

IV. HALOGEENÜHENDID. ELEKTROFIILID JA NUKLEOFIILID

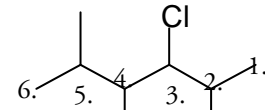
MÕISTE JA NOMENKLATUUR

Halogeenühendid on orgaanilised ühendid, milles süsiniku aatom(id) on seotud ühe või mitme halogeeni (st VIIA ehk F, Cl, Br, I) aatomiga.

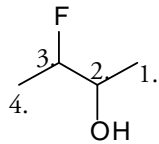
Halogeenühendite nimetamisel kasutatakse enamasti eesliiteid fluoro-, kloro-, bromo-, jodo.

CH₃CH₂CH₂Br on 1-bromopropaan

Põhiahela nummerdamist alustatakse halogeeni aatomist. Asendusrühmad järjestatakse nimetuses tähestikuliselt.



2,4-dibromo-3-kloro-5-metüülheksaan



3-fluorobutaan-2-ool

Kui molekulis on ka hüdroksüülrühm, siis lähtutakse ahela nummerdamisel hüdroksüülrühmast.

AHEL- JA ASENDIISOMEERIA

Sarnaselt alkoholidele esineb ka halogeenühendite puhul asendiisomeeria (erinev on halogeeni aatomi paiknemine süsivesinikahelas) ning ahelisomeeria (erinev on põhiahela kuju).

FÜÜSIKALISED OMADUSED

Halogeenühendid on enamasti **vedelikud või tahked ained**. Halogeenühendite **keemistemperatuur kõrgem** lähedase molekulmassiga **alkaanide omast**, ent **madalam alkoholide omast** (ei anna omavahel vesiniksidemeid, sest puudub positiivse osalaenguga vesiniku aatom ja negatiivse osalaenguga hapniku aatom).

Et halogeenühendid ei saa anda vesiniksidemeid, siis neil praktiliselt puudub vastastikmõju veega. Nad on **hüdrofoobsed**. Halogeenühendite tihedus on reeglina vee tihedusest suurem.

Meenutada tunnis tehtud katset, kus üritasime vedelat 1,2-dikloroetaani lahustada toiduvärviga värvitud vees, ent see vajus lahustumatult katseklaasi põhja ja saime kihilise vedeliku!

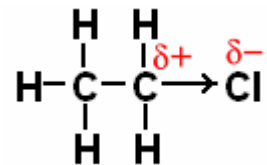
FÜSIOLOOGILISED OMADUSED

Halogeenühendid on enamasti mürgised. Lenduvad ühendid on narkootilise toimega ja põhjustavad kesknärvisüsteemi ja maksa kahjustusi.

HALOGEENÜHENDITE KEEMILISED OMADUSED

Süsiniku ja vesiniku elektronegatiivsused on lähedased, mistõttu loeme C-H sideme mittepolaarseks.

Süsiniku ja halogeeniaatomite elektronegatiivsuste vahe on aga märgatavalt erinev. Kuivõrd halogeeni elektronegatiivsus on suurem, siis on ühine elektronpaar tõmmatud halogeeni aatomi poole, side on polaarne ja aatomitele on tekkinud **osalaengud**. Süsiniku aatomil on positiivne osalaeng ($\delta+$), halogeenil negatiivne osalaeng ($\delta-$).



Mittepolaarse sideme katkemisel (näiteks alkaanides) jaotusid elektronid võrdselt ja meil tekkisid väga reaktsioonivõimelised paardumata elektroniga radikaalid.

Polaarse sideme katkemisele on aga iseloomulik **elektronide ebaühtlane jaotumine**:

- **elektronegatiivsem partner** (nt F, Cl, Br või I) haarab endale **terve elektronpaari** ja saab **negatiivse laengu**. Hakkab soovima tasakaalustavat positiivset laengut. Ta on **nukleofiilne**.
- süsivesinikrühmale aga jääb **tühi orbitaal** ja **positiivne laeng**, mis on seetõttu **elektrofiilne**.

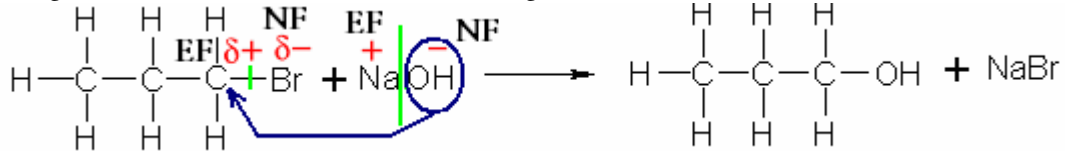
HALOGEENÜHENDITE REAKTSIOONID

Halogeenühenditele on iseloomulik nukleofiilse asendusreaktsiooni toimumine.

Halogeenühendi süsivesinikahela **positiivset osalaengut ehk elektrofiilset tsentrit** saab rünnata võrdlemisi tugev **nukleofiil**:

- **hüdrosiidioon OH^-** (leelisest)

halogeenühend + leelis \rightarrow alkohol + sool (halogeniid)

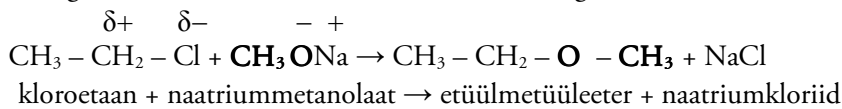


1-bromopropaan + naatriumhüdrosiid \rightarrow propaan-1-ool + naatriumbromiid

Tugev nukleofiil hüdrosiidioon ründab **halogeenühendi elektrofiilsustsentrisse** (süsinikul) ja **tõrjub välja** halogeeni aatomi kui **nõrgema nukleofiili**. Moodustub alkohol.

- **alkoholaatioon RO^-** (alkoholi soolast)

halogeenühend + alkoholaat \rightarrow eeter + sool (halogeniid)



- **tsüaniidioon CN^-**

halogeenühend + tsüaniid \rightarrow nitril + sool (halogeniid)



Kirjelatud reaktsioonid on **asendusreaktsioonid**, tugevam nukleofiil **tõrjub halogeeni aatomi kui nõrgema nukleofiili välja**. Katkeb kovalentne polaarne side süsiniku ja halogeeni aatomi vahel.

ELEKTROFIILID JA NUKLEOFIILID

ELEKTROFIILID	NUKLEOFIILID
Elektrone/negatiivset laengut armastavad; võtab endale igal võimalusel elektrone	Tuuma/positiivset laengut armastavad; otsib kohta, kuhu elektrone panna
<u>Tühja või osaliselt täitmata orbitaaliga</u> osakesed	<u>Vaba või osaliselt vaba elektronpaariga</u> osakesed
Tavaliselt positiivne laeng või osalaeng	Tavaliselt negatiivne laeng või osalaeng (va mitmekordse sidemega ühendid)
Püüavad moodustada keemilist sidet, <u>täites oma tühja orbitaali</u> teise osakese vaba elektronpaariga.	Püüavad moodustada keemilist sidet, <u>loovutades oma vaba elektronpaari</u> teise osakese tühjale orbitaalile
Elektrofiilsustsentriga molekulid Halogeenühendid: $\text{CH}_3^{\delta+}\text{Cl}^{\delta-}$ elektrofiilsustsenter süsinikul!	Anioonid Hüdrosiidioon: OH^- Alkoksiidioon: RO^- Tsüaniidioon: CN^- Halogeniidioon: Cl^-
Õpime tulevikus Elektrofiilsustsentriga Karbonüülühendid Katioonid Karbokatioon: CH_3^+ Vesinikioon ehk prooton: H^+ Metallioonid: nt Na^+ ; Fe^{3+}	Anioonid Hapete anioonid: SO_4^{2-} ; CH_3COO^- Vaba elektronpaariga neutraalsed molekulid Vesi Alkoholid Amiinid π-elektronsüsteemiga ained (alkeenid, alküünid, areenid)