

Jaunųjų chemikų mokyklos „Pažinimas“ III sesijos namų darbai 2017 m.

1. Žemiau pateiktas daleles (a-f) išanalizuokite pateiktais aspektais (1.1-1.5):

1.1 Sudarykite pateiktų molekulių/jonų Lewis formules.

1.2 Apskaičiuokite atomų formaliuosius krūvius.

1.3 Nustatykite atomų hibridizacijas:

1.3.1 a. dalyje O atomui;

1.3.2 c. dalyje C atomui;

1.3.3 f. dalyje P atomui.

1.4 Priskirkite ir nubraižykite molekulių/jonų geometrines formas.

1.5 Remdamiesi geometrinėmis formomis, įvertinkite ir nurodykite kampų didumus tarp atomų.

a. H_3O^+

b. $[\text{AlCl}_6]^{3-}$

c. CH_2O

d. PO_4^{3-}

e. CO

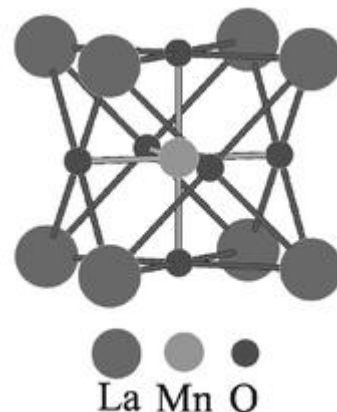
f. PH_3

2. Chromas sudaro BCC kristaline gardelę. Remdamiesi šia informacija:

2.1 Pavaizduokite chromo kristaline gardelė ir nustatykite kiek chromo atomų yra viename elementariajame narvelyje.

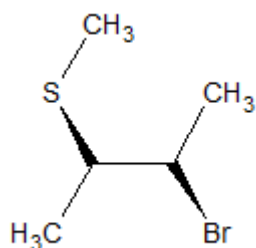
2.2 Žinoma, kad šios gardelės narvelio kraštinės ilgis yra 291 pm.

Laikydami, kad išorinis atomas liečia centrinį narvelio atomą, apskaičiuokite chromo atomo spindulį bei chromo tankį.



3. Paveikslėlyje pavaizduota junginio, sudaryto iš La, Mg ir O, kristalinė gardelė. Apskaičiuokite kiek La, Mg ir O atomų tenka vienam elementariajam narveliui. Nurodykite junginio empirinę formulę.

4. Žemiau pateikta 2-brom-1-metil-propilmetil sulfido molekulė.



4.1 Nustatykite kiek chiralinių centrų turi ši molekulė ir juos pažymėkite.

4.2 Nustatykite chiralinių centrų R/S konfigūracijas.

4.3 Įvardinkite kiek daugiausiai skirtingų stereoizomerų gali turėti 2-brom-1-metil-propilmetil sulfidas.

4.4 Pavaizduokite visus galimus šio junginio stereoizomerus. Nustatykite ryšį tarp jų (enantiomerai, diasteriomerai, mezo junginiai).

4.5 Pavaizduokite jums pateiktos 2-brom-1-metilpropilmetil sulfido molekulės

ožio, Newman'o ir Fischer'io projekcijas.

Organinių reakcijų mechanizmai

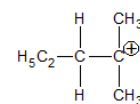
Tam tikra eiga, kuria reagentai sąveikauja tarpusavyje, ar dėl kažkokių konkrečių priežasčių kinta savaime (ir vėliau reaguoja su kita dalele), vadinama *reakcijos mechanizmu*. Reakcijų mechanizmai dažnai susiję su reakcijos tipu, t.y., vykstant pakeitimo reakcijai, logiška tikėtis *pakeitimo mechanizmo*, o vykstant eliminavimo – *eliminavimo mechanizmo*, tačiau tai tik vienas iš orientyrų reakcijos mechanizmui įvardinti. Bendruoju atveju, mechanizmas priklauso nuo reakcijos tipo, reagentų prigimties bei reagentų, nuo kurių priklauso reakcijos greitis, kiekio. Kaip žinia, organinė chemija yra bene plačiausia chemijos šaka, tad galima nuspėti, kad ir reakcijų mechanizmų yra nemažai. „Pažinimo“ mokykloje susipažinsite tik su keliais, dažniausiai pasitaikančiais, reakcijų mechanizmais, t.y.:

- nukleofilinio pakeitimo mechanizmas S_N1 ;
- nukleofilinio pakeitimo mechanizmas S_N2 ;
- eliminavimo mechanizmas E1;
- eliminavimo mechanizmas E2.

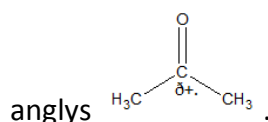
Prieš pradėdant detaliau aiškintis mechanizmus, verta susipažinti su keliomis sąvokomis.

Nukleofilas – dalelė *mylinti branduolius*, t.y. Lewis bazės. Pvz: CH_3O^- ; CN^- ; OH^- ; NH_3 .

Elektrofilas – dalelė *mylinti elektronus*, t.y. Lewis rūgštys. Pvz: karbokatijonai



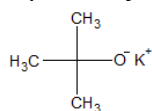
, karbonilinės



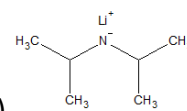
Nueinanti grupė – stabili ir mažai bazinė dalelė. Ypač geros nueinančios grupės yra halogenai. Lyginant pačius halogenus, nueinanti grupė gerėja iš viršaus į apačią VIIA grupėje (t.y., $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$)

Nenukleofilinė bazė – bazė pasižyminti silpnomis nukleofiliškomis savybėmis, t.y., tokia bazė, kuri linkusi atimti protoną iš substrato, užuot prie pastarojo prisijungusi. Nenukleofilinės bazės dažniausiai būna

masyvios. Pvz: Kalio tertbutoksidas

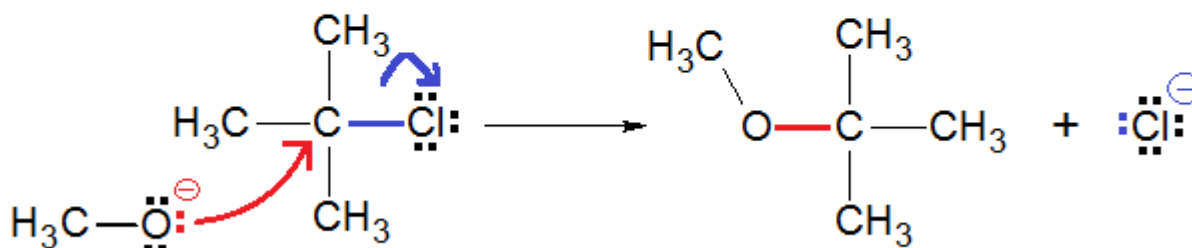


; Ličio diizopropilamidas (LDA)



SVARBU!

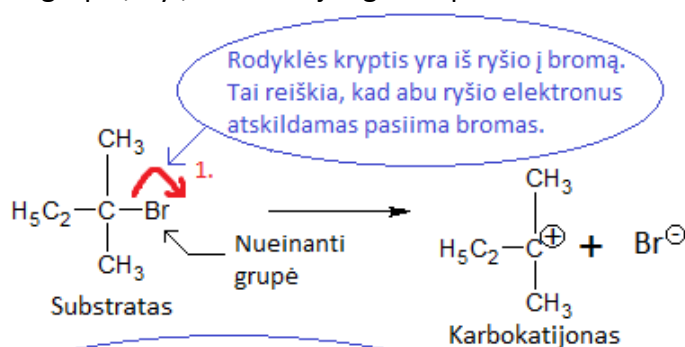
Vaizduojant reakcijos mechanizmus yra piešiamos rodyklės, kurios nurodo kaip pereina elektronai. Rodyklė visada prasideda, ten kur elektronai yra, ir pasibaigia ten, kur jie pereina, vykstant atitinkamam reakcijos eigos etapui.



Nukleofilinio pakeitimo mechanizmai: S_n1 ir S_n2

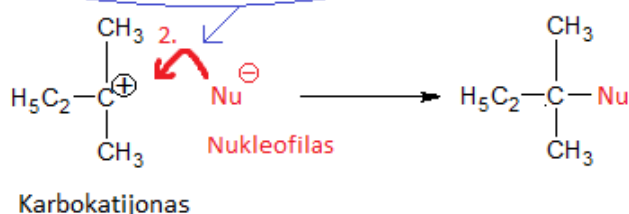
Nukleofilinio pakeitimo mechanizmai būdingi vykstant pakeitimo reakcijoms, kurių metu nukleofilai užpuola substratą – nukleofilo puolamą dalelę, turinčią gerai nueinančią grupę. Atsižvelgiant į tai, ar nueinanti grupė atisikirė nuo substrato prieš užpuolant nukleofilui (t.y., ar reakcijos greitis priklauso nuo vieno reagento koncentracijos), ar po nukleofilo atakos (t.y., ar reakcija priklauso nuo abiejų reagentų koncentracijos), skiriami du nukleofilinio pakeitimo mechanizmai:

S_n1 – nukleofilinio pakeitimo mechanizmas, kai nukleofilas užpuola substratą, nuo pastarojo jau atsiskyrus nueinančiai grupei, t.y., kai reakcijos greitis priklauso tik nuo vieno reagento (substrato) koncentracijos:



Reakcija negali vykti toliau, kol nueinanti grupė neatskyla nuo substrato (kol nesusiformuoja karbokatijonas), tad reakcijos greitį sąlygoja tik substrato koncentracija.

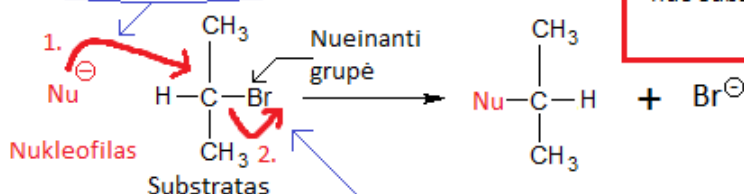
Rodyklės kryptis yra iš nukleofilo į karbokatijoną (anglį, turinčią teigiamą krūvį). Tai reiškia, kad nukleofilas panaudoja savo laisvą elektronų porą, naujam ryšiui, tarp savęs ir teigiamą krūvį turinčios anglies, sudaryti.



Susidariusį karbokatijoną užpuola nukleofilas.

S_n2 – nukleofilinio pakeitimo mechanizmas, kai nukleofilas užpuola substratą, nuo pastarojo dar neatskilus nueinančiai grupei, t.y., kai reakcijos greitis priklauso tiek nuo substrato, tiek nuo nukleofilo koncentracijos:

Nukleofilas užpuola anglį, laisvus savo elektronus panaudodamas naujam ryšiui sudaryti, tačiau nukleofilui sudarius ryšį, anglis taptu penkiavalente, o to negali būti!!!



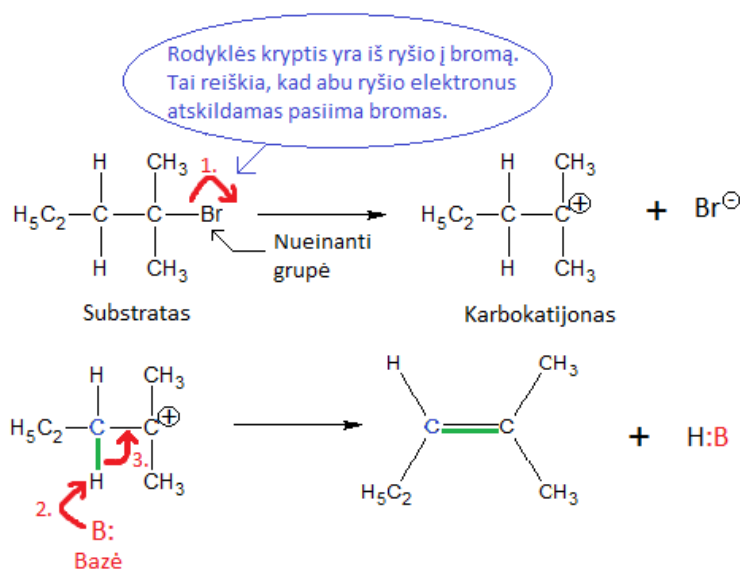
Nueinanti grupė atskyla nuo substrato tuo pat metu, kai pastarąjį užpuola nukleofilas, tad reakcijos greitis priklauso nuo abiejų reagentų: nuo substrato ir nuo nukleofilo.

tad vos tik nukleofilas pradeda savo ataką, anglis atiduoda elektronus gerai nueinčiai grupei, kuri ir atskyla nuo substrato

Eliminavimo mechanizmai E1 ir E2

Eliminavimo mechanizmai būdingi vykstant eliminavimo reakcijoms, kurių metu nenukleofilinės bazės užpuola substratą, iš pastarojo atimdamos vandenilį. Atėmus (eliminavus) vandenilį anglies atomui lieka laisva elektronų pora (anglis įgauna neigiamą krūvį), kuri panaudojama dvigubajam/trigubajam ryšiui sudaryti su gretima anglimi, turinčią gerai nueinančią grupę. Atsižvelgiant į tai, ar nueinanti grupė atsikyrė nuo substrato prieš užpuolant nenukleofilinei bazei (t.y., ar reakcijos greitis priklauso nuo vieno reagento koncentracijos), ar po nenukleofilinės bazės atakos (t.y., ar reakcija priklauso nuo abiejų reagentų koncentracijos), skiriami du eliminavimo mechanizmai:

E1 - eliminavimo mechanizmas, kai nuo substrato pradžioj atskyla nueinanti grupė (taip generuodama karbokatijoną) ir tik po to nenukleofilinė bazė eliminuoja vandenilį, nuo gretimos karbokatijonui anglies.



Nuo substrato atskyla nueinanti grupė, taip generuojant karbokatijoną bei bromo anijoną. Kol nėra karbokatijono, tol reakcija nevyksta toliau, tad E1 mechanizme, reakcijos greitis priklauso tik nuo vieno reagento koncentracijos.

Susidariusį karbokatijoną užpuola nenukleofilinė bazė, iš gretimos katijonui anglies atplėsdama vandenilį. Bazė pasiima tik protoną (vandenilį be elektronų), abu ryšio elektronus palikdama angliui. Šiuos du elektronus anglis panaudoja dvigubajam ryšiui tarp savęs ir karbokatijono sudaryti.

E2 – eliminavimo mechanizmas, kai nueinanti grupė nuo substrato atskyla tuo pat metu, kai nenukleofilinė bazė eliminuoja ant gretimos anglies esantį vandenilį. Šio mechanizmo metu nesudaro tarpinės dalelės – karbokatijono, visas mechanizmas vyksta vienu metu.

