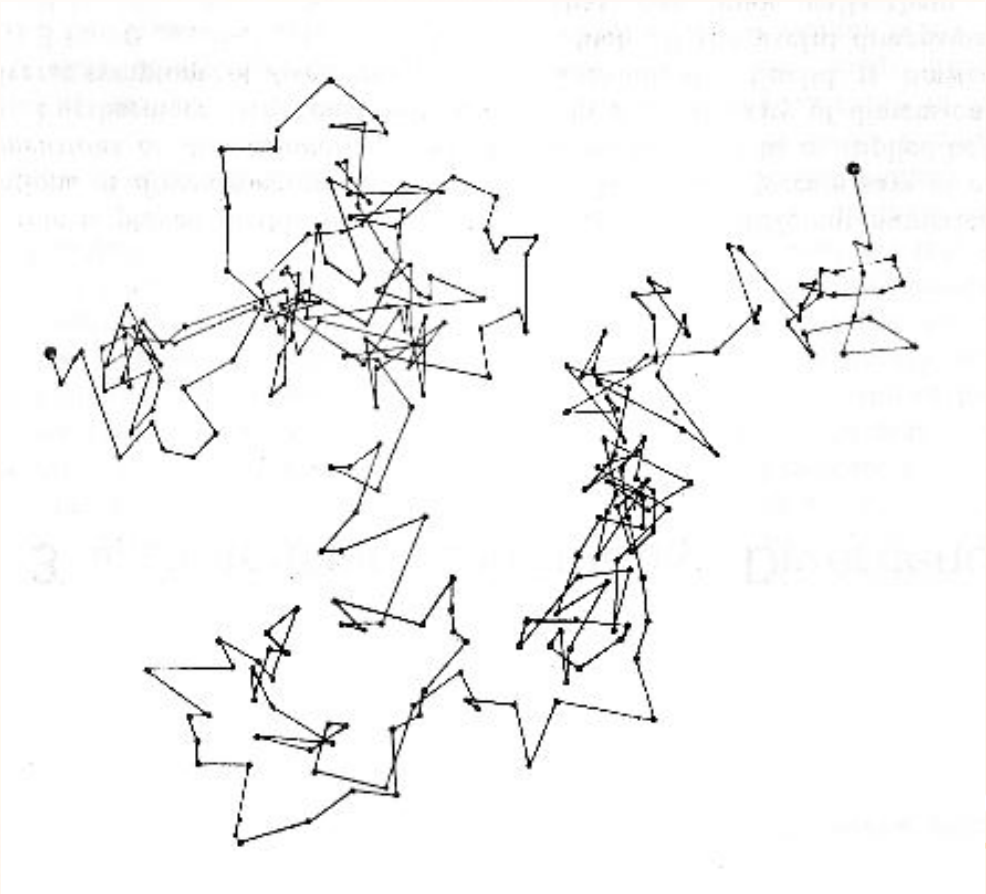
Mars 2015

Jørn Hansen

UNIVERSITETET I TROMSØ

# Hvordan oppfører molekyler seg?



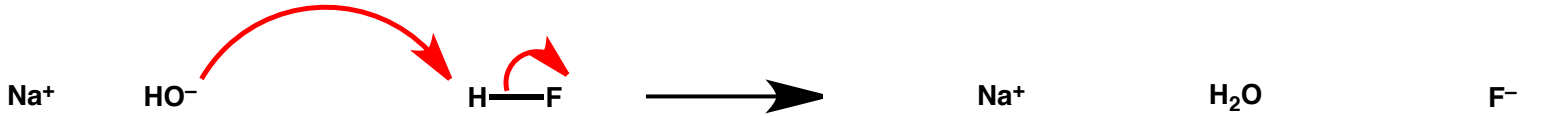


# Kjemi 2 læreplan

- Addisjon
- Eliminasjon
- Hydrolyse
- Kondensasjon
- Substitusjon

# Bøyd-pil notasjon

- I en kjemisk reaksjon brytes og dannes bindinger – altså elektroner bytter plass!
- I organisk kjemi brukes piler til å angi *hvor elektronene flyter i reaksjonsforløpet*
- Eksempel – en syre/base reaksjon

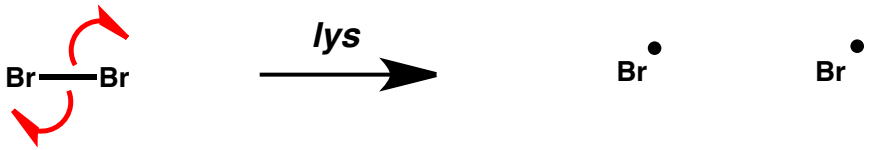



*Natrium hydroksyd* *Flussyre* *Natriumion* *Fluoridion*

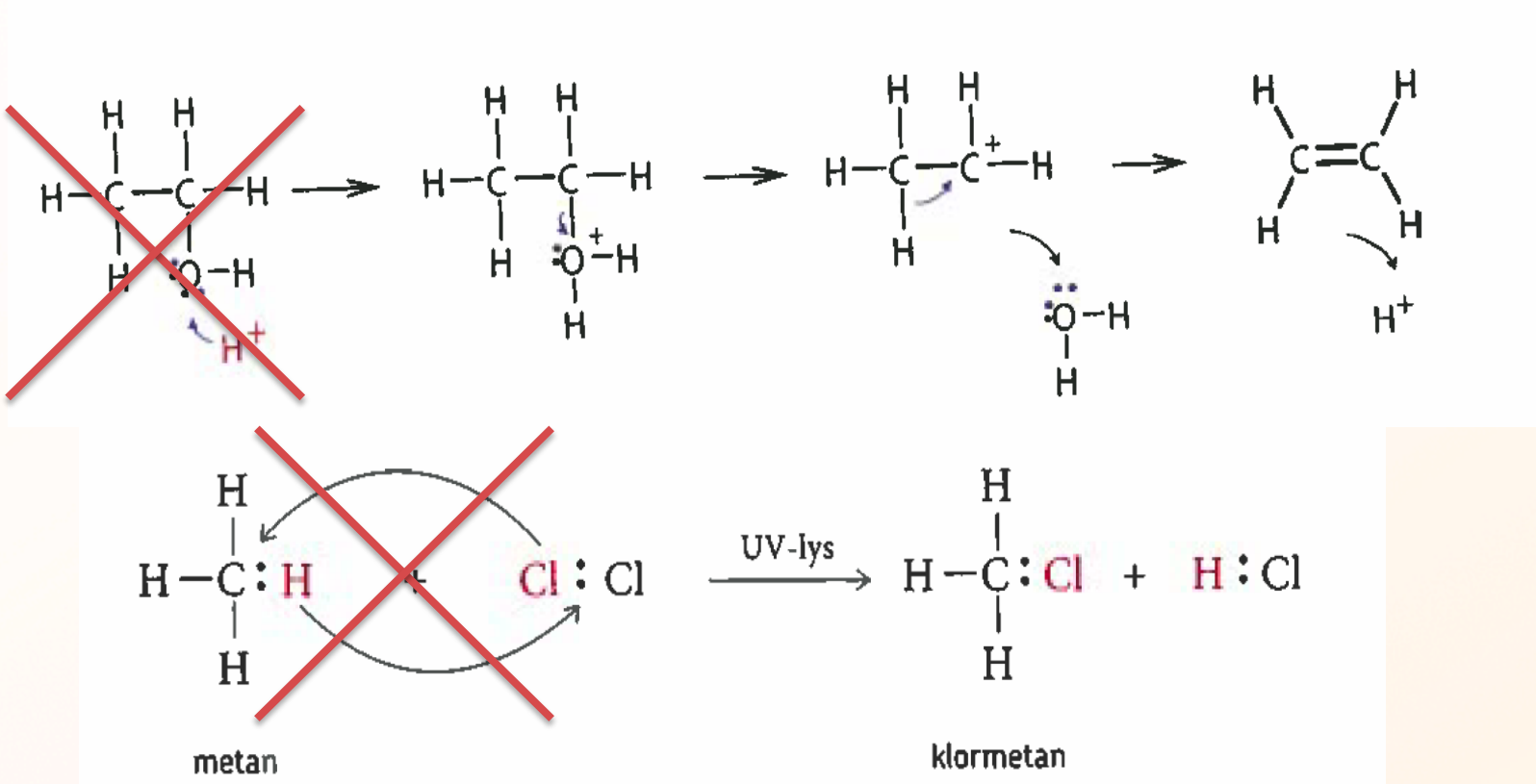
*ElektronPAR beveger seg*

*ETT elektron beveger seg*

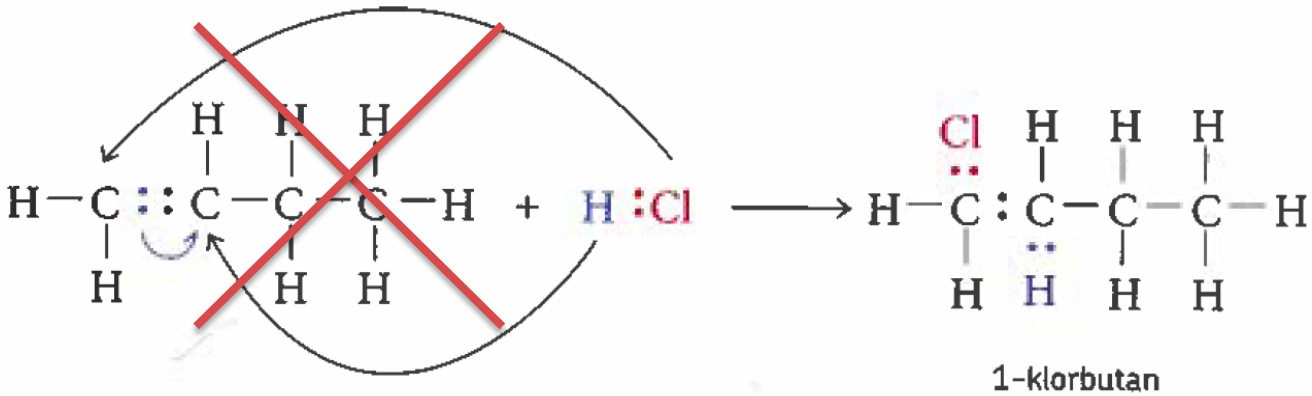
*FRA ELEKTRON-RIKT STED (NUKLEOFIL)*
*TIL ELEKTRON-FATTIG STED (ELEKTROFIL)*

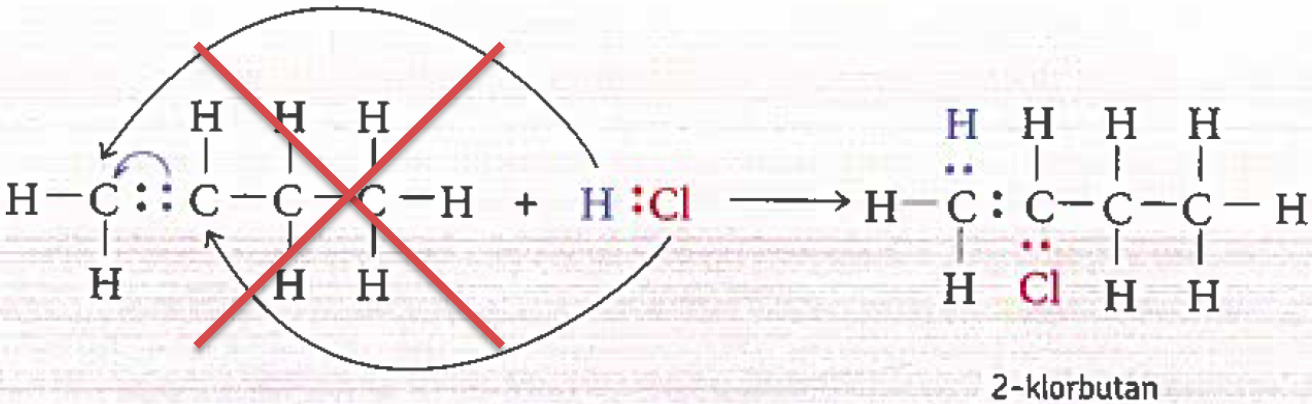


# Fra Lærebøker i kjemi 2

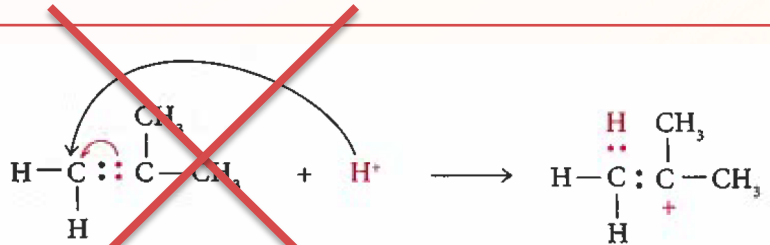


# Fra Lærebøker i kjemi 2

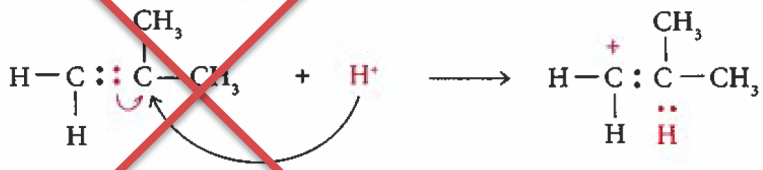


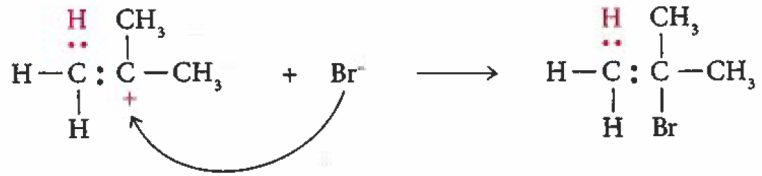
# Fra Lærebøker i kjemi 2



eller



I den første reaksjonen er C-atomet med den positive ladningen bundet til tre andre C-atomer, mens det er bundet til ett annet C-atom i den andre reaksjonen. Det betyr at det er det øverste karbokationet som er mest stabilt, og det dannes derfor mest av 2-brom-2-metylpropan.



2-brom-2-metylpropan

***Finnes ingen logikk eller fornuft i dette – nesten umulig å lære!***

# Hvordan lager man reaksjonsmekanismer?

1. Lag strukturformler med elektronpar på heteroatomer

2. Identifiser ELEKTROFIL og NUKLEOFIL

3. Bøyd pil-notasjon

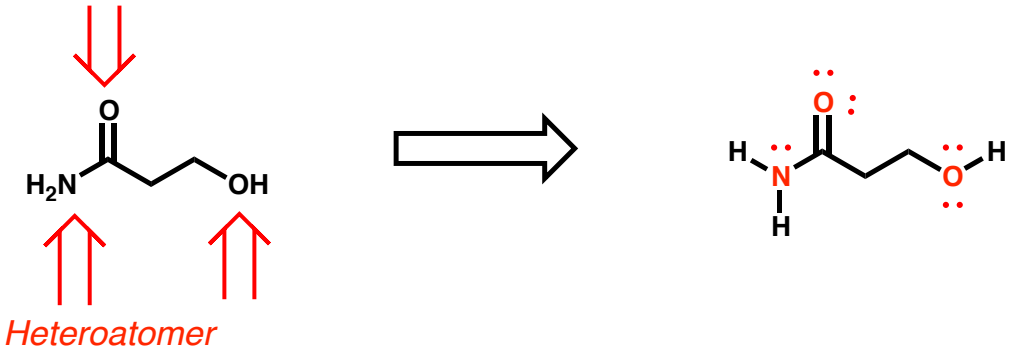
4. Formell ladning

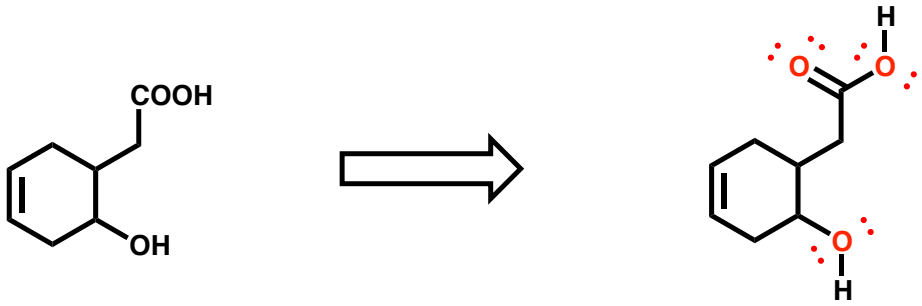
5. Hvordan velger man hvilket elektronpar som reagerer hvis flere?
    1. Produkthintet
    2. Stabilitet av intermediater

6. De fleste mekanismer har flere steg

# 1 Tegn strukturformler og fyll inn frie elektronpar på heteroatomer

- Tegn strukturformel helt ut
- Heteroatomer: *alt som ikke er karbon eller hydrogen, altså O, N, S, Br etc...*
- Tegn inn elektronpar på heteroatomene slik at ***oktettregelen*** oppfylles (8 $e^-$)



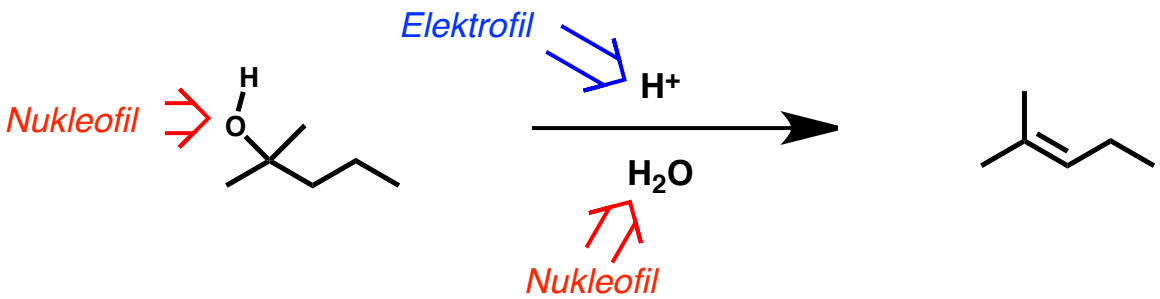
# 2 Bestem hva som er nukleofil og hva som er elektrofil

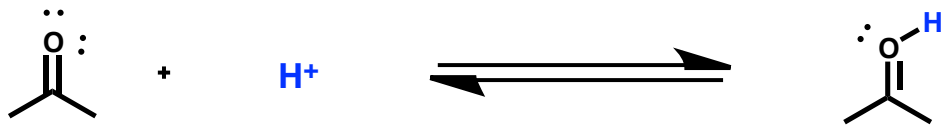
- Elektrofilen har typisk et *elektronfattig atom* - det kan være med positiv ladning (+) eller partiell positiv ladning (δ+) hvis det er bundet til ett eller flere *elektronegative atomer.*

- Mineralsyrer (HCl, HBr, $HNO_3$ etc) eller sterke organiske syrer blir fullt ionisert i løsning

- Gruppe IIIA-elementer (B, Al etc) har typisk kun 6 valenselektroner og er derfor elektrofiler.

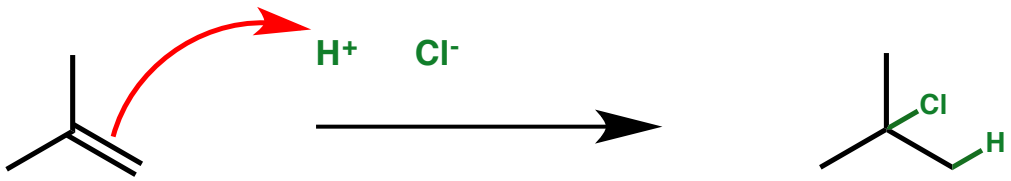
- Nukleofilen har typisk et *elektronrikt atom*, med negativ ladning (–) eller frie elektronpar



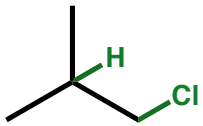
# 2 Dobbeltbindinger kan være nukleofil

- *En litt mer uvanlig nukleofil - ikke noe fritt elektronpar*
- *Det ene elektronparet i en dobbeltbinding er mindre stabilisert og kan danne bindinger*
- *Spesielt mot sterke syrer (feks HCl) og halogener (feks $Br_2$)*




*Addisjon av HCl til alken*

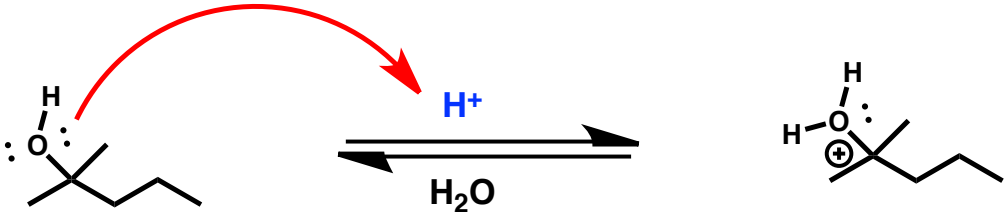
- *Hvorfor dannes ikke denne?*

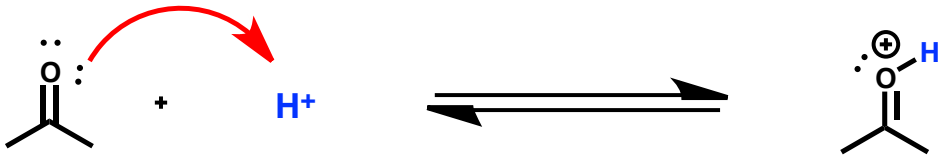



- *Regioselektivitet*

# 3 Bruk bøyde piler

- *Bruk bøyde piler for å vise elektronflyten fra atomer som "donerer" frie elektronpar (eller noen ganger dobbeltbindingselektroner) til elektrofattige atomer.*



# 4 Beregn formell ladning

- *Siden elektrontettheten rundt det nukleofile og det elektrofile atomet endrer seg i reaksjonen, vil de kunne få eller miste ladning under reaksjonen.*
- *Verktøyet vi bruker kalles FORMELL LADNING og kan beregnes slik:*

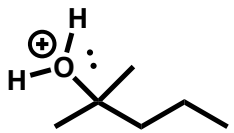
**Formell Ladning på atom = X – Y – Z**

**hvor**

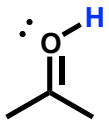
**X = ant. valenselektroner rund nøytralt atom (gruppenummer)**

**Y = ant. frie elektroner**

**Z = 1/2 ganger antall elektroner i bindinger til atomet**

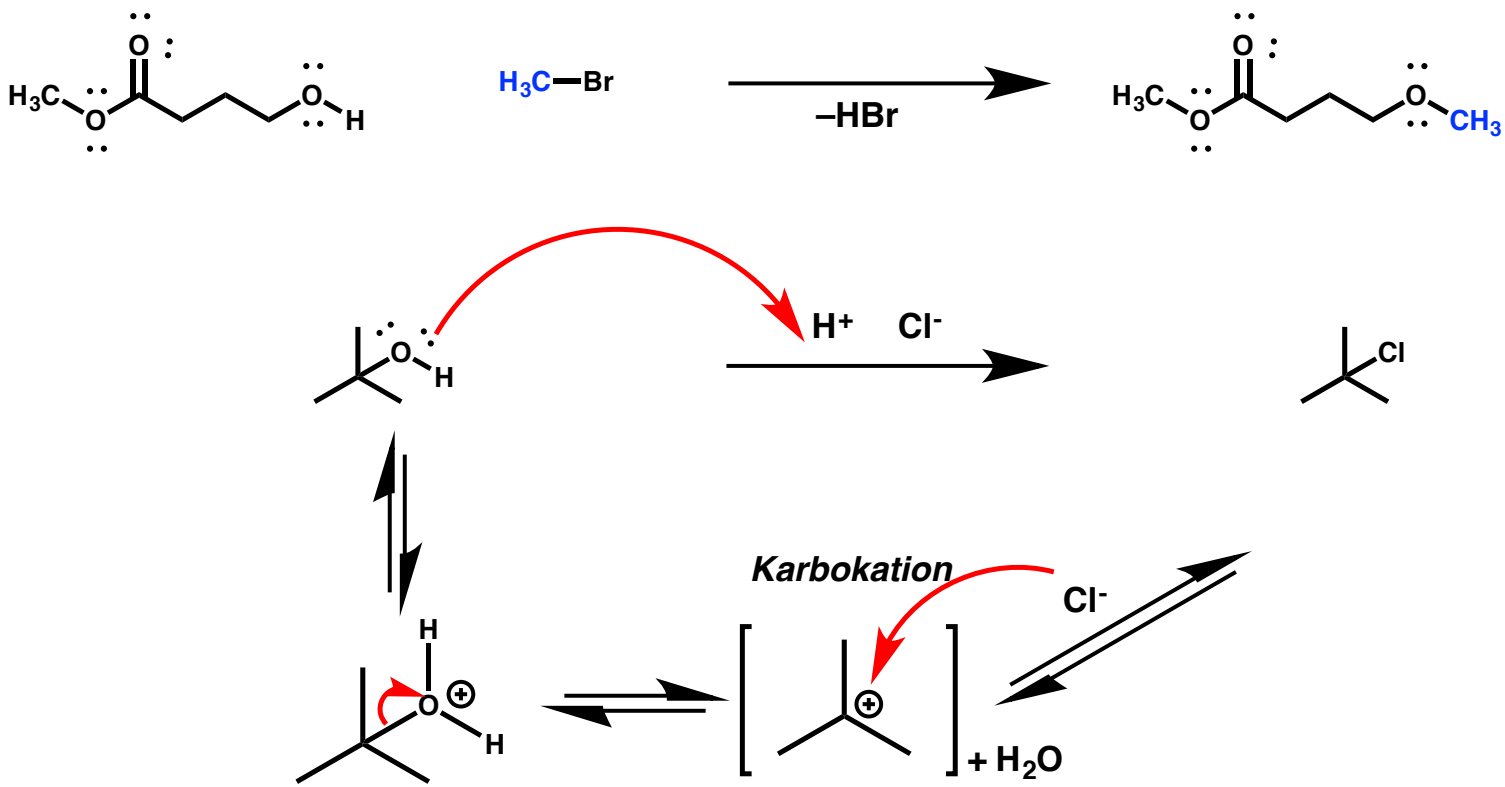



**O:**
**6 valenselektroner (Gr6)–**
**2 frie elektroner –**
**3 (1/2 ganger 6 bindingselektroner)**
**= +1**



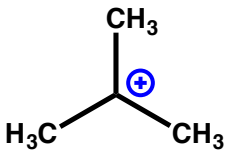
# 5 Valg av elektronpar

- *Det kan være mange nukleofile elektronpar – hvilket velger vi i reaksjonen?*
- *Tips 1: Se på produktet!*
- *Tips 2: Se etter stabilitet*

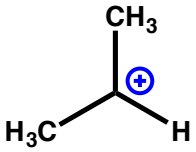


# 5 Valg av elektronpar - Karbokationer

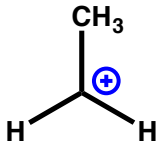
- *Stabilitet på karbokationer bestemmer ofte reaksjonsvei*
- *Karbokationer hvor den positive ladningen kan stabiliseres er favorisert*
- *Karbokationer hvor den positive ladningen IKKE kan stabiliseres dannes ikke!*




>

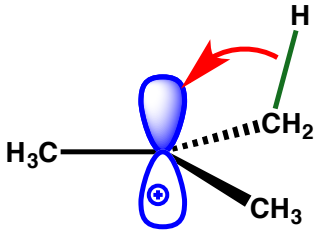


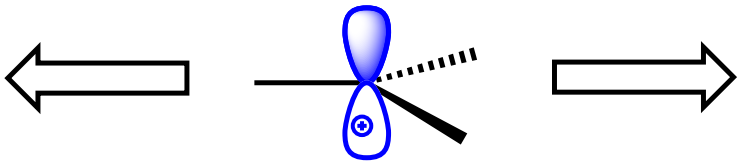

>

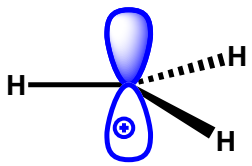



*tertiær* | *sekundær* | *primær*

- *Dannes lett* | *Kan dannes* | *Dannes ikke*





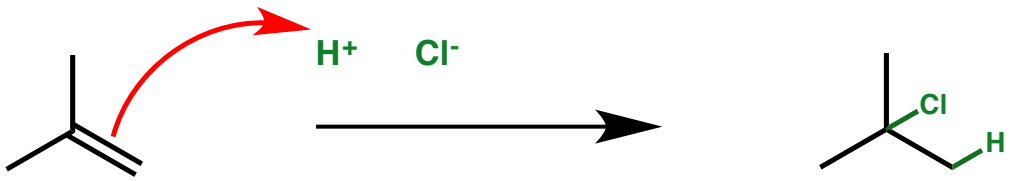

- *Stabilisering vha C-H bindingselektroner*

- *Plant*
- *Positivt ladet*
- *Elektronfattig C*

- *Ingen stabilisering*

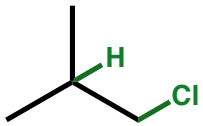
# 5 Karbokationstabilitet bestemmer reaksjonsvei

- *Hvis flere karbokationer kan dannes, vil den mest stabile dominere*
- *Forklarer regioselektivitet i addisjonsreaksjoner*




*Addisjon av HCl til alken*

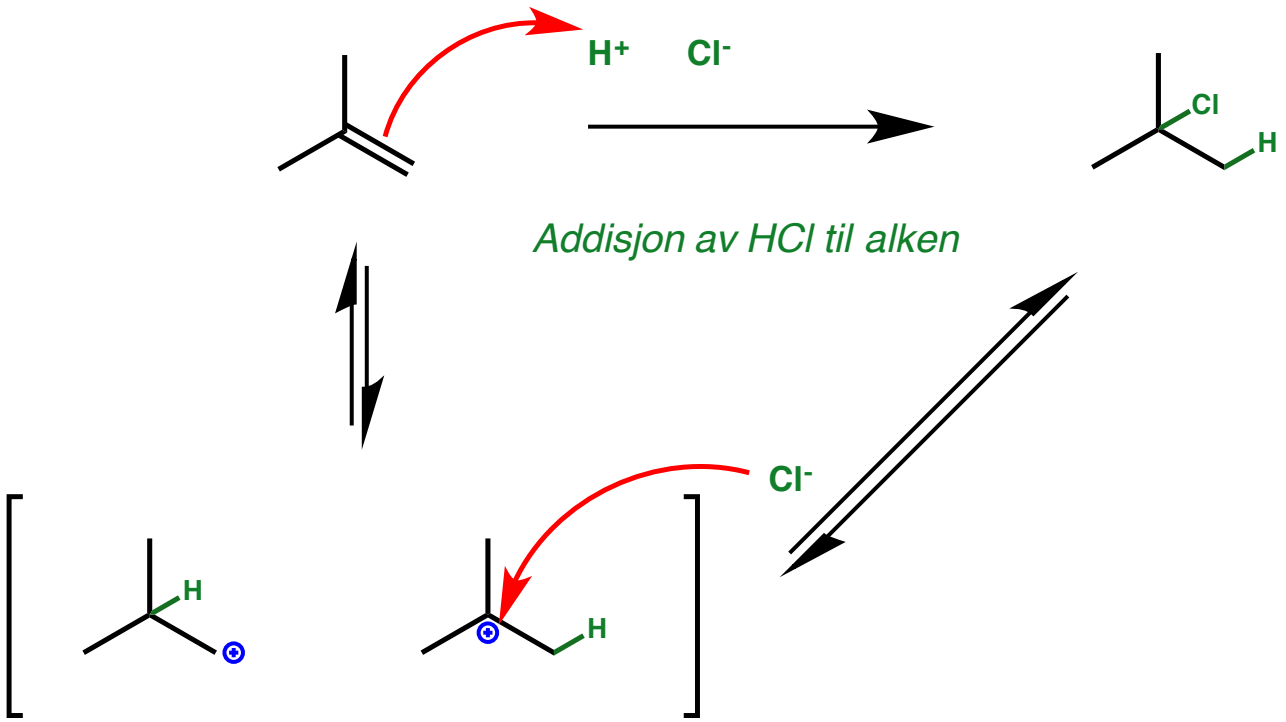
- *Hvorfor dannes ikke denne?*




- *Regioselektivitet*

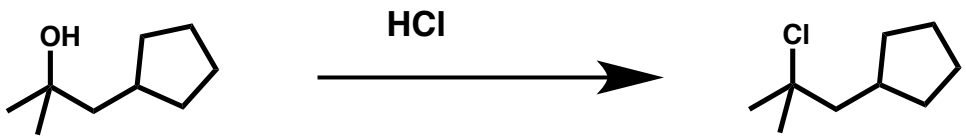
# 5 Karbokationstabilitet bestemmer reaksjonsvei

- *Hvis flere karbokationer kan dannes, vil den mest stabile dominere*
- *Forklarer regioselektivitet i addisjonsreaksjoner*

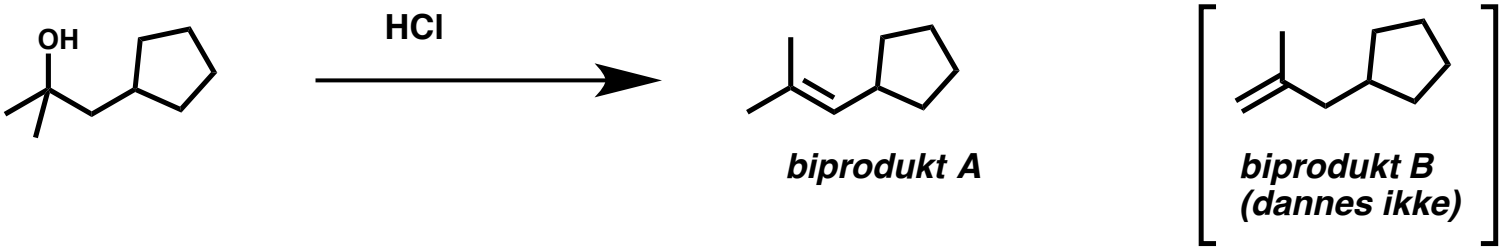


# Eksempeloppgaver - bruk fremgangsmåten som vist med elektronpiler!

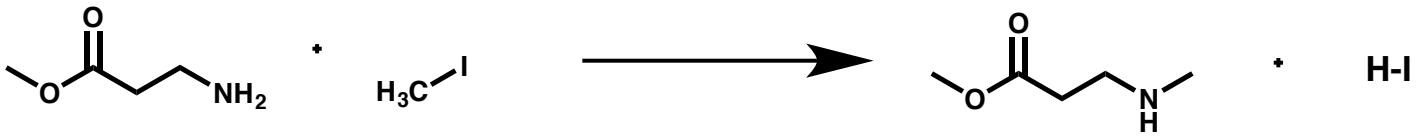
- Husk at hver pil viser hvor bindinger dannes og brytes og hvor elektronene tar veien!
- 1 Se på følgende ***substitusjonsreaksjon*** - foreslå en passende mekanisme.



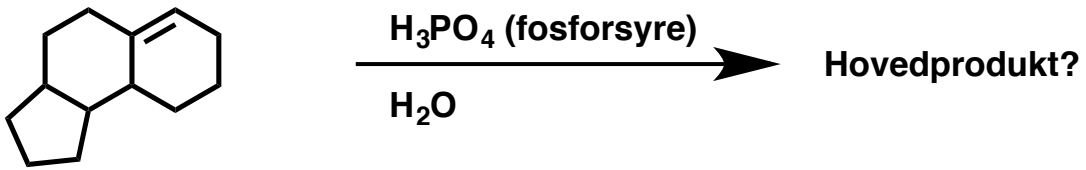

- 2 Under reaksjonsbetingelsene ovenfor i spm 1 kan også en ***eliminasjon*** foregå som danner biproduktet **A** vist under. Foreslå en mekanisme for dette.Til ettertanke: Hvorfor dannes ikke **B?**



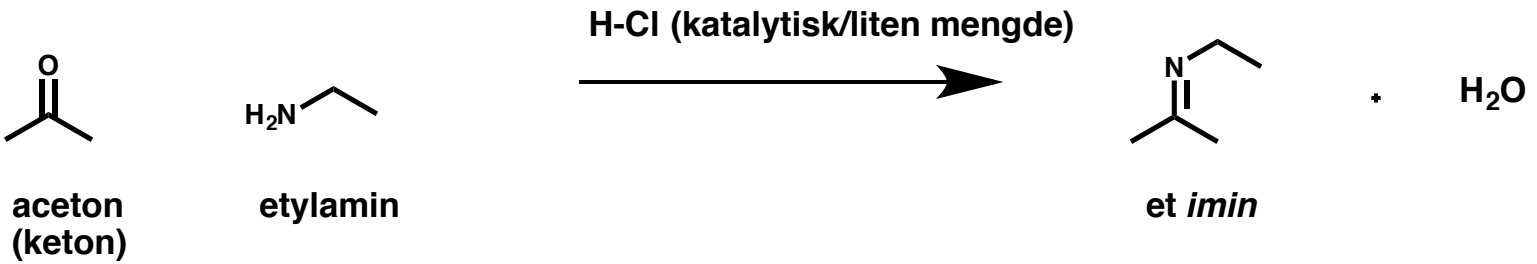
■ 3 Se på substitusjonen under - vis mekanisme

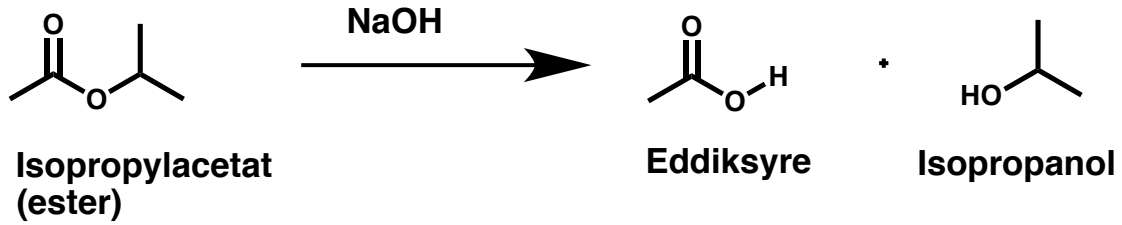



■ 4 Syrepromotert addisjon av vann til dobbeltbinding foregår lett og danner ofte ett produkt. Hvilke karbokationer dannes? Forutsi produktet av reaksjonen under (tenk på stabilitet) ved å resonere deg fram med elektronpiler. Ikke bli forvirret av at det er mange atomer i molekylet - prinsippene gjelder uansett!



■ 5 Aminer og ketoner vil reagere og danne *iminer* som vist under i en *kondensasjons-reaksjon* (hva er det?). Foreslå en mekanisme ved å resonere deg frem med elektronpiler. Reaksjonen blir *katalysert* av syre ($H^+$) ved at ketonet først reagerer som nukleofil med syren.



■ 6 *Hydrolyse* er den motsatte reaksjonen til kondensasjon. Vis mekanisme for hydrolyse av iminet i oppgave 5 ved hjelp av vann. Hvordan styrer man reaksjonen slik at man får enten iminet eller keton+amin? (tenk Le Chateliers prinsipp)

■ 7 Vis hvordan hydrolyse av en ester under basiske betingelser gir følgende vha reaksjonspiler.