

**Jurij Svete**

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

**Gradivo za pripravo predavanj iz Organske kemije**

(NTF-TT-UNI, 1. letnik, predmet: Kemija, 2. del – Organska kemija)

**Opomba:** Gre za nekorigirano gradivo, ki predstavlja osnovo za pripravo predavanj in ne zajema celotne vsebine predavanj.

## Uvod

Organska kemija se ukvarja s študijo ogljikovih spojin. Zanimivo je, da velika večina organskih spojin poleg ogljika vsebuje elemente vodik, kisik in dušik, poleg teh pa še žveplo, fosfor in halogene. Do danes je bilo odkritih več kot 10 milijonov CHON spojin in ocenjuje se, da jih vsako leto pripravimo še 100000 novih.

Organske spojine se nahajajo povsod okoli nas: v živih organizmih, hrani, začimbah, dišavah, zdravilih, čistilih, tekstilu, kozmetiki, umetnih masah, itd.

Pred več kot 200 leti so kemiki delili spojine na dva tipa: anorganske in organske. Kot kriterij so vzeli izvor spojin. Anorganske na bi se nahajale v neživi naravi (npr. v kamenju, zemlji, rudah, itd.), medtem ko naj bi se organske spojine nahajale predvsem v živih organizmih, ki naj bi bili edini sposobni proizvajati organske spojine. Sama ta tedaj logična delitev kemije in spojin na anorganske in organske se je sicer ohranila še do danes, vendar pa je danes jasno, da zna organske spojine sintetizirati tudi človek iz "neživih" spojin. To je prvi dokazal Wöhler leta 1828, ko je pri reakciji med anorganskima amonijevim kloridom in srebrovim izocianatom pripravil organsko sečnino, ki so jo bila po tedaj veljavnem prepričanju sposobna tvoriti le živa bitja in so jo pridobivali iz urina. Kasneje v 19. stoletju je Kekulé postavil še danes veljavno definicijo organskih spojin – to so spojine, ki vsebujejo ogljik.

Organske spojine pridobivamo na dva glavna načina:

- z izolacijo iz naravnih virov (npr. pridobivanje sladkorja iz sladkorne pese ali trsa)
- s kemijsko sintezo iz enostavno dostopnih spojin

Seveda so naravno pridobljene spojine identične tistim, ki jih sintetiziramo v laboratoriju. Npr. etanol, ki ga pridobimo s fermentacijo sladkorja je popolnoma identičen etanolu, ki ga pridobimo sintetsko (iz nafte, premoga, itd.). Poleg sintetskega "kopiranja" naravnih spojin pa se organska kemija ukvarja tudi s popolnoma sintetičnimi spojinami, ki jih sicer ne najdemo v naravi. Večina organskih spojin torej ni naravnih.

## 1. Struktura in reaktivnost organskih spojin

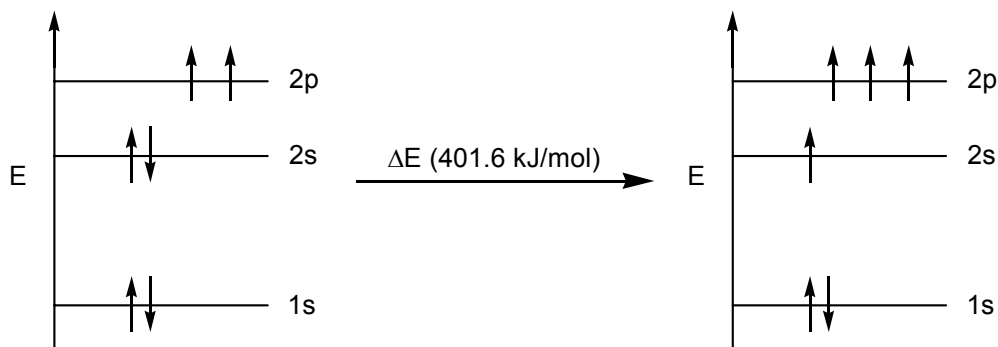
### 1.1 Kemijske vezi v organskih spojinah

Poenostavljeno rečeno lahko rečemo da v organskih spojinah:

- ogljik tvori štiri kovalentne vezi in nima prostega elektronskega para
- dušik tvori tri kovalentne vezi in ima en prosti elektronski par
- kisik tvori dve kovalentni vezi in ima dva prosta elektronska para
- klor in ostali halogeni tvorijo eno kovalentno vez in imajo tri proste elektronske pare
- vodik tvori eno kovalentno vez in nima prostega elektronskega para

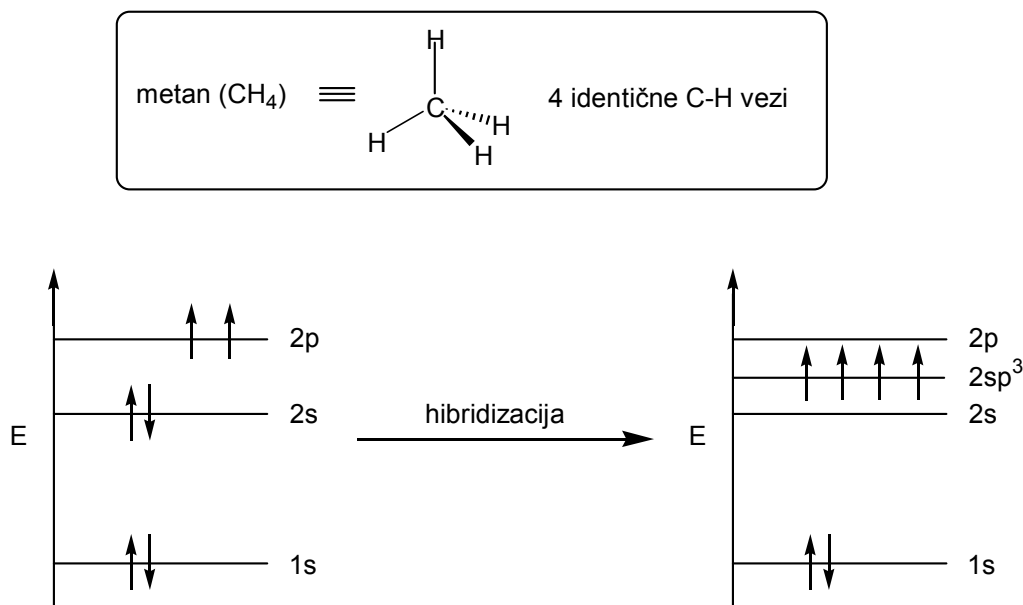
Ogljikov atom ima v osnovnem stanju izpolnjene 1s in 2s orbitale, preostala dva elektrona pa sta v 2p orbitalah. Z dodatkom energije lahko en elektron v 2s orbitali vzbudimo. Nastane razporeditev, kjer je vsako orbitalo (2s, 2px, 2py, 2pz) zaseda po en elektron. Na razpolago imamo torej 4 elektrone za tvorbo vezi (Shema 1).

Shema 1



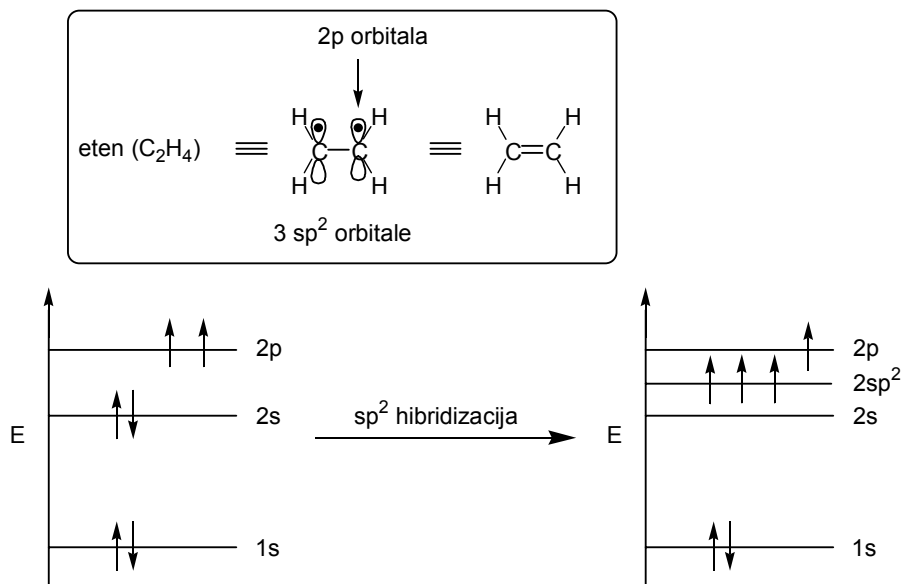
Atom ogljika torej lahko tvori 4 vezi: eno  $\sigma$ -vez in tri  $\pi$ -vezi. Dejansko pa situacija ni taka. Primer je molekula metana  $\text{CH}_4$ , kjer je en atom ogljika povezan s štirimi atomi vodika in sicer s štirimi ekvivalentnimi C-H  $\sigma$  vezmi. To pa seveda ni v skladu modelom, prikazanim na shemi 1. Za razlago realnega stanja moramo združiti 2s orbitalo in tri 2p orbitale. Dobimo 4 identične hibridne  $2sp^3$  orbitale, ki imajo 25% s značaja in 75% p značaja. Povedati je treba, da je hibridizacija orbital teoretski koncept, ki je dobil podporo z določitvijo dolžin vezi in dejanskih struktur spojin (Shema 2).

Shema 2



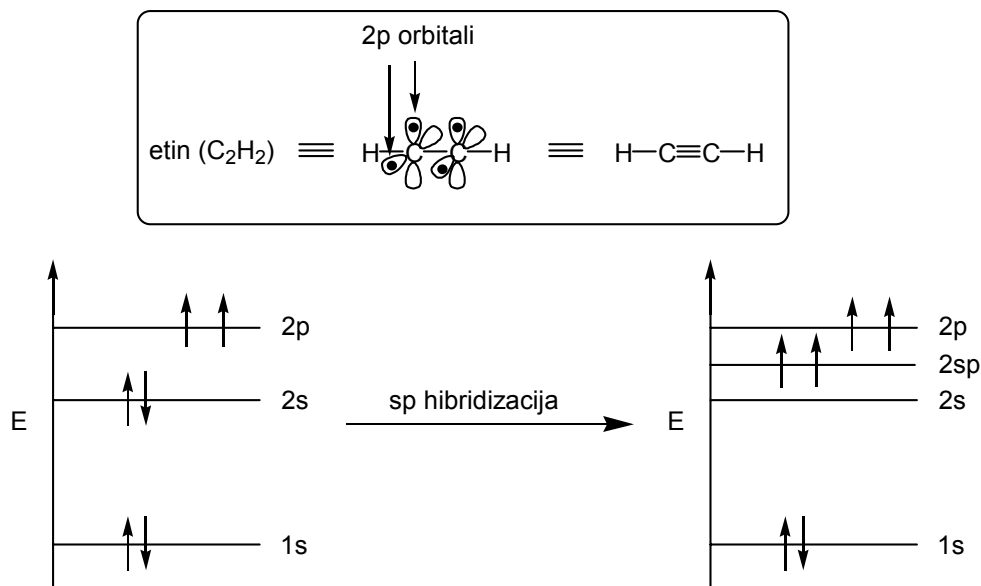
Poleg  $sp^3$  hibridnih orbital poznamo pri atomu ogljika še  $sp^2$  in  $sp$  hibridne orbitale. V primeru  **$sp^2$  hibridizacije** so trije elektroni ogljikovega atoma v treh  $sp^2$  hibridnih orbitalah, en elektron pa ostane v 2p orbitali in lahko tvori dodatno C–C  $\pi$  vez. Primer je molekula etena – ena od  $sp^2$  orbital tvori C–C  $\sigma$  vez, dve pa C–H  $\sigma$  vezi. Preostali elektron iz nehibridizirane p orbitale pa tvori C–C  $\pi$  vez. (Shema 3).

Shema 3



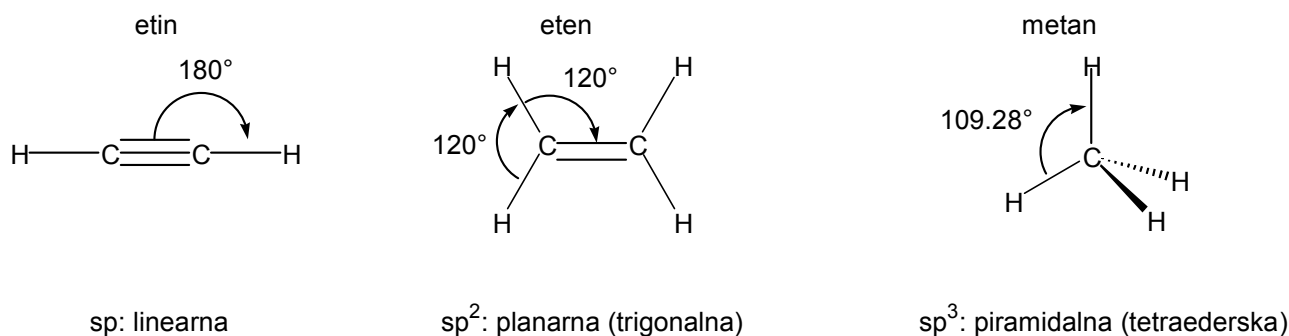
V primeru  **$sp$  hibridizacije** imamo dva elektrona ogljikovega atoma v dveh  $sp$  hibridnih orbitalah, dva elektrona pa ostaneta v 2p orbitalah in lahko tvorita dve dodatni C–C  $\pi$  vezi. Primer je molekula etina – ena od  $sp$  orbital tvori C–C  $\sigma$  vez, ena pa C–H  $\sigma$  vez. Preostala elektrona iz nehibridiziranih p orbital pa tvorita dve  $\pi$  vezi. (Shema 4).

Shema 4



Hibridizacija orbital ogljikovega atoma je neposredno povezana s strukturo organskih spojin saj je od hibridizacije oziroma od deleža s značaja hibridne orbitale odvisna geometrija vezi. Tako je za  $sp$  hibridizirane ogljikove atome značilna linearna struktura ( $\varphi = 180^\circ$ ), za  $sp^2$  hibridizirane ogljikove atome je značilna planarna (trigonalna) struktura ( $\varphi = 120^\circ$ ), za  $sp^3$  hibridizirane ogljikove atome pa je značilna piramidalna (tetraederska) struktura ( $\varphi = 109.28^\circ$ ) (Shema 5).

Shema 5



vrsta vezi	% s značaja	kot med vezmi [ $\varphi$ ]
$Csp^3-Csp^3$	25	$109.28^\circ$
$Csp^2-Csp^2$	33.33	$120^\circ$
$Csp-Csp$	50	$180^\circ$

Od hibridizacije je seveda odvisna tudi dolžina vezi in s tem povezana jakost vezi (Tabeli 1 in 2)

Tabela 1. Odvisnost lastnosti C–H in C–C, C=C in C≡C vezi od hibridizacije C-atoma.

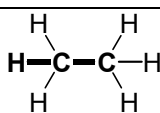
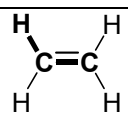
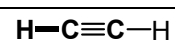
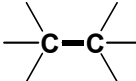
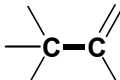
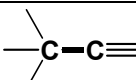
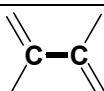
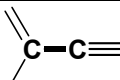

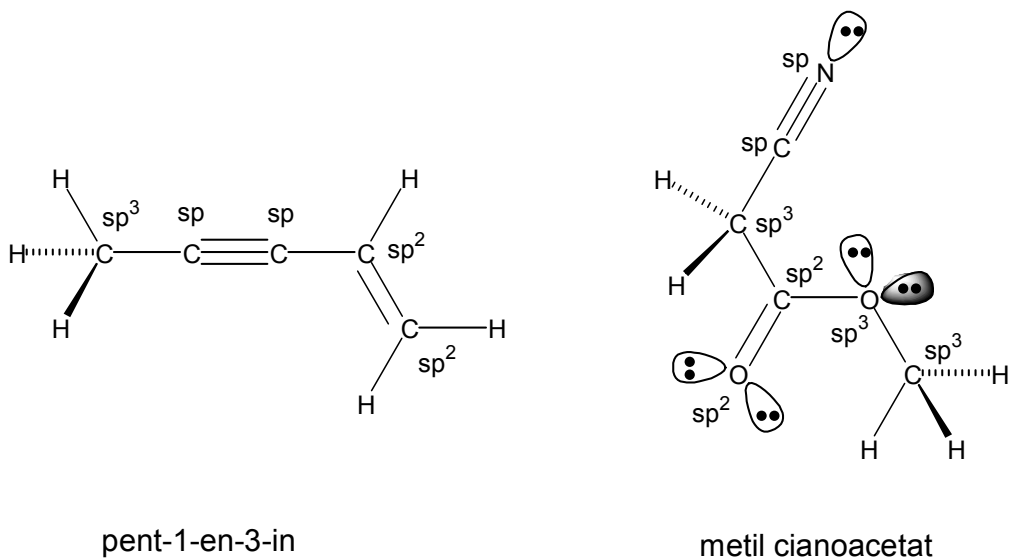
			
dolžina C–C vezi (pm)	154	134	120
dolžina C–H vezi (pm)	110.3	108.6	105.7
disoc. energija C–H vezi (kJ/mol)	409	422	460
kot H–C–C ( $^\circ$ )	110	120	180
tipično nihanje v IR spektru ( $\nu$ , $cm^{-1}$ )	2960, 2860	3010–3060	3300

Tabela 2. Odvisnost dolžine C–C enojne vezi od hibridizacije posameznih C-atomov.

hibridizacija	strukturni element	dolžina vezi [pm]
$sp^3-sp^3$		154
$sp^3-sp^2$		150
$sp^3-sp$		146
$sp^2-sp^2$		146
$sp^2-sp$		142
$sp-sp$		138

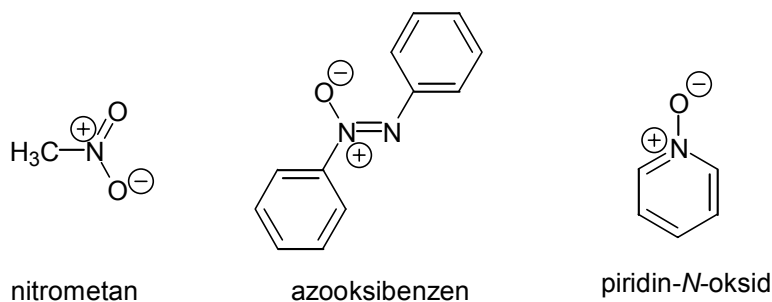
Seveda lahko posamezna organska spojina vsebuje različno hibridizirane ogljikove atome. Na Shemi 6 sta podana pent-1-en-3-in in metil cianoacetat kot primera spojin z različno hibridiziranimi atomi.

Shema 6



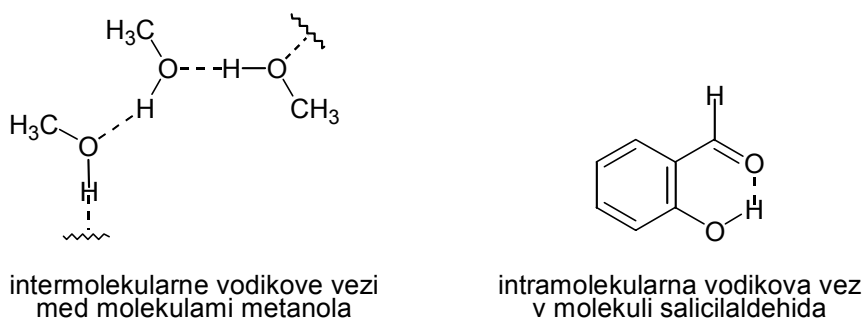
Poleg enostavnih kovalentnih vezi velja omeniti tudi semipolarne (donor-akceptor) vezi in vodikove vezi. Donor-akceptorske vezi so značilne predvsem za dušikove spojine (nitro in azooksi spojine ter terciarni dušikovi oksidi). V teh primerih sodeluje dušikov atom pri tvorbi vezi s prostim elektronskim parom (Shema 7).

Shema 7



Kadar je vodikov atom kovalentno vezan na močno elektronegativen element ima afiniteto do drugega elektronegativnega elementa. Tako je npr. vodikov atom v molekuli metanola elektrostatsko vezan na kisikov atom druge molekule metanola. Tako nastale vodikove vezi so seveda bistveno šibkejše (disoc. energija  $\sim 20\text{kJ/mol}$ ) od običajnih kovalentnih C–H vezi (disoc. energija  $\sim 450\text{kJ/mol}$ ), vendar pa močno vplivajo na fizikalne lastnosti spojin in na njihove strukturne značilnosti. Ločimo med intermolekularnimi vodikovimi vezmi, ki nastanejo med dvema molekulama in med intramolekularnimi vodikovimi vezmi, kjer se vodikova nastane znotraj iste molekule (Shema 8).

Shema 8



Močne vodikove vezi nastanejo predvsem med vodikovim atomom OH skupine in kisikom in dušikom:



Šibke vodikove vezi pa opazamo pri ostalih kombinacijah:



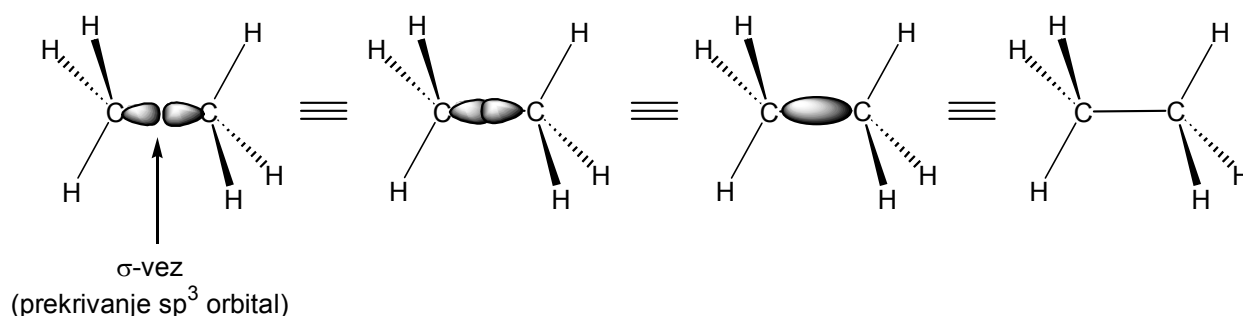
## 1.2 Osnovne strukturne značilnosti organskih spojin

### 1.2.1 Nasičeni ogljikovodiki: alkani in cikloalkani

Alkani in cikloalkani predstavljajo osnovni tip nasičenih organskih spojin. Gre za spojine, pri katerih so vsi ogljikovi atomi osnovnega skeleta  $sp^3$  hibridizirani in so torej povezani med seboj in z drugimi atomi z enojnimi  $\sigma$ -vezmi kot posledica prekrivanja  $sp^3$  orbital (Shema 9).

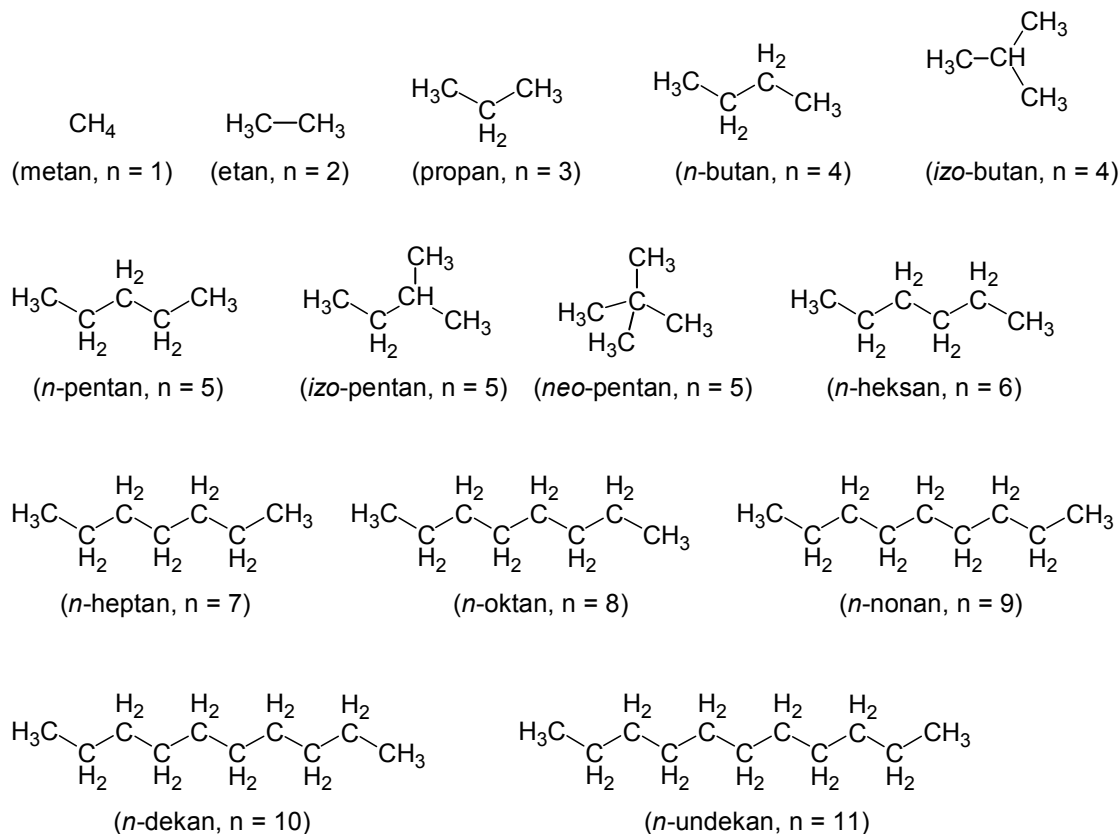
Shema 9

prekrivanje  $sp^3$  orbital v molekuli etana:



Pri nebročnih ogljikovodikih poznamo predstavnike z različnim številom C atomov s splošno bruto formulo  $C_nH_{2n+2}$  pri čemer je  $n \geq 1$ . Osnovni predstavniki enostavnih alkanov so podani na Shemi 10.

Shema 10

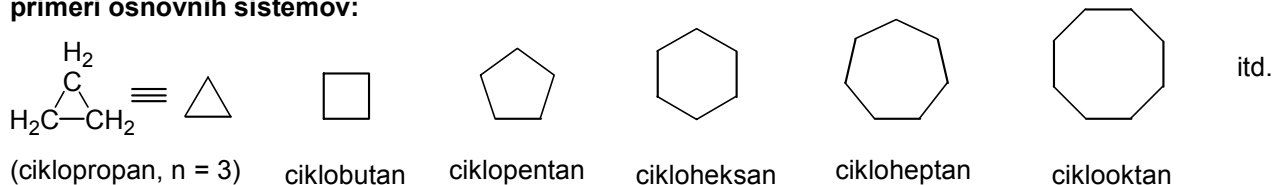




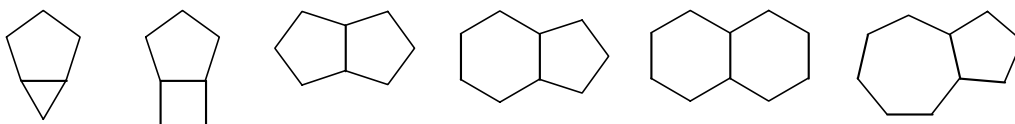
Cikloalkani so obročni analogi alkanov z vsaj tremi obročnimi ogljikovimi atomi ( $n \geq 3$ ) saj so za tvorbo obroča potrebni vsaj trije atomi. Najenostavnejši cikloalkan je torej ciklopropan. Poleg osnovnih monocikličnih cikloalkanov poznamo tudi kondenzirane in premostene bi- in policiklične ogljikovodike (Shema 11).

Shema 11

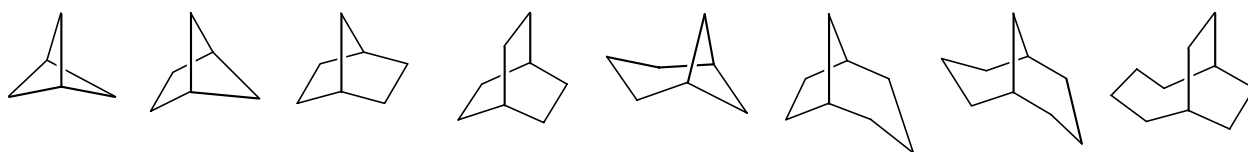
**primeri osnovnih sistemov:**



**primeri kondenziranih bicikličnih sistemov:**



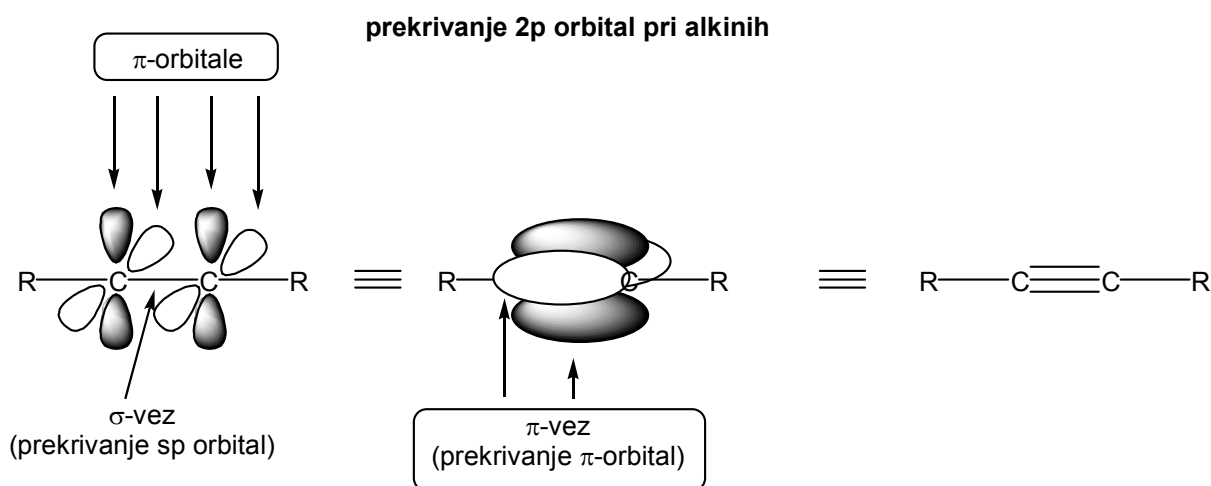
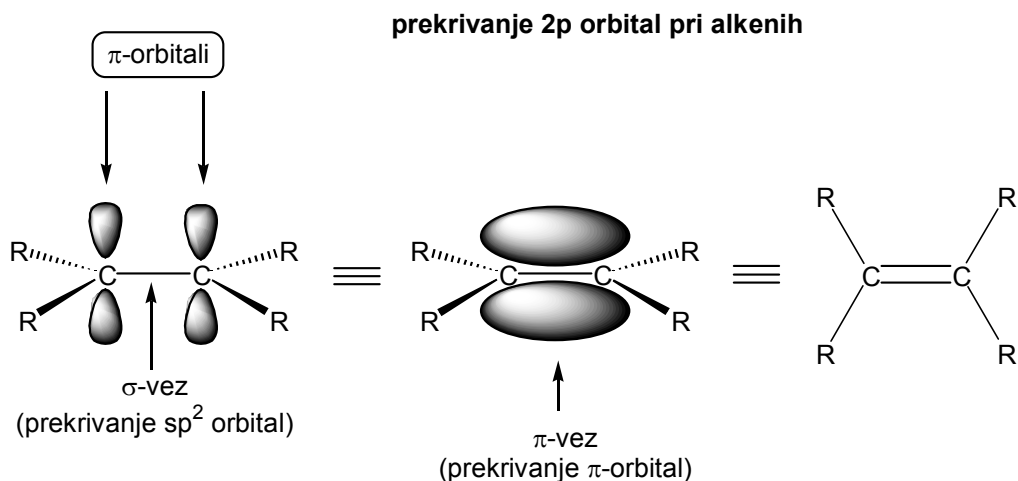
**primeri premostenih bicikličnih sistemov:**



### 1.2.2 Nenasičeni ogljikovodiki: alkeni in alkini

Alkeni, alkini in njihovi ciklični analogi predstavljajo osnovni tip nenasičenih organskih spojin. Gre za spojine, pri katerih sta vsaj dva sosednja ogljikova atoma osnovnega skeleta med seboj povezana z multiplo (dvojno ali trojno) vezjo. Ustrezni nenasičeni ogljikovi atomi so pri alkenih  $sp^2$  hibridizirani pri alkinih pa  $sp$  hibridizirani. Pri alkenih sta torej dva sosednja ogljikova atoma povezana s prekrivanjem dveh sosednjih  $sp^2$  orbital pri čemer nastane C–C  $\sigma$ -vez (enako kot pri alkanih). Preostala dva elektrona v 2p orbitalah pa s prekrivanjem teh orbital tvorita dodatno C–C  $\pi$ -vez. Podobno velja za alkine: C–C  $\sigma$ -vez nastane s prekrivanjem  $sp$  hibridnih orbital, s prekrivanjem dveh 2p orbital pa dobimo še dve C–C  $\pi$ -vezi (Shema 12).

## Shema 12



### 1.2.3 Ogljikovodiki z več multiplimi vezmi

Pri spojinah z več multiplimi C=C vezmi razlikujemo med tremi možnostmi razporeditve teh vezi:

a) *Spojine z izoliranimi multiplimi vezmi.* Spojitve z izoliranimi multiplimi vezmi so po svojih lastnostih praktično identične enostavnim alkenom in alkinom s po eno multiplo vezjo. Od njih se razlikujejo le po večjem številu med seboj oddaljenih multiplih vezi.

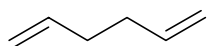
b) *Spojine s konjugiranimi multiplimi vezmi.* Gre za spojine, pri katerih si izmenjujejo sledita enojna in multipla vez. Kemijske reakcije potekajo pri teh spojinah zvečine hitreje ali pa na način, ki ga pri enostavnih alkenih in alkinih ne poznamo. Čeprav so konjugirani alkeni bolj reaktivni kot nekonjugirani alkeni, pa so po drugi strani tudi bolj stabilni: imajo nižje sežigne toplote in nižje toplote hidrogeniranja. Konjugacija torej praviloma zveča stabilnost spojine. Spojitve s konjugiranimi dvojnimi vezmi so pogosto močno obarvane.

c) *Spojine s kumuliranimi dvojnimi vezmi*. Sem prištevamo predvsem alene (kumulene), ki so zelo reaktivne spojine, kljub temu pa jih najdemo tudi v naravi v pigmentih alg.

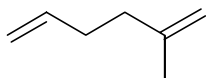
Primeri spojin z več multiplimi vezmi so prikazani na Shemi 13.

Shema 13

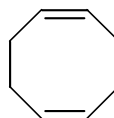
**primeri spojin z izoliranimi dvojnimi vezmi:**



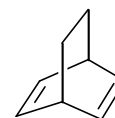
cikloheksa-1,5-dien



2-metilheksa-1,5-dien

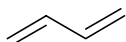


ciklookta-1,5-dien

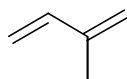


biciklo[2.2.2]okta-2,5-dien

**primeri spojin s konjugiranimi dvojnimi vezmi:**



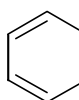
butadien



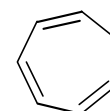
2-metilbutadien  
(izopren)



ciklopentadien

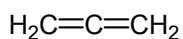


cikloheksa-1,3-dien

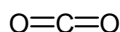


cikloheptatrien

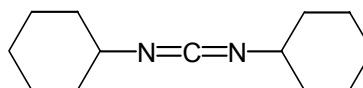
**primeri spojin s kumuliranimi dvojnimi vezmi:**



alen (kumulen)



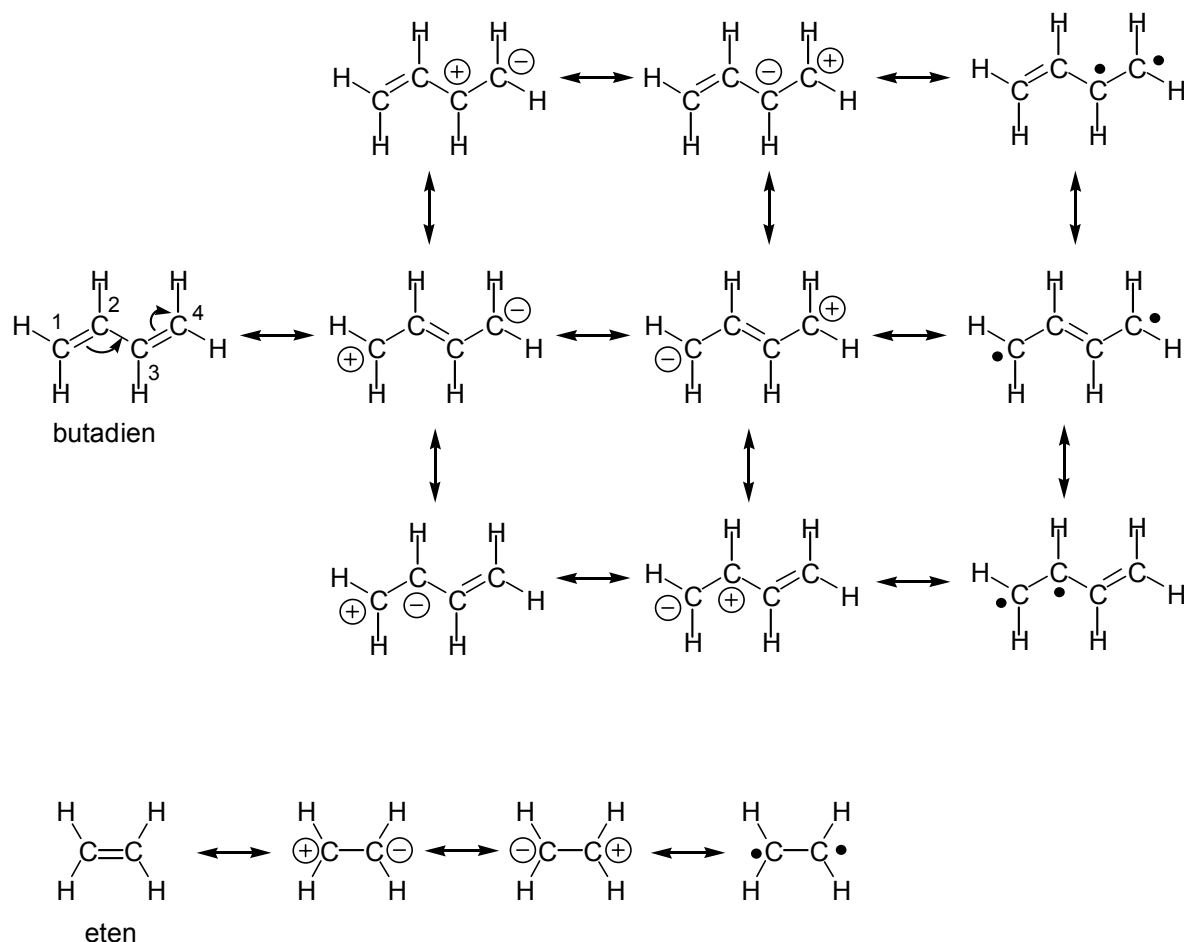
ogljikov dioksid



N,N'-dicikloheksilkarbodiimid

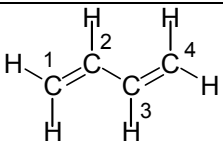
Povečana stabilnost konjugiranih alkenov v primerjavi z nekonjugiranimi je posledica *resonančne stabilizacije* molekule. Na primer, molekuli butadiena in etena lahko napišemo v več resonančnih oblikah oziroma kot strukture z različno razporeditvijo  $\pi$ -elektronov (Shema 14):

Shema 14



Čeprav bi glede na število dvojnih vezi pričakovali, da ima butadien dvakrat večje število različnih kanonskih struktur, pa temu ni tako, saj so pri butadienu možne še tri kanonske strukture z dvojno vezjo med C(2) in C(3). Seveda pa nobena od resonančnih struktur butadiena ne ustreza dejanskemu stanju. Butadien je torej *resonančni hibrid* več struktur, kar je razvidno tudi iz dolžin C–C vezi (Tabela 3):

Tabela 3

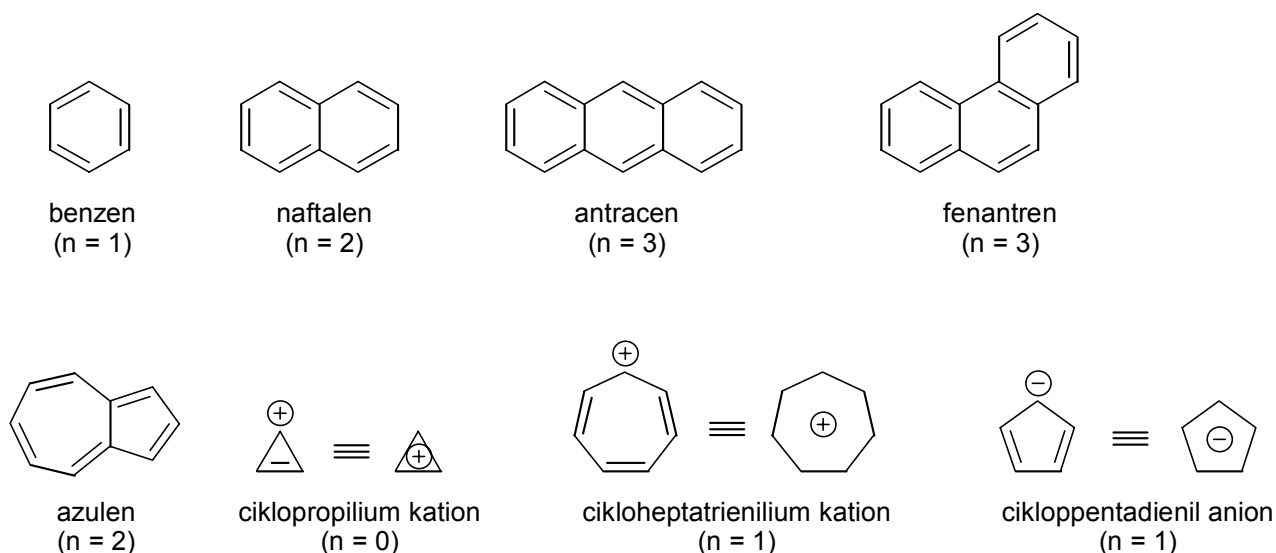
	
vez	dolžina (pm)
C(1)–C(2) in C(3)–C(4)	135
C(2)–C(3)	146
C=C (izolirana)	133
C–C (izolirana)	154

Vpliv resonančne stabilizacije pri butadienu je razviden tudi iz izračunane in eksperimentalno določene energije molekule, ki je nižja od seštevka energij dveh molekul etena. To razliko v energiji imenujemo *energijo konjugacije* (energija delokalizacije, energija stabilizacije, resonančna energija). Energijo konjugacije kvantitativno določimo iz sežignih toplot in iz toplot hidrogeniranja.

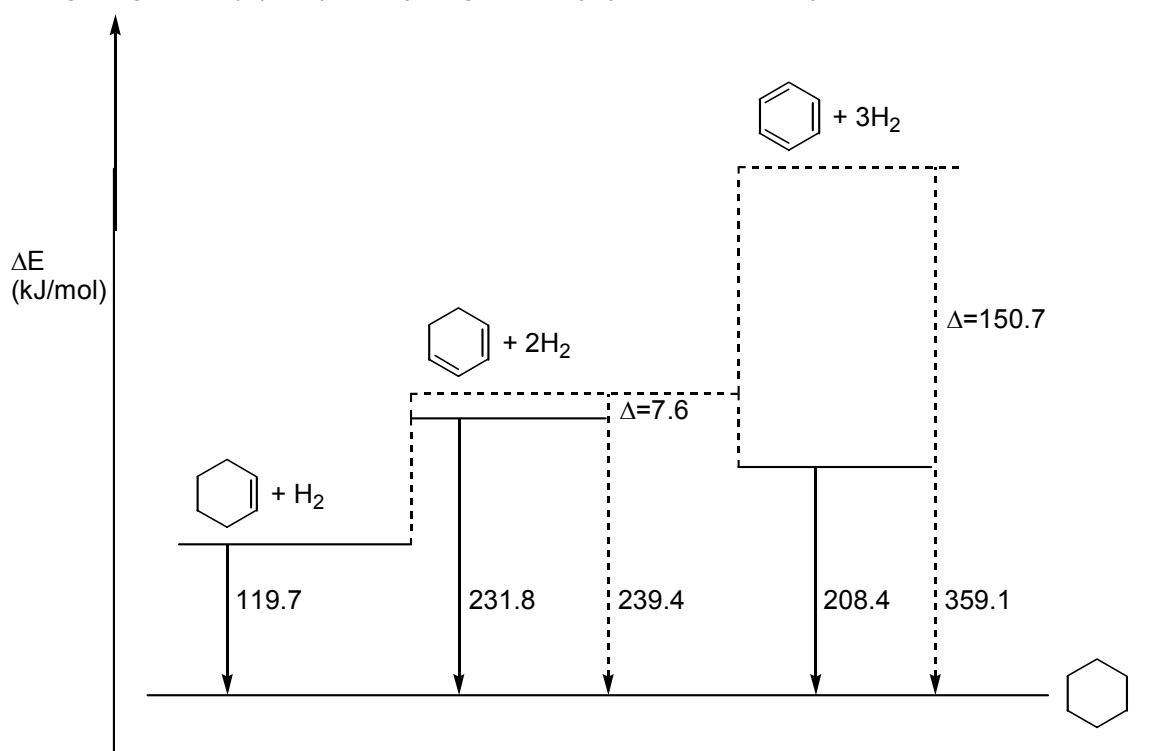
### 1.2.4 Aromatski ogljikovodiki

Aromatski ogljikovodiki so ciklični popolnoma konjugirani planarni ogljikovodiki, ki imajo v obroču  $4n+2$  ( $n \geq 0$ ) delokaliziranih  $\pi$ -elektronov (*Hücklovo pravilo*). Gre torej za sisteme z naslednjim številom  $\pi$ -elektronov: 2, 6, 10, 14, itd. Pravilo velja tudi za karbokatione, karboanione in radikale, ki ustrezajo omenjenim pogojem. Najbolj znan aromatski ogljikovodik je benzen  $C_6H_6$ . Nekateri primeri aromatskih ogljikovodikov in aromatskih kationov in anionov so prikazani na Shemi 15:

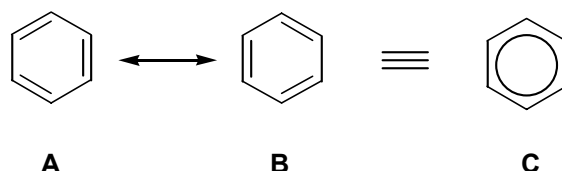
Shema 15



Aromatičnost in vpliv energije konjugacije pri aromatih je lepo viden iz primerjave toplot hidrogeniranja pri cikloheksenu, cikloheksadienu in benzenu, kjer so lepo vidne razlike med izračunanimi vrednostmi brez upoštevanja energije konjugacije in med eksperimentalno določenimi vrednostmi. Izračunana vrednosti toplot hidrogeniranja so namreč proporcionalne številu dvojnih vezi: pri cikloheksadienu je ta enaka dvakratni vrednosti toplote hidrogeniranja cikloheksena, pri cikloheksatrienu (benzenu) pa trikratni vrednosti toplote hidrogeniranja cikloheksena. Na sliki je prikazan energetski diagram za hidrogeniranje cikloheksena, cikloheksadiena in benzena v cikloheksan:



Benzen je torej resonančni hibrid dveh (Kekuléjevih) kanonskih struktur A in B. to je lepo razvidno iz dolzin C–C vezi, ki so enake med vsemi šestimi C-atomi (139.7 pm). Prav tako so enake dolžine vseh C–H vezi (108.4 pm). Pri benzenu gre torej za popolnoma delokalizirane dvojne vezi, zato govorimo pri aromatskih sistemih o toku elektronov, ki ga ponazorimo z resonančno strukturo C:



Planarnost je pomemben faktor za doseg aromatičnosti popolnoma konjugiranega cikličnega sistema. Tako bi pri ciklodekapentaenu ([10]anulenu) z 10  $\pi$  elektroni pričakovali aromatsko stabilizacijo, vendar sistem zaradi kotnih napetosti ni planaren in tudi ne kaže aromatskih lastnosti.

Pri popolnoma konjugiranih obročnih sistemih s  $4n$   $\pi$  elektroni (4, 8, 12, itd.) pogosto opažamo precej zmanjšano stabilnost, kot bi jo pričakovali glede na popolno konjugacijo dvojnih vezi. Take spojine imenujemo *antiaromatske*. Primeri antiaromatskih spojin so ciklobutadien, ciklooktatetraen in [12]anulen (Shema 16).

Shema 16



### 1.2.5 Organske spojine, ki vsebujejo heteroatome. Pregled značilnih funkcionalnih skupin.

Seveda pa organske spojine niso omejene le na ogljikovodike, pač pa zvečine vsebujejo še ostale heteroatome vezane na ogljikov atom. Primeri najpogostejše zastopanih heteroatomov v organskih spojinah so halogeni (F, Cl, Br, I), kisik, žveplo, dušik, fosfor, silicij, bor, prehodne kovine, ter alkalijske (Li, Na, K, Cs) in zemljoalkalijske kovine (Mg, Ca). Vsi ti elementi so lahko vezani na ogljikov atom s enojno ali pa multiplo vezjo. Ogljikov atom se torej povezuje z drugimi atomi (v glavnem z vodikom, halogeni, kisikom, žveplom in dušikom) pri čemer tvori strukturne enote, ki jih imenujemo *funkcionalne skupine*. Funkcionalna skupina je torej tipična strukturna enota, ki vsebuje določene C–X (X = heteroatom) vezi. Način vezave heteroatoma na ogljikov atom seveda pogojuje kislost ali bazičnost in specifično reaktivnost spojine. Funkcionalne skupine so pomembne iz treh razlogov:

- so mesta, kjer potekajo tipične kemijske reakcije: določena funkcionalne skupine reagira vedno na enak ali vsaj soroden način, ne glede na organski preostanek na katerega je vezana.
- predstavljajo osnovne enote za klasifikacijo organskih spojin
- služijo kot osnova za poimenovanje organskih spojin

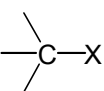
Funkcionalne skupine na splošno delimo na skupine z enojno C–X vezjo, skupine z dvojno C=X vezjo, skupine z enojno C–X in dvojno C=X vezjo na istem C-atomu in skupine s trojno C≡X vezjo (Tabela 4).

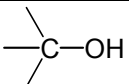
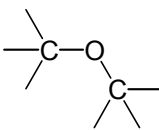
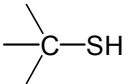
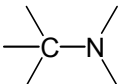
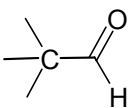
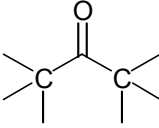
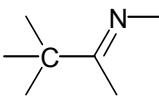
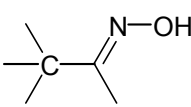
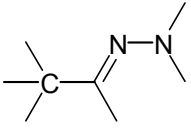
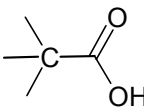
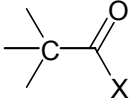
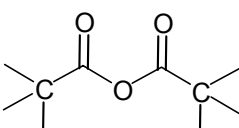
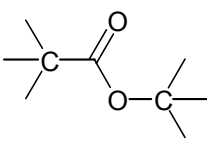
Tabela 4

	X	hibridizacija C-atoma
$R_3C-X$	F, Cl, Br, I, OR, SR, NR <sub>2</sub>	sp <sup>3</sup> (piramidalna, tetraeder)
$R_2C=X$	O, S, NR	sp <sup>2</sup> (planarna, trigonalna)
$RC(=X)-X$	(O, S, NR), OR, SR, NR <sub>2</sub>	sp <sup>2</sup> (planarna, trigonalna)
$RC\equiv X$	N	sp (linearna)

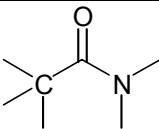
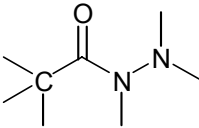
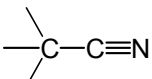
Tipične funkcionalne skupine so prikazane v Tabeli 5.

Tabela 5

Strukturni element	Tip spojine	Ime funkcionalne skupine
<i>funkcionalne skupine s C–X vezjo</i>		
 X = F, Cl, Br, I	halogenid ali halid	halo (fluoro, kloro, bromo, jodo)
	(fluorid, klorid, bromid, jodid)	

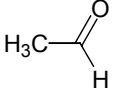
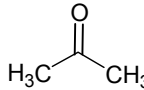
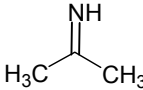
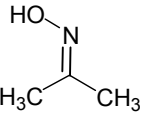
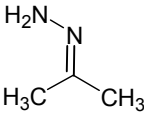
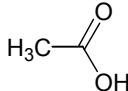
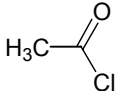
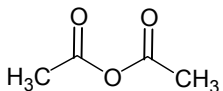
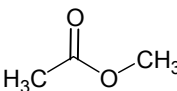
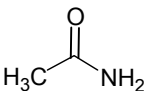
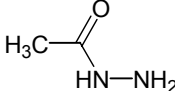
	alkohol	hidroksi (OH)
	eter	alkoksi (OR)
	merkaptan	merkaptto (SH)
	amin	amino (NR <sub>2</sub> )
<i>funkcionalne skupine s C=X vezjo</i>		
	aldehid	formil (-CH=O)
	keton	acil (-CR=O) karbonil (C=O) okso (=O)
	imin	imino (=NR)
	oksim	oksimino (=N-OH)
	hidrazon	hidrazono (=N-NR <sub>2</sub> )
<i>funkcionalne skupine z enojno C-X in dvojno C=X vezjo na istem C-atomu</i>		
	karboksilna kislina	karboksi (COOH)
	kislinski halogenid	halokarbonil (COX)
X = halogen		
	anhidrid kislina	karboksilne aciloksi (RCOO-)
	ester	alkoksikarbonil (COOR)



	amid	aminokarbonil ( $\text{CONR}_2$ )
	hidrazid	hidrazinokarbonil ( $\text{CONRNR}_2$ )
<i>funkcionalne skupine s trojno <math>\text{C}\equiv\text{X}</math> vezjo</i>		
	nitril	ciano

Primeri nekaterih funkcionalnih organskih spojin so prikazani na Shemi 17.

Shema 17

$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ metanol (metil alkohol)	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ dimetil eter	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$ metantiol (metil merkaptan)	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ metilamin	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_3$ dimetilamin	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_3$ trimetilamin
 etanal (acetaldehid)	 2-propanon (dimetil keton) (acetona)	 acetona imin	 acetona oksim	 acetona hidrazon	
 etanojska kislina (ocetna kislina)	 acetil klorid	 acetanhidrid (anhidrid ocetne kisline)	 metil acetat	 acetamid	
 acetohidrazid (hidrazid ocetne kisline)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ acetonitril (nitril ocetne kisline)				

### 1.3 Nomenklatura – poimenovanje organskih spojin

#### 1.3.1 Nomenklatura alkanov, alkenov, alkinov in aromatskih ogljikovodikov

##### 1.3.1.1 Alkani

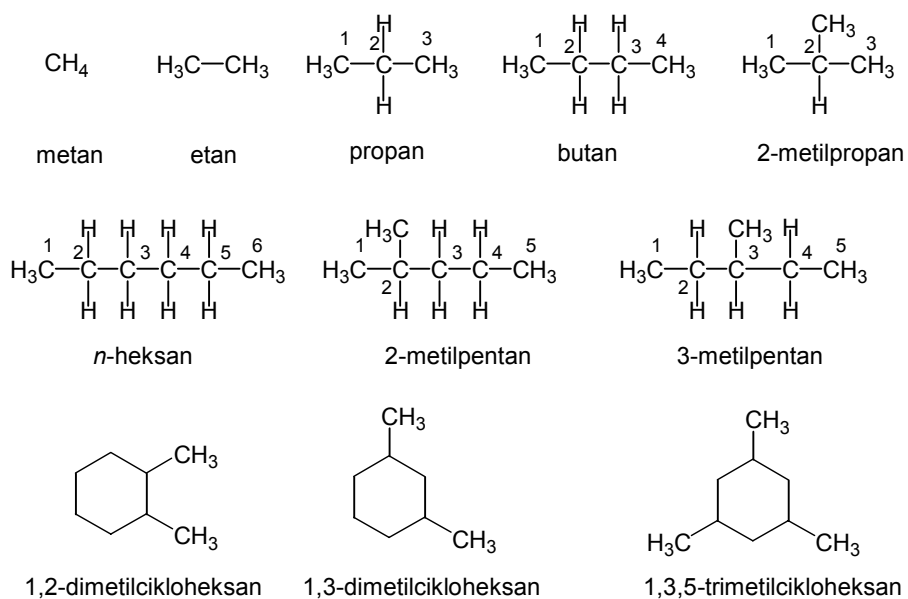
Imena enostavnim nerazvejanih alkanov tvorimo iz predpone (ki označuje št. C-atomov) in končnice –an. Npr. osnovni  $C_1$  ogljikovodik metan ima ime sestavljeno iz predpone met- in alkanske končnice –an. Ime ustrezne alkilne funkcionalne skupine, ki nastane s prekinitvijo ene C–H vezi pa tvorimo iz predpone in končnice –il (Tabela 6).

Tabela 6

št. C-atomov	Alkan (R–H)	Formula	Alkilna skupina R	Formula
1	<b>metan</b>	$CH_4$	metil	$CH_3$
2	<b>etan</b>	$CH_3CH_3$	etil	$CH_3CH_2$
3	<b>propan</b>	$CH_3CH_2CH_3$	propil	$CH_3CH_2CH_2$
4	<b>butan</b>	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butil	$CH_3(CH_2)_3$
5	<b>pentan</b>	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentil	$CH_3(CH_2)_4$
6	<b>heksan</b>	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	heksil	$CH_3(CH_2)_5$
7	<b>heptan</b>	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	heptil	$CH_3(CH_2)_6$
8	<b>oktan</b>	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	oktil	$CH_3(CH_2)_7$
9	<b>nonan</b>	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonil	$CH_3(CH_2)_8$
10	<b>dekan</b>	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	decil	$CH_3(CH_2)_9$

Pri poimenovanju razvejenih ogljikovodikov pa za osnovo vzamemo najdaljšo nerazvejano verigo, in označimo ostale krajše fragmente ter mesta njihovih vezav (Shema 18):

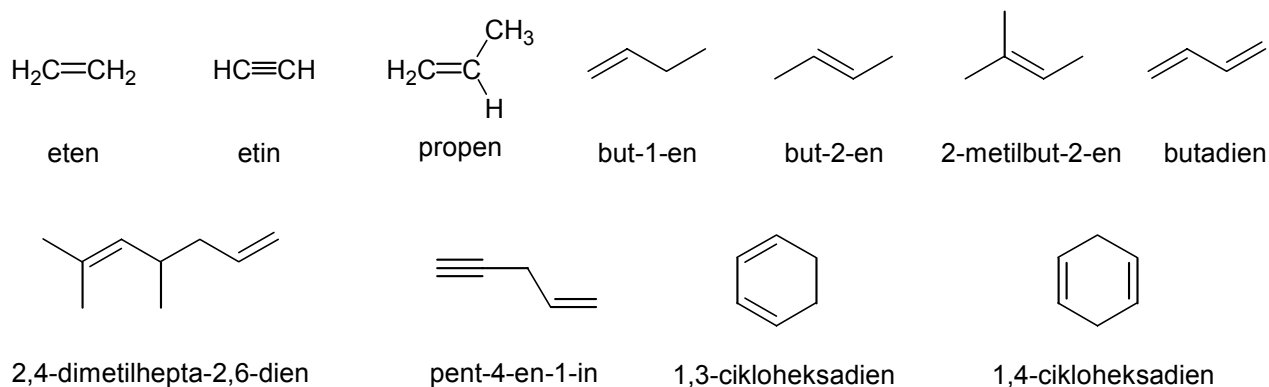
Shema 18



### 1.3.1.2. Alkeni in alkini

Imena alkenov in alkinov tvorimo na enak način kot imena alkanov, le da predponi dodamo končnico –en oz. –in. V kolikor je to potrebno, označimo tudi pozicijo multiple vezi. Ustrezne alkenilne skupine pa poimenujemo tako, da kot osnovo vzamemo ime alkena oz. alkina in mu dodamo končnico –il in po potrebi označimo mesto vezave (npr. etenil, etinil, propen-1-il, propen-2-il, propen-3-il (Shema 19).

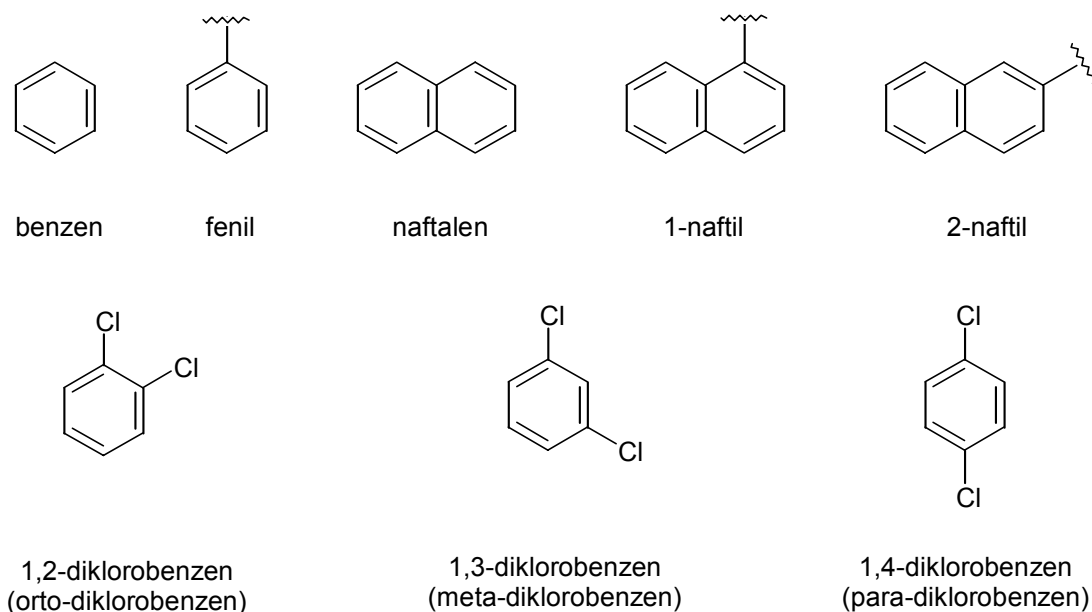
Shema 19



### 1.3.1.3. Aromatski ogljikovodiki

Imena osnovnih aromатов (arenov) so zvečine trivialna. Za prikaz imenovanja se bomo omejili le na osnovna arena: benzen in naftalen. Arilni skupini, ki nastaneta s cepitvijo ene od C–H vezi v osnovnem sistemu sta fenil ( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ; iz benzena) in naftil ( $\text{C}_{10}\text{H}_7-$  iz naftalena). V primeru di- in polisubstituiranih aromатов je potrebno navesti tudi ustrezne položaje substituentov (Shema 20).

Shema 20



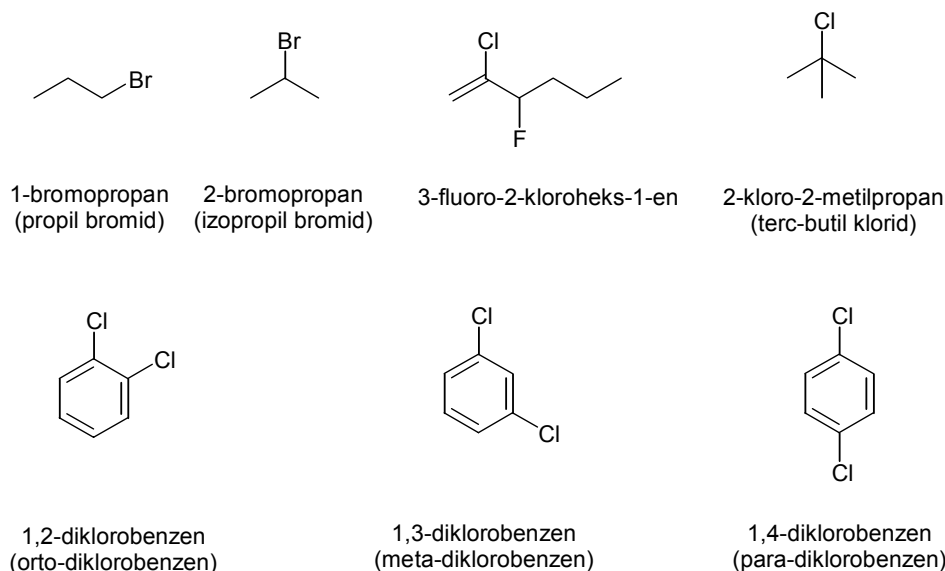
### 1.3.1.4. Halogenidi

Halogenide najenostavneje poimenujemo na dva načina (primer je  $\text{CH}_3\text{--Cl}$ ):

- iz imena ogljikove skupine in imena ustreznega halogenidnega "aniona" (metil klorid)
- iz imena halogena, ki mu dodamo končnico –o in imena ogljikovodika, ki ustreza ogljikovi skupini (klorometan)

Nekateri primeri so prikazani na Shemah 19 in 20:

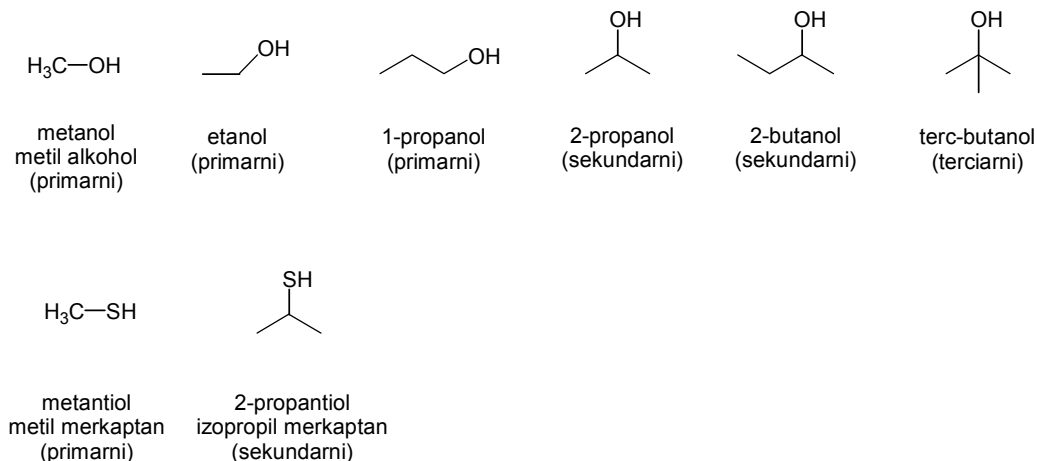
Shema 20



### 1.3.1.5. Alkoholi, etri, merkaptani in amini

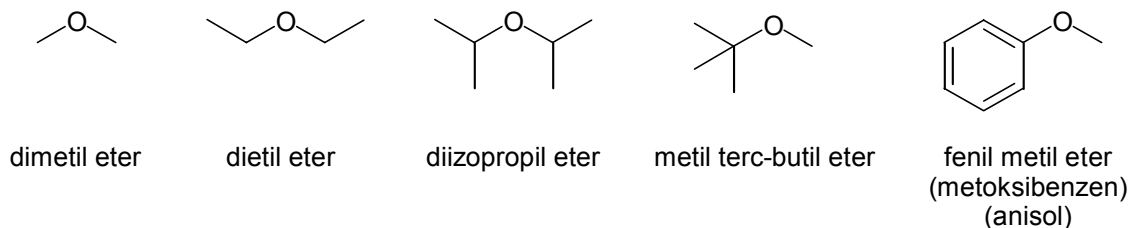
Imena alkoholov najenostavneje tvorimo iz imena ustreznega ogljikovodika, ki mu dodamo končnico –ol. Glede na število ogljikovih atomov, ki so vezani na C-atom, ki nosi OH skupino ločimo med primarnimi, sekundarnimi in terciarnimi alkoholi. Imena merkaptanov (tiolov) tvorimo tako kot imena alkoholov le da namesto končnice –ol uporabimo končnico tiol. Lahko pa alkohole in tiole poimenujemo tudi tako, da najprej navedemo ime ogljikove skupine nato pa še besedo alkohol oz. merkaptan (Shema 21).

Shema 21



Imena etrov tvorimo tako, da najprej navedemo obe skupini, ki sta vezani na kisikov atom in nato še dodamo besedo eter (Shema 22).

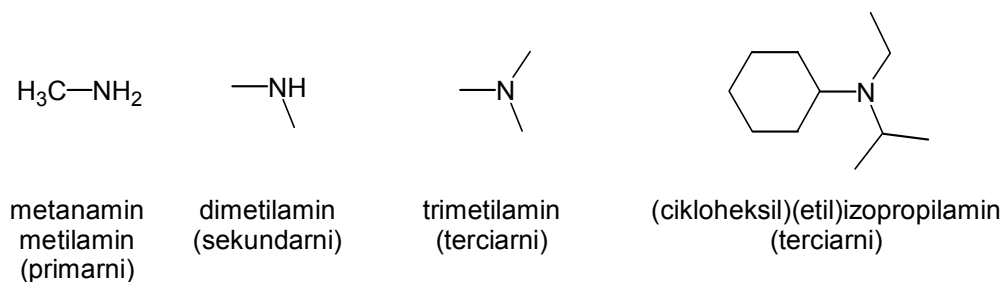
Shema 22



Imena aminov (primarnih, sekundarnih, terciarnih) tvorimo na dva načina:

- iz imena ustreznega ogljikovodika in končnice –amin
- iz imena skupine ustreznega ogljikovodika in končnice amin. Pozor! Za razliko od etrov tu ni presledkov med besedami! Zato pa zaradi preglednosti posamezne substituentne opremimo z oklepaji (Shema 23)

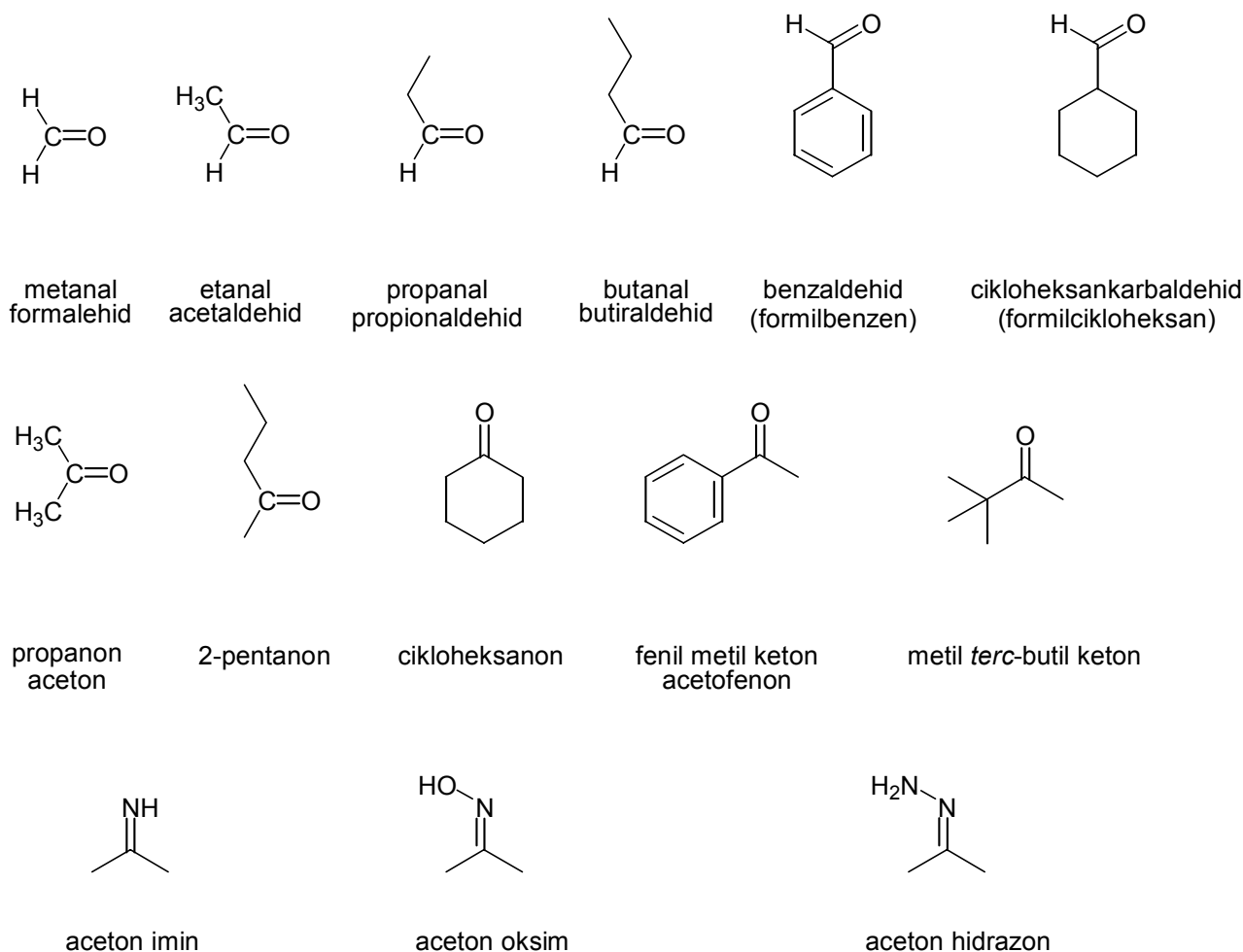
Shema 23



#### 1.3.1.6. Aldehidi, ketoni, imini, oksimi in hidrazoni

Ime aldehida tvorimo iz imena ogljikovodika in končnice –al. Na enak način tvorimo imena ketonov, le da dodamo končnico –on. Ketone lahko poimenujemo tudi tako, da navedemo posamič obe skupini, ki sta vezani na karbonilni ogljikov atom in dodamo še besedo keton. V splošni rabi pa so tudi trivialna imena. Pri iminih, oksimih in hidrazonih najprej navedeno ime osnovnega ketona nato pa dodamo še ustrezno besedo imin, oksim ali hidrazon (Shema 24).

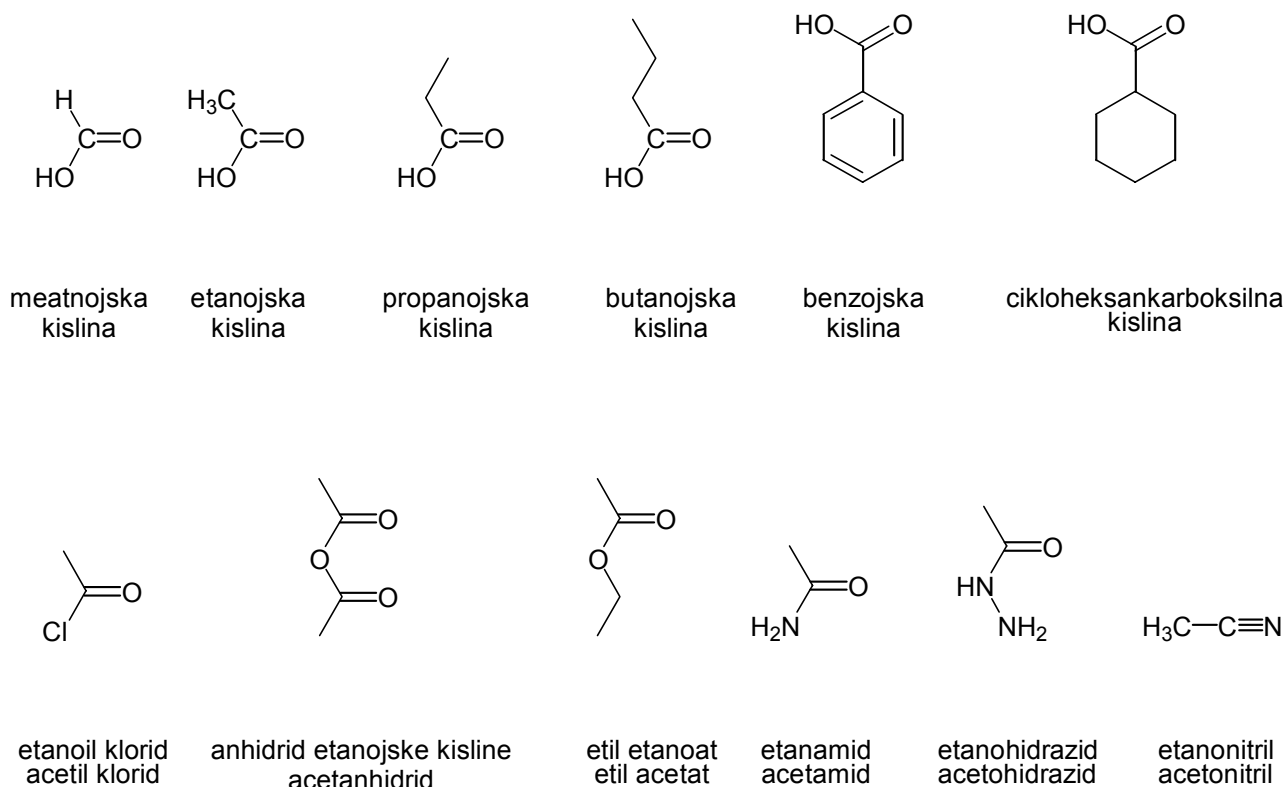
Shema 24



### 1.3.1.7. Karboksilne kisline in njihovi derivati

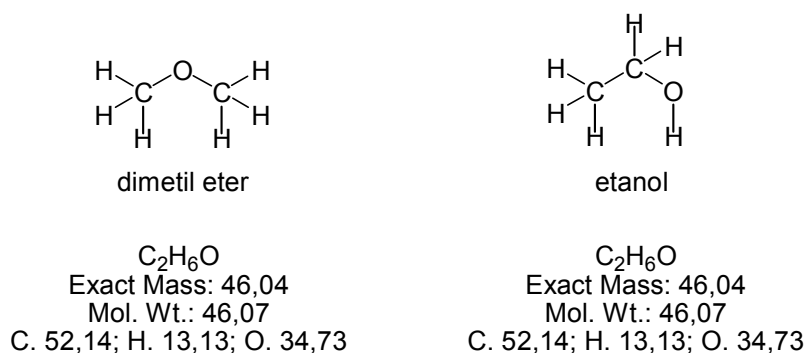
Ime karboksilne kisline tvorimo iz imena ustreznega ogljikovodika, ki mu dodamo končnico –ojska. Enako tvorimo tudi imena amidov – dodamo končnico –amid. Podobno je tudi poimenovanje nitrilov in hidrazidov. Izhajamo iz imena ogljikovodika, ki mu dodamo končnico –o nato pa še ime derivata –hidrazid oz. -nitril. Pri estrih pa najprej navedemo alkoholno komponento v obliki imena ustrezne alkilne skupine nato pa še kislinsko tako, da vzamemo ime ogljikovodika in mu dodamo končnico –oat. Reaktivne kislinske derivate (halide, anhidride) lahko poimenujemo opisno kot npr. klorid ali anhidrid določene kisline (anhidrid etanojske kisline). Pri halidih pa kislinski del lahko označimo z imenom ogljikovodika, ki mu dodamo končnico –oil in nato dodamo halid (npr. klorid). V splošni uporabi je veliko trivialnih imen karboksilnih kislin (Shema 25).

Shema 25



#### 1.4 Izomerija organskih spojin in osnove organske stereokemije

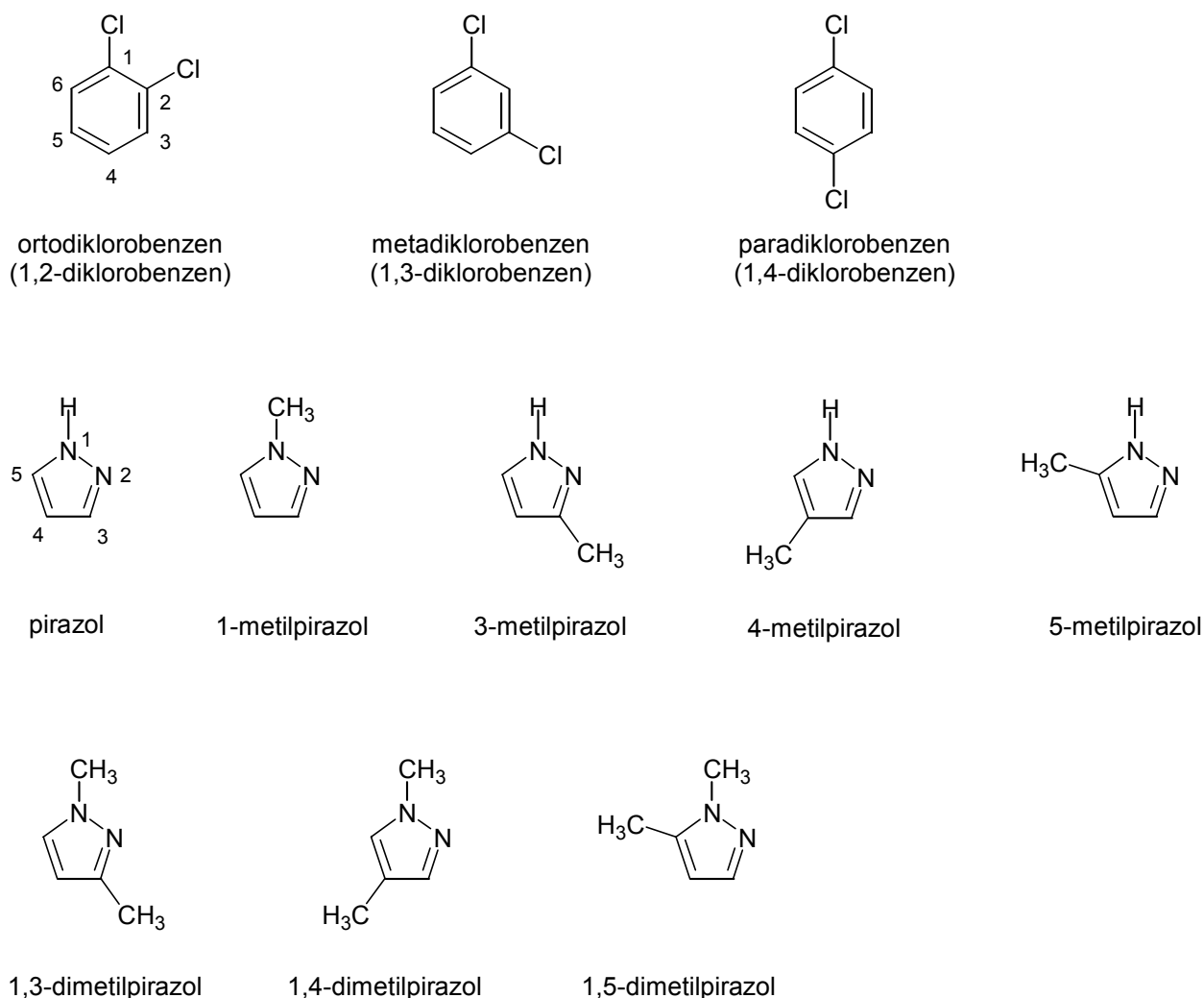
Spojini, ki imata enako elementno sestavo vendar pa različno razporeditev atomov v molekuli imenujemo *izomerni spojini*, ustreznemu pojavu pa *izomerija*. Najenostavnejši primer izomerije je konstitucijska izomerija. Primer konstitucijskih izomerov sta molekuli dimetil eter in etanola. Obe spojini imata enako bruto formulo in s tem tudi elementno sestavo. Vendar se med seboj bistveno razlikujeta tako po fizikalnih kot po kemijskih lastnostih: dimetil eter je plin, ki ne reagira z močnimi bazami in oksidanti; etanol je tekočina (bp 78°C – vodikove vezi!), ki z močnimi bazami tvori alkoholatni anion, z oksidanti se oksidira v acetaldehid ali ocatno kislino.



Konstitucijskih izomerov je med organskimi molekulami ogromno, vendar pa ta tip izomerije ni tako pomemben, saj gre pri konstitucijskih izomerih zvečine za funkcionalno popolnoma različna spojine.

Kadar sta si dve spojini konstitucijsko in funkcionalno enaki in se razlikujeta le po različni pozicijski razporeditvi substituentov, govorimo o *regioizomeriji* in *regioizomerih*. Primer regioizomerov so izomerni disubstituirani benzeni, npr. diklorobenzen. Možni so trije regioizomeri: orto (1,2), meta (1,3) in para (1,4). Vendar pa regioizomere označujemo z deskriptorji orto, meta in para predvsem v primeru disubstituiranih benzenov. Treba se je zavedati, da so ti deskriptorji označujejo le relativno medsebojno pozicijo dveh substituentov. Zato je pogosto bolj smotno (in enostavno), zlasti v primeru polisubstituiranih spojin, nedvoumno s številkami označiti položaje posameznih substituentov na osnovnem sistemu (Shema 26).

Shema 26



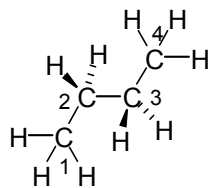
V organski kemiji ima zelo velik pomen ima *stereokemija*, ki se ukvarja z različno prostorsko razporeditvijo skupin v sicer funkcionalno in konstitucijsko identičnih molekulah, ter z njihovim vplivom na lastnosti in reaktivnost molekul. Sem sodi predvsem proučevanje *stereoizomerije* in *stereoizomernih spojin*. Pri stereoizomeriji ločimo predvsem *konformacijsko stereoizomerijo* in med *konfiguracijsko stereoizomerijo*.



### 1.4.1 Konformeri

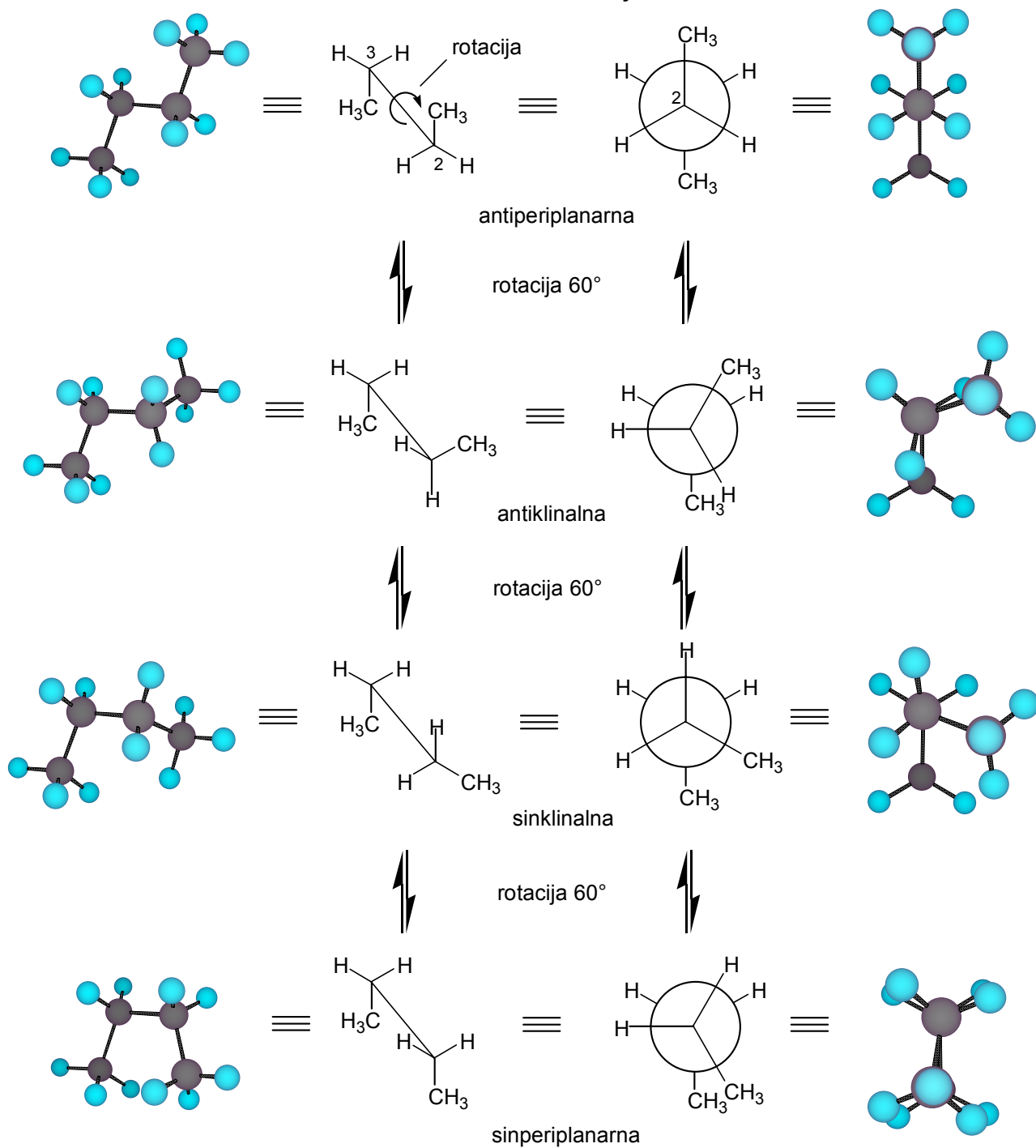
Pri acikličnih spojinah, ki vsebujejo enojne C–C in C–X vezi je možna prosta rotacija okrog teh vezi. Hitrost rotacije okrog enojne vezi je odvisna od temperature in od velikosti skupin, ki so vezane na atoma, ki tvorita enojno vez. Pri nizkih temperaturah (npr. pri  $-200^{\circ}\text{C}$ ), je rotacija počasna in molekula se postavi v prostorsko najbolj ugodno konformacijo. Poznamo pa tudi primere spojin, pri katerih je rotacija počasna tudi pri sobni temperaturi. V teh primerih je rotacija upočasnjena predvsem zaradi velikosti substituentov in pa zaradi morebitnih interakcij substituentov (npr. tvorba vodikove vezi). Vzemimo za primer molekulo *n*-butana. Pri rotaciji okrog C(2)–C(3) vezi, je možnih več različnih konformacijskih izomerov – *rotamerov* (Shema 27).

Shema 27



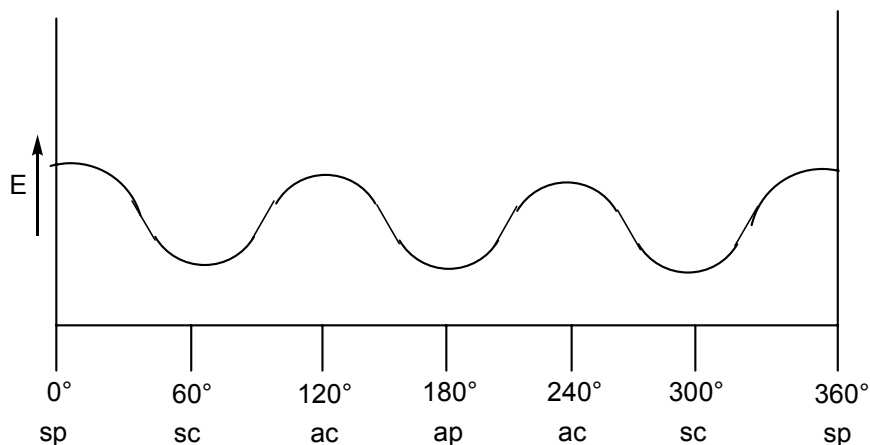
*n*-butan

**konformacija**



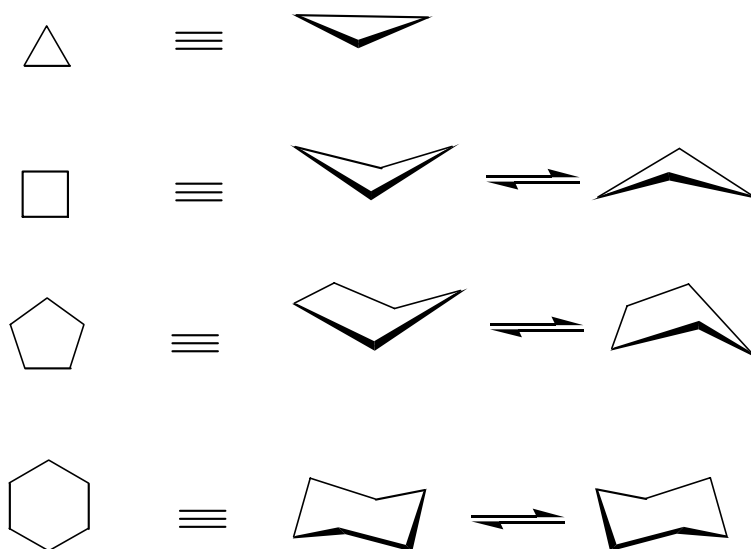
Ne glede na hitro in precej neovirano rotacijo okrog C–C vezi pa je pri etanu pri 300°K približno 99% molekul v antiperiplanarni konformaciji. Spremembo energije (~11kJ/mol) pri rotaciji okrog C–C vezi za 360° lahko ponazorimo z energetske diagramom (Shema 28).

Shema 28



Pri cikloalkanih bi sicer pričakovali večjo togost obročev, vendar pa tudi pri cikloalkanih opazamo dinamično stereoizomerijo. Ciklopropanov obroč je zaradi same geometrije in napetosti sicer tog, vendar pa je že ciklobutanov obroč zvit iz ravnine za ~30°. Podobno velja za ciklopentan, ki prevzame konformacijo ovojnice, cikloheksan pa konformacijo stola, kjer ležijo štirje ogljikovi atomi v eni ravnini. Pri vseh teh obročih prihaja do preklopa konformacij (Shema 29).

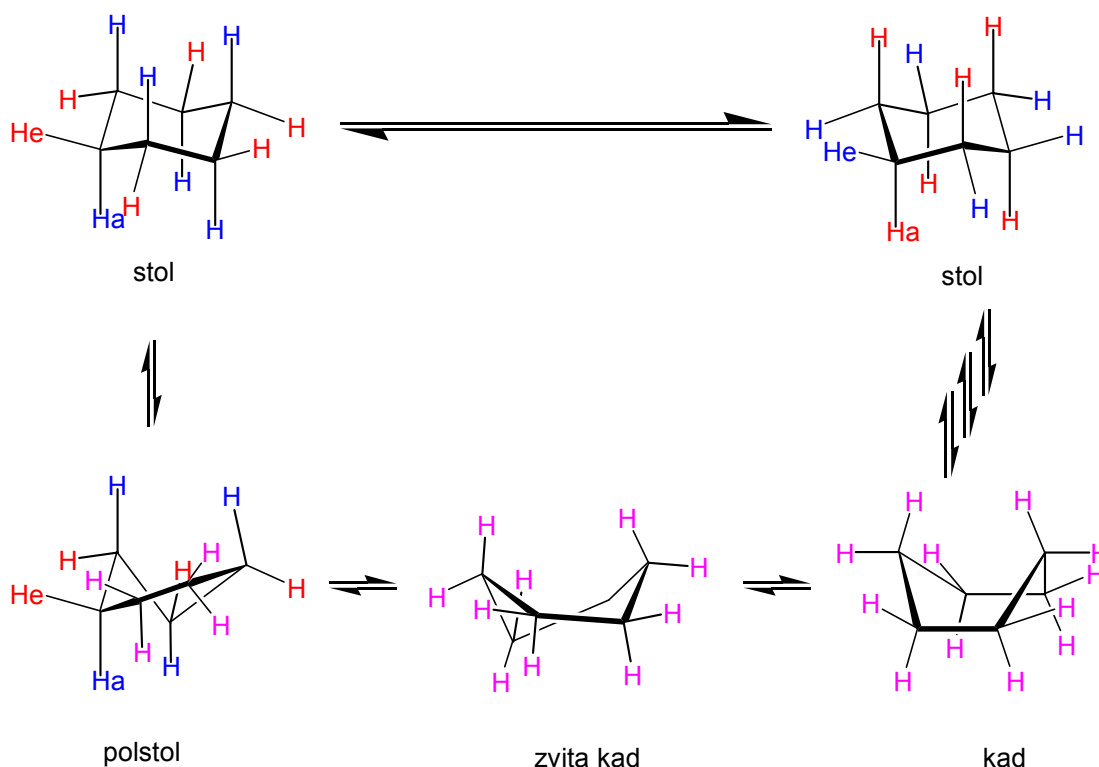
Shema 29



Konformacijsko je cikloheksan izjemen, saj pri njem razlikujemo med dvema vrstama substituentov: a) *ekvatorialni* (*e*), ki so vzporedni z osjo molekule in približno pravokotni na

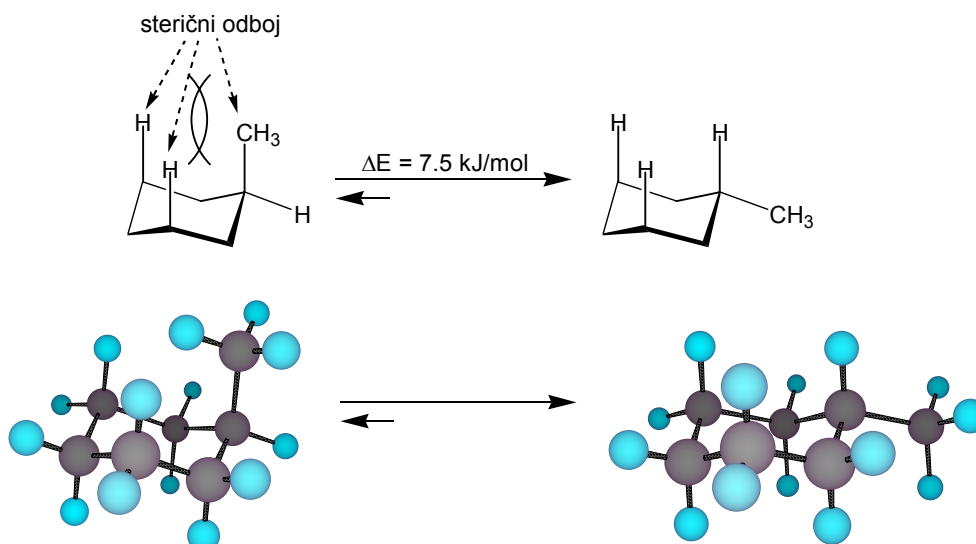
ravnino obroča in b) *aksialni* (a), ki ležijo približno v ravnini obroča. Preklop cikloheksana je pri sobni temperaturi hiter proces. Poteka prek več vmesnih konformacij, ki imajo vse višjo energijo kot konformacija stola. Vmesno planarno stanje ni možno zaradi prevelike energije, ki bi bila potrebna za vzpostavitev planarnega stanja (125 kJ/mol). Najbolj značilne vmesne konformacije so konformacija polstola (46 kJ/mol), konformacija zvite kadi (23 kJ/mol) in konformacija kadi (26.7 kJ/mol). Pri preklopu iz ene v drugo konformacijo stole preide določen vodikov atom ali substituent iz ekvatorialnega v aksialni položaj ali obratno (Shema 30).

Shema 30



Pri nesubstituiranem cikloheksanu sta obe konformaciji ekvivalentni, medtem ko je pri monosubstituiranih cikloheksanih praviloma favorizirana ekvatorialna oblika. To je predvsem posledica 1,3-diaksialnega vpliva obeh vodikovih atomov, ki v primeru aksialno substituiranega cikloheksana destabilizira molekulo za ~7–25 kJ/mol (Shema 31)

Shema 31



Skupina	$-\Delta G$ (kJ/mol)	Skupina	$-\Delta G$ (kJ/mol)
F	1.0	COOH	5.4
Cl	2.2	COOR	5.4
Me	7.1	CN	0.8
Et	7.5	OH	4.2
<i>i</i> -Pr	8.8	OMe	2.3
<i>t</i> -Bu	21–25	OCOMe	3.0
Ph	13.0	NO <sub>2</sub>	4.8

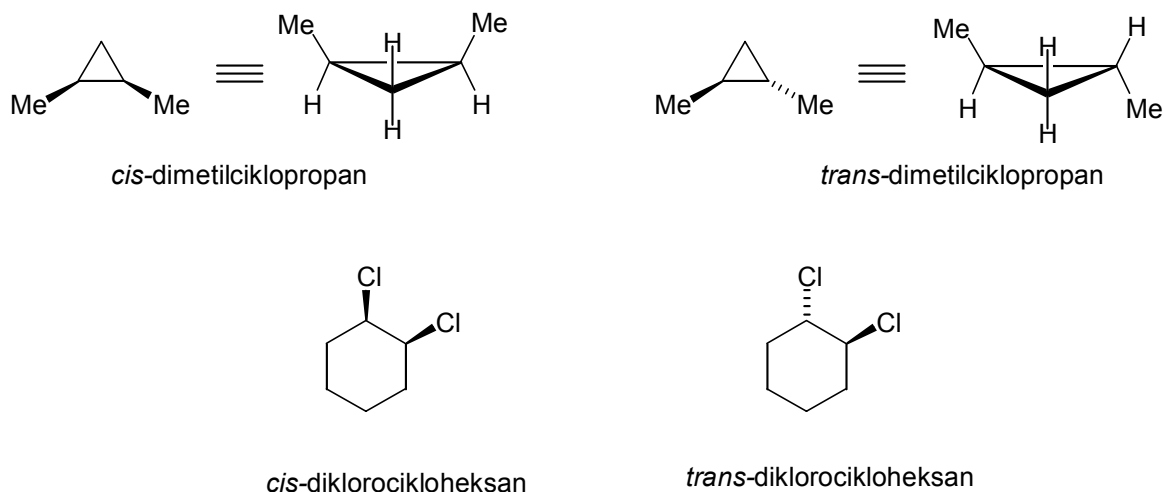
## 1.4.2 Konfiguracijski izomeri

Pri konfiguracijski stereoizomeriji govorimo o stereoizomerih, kjer praviloma ni možno enostavno prehajanje enega izomera v drugega. V teh primerih govorimo o *konfiguracijskih izomerih* z bolj ali manj fiksno konfiguracijo. Pretvorba enega stereoizomera v drugega je pogojena s cepitvijo in ponovnim nastankom kovalentne C–X vezi, kar je seveda energetsko bistveno bolj zahteven proces.

### 1.4.2.1 *Cis-trans* izomerija pri disubstituiranih cikloalkanih in alkenih

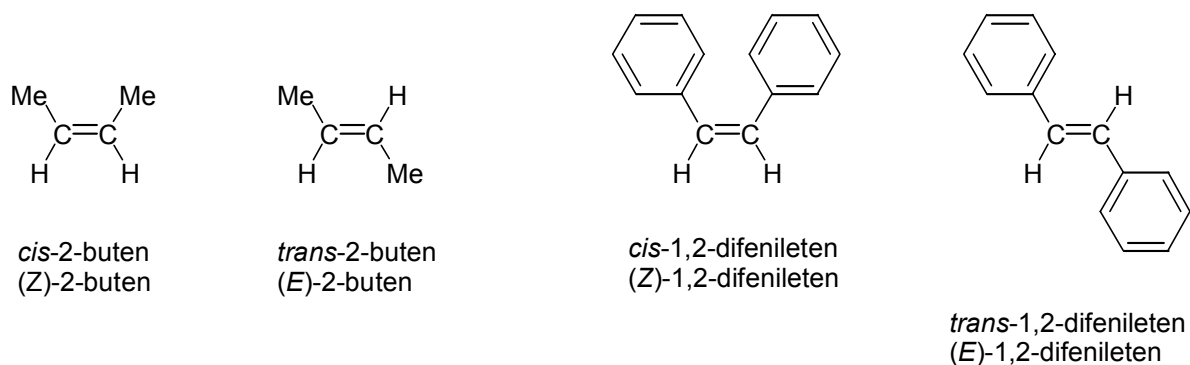
Pri disubstituiranih cikloalkanih opazamo t.i. *cis-trans* izomerijo. Na primer, pri 1,2-dimetilciklopropanu sta možni dve različni prostorski razporeditvi metilnih skupin. Pri *cis*-izomeru se obe metilni skupini nahajata na isti strani ravnine obroča, pri *trans*-izomeru pa na različnih straneh ravnine obroča. Enostavna izomerizacija iz *cis*- v *trans*-izomer ni mogoča, saj zahteva prekinitev C–C vezi. Primer lahko enostavno razširimo na ostale cikloalkane. (Shema 32).

Shema 32



Podobno *cis-trans* izomerijo opazamo tudi pri disubstituiranih alkenih. Tudi v tem primeru izomerizacija zahteva prekinitev dvojne vezi. Pri alkenih uporabljamo za oznako konfiguracije okrog dvojne vezi oznaki *Z* (zusammen = *cis*) in *E* (entgegen = *trans*) (Shema 33).

Shema 33

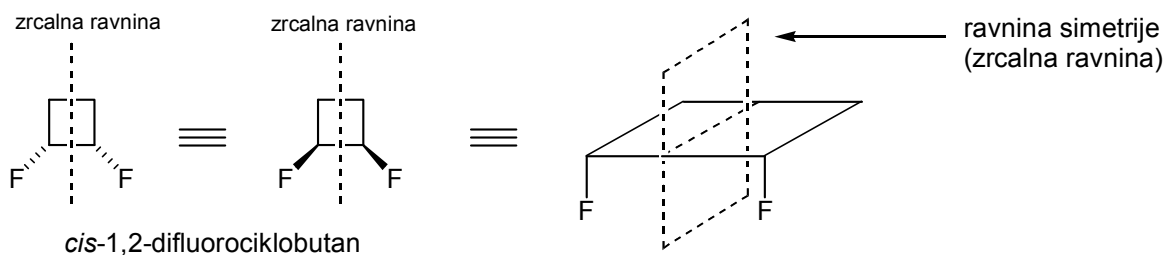


#### 1.4.2.2 Kiralne spojine

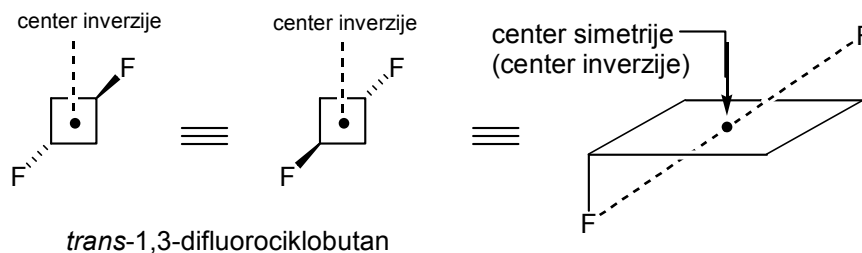
Spojine, ki jih ne moremo superponirati na njihove zrcalne slike, oziroma, ki niso popolnoma identične svojim zrcalnim slikam, imenujemo *kiralne spojine*. Izomerne pare spojin, ki so si med seboj zrcalne slike, in ki jih ne moremo superponirati, imenujemo *enantiomere*. Enantiomera torej ne moremo z enostavnim obračanjem v prostoru "pretvoriti" v drug enantiomer (ki je zrcalna slika prvega). Spojine, ki so identične svojim zrcalnim slikam, imenujemo *akiralne spojine*. Značilnost akiralnih spojin je, da nimajo vsaj en *element simetrije*. Glavni elementi simetrije in z njimi povezane operacije so prikazani na Shemi 34.

### Shema 34

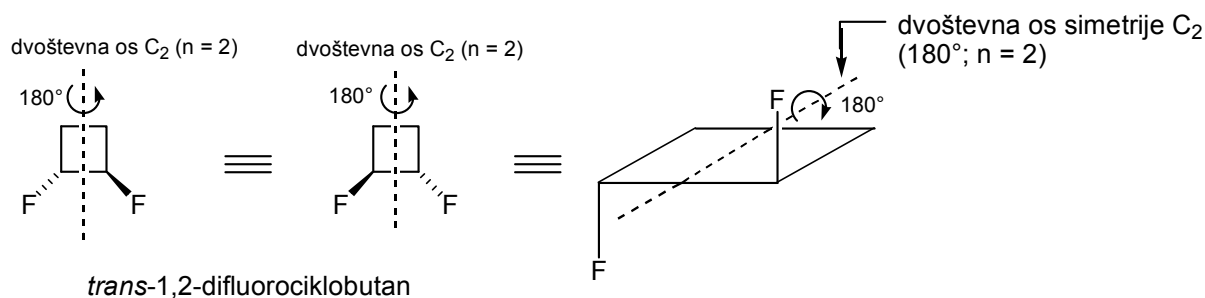
#### ravnina simetrije ali zrcalna ravnina ( $\sigma$ )



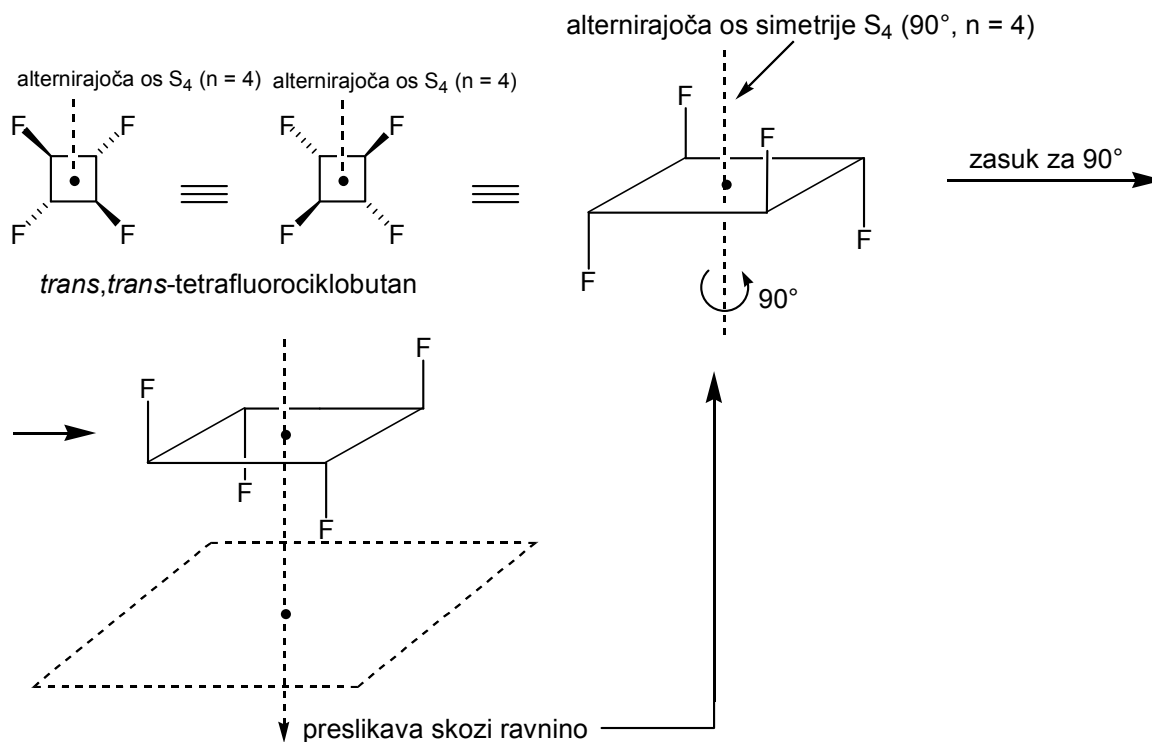
#### center simetrije ali center inverzije (i)



#### os simetrije ali enostavna rotacijska os ( $C_n$ ; rotacija okrog osi za $360/n^\circ$ )

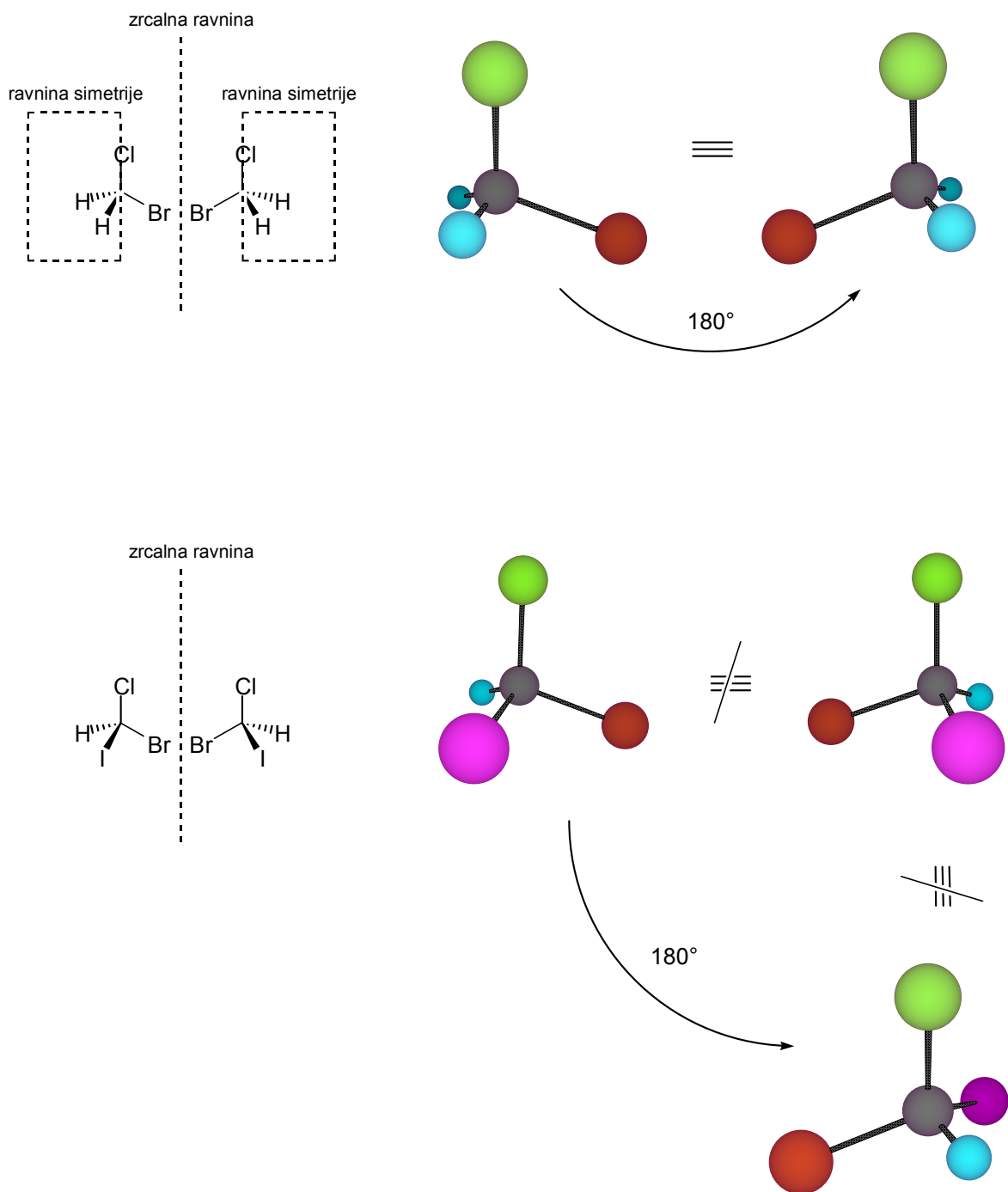


#### rotacijsko-refleksijska os simetrije ali alternirajoča os simetrije ( $S_n$ ; rotacija okrog osi za $360/n^\circ$ sledi refleksija skozi ravnino, ki je pravokotna na to os)



Spojine, ki nimajo nobenega od naštetih elementov simetrije, so kiralne – obratno pa ni vedno res, saj imamo mnogo sicer kiralnih spojin, ki vsebujejo tudi določene elemente simetrije. Ponavadi je v organskih spojinah nosilec asimetrije ali kiralnosti  $sp^3$  hibridiziran C-atom s štirimi različnimi ligandi. Tak atom imenujemo tudi *stereocenter* oz. *center kiralnosti*, oz. *center asimetrije*. Primera enostavne simetrične in asimetrične molekule sta bromoklorometan in bromojodoklorometan (Shema 35)

Shema 35





Značilnost kiralnih spojin je, da pri prehodu polarizirane svetlobe skozi to spojino ali njeno raztopino pride do zasuka ravnine polarizirane svetlobe. Zato za take spojine pravimo, da so *optično aktivne*. Če npr. en enantiomer povzroči zasuk polarizirane svetlobe npr.  $+10^\circ$ , bo drug enantiomer povzročil enak zasuk vendar z nasprotnim predznakom, torej  $-10^\circ$ . Optično sučnost podajamo praviloma kot specifičen zasuk ( $[\alpha]_\lambda^T$ ), ki ga izračunamo po enačbi:

$$[\alpha]_\lambda^T = \alpha / l \cdot c$$

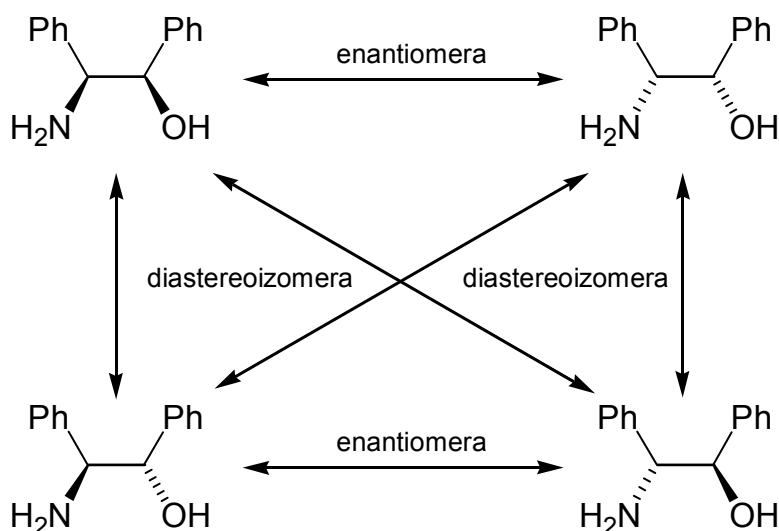
$\lambda$	valovna dolžina svetlobe
T	temperatura
$\alpha$	odčitek na polarimetru ( $^\circ$ )
l	dolžina optične poti (dm)
c	koncentracija (g/ml)

Seveda pa kiralne spojine niso vedno optično aktivne: če sta oba enantiomera zastopana v razmerju 1:1, potem je takšna *racemna zmes* optično neaktivna.

Enantiomeri imajo torej enake kemijske in fizikalne lastnosti, razlikujejo se le po predznaku kota zasuka ravnine polarizirane svetlobe.

V kolikor spojina vsebuje dva ali več centrov kiralnosti, pa je možno večje število stereoizomerov ( $2^n$ ; n = št. centrov kiralnosti), ki pa si niso vsi v enantiomernem odnosu oz. si niso vsi med seboj zrcalne slike. Kiralne stereoizomere, ki niso zrcalne slike eden drugega, imenujemo *diastereoizomere*. Diastereoizomerne spojine se med seboj razlikujejo tako po fizikalnih kot po kemijskih lastnostih. Na primer, 2-amino-1,2-difeniletanol je spojina z dvema centroma kiralnosti. Možni so torej štirje ( $2^2 = 4$ ) stereoizomeri, od katerih ima vsak svojo zrcalno sliko, poleg tega pa še dva diastereoizomera (Shema 36).

Shema 36



### 1.4.2.3 Označevanje (nomenklatura) konfiguracyjskih izomerov

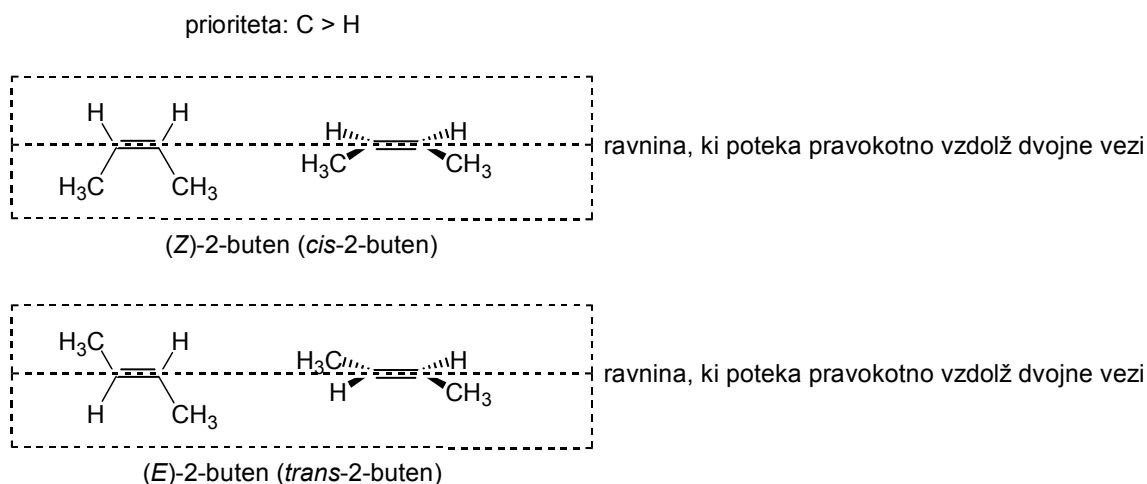
Konfiguracijo okrog centrov kiralnosti označujemo po Cahn-Ingold-Prelogovem pravilu prioritete (Cahn-Ingold-Prelogovo pravilo prioritete velja tudi za označitev konfiguracije alkenov!):

1. višje atomsko število ima prednost pred nižjim
2. višje masno število ima prednost pred nižjim
3. Pri skupinah, kjer je več delov enakih, upoštevamo prvo neenakost
4. če je atom vezan na drugega z multiplo vezjo, potem ustrezni atom podvojimo ali potrojimo

#### *Določanje konfiguracije alkenov*

Med štirimi ligandi izberemo tista dva z najvišjo prioriteto. Če se oba nahajata na isti strani dvojne vezi, je konfiguracija *Z* (zusammen) oz. *cis*, če pa se nahajata na različnih straneh dvojne vezi, je konfiguracija *E* (entgegen) oz. *trans* (Shema 37).

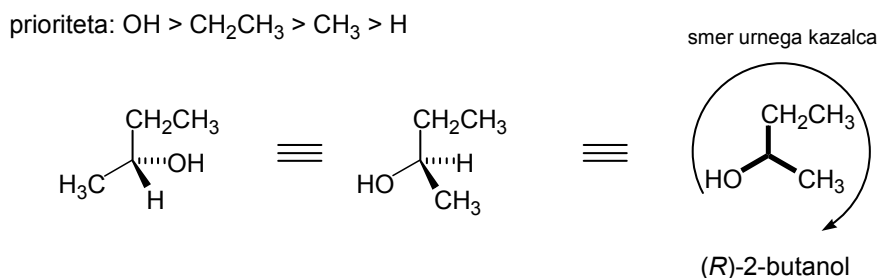
Shema 37



#### *Določanje absolutne konfiguracije kiralnih spojin*

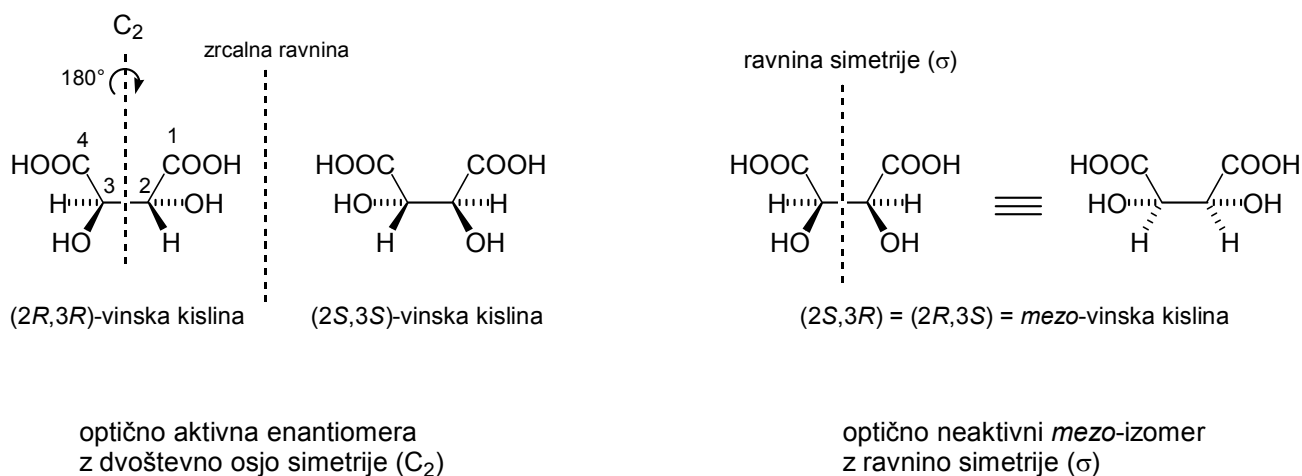
Najprej določimo prioritete ligandov na centru kiralnosti. Nato molekulo postavimo v prostoru tako, da je ligand z najnižjo prioriteto obrnjen stran in da imamo pred seboj tri glavne ligande. Nato preverimo, v katero smer si sledijo ligandi po padajoči prioriteti. Če je smer enaka smeri vrtenja urnega kazalca, potem je konfiguracija *R* (rectus – desni), če pa je smer enaka obratni smeri vrtenja urnega kazalca, potem je konfiguracija *S* (sinister – levi) (Shema 38).

Shema 38



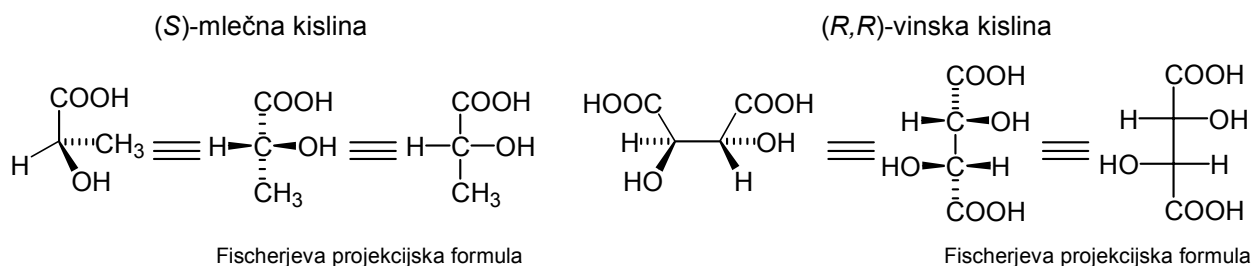
Določene (identično substituirane) spojine z dvema ali več centri kiralnosti lahko vsebujejo tudi element simetrije. Take spojine lahko ohranijo optično aktivnost, v določenih primerih pa je posledica tega elementa simetrije tudi izguba optične aktivnosti oziroma kiralnosti. Primer spojine z elementom simetrije so izomeri vinske kisline. Optično aktivna *trans* (R,R)- in (S,S)-izomera sicer imata element simetrije ( $C_2$ ), ki pa ne vpliva na optično sučnost saj zrcalni liki nista identični. Dvoštevna os simetrije je posledica enakih substituentov na C-2 in C-3. Drugače pa je pri *cis* (R,S)- oz. (S,R)-izomerih, ki imata ravnino simetrije ( $\sigma$ ). Obe zrcalni liki sta dejansko identični: eno zrcalno sliko pretvorimo v drugo z zasukom za  $180^\circ$ . Take spojine imenujemo *mezo* spojine in so akiralne in zato optično neaktivne. (Shema 39).

Shema 39



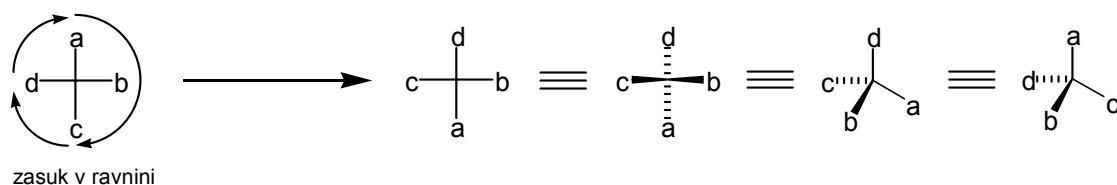
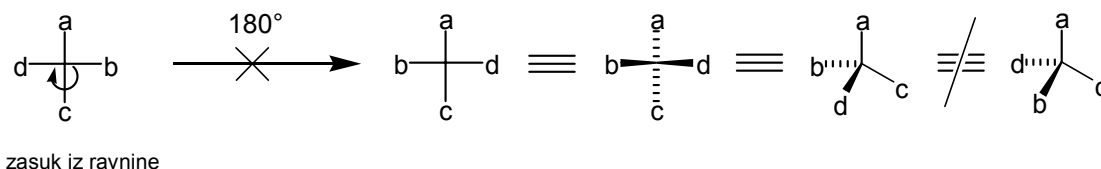
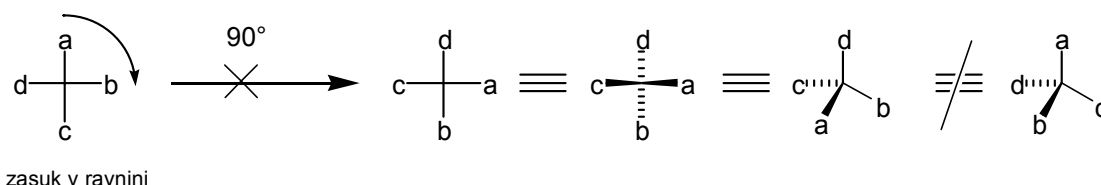
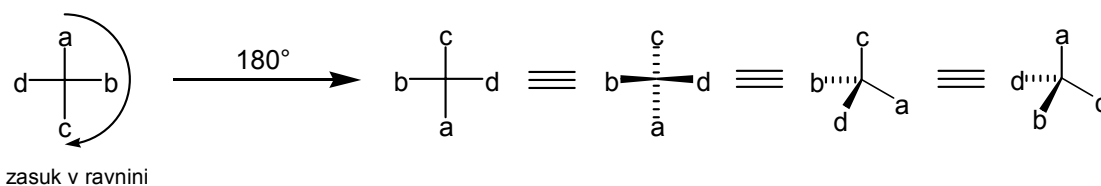
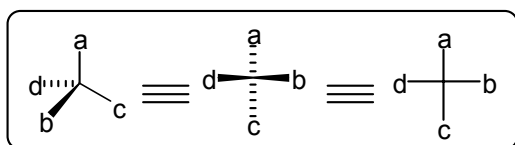
Kiralne molekule pogosto predstavimo s Fischerjevimi projekcijskimi formulami (Shema 40).

Shema 40



Za ravnanje s Fischerjevimi projekcijskimi formulami veljajo naslednja pravila:

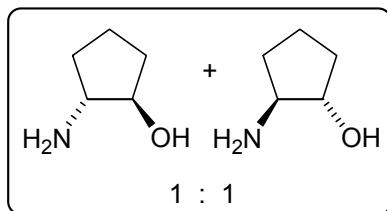
- celotno formulo lahko zasukamo za  $180^\circ$  v ravnini projekcije
- niti formule niti njenega dela ne smemo sukati iz ravnine projekcije
- formule ne smemo zasukati za  $90^\circ$  v ravnini projekcije
- sočasno lahko zamenjamo mesta treh skupin, vendar vedno enako (npr. od leve proti desni)



#### 1.4.2.4 Relativna in absolutna konfiguracija kiralnih spojin

Prvotno so bile vse konfiguracije kiralnih spojin *relativne* (glede na gliceraldehid)– nanašale so se na konfiguracijo gliceraldehida, D- ali L-. Torej je bil tedaj v rabi arbitrarno določen standard: (+)-D-gliceraldehid in (–)-L-gliceraldehid. Relativno konfiguracijo spojine so določili tako, da so spojino pretvorili v gliceraldehid ali pa kako drugo spojino, katere relativna konfiguracija glede na gliceraldehid je bila že predhodno določena. Iz predznaka optičnega zasuk so potem sklepali na konfiguracijo spojine. Kasneje (1951) je razvojem novih metod omogočil določitev absolutne konfiguracije kiralnih spojin. Tako so potrdili relativno konfiguracijo gliceraldehida, ki je tako postala absolutna in uvedli R,S deskriptorje za opis absolutne konfiguracije na centru kiralnosti. V primerih, ko imamo opraviti z racemnimi zmesmi spojin z dvema ali več centri kiralnosti, pa še vedno navajamo relativno konfiguracijo. Opišemo jo enako kot absolutno, le da pred oklepaj z deskriptorji R in S dodamo predpono *rel-* ali pa tako, da deskriptorju dodamo zvezdico, npr. R\*, S\*. V primeru cikličnih spojin z dvema centroma kiralnosti pa je včasih enostavneje navesti relativno konfiguracijo kot D,L-*cis-* ali D,L-*trans*.

racemna zmes



D,L-*trans*-2-aminociklopentanol  
*rel*-(1*R*,2*R*)-2-aminociklopentanol  
(1*R*<sup>\*</sup>,2*R*<sup>\*</sup>)-2-aminociklopentanol

## 1.5 Reakcije v organski kemiji: reakcijska kinetika, cepitve vezi in intermediati, kisline in baze, prenos protona

Z vsako reakcijo je povezana sprememba v entalpiji ( $\Delta H$ ), entropiji ( $\Delta S$ ) in prosti energiji ( $\Delta G$ ) po naslednji osnovni enačbi:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Zveza med  $\Delta G$  in ravnotežno konstanto pa je podana z enačbo:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

Vse te vrednosti pa podajo le celokupen pregled energijske bilance pretvorbe, niso pa odvisne od reakcijskega mehanizma in ne morejo podati vpogleda vanj. Entalpije reakcij lahko približno ocenimo iz podatkov iz tabel ali iz podatkov o dolžinah vezi. Takšni izračuni so le približni, ker predvidevajo, da je energija vezi neodvisna od strukture ostalega dela molekule. Ta vpliv pa je lahko znaten (npr. vpliv hibridizacije na dolžine vezi) poleg tega pa večina reakcij poteka v topilih, ki vplivajo na entalpije, entropije in proste energije reakcij. Termodinamski podatki ne dajejo informacij o hitrosti kemijskih reakcij. Za vpogled v mehanizme organskih reakcij so torej kinetski podatki tisti, ki dajejo kvantitativen odnos med koncentracijo reaktantov in reakcijsko hitrostjo.

### 1.5.1 Reakcijska kinetika

Čas je osnovna spremenljivka pri kinetiki in hitrost se skoraj vedno spreminja s časom, ker je običajno sorazmerna s koncentracijo reaktantov, ta pa se s časom vedno manjša. Seveda pa hitrost ni vedno sorazmerna s koncentracijo vseh reaktantov, temveč je lahko odvisna le od koncentracije enega ali dveh reaktantov.

Predpostavimo pretvorbo  $A \rightarrow B$ . Hitrost reakcije lahko podamo z enačbo:

$$\text{hitrost} = d[B]/dt = -d[A]/dt = k[A] \text{ (l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Ker je hitrost reakcije odvisna le od koncentracije reaktanta A govorimo o reakciji *prvega reda*.

Če podvojimo koncentracijo A, se reakcijska hitrost tudi podvoji.

Sedaj pa predpostavimo pretvorbo  $A + B \rightarrow C$ . Eksperimentalno smo ugotovili, da je hitrost reakcije odvisna od koncentracije obeh reaktantov. Enačba se glasi:

$$\text{hitrost} = d[C]/dt = -d[A]/dt = -d[B]/dt = k[A][B] \text{ (l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

Reakcija je *drugega reda*, saj je hitrost reakcije odvisna od koncentracij obeh reaktantov. Pri podvojitvi obeh koncentracij se torej reakcijska hitrost početrice.

Z *redom reakcije* torej označimo vsoto (število) vseh koncentracij, ki nastopajo v enačbi za hitrost reakcije. V našem primeru je celotna reakcija je drugega reda – prvega reda za A in prvega reda za B. Red reakcije (n) je torej enak vsoti a + b in ga lahko eksperimentalno določimo:

$$\text{hitrost} = k[A][B] = k[A]^a[B]^b \text{ (drugi red: } a = 1, b = 1 \text{)}$$

Nasprotno pa je *molekularnost reakcije* teoretičen koncept, s katerim izrazimo število molekul, ionov ali radikalov, ki sodelujejo v prehodnem stanju. Če pri pretvorbi sodeluje le en reaktant, govorimo o *unimolekularni reakciji*. O *bimolekularni* reakciji govorimo, če pri nastanku produkta C sodelujedva reaktanta A in B, itd.

Red in molekularnost reakcij nista vedno enaka. Če poteka pretvorba preko več vmesnih stopenj, bo celotno hitrost reakcije določala najpočasnejša stopnja. Torej pri bimolekularni reakciji drugega reda  $A + B \rightarrow C$  še ne moremo razlikovati med dvema mehanizmoma:

- pri trkih molekul A in B nastane neposredno produkt C ( $A + B \rightarrow C$ )
- pri trkih molekul A in B nastane najprej v počasni stopnji intermediat I, ki se pretvori v produkt C v hitri stopnji ( $A + B \text{ (počasi)} \rightarrow I \text{ (hitro)} \rightarrow C$ ).

Primeri:



Unimolekularna reakcija prvega reda: hitrost je odvisna le od koncentracije  $\text{Ph}_2\text{CH-Cl}$  nič pa od koncentracije NaF.



Bimolekularna reakcija drugega reda: hitrost je odvisna od koncentracije  $\text{Et-Cl}$  in koncentracije NaOH

Poleg tega poznamo tudi reakcije *psevdo prvega reda* (npr. če je eden od reaktantov v velikem prebitku ali pa nastopa kot katalizator) in reakcije *ničelnega reda* (če je stopnja, ki določa hitrost celokupne reakcije stopnja, v kateri se tvori reaktivni intermediat – v teh primerih koncentracija začetnega reaktanta ni pomembna).

Reakcijske hitrosti obravnava *teorija prehodnega stanja*, ki je splošno uporabna v organski kemiji. Po tej teoriji je hitrost reakcije določena s hitrostjo prehoda sistema reaktantov prek prehodnega

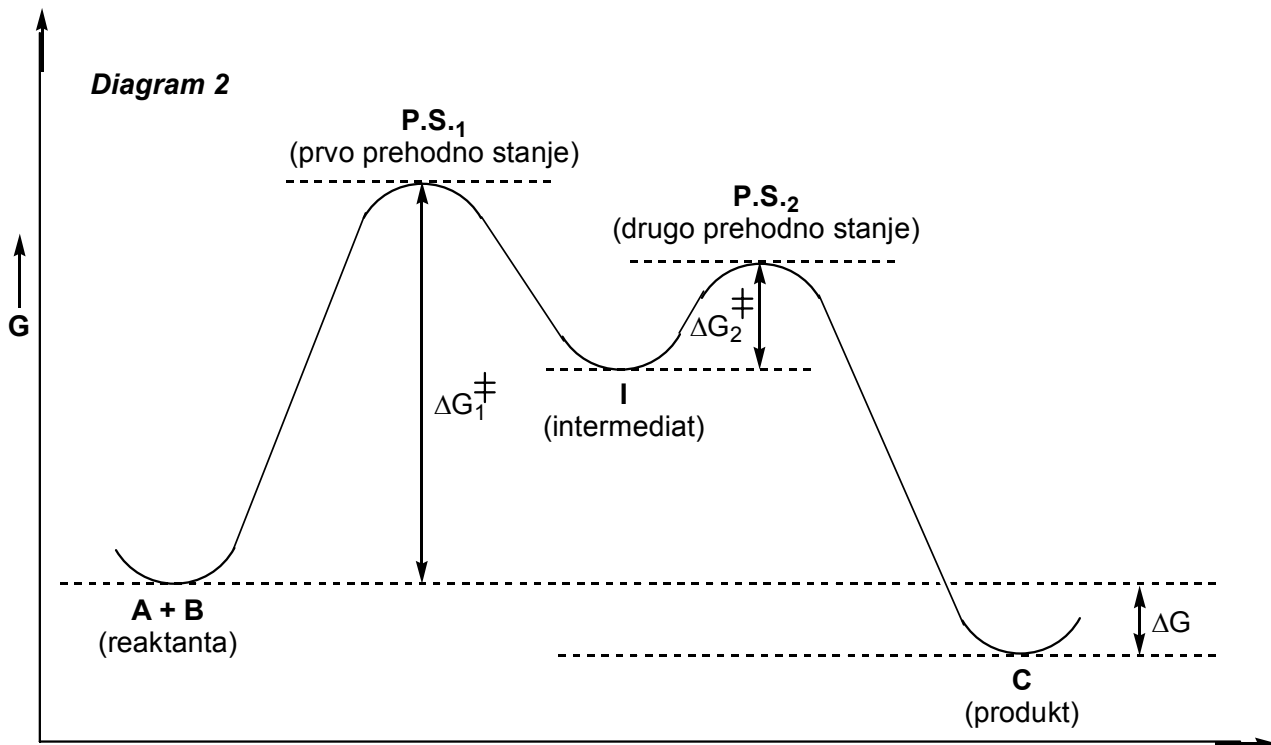
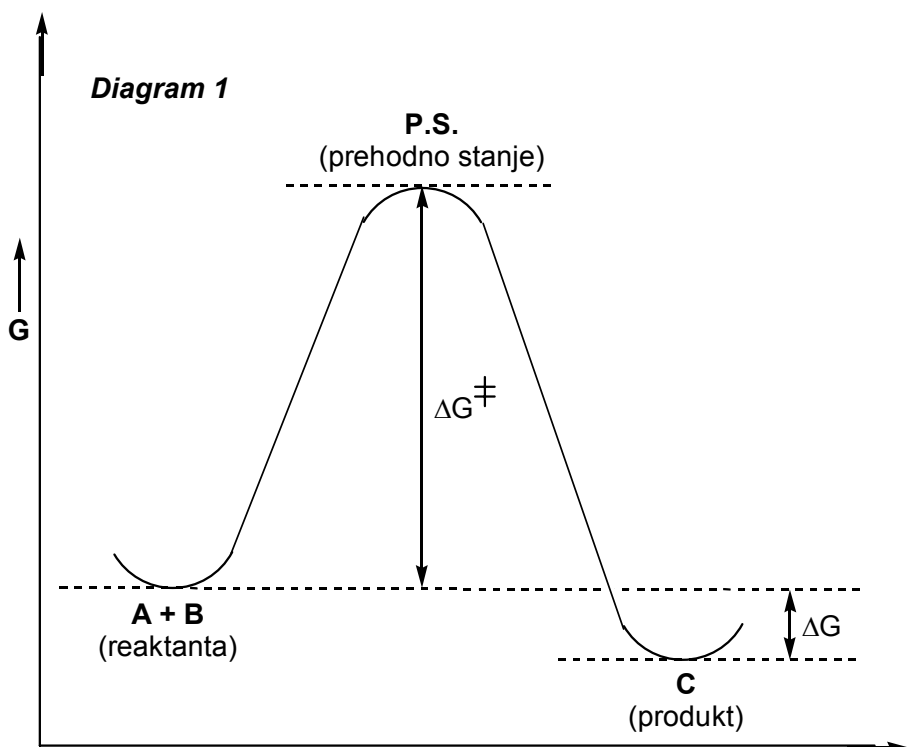
stanja. Področje na vrhu energetske bariere je prehodno stanje ali species (sistem, zvrst) v prehodnem stanju, ki ga označimo kot *aktiviran kompleks*, ki ga označimo z znakom  $^\ddagger$  in preko katerega poteka sprememba reaktantov v produkte. Hitrost razpada aktiviranega kompleksa pri sobni temperaturi je  $6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} = k_B T/h$ . Če je prehodno stanje [P.S.] pri bimolekularni reakciji  $A + B \rightarrow C$  v ravnotežju z molekulama ki ga sestavljata, lahko nastanek prehodnega stanja obravnavamo kot enostavno bimolekularno reakcijo:  $A + B \leftrightarrow [\text{P.S.}] \rightarrow C$  z ravnotežno konstanto  $K^\ddagger = [\text{P.S.}]/[A][B]$ . Po teoriji prehodnega stanja je torej konstanta hitrosti podana z enačbo:  $k = k_B T/h \times e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$ . Zvezo med teorijo prehodnega stanja in reakcijskim mehanizmom lahko prikažemo z energijskimi diagrami. Primera diagramov predstavljata:

diagram 1)      hipotetična bimolekularna enostopenjska reakcija (brez tvorbe intermediata)

diagram 2)      hipotetična bimolekularna dvostopenjska reakcija, ki poteka prek intermediata I z določeno življenjsko dobo (Shema 41).



Shema 41

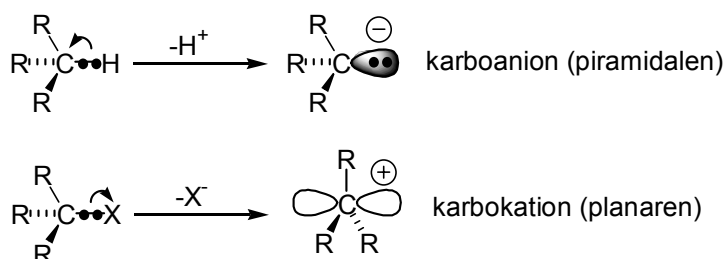


### 1.5.2 Cepitve vezi in intermediati

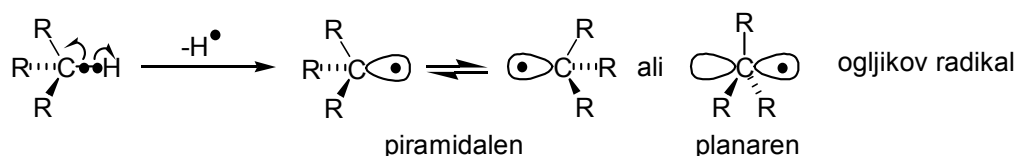
Intermediat je species z življenjsko dobo, ki je daljša kot je vibracija molekule ( $\sim 10^{-13}$  s), in ki lahko preide tako v reaktante kot v produkte. Intermediati so lahko nastabilni s kratko življenjsko dobo in jih večinoma lahko identificiramo le s pomočjo spektroskopskih metod. Lahko pa so tudi stabilni in jih lahko izoliramo. Intermediati nastanejo pri heterolitskih in homolitskih prekinitvah vezi. Posledica heterolitske prekinitve vezi C–X je nastanek ionov (karboanionov in karbokationov), posledica homolitske prekinitve vezi pa je nastanek radikalov. Poleg ionov in radikalov poznamo tudi karbene, ki nastanejo npr. z odcepom aniona iz karboaniona, ter tudi radikale z nabojem: radikal katione in radikal anione, ki zvečine nastanejo kot intermediati pri redoks procesih (Shema 42).

Shema 42

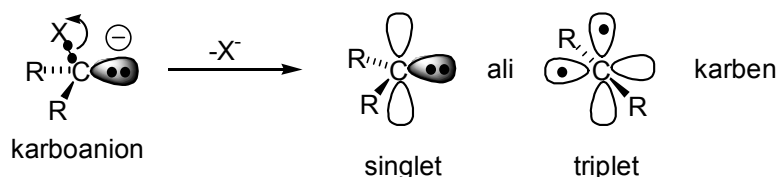
#### heterolitska prekinitve vezi



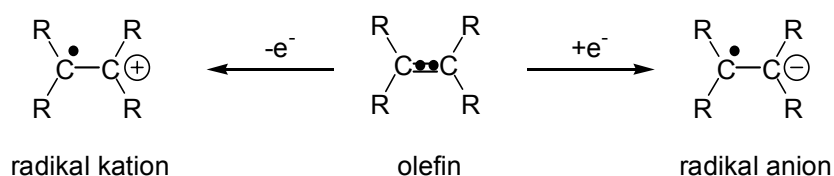
#### homolitska prekinitve vezi



#### nastanek karbenov



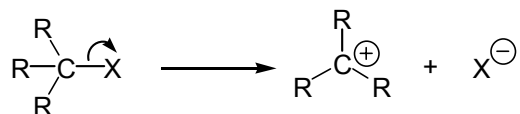
#### nastanek radikal ionov



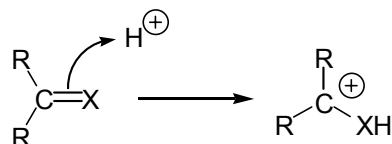
### 1.5.2.1 Karbokationi

Karbokationi (karbonium ioni) nastanejo v glavnem na dva splošna načina:

a) z neposredno ionizacijo

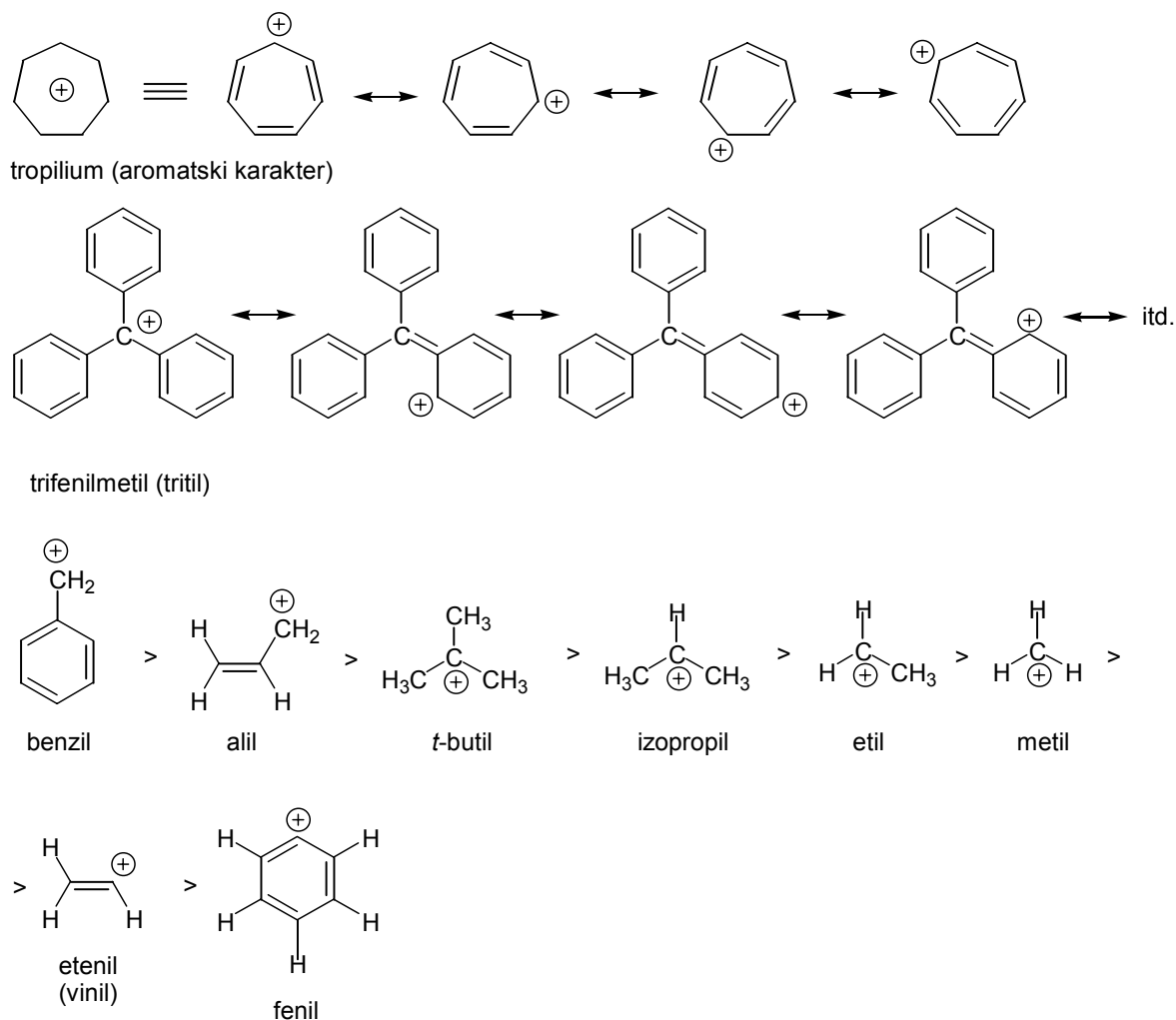


b) z adicijo protona ali neke pozitivne species na multiplo C=X vez (X = C, heteroatom)



Stabilnost karbokationa in s tem njihova obstojnost je različna. Nanjo močno vplivajo skupine, ki so vezane na kationski ogljikov atom. Na splošno velja, da skupine z elektrondonorskim učinkom povečujejo stabilnost karbokationov. To so zlasti alkilne skupine (induktivni efekt) in pa skupine z multiplimi C=C vezmi, ki poleg tega stabilizirajo kation z resonančno delokalizacijo pozitivnega naboja. Primeri nekaterih tipičnih karbokationov in njihove relativne stabilnosti so prikazani na Shemi 43:

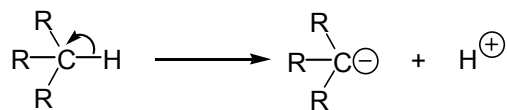
Shema 43



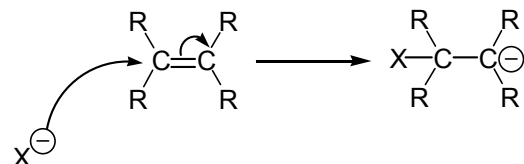
### 1.5.2.2 Karboanioni

Karboanioni nastanejo v glavnem na dva splošna načina:

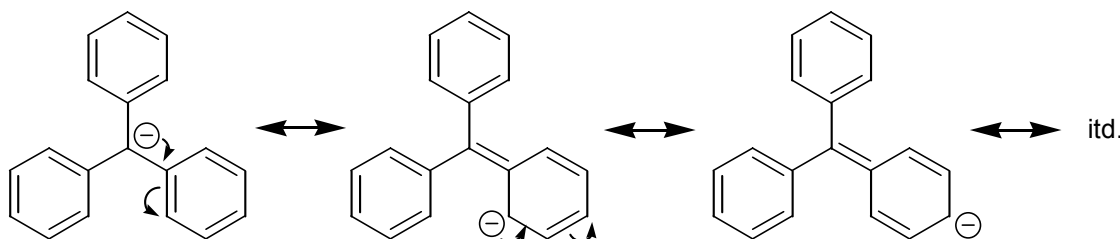
a) z odstranitvijo protona (deprotonacijo) ali kake druge pozitivne species



b) z adicijo negativne species na multiplo C=C vez



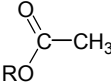
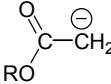
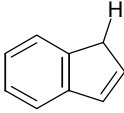
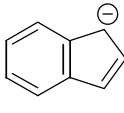
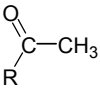

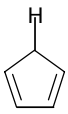
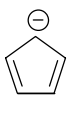
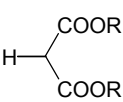
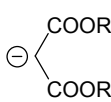
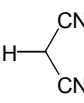
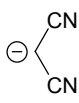
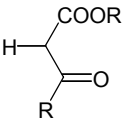
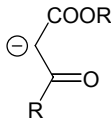
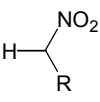
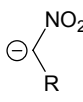
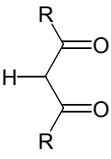
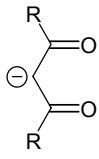
Tudi stabilnost karboanionov je odvisna predvsem od skupin, ki so vezane na anionski ogljikov atom. Na splošno velja, da elektronprivlačne skupine stabilizirajo karboanione bodisi z induktivnim efektom zlasti pa z resonančno stabilizacijo oziroma z delokalizacijo negativnega naboja. Sposobnost privlaka elektronov nekaterih tipičnih skupin pada v zaporedju:  $\text{NO}_2 > \text{SO}_2\text{R} > \text{CN} > \text{C}=\text{O} > \text{COOR} > \text{Ph} > \text{C}=\text{C} > \text{halogen} > \text{H}$ . Tako na primer opazimo zmanjšanje kislosti v zaporedju  $\text{Ph}_3\text{CH} > \text{Ph}_2\text{CH}_2 > \text{PhCH}_3$ , kar seveda kaže na sposobnost fenilne skupine, da delokalizira negativni naboj na C-atomu in tako stabilizira karboanion:



Stabilnost karboanionov se povečuje tudi s povečevanjem s-značaja karboanionskega ogljika. Kislost pada v zaporedju:  $\text{RC}\equiv\text{C}^- > \text{R}_2\text{C}=\text{CH}^- \sim \text{Ar}^- > \text{R}_3\text{CCH}_2^-$ . Kislosti nekaterih tipičnih organskih spojin so podane v Tabeli

Tabela 7

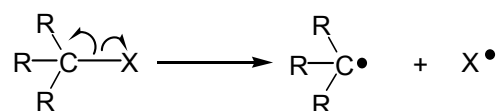
Spojina ("kislina")	Anion	pKa (v vodi)
(ciklo)alkil-H	(ciklo)alkil <sup>-</sup>	~50
		~40
		~40
		~40
		~40

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	~25
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2^-$	~25
		~24
		~20
		~19–20
$\text{R}_3\text{C}-\text{O}-\text{H}$ R = H, alkil	$\text{R}_3\text{C}-\text{O}^-$ R = H, alkil	~16–17
		~16
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\text{H}-\text{O}^-$	<b>15.74</b>
$\text{Me}-\text{O}-\text{H}$	$\text{Me}-\text{O}^-$	15.2
		~13
		~12
		~11
		~10
		~9
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{N}\equiv\text{C}^-$	9.2

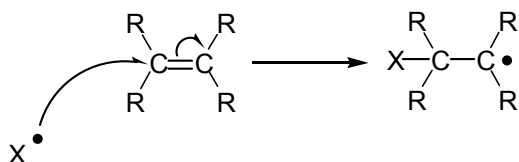
### 1.5.2.3 Ogljikovi radikali

Podobno kot karboanioni nastanejo tudi ogljikovi radikali v glavnem na dva splošna načina:

a) s homolitskim razcepom C–X vezi



#### b) z adicijo radikala na multiplo C=C vez

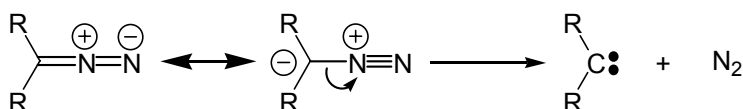


Ker vsebujejo en sam nesparjen elektron, so radikali paramagnetni. Zvečine so nestabilni in zato kratkoživi. Stabilizirajo pa se bodisi z dimerizacijo oz. adicijo na drug radikal ali pa z odcepom novega radikala z druge molekule. Stabilni so le sterično ovirani radikali, npr. trifenilmetil radikal.

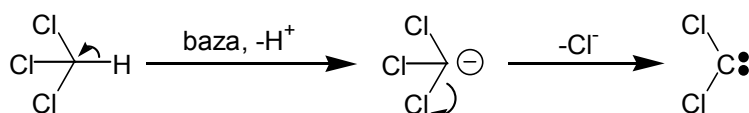
#### 1.5.2.4 Karbeni

Karbeni nastanejo v glavnem na dva splošna načina:

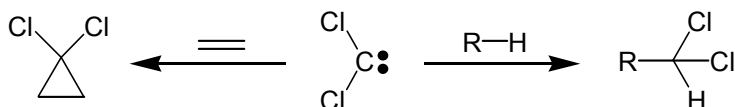
a) fotolitski razkroj diazoalkanov – gonilna sila nastanka karbenov je v tem primeru hkratni nastanek izredno stabilne molekule dušika.



b) 1,1-eliminacije kloroalkanov



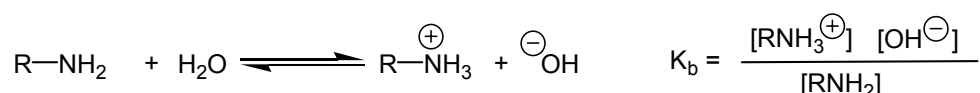
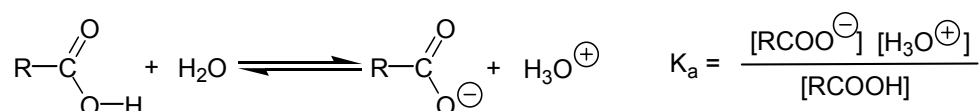
Tudi karbeni so izredno kratkoživi intermediati oz. species. Stabilizirajo se z adicijo na multiplo vez ali pa z vrinjanjem v enojne vezi in s premestitvami.



#### 1.5.3 Kisline-baze, vplivi substituentov

Tipične organske kisline so karboksilne kisline (RCOOH), tipične organske baze pa amini (primarni: RNH<sub>2</sub>, sekundarni: R<sub>2</sub>NH, terciarni R<sub>3</sub>N). Kisline in baze v vodnih raztopinah disociirajo. Jakost kislin in baz je odvisna od stopnje disociacije, ki jo podamo s *konstanto kisline* K<sub>a</sub> oz. s *konstanto baze* K<sub>b</sub> (Shema 44):

Shema 44



Jakost kislin ponavadi ne označimo z vrednostjo disociacijske konstante pač pa z negativno vrednostjo njenega desetiškega logaritma, to je s  $pK_a$  (za kisline) ali  $pK_b$  vrednostjo (za baze):  $pK_a = -\log K_a$ ,  $pK_b = -\log K_b$ .

$K_a$	$10^{-10}$	$10^{-5}$	$10^{-1}$	$10^1$	$10^5$	$10^{10}$
$pK_a$	10	5	1	-1	-5	-10
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <span style="margin-right: 10px;">naraščajoča kislost</span> <span>→</span> </div>						
$K_b$	$10^{-10}$	$10^{-5}$	$10^{-1}$	$10^1$	$10^5$	$10^{10}$
$pK_b$	10	5	1	-1	-5	-10
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <span style="margin-right: 10px;">naraščajoča bazičnost</span> <span>→</span> </div>						

Disociacija kislin in baz je ravnotežen proces, ki je funkcija razlike proste energije med posameznimi species:

$$\Delta G = -RT \ln K_a = -2.3RT \log K_a = +2.3RT pK_a$$

Na položaj ravnotežja kislina baza vplivajo trije glavni faktorji: elektronski vplivi, sterični (strukturni) vplivi in vpliv topila. V Tabeli 8 so podane kislosti substituiranih očetnih kislin: elektronprivlačne skupine povečujejo kislost, daljšanje verige pa nima vpliva na kislost.

Tabela 8

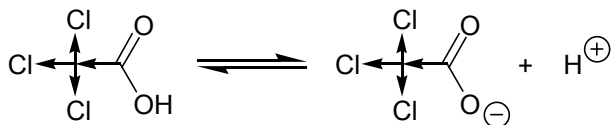
kislina	$pK_a$	kislina	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.74	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	2.86	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82
$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	1.26	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	3.54
$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	0.64	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH}$	4.35
$\text{F}_3\text{CCOOH}$	0.23	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH}$	3.32
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{COOH}$	2.46	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52

Razlike v kislosti substituiranih očetnih kislin povzroča *induktivni efekt*. Gre za efekt, kjer atom ali skupina vezana na C-atom polarizira kovalentno vez s privlakom ali z odbojem elektronov. Na primer, pri vezi  $\text{C}\rightarrow\text{Cl}$  gre za negativni induktivni efekt ( $-I$ ) klorovega atoma, pri vezi  $\text{C}\leftarrow\text{CH}_3$  pa za pozitivni induktivni efekt ( $+I$ ). Razpored nekaterih tipičnih skupin glede na induktivni efekt je približno tak:

( $-I$ ):  $\text{F} > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OH} > \text{OMe} > \text{Ph} > \text{H}$

( $+I$ ):  $\text{Me}_3\text{C} > \text{Me}_2\text{CH} > \text{MeCH}_2 > \text{Me} > \text{H}$

Povečano kislost očetnih kislin z elektronprivlačnimi substituenti razložimo z zmanjšanjem naboja pri karboksilatnem anionu in s tem manjšo afiniteto aniona do ponovne vezave protona. Posledica je povečana koncentracija oksonijevih ionov in s tem povečana kislost:

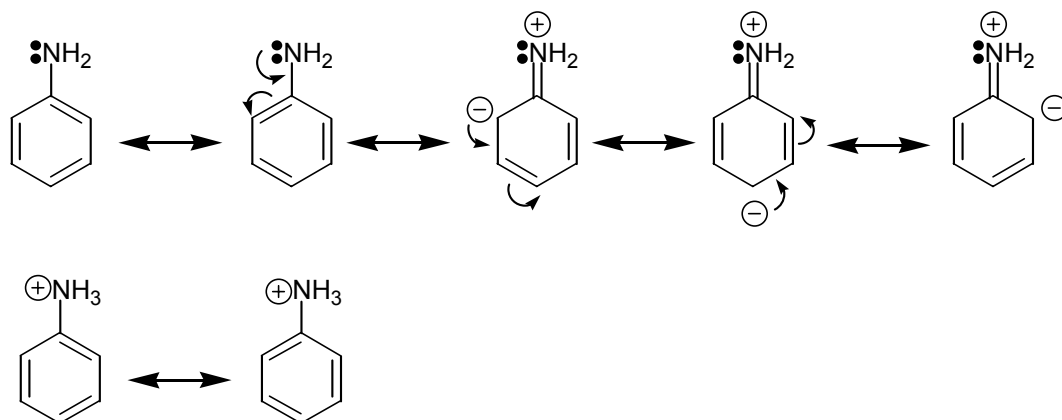


Podobno induktivni efekt substituentov vpliva na bazičnost aminov. Alkilne skupine, za katere je značilen +I efekt, povečujejo bazičnost aminov.

amin	pK <sub>b</sub>
NH <sub>3</sub>	4.76
MeNH <sub>2</sub>	3.38
Me <sub>2</sub> NH	3.27
Me <sub>3</sub> N	4.21
EtNH <sub>2</sub>	3.36
Et <sub>2</sub> NH	3.06
Me <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	3.32

Vpliv substituentov se odraža tudi v polarizaciji naboja pri sistemih s  $\pi$ -elektroni oz. multiplimi vezmi. Ta efekt imenujemo *resonančni efekt (mezomerni efekt)*. Pri mezomernem efektu gre torej za sposobnost atoma(skupine), da donira (+M) ali pa prejme (–M) elektronski par in s tem povzroči polarizacijo naboja v sistemu. Primer: aromatski amini (anilini) so bistveno manj bazični (od alifatskih) kot bi sicer pričakovali, ne glede na siceršnji –I efekt aromatskega jedra. Razlog je predvsem v resonančni delokalizaciji prostega elektronskega para v benezenov obroč, ki je posledica +M efekta aminske skupine. Tako imamo pri anilinu tri dodatne kanonske strukture (skupaj 5), pri anilinijevem ionu pa le dve Kekuléjevi (Shema 45).

Shema 45





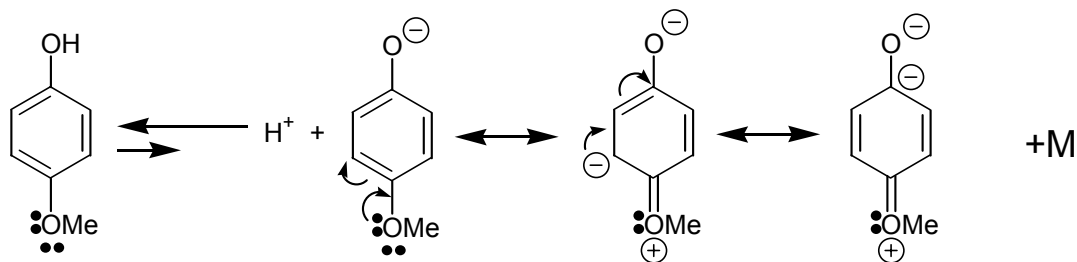
Razpored nekaterih tipičnih skupin glede na resonančni efekt je približno tak:

(-M):  $\text{NO}_2 > \text{COR} > \text{C}\equiv\text{N} > \text{COOR} > \text{Ph} > \text{CH}=\text{CH}_2 > \text{Ph}$

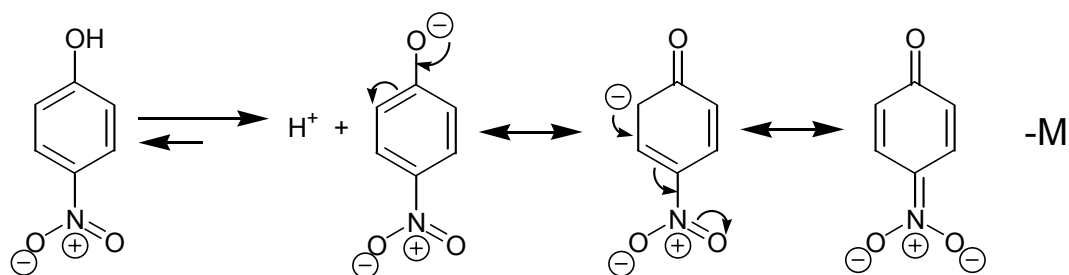
(+M):  $\text{O}^- \geq \text{R}_2\text{N} > \text{OR} > \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$

Primer mezomernega efekta je tudi vpliv para substituentov na kislost fenolov. Tako pri parametoksifenolu opazamo manjšo kislost kot pri fenolu zaradi resonančne destabilizacije fenolata kot posledice delokalizacije prostega elektronskega para s kisikovega atoma v benzenov obroč. Obratno pa je paranitrofenol bolj kisel zaradi resonančne stabilizacije fenolata (Shema 46).

Shema 46



resonančna destabilizacija aniona: zmanjšanje kislosti



resonančna stabilizacija aniona: povečanje kislosti

Seveda pa sta za skupni vpliv na kislost, bazičnost in reaktivnost organskih spojin pomembna oba vpliva: induktivni in resonančni. Razporeditev substituentov glede na njihove vplive je prikazan v Tabeli 9

Tabela 9

+M in +I	+M in -I	-M in -I
Me-, Et-, Me <sub>2</sub> CH-, Me <sub>3</sub> C-, itd. (alkil-)	RCONH-, RCOO-, NH <sub>2</sub> , NR <sub>2</sub> , F, Cl, Br, I, Ph OH, OR	RCO-, CN, CF <sub>3</sub> , CCl <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> N <sup>+</sup>

### 1.5.3.1 Kvantitativno vrednotenje vpliva substituentov

Vpliv substituentov X lahko tudi kvantitativno ovrednotimo s pomočjo *Hammettove enačbe*:

$$\log(k/k_0) = \sigma \cdot \rho$$

$k$	reakcijska konstanta ( $X = \text{substituent}$ )
$k_0$	reakcijska konstanta ( $X = \text{H}$ )
$\sigma$	substitucijska konstanta (karakteristika substituenta)
$\rho$	reakcijska konstanta (karakteristika reakcije)

Če upoštevamo zvezi

$$\Delta G = -RT \ln k \text{ in } \Delta G_0 = -RT \ln k_0$$

lahko Hammettovo enačbo zapišemo tudi drugače:

$$\log k - \log k_0 = \sigma \cdot \rho$$

$$\log k = \sigma \cdot \rho + \log k_0$$

$$-\Delta G = \sigma \cdot \rho \cdot 2.3RT - \Delta G_0$$

Hammettova enačba torej predstavlja linearne odnose proste energije.

Kot standard oziroma osnova za primerjavo reakcijskih konstant je bila arbitrarno določena vrednost reakcijske konstante  $\rho = 1$  za disociacijo meta- in para substituiranih benzojskih kislin ( $m,p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ ) v vodi pri 25°C. Nato so z meritvami disociacije benzojskih kislin določili vrednosti substitucijskih konstant  $\sigma_m$ ,  $\sigma_p$  za različne substituentne na meta in para mestih (odnosi niso linearni pri orto-substituiranih benzojskih kislinah). Na osnovi teh podatkov so bile nato določene vrednosti reakcijskih konstant  $\rho$  za različne druge reakcije.

- Če je vrednost  $\rho > 1$ , je reakcija bolj občutljiva na vpliv substituentov kot disociacija benzojskih kislin.
- Če je vrednost  $0 < \rho < 1$ , je reakcija manj občutljiva na vpliv substituentov kot disociacija benzojskih kislin.
- Če je vrednost  $\rho = 0$ , potem substituenti na obroču nimajo vpliva na reakcijo.
- Če je vrednost  $\rho < 0$ , je potem je vpliv substituentov obraten kot pri disociaciji benzojskih kislin.

S pomočjo znanih reakcijskih konstant  $\rho$  in substitucijskih konstant  $\sigma$  lahko torej s pomočjo izračuna napovemo hitrosti reakcij, ki eksperimentalno še niso bile izvedene. Značilne vrednosti konstant  $\rho$  in  $\sigma$  so podane v Tabelah 10 in 11.

Tabela 10

Ravnotežje (reakcija)	$\rho$
$X-C_6H_4-COOH + H_2O = X-C_6H_4-COO^- + H^+$	+1.00
$X-C_6H_4-OH + H_2O = X-C_6H_4-O^- + H^+$	+2.26
$X-C_6H_4-NH_3^+ + H_2O = X-C_6H_4-NH_2 + H_3O^+$	+3.19
$X-C_6H_4-COOEt + OH^- = X-C_6H_4-COO^- + EtOH$	+2.61
$X-C_6H_4-(CH_2)_2-COOH + H_2O = X-C_6H_4-(CH_2)_2-COO^- + H^+$	+0.24
$X-C_6H_4-CH_2Cl + H_2O = X-C_6H_4-CH_2OH + HCl$	-1.31
$X-C_6H_4-NH_2 + PhCOCl = X-C_6H_4-NHCOPh + HCl$	-3.21

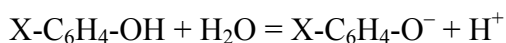
Tabela 11

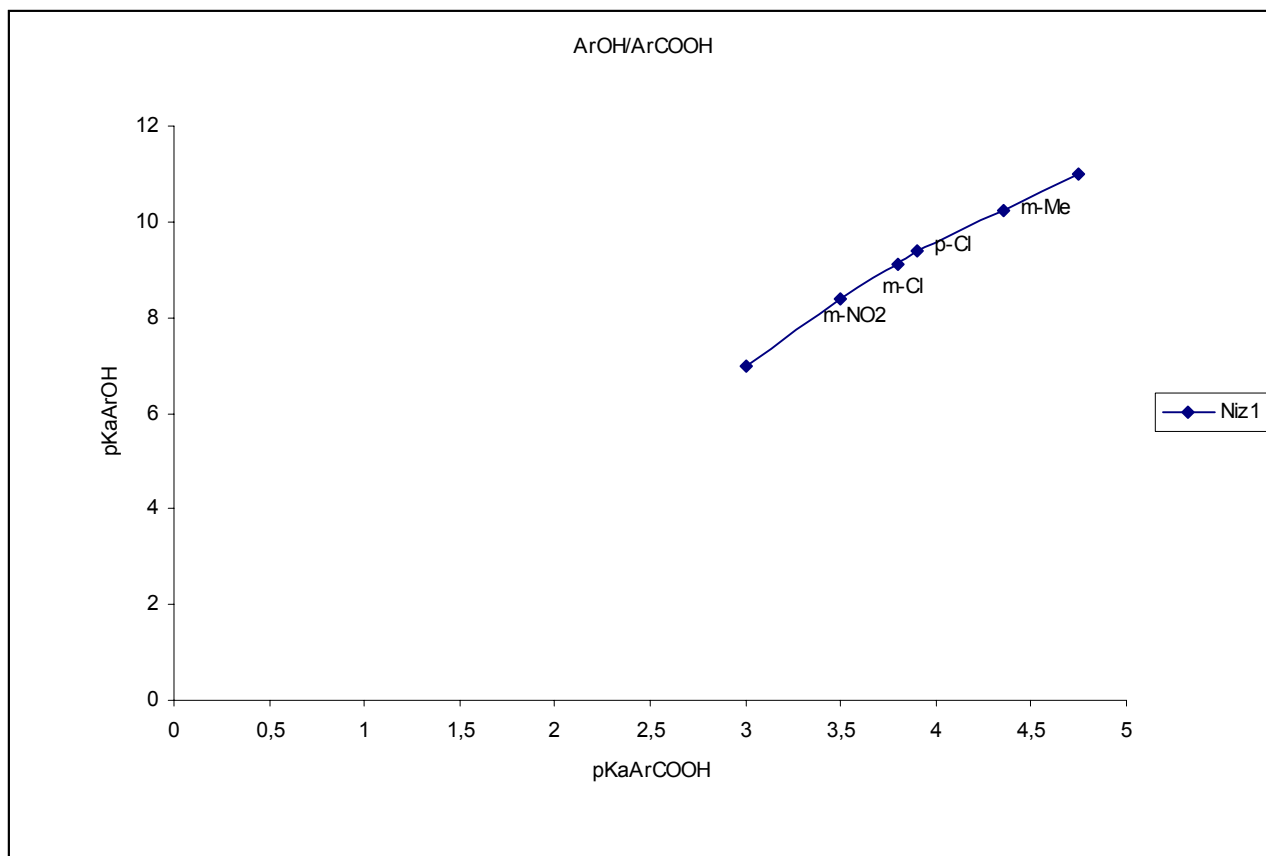
Substituent	$\sigma_m$	$\sigma_p$	Substituent	$\sigma_m$	$\sigma_p$
CH <sub>3</sub> CONH	0.21	-0.01	Me <sub>3</sub> C	-0.10	-0.20
CH <sub>3</sub> COO	0.39	0.31	Ph	0.06	-0.01
CH <sub>3</sub> CO	0.38	0.50	OH	0.12	-0.37
NH <sub>2</sub>	-0.16	-0.66	OMe	0.12	-0.27
F	0.34	0.06	CN	0.56	0.66
Cl	0.37	0.23	NO <sub>2</sub>	0.71	0.78
Me	-0.07	-0.17	H	0.00	0.00

Vrednosti substitucijskih konstant  $\sigma$  so povezane z njenimi elektronskimi vplivi. Vrednosti  $\sigma$  so, v primerjavi z vodikom, negativne za elektrondonorske skupine in pozitivne za elektronprivlačne skupine. Vrednosti  $\sigma_m$  so povezane predvsem z induktivnim efektom, vrednosti  $\sigma_p$  pa z resonančnim efektom. Na primer pri metoksi skupini prevladuje na meta poziciji predsem elektron privlačni +I efekt ( $\sigma_m = +0.12$ ), na para poziciji pa prevladuje elektrondonorski -M efekt ( $\sigma_p = -0.27$ ).

Primer: Linearna zveza med vplivom substituentov na kislost fenolov in kislost benzojskih kislin.

Naklon premice je enak vrednosti reakcijske konstante ( $\rho = +2.26$ ) za reakcijo:





### 1.5.3.2 Izotopni efekti

Substitucija atoma z njegovim izotopom ne vpliva na kvalitativen potek reakcije in na reaktivnost reaktanta, vendar pa ima lahko močan vpliv na reakcijsko hitrost. Ta vpliv imenujemo *kinetični izotopni efekt*. Pogosto uporabljamo zamenjavo atoma vodika z devterijem saj so v tem primeru, zaradi razmerja v atomskih masah (1:2), kvantitativne razlike največje.

*Primarni kinetični izotopni efekt* je posledica razlike v ničelnih vibracijskih energijah vezi (npr. C–H in C–D). Tako ima vez C–D višjo energijo aktivacije za prekinitev vezi kot vez C–H. Pri primarnem kinetičnem izotopskem efektu velja:

$$k_{\text{lažji izotop}}/k_{\text{težji izotop}} \geq 1$$

Primeri:  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \leq 6.9$ ,  $k_{\text{H}}/k_{\text{T}} \leq 13$ ,  $k_{12\text{C}}/k_{13\text{C}} \leq 1.04$ ,  $k_{14\text{N}}/k_{15\text{N}} \leq 1.03$ ,  $k_{16\text{O}}/k_{18\text{O}} \leq 1.02$ .

Izotopni efekti dajejo koristne informacije o reakcijskem mehanizmu. Če je izotopski efekt velik (npr.  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \geq 2$ ), potem lahko sklepamo, da se v prehodnem stanju prekine vez, na katero je vezan vodikov atom (npr. C–H). V tem primeru prehodno stanje ni blizu ne reaktantu ne produktu. Če pa je izotopski efekt majhen, potem je vez v prehodnem stanju bodisi zelo malo ali pa skoraj

popolnoma prekinjena. V primeru šibkega izotopskega efekta je torej prehodno stanje zelo blizu bodisi reaktantu ali pa produktu.

Poleg primarnega izotopskega efekta, ki kaže na prekinitev ustrezne vezi (npr. C–H), opazamo tudi *sekundarne izotopske efekte*, kjer ne poteče prekinitev C–H vezi. Ti efekti so lahko normalni (npr.  $k_H/k_D \geq 1$ ) ali pa inverzni (npr.  $k_H/k_D \leq 2$ ) glede na oddaljenost atome od mesta pretvorbe.

Izotope uporabljamo tudi za označevanje (razlikovanje) posameznega atoma med več istovrstnimi in, v primeru radioaktivnih izotopov, za spremljanje bioloških procesov.

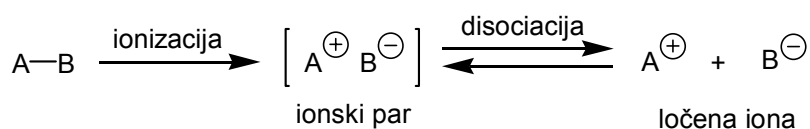
### 1.5.3.3 Vpliv topila

Večina organski reakcij poteka v topilu, ki ima določen vpliv na potek in hitrost reakcije. Topila v glavnem delimo na dve skupini: *protična topila* (vsebujejo kislino OH skupino in so potencialni donorji protonov) in *aprotična topila*. Poleg tega je pomembna tudi polarnost topila, ki jo izrazimo z dielektrično konstanto (Tabela 12).

Tabela 12

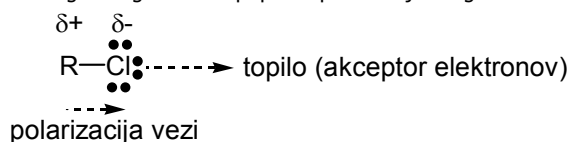
Nepolarna aprotična topila		Polarna aprotična topila		Protična topila	
heksan	1.9	piridin	12	ocetna kislina	6.1
CCl <sub>4</sub>	2.2	aceton	21	trifluorocetna kislina	8.6
benzen	2.3	nitrobenzen	35	<i>t</i> -butanol	12.5
eter	4.3	nitrometan	36	etanol	24.5
kloroform	4.8	<i>N,N</i> -dimetilformamid	37	metanol	32.7
tetrahidrofuran	7.6	dimetilsulfoksid	47	voda	78

Vloga topila je pomembna predvsem v a) sposobnosti raztapljanja in b) načinu učinkovanja pri spremembah naboja in na energijo reaktantov v prehodnem stanju in s tem na aktivacijsko energijo določene reakcije. Topila z dovolj visoko dielektrično konstanto (disociirajoča topila) so sposobna toliko zmanjšati elektrostatski privlak med ionoma, da nastanejo ločeni ioni:



Na splošno v topilih z dielektrično konstanto pod 10–15 ni prostih ionov, v topilih z dielektrično konstanto nad 40 pa skoraj ni več ionskih parov, če koncentracija ni prevelika.

Sposobnost ionizacije (sposobnost topila, da kovalentno vez pretvori v ionsko) ni odvisna od dielektrične konstante, pač pa od tega, ali lahko učinkuje kot akceptor ali donor elektronov.

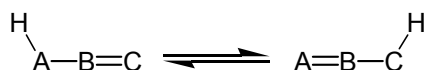


Medtem ko voda kot topilo povzroči tako ionizacijo kot disociacijo, pa aprotična polarna topila le pospešujejo disociacijo. Protična topila z nizko dielektrično konstanto pa praviloma le pospešujejo ionizacijo (ne pa tudi disociacije).

Praviloma velja, da polarna topila pospešujejo tiste reakcije, pri katerih je prehodno stanje bolj polarno od reaktanta in obratno, nepolarna topila pospešujejo tiste reakcije, pri katerih je prehodno stanje manj polarno od reaktanta. Kjer pa ni bistvene razlike med polarnostjo reaktanta in prehodnega stanja, je vpliv topila majhen.

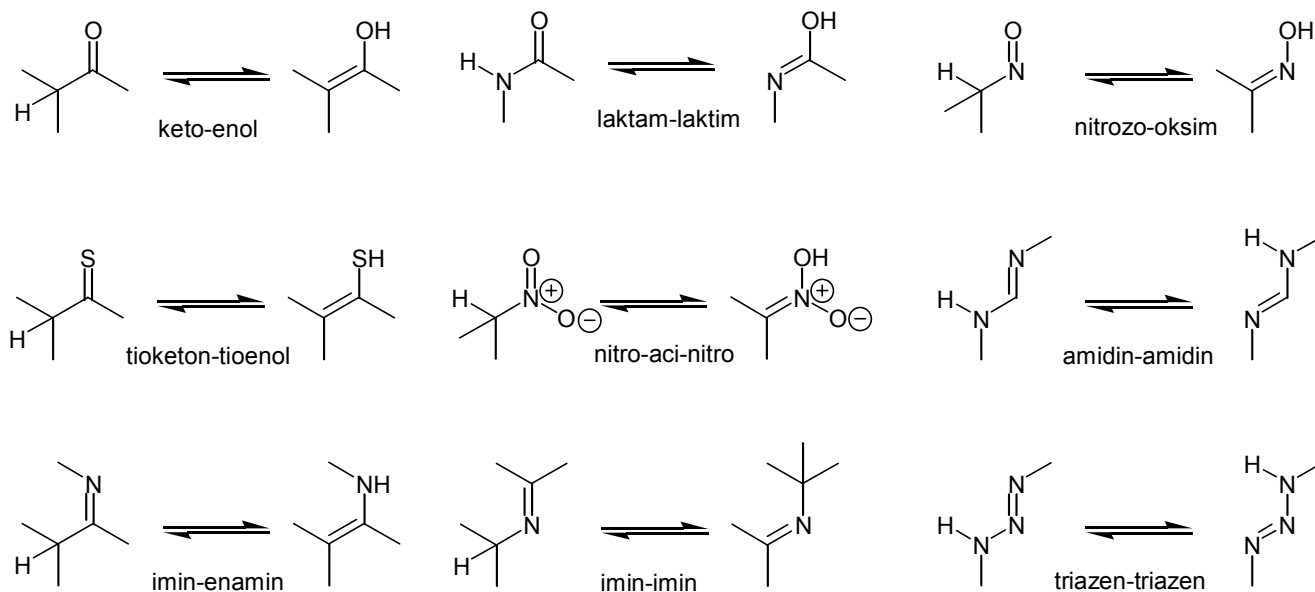
#### 1.5.4 Prototropna izomerizacija (tavtomerija)

Izomerizacije, ki zajemajo sočasno premestitev vodikovega atoma in dvojne vezi v sklopu treh atomov, imenujemo *prototropna izomerizacija* oziroma *tavtomerija*. Taka označba se je uveljavila za  $\pi$ -elektronske sisteme, kjer je najmanj eden od treh atomov heteroatom.



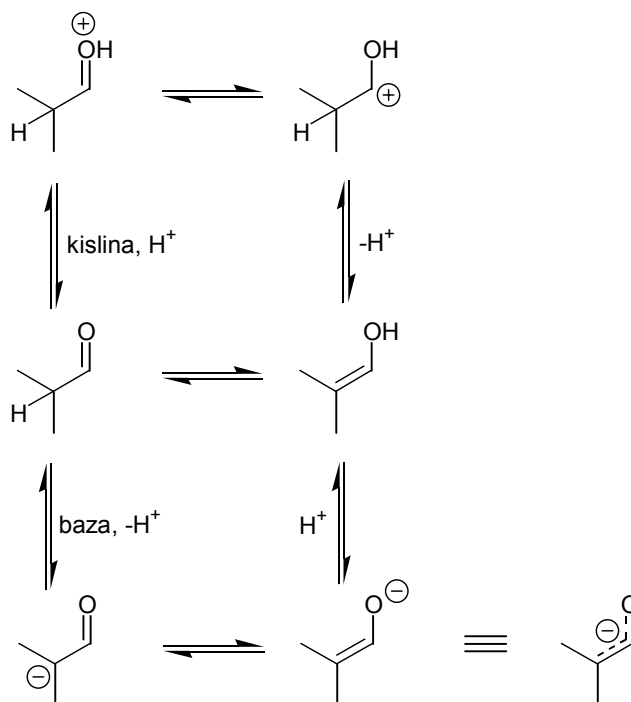
Načeloma lahko k tem izomerizacijam uvrstili tudi  $\pi$ -elektronske sisteme v sklopu treh C-atomov, vendar jih v organski kemiji obravnavamo posebej. Prototropne izomerizacije imajo v organski kemiji velik pomen, saj pogosto ne glede na zelo majhno zastopanost ene tautomerne oblike ravno ta odločilno vpliva na potek reakcije. Značilni primeri tautomerije so prikazani na Shemi 47.

Shema 47



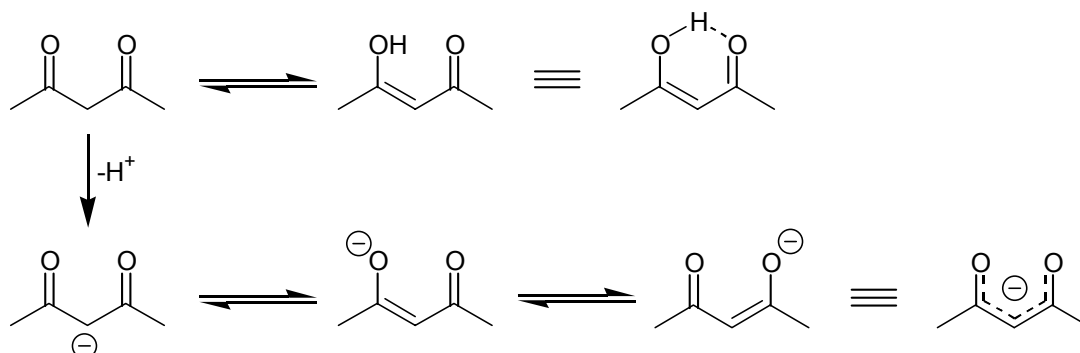
Najpomembnejša od navedenih tautomerij je keto-enol tautomerija. Pretvorbo ketona v enol imenujemo enolizacija, katalizirajo jo tako baze kot kisline. Hitrost enolizacije je enaka hitrosti ionizacije C–H vezi. Pri odcepu protona iz molekule ketona nastane karboanion, ki je seveda resonančno stabiliziran, saj se lahko negativni naboj nahaja bodisi na ogljiku ali pa na kisiku (Shema 48).

Shema 48



Enostavne monokarbonilne spojine vsebujejo le majhen delež enola (< 1%) in obstajajo skoraj izključno v keto-formi. Spojine z elektron-privlačno skupino na  $\alpha$ -mestu kot so  $\beta$ -keto estri vsebujejo 5–20% enolne oblike, 1,3-diketoni pa obstajajo pretežno v enolni formi (> 70%). Razlog za povečan delež enola pri 1,3-dikarbonilnih spojinah je večja kislost C–H vezi zaradi prisotnosti dveh elektron-privlačnih skupin. Enolna oblika je pri 1,3-dikarbonilnih spojinah favorizirana iz dveh razlogov: a) zaradi konjugacije C=C in C=O vezi in s tem povezane večje delokalizacije in stabilizacije naboja pri nastanku karboaniona in b) zaradi intramolekularne vodikove vezi (Shema 49).

Shema 49

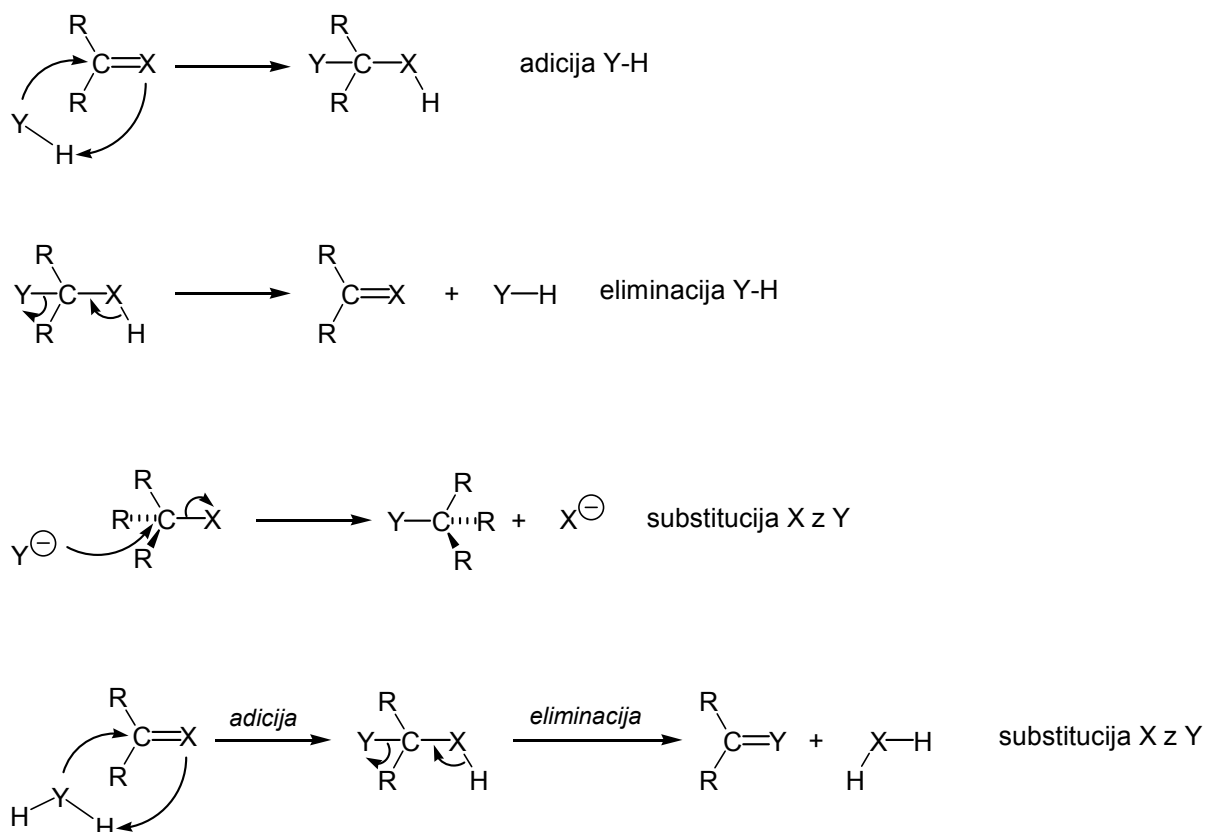


## 2. Pretvorbe organskih spojin – reakcije v organski kemiji

### 2.1 Klasifikacija organskih reakcij, nukleofili in elektrofil

Vse organske reakcije potekajo po treh osnovnih mehanističnih principih: a) *adicije*, b) *eliminacije*, c) *substitucije* ali pa tudi kot njihove kombinacije. Adicije potekajo na nenasičenih spojinah z multiplimi C=C in C=X vezmi, medtem ko so substitucije in eliminacije značilne tako za nasičene kot nenasičene spojine. Pri nenasičenih spojinah potekajo formalne substitucije zvečine po adicijsko-eliminacijskem mehanizmu (Shema 50).

Shema 50



Pri bimolekularnih reakcijah ponavadi označimo oba reaktanta, ki vstopata v reakcijo kot *nukleofil* in *elektrofil* glede na njuno elektronsko naravo v določeni reakciji. Nukleofil je tisti reaktant, ki pri določeni reakciji deluje kot donor elektronov (anion, prost elektronski par, elektronski par  $\pi$ -vezi), elektrofil pa njegov antipod, ki deluje kot akceptor elektronov (kation, atom ali skupna s primanjkljajem elektronov). Tako je na Shemi 50 anion  $Y^-$  nukleofil, ogljikov atom C-X vezi pa elektrofil zaradi polarizacije C-X vezi zaradi heteroatoma, ki s privlakom elektronov povzroča zmanjšanje elektronske gostote na ogljikovem atomu.

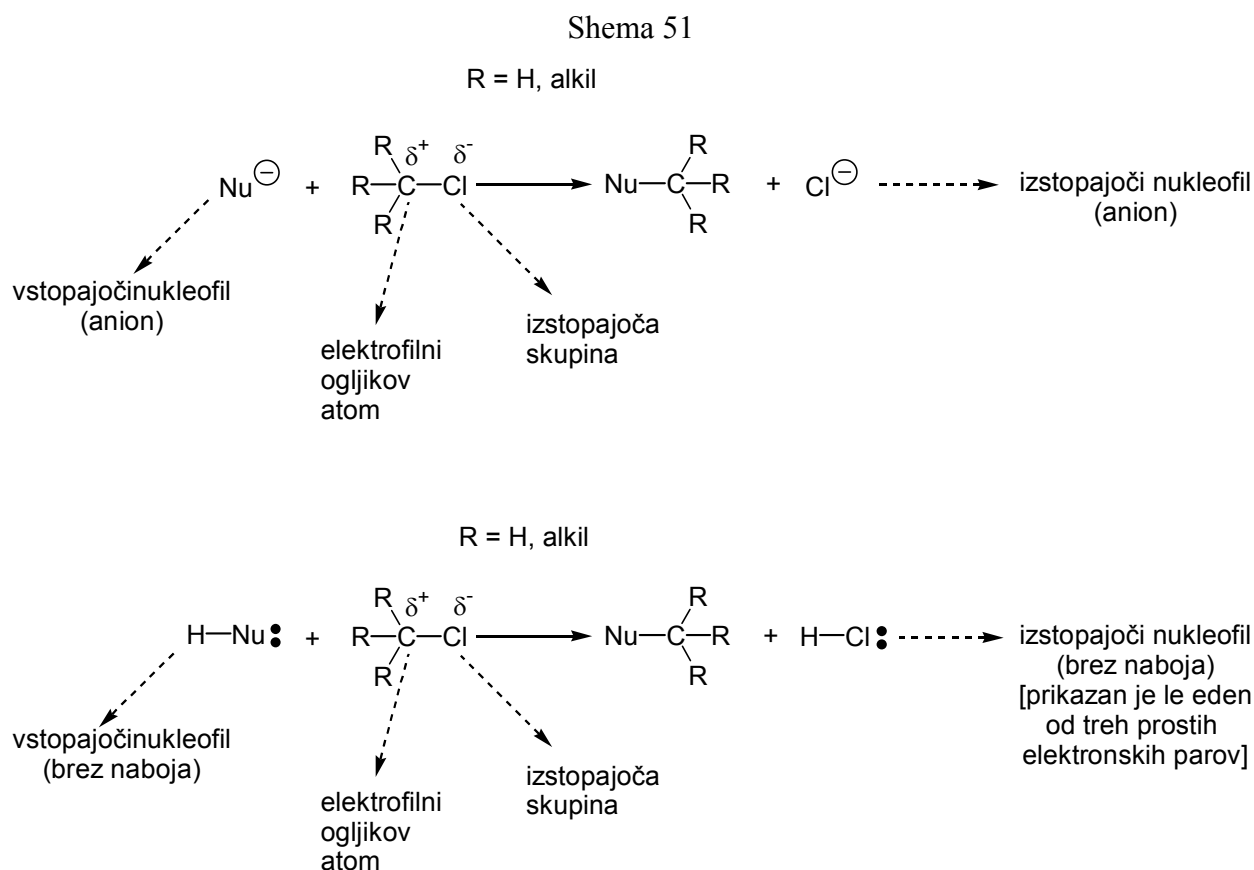


Na splošno velja, da so nukleofili spojine ali species s povečano elektronsko gostoto (npr. spojine s prostimi elektronskimi pari in anioni), elektrofilni pa spojine ali species z znižano elektronsko gostoto (npr. kationi).

## 2.2 Reakcije alkanov: reakcije na $sp^3$ hibridiziranem ogljikovem atomu

### 2.2.1 Nukleofilne substitucije

Primer nukleofilnih substitucij na nasičenem ogljikovem atomu so reakcije alkil halogenidov z različnimi nukleofili (Nu). V grobem vplivata na potek (smer) in hitrost reakcije v glavnem dva faktorja: nukleofilnost vstopajočega nukleofila in sposobnost izstopajoče skupine (izstopajočega nukleofila) za vezavo elektronskega para, ki je prej tvoril kovalentno vez (Shema 51).



Tipični nukleofili so (razvrstitev po padajoči nukleofilnosti):

a) anioni:  $RS^- > HOO^- > CN^- > HO^- > RO^- > ArO^- \sim Br^- \sim N_3^- > Cl^- \sim RCOO^- > F^-$ .

(ostali primeri:  $HS^-$ ,  $R-C\equiv C^-$ ,  $S_2^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $(ROOC)_2CH^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $BH_4^-$ ,  $AlH_4^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $R_3C^-$ )

b) brez naboja:  $R_3N \sim NH_2NH_2 \sim NH_2OH > NH_3$ .

(ostali primeri:  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$ ,  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $H_2S$ ,  $RSH$ ,  $R_2S$ ,  $R_3P$ )

Približno zaporedje lahko izstopajočih skupin je:  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}- > \text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{O}- > \text{p-Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{O}- > \text{I} > \text{Br} > ^+\text{OH}_2 > \text{Cl}$

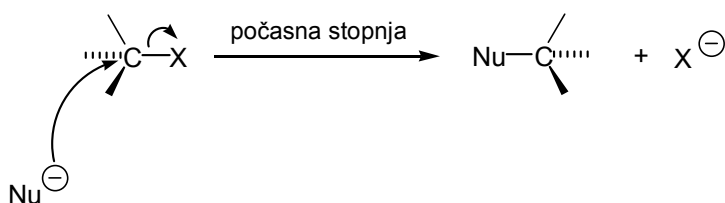
Skupine, ki težje izstopajo:  $\text{F}-, \text{R}_3\text{N}^+-, \text{ArCOO}-, -\text{CN}, \text{RS}-, \text{RO}-, \text{HO}-, \text{R}_2\text{N}-, \text{H}_2\text{N}-$

Nukleofilne substitucije na nasičenem ogljikovem atomu potekajo po več mehanizmih, od katerih sta najpomembnejša dva osnovna mehanizma:

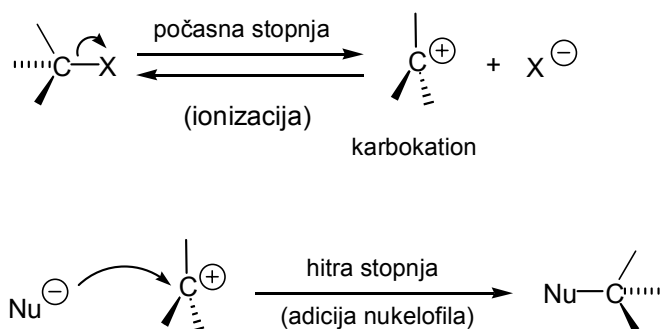
- enostopenjski  $\text{S}_\text{N}2$  mehanizem, po katerem poteka hkratni nastanek nove  $\text{C}-\text{Nu}$  vezi in cepitev  $\text{C}-\text{X}$  vezi in
- dvostopenjski  $\text{S}_\text{N}1$  mehanizem, po katerem poteče najprej ionizacija  $\text{C}-\text{X}$  vezi (nastanek karbokationa kot intermediata) tej pa sledi vezava nukleofila na karbokation. Pri  $\text{S}_\text{N}1$  mehanizmu je ionizacija počasna stopnja, ki določa hitrost reakcije, tej pa sledi hitra vezava nukleofila (Shema 52).

Shema 52

**$\text{S}_\text{N}2$  mehanizem:**



**$\text{S}_\text{N}1$  mehanizem:**



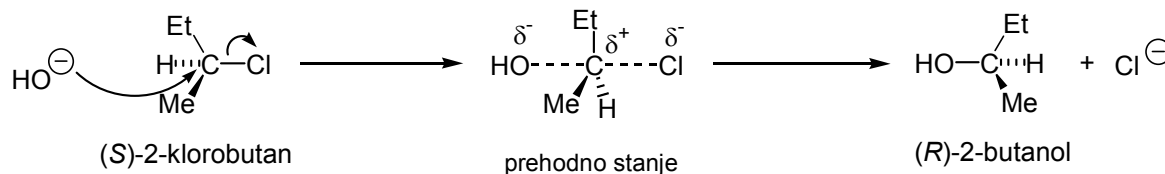
Pri  $\text{S}_\text{N}2$  mehanizmu imamo torej eno samo prehodno stanje, medtem ko imamo pri  $\text{S}_\text{N}1$  mehanizmu opraviti z enim intermediatom in dvema prehodnima stanjema: eno pri nastanku intermediata in eno pri nastanku produkta (glej Shema 41).

Po katerem od omenjenih mejnih mehanizmov bo potekla substitucija, je odvisno predvsem od strukture izhodne spojine. Na splošno velja, da primarni in sekundarni alkil halogenidi in analogne spojine z lahko izstopajočimi skupinami reagirajo predvsem po  $\text{S}_\text{N}2$  mehanizmu, medtem ko pri terciarnih alkil halidih substitucije potekajo predvsem po  $\text{S}_\text{N}1$  mehanizmu. Razloga za to sta

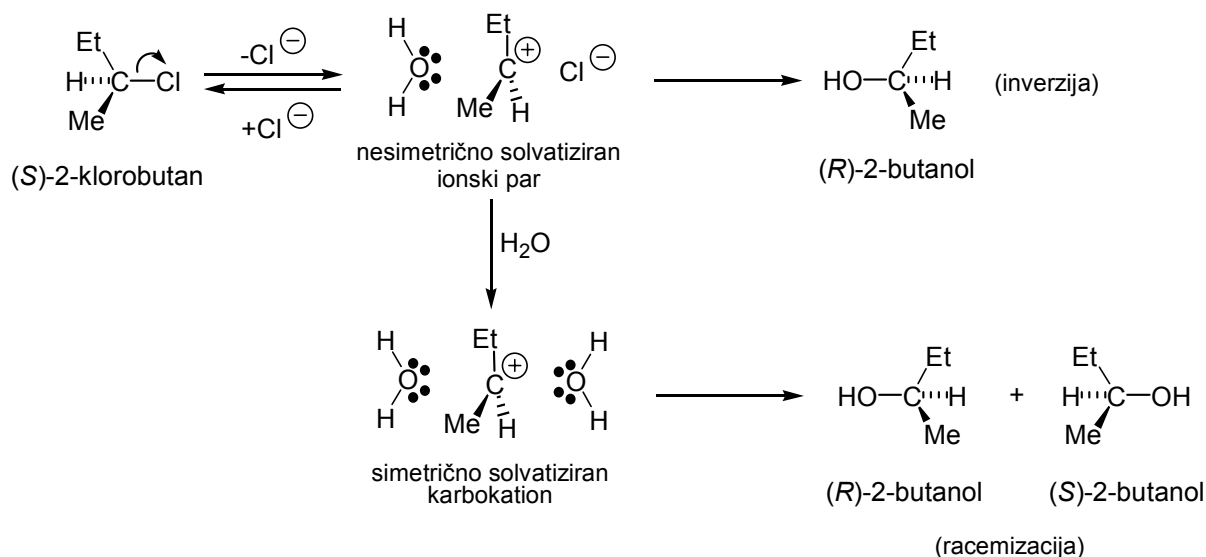
predvsem dva, sterični in elektronski. Pri primarnih in sekundarnih alkil halidih relativno majhno sterično oviranje dopušča dostop (napad) nukleofila po  $S_N2$  mehanizmu, pri terciarnih pa sterični odboj treh alkilnih skupin blokira dostop nukleofila. Po drugi strani pa je nastanek terciarnih karbokationov v primerjavi s primarnimi in sekundarnimi olajšan zaradi stabilizacije z induktivnim elektrondonorskim efektom treh alkilnih skupin. Poleg tega ima pospeševalen vpliv na nastanek terciarnih karbokationov tudi sprememba geometrije centralnega C-atoma, ki iz tetraedrske (alkil halid) preide v trigonalno (karbokation) in na ta način zmanjšuje sterični odboj treh alkilnih skupin. Sintetsko pomembna je tudi stereokemija nukleofilnih substitucij na centru kiralnosti: pri reakcijah, ki potekajo izključno po  $S_N2$  mehanizmu, poteka popolna inverzija konfiguracije, pri reakcijah, ki potekajo izključno po  $S_N1$  mehanizmu pa poteka pretežno racemizacija, saj se nukleofil lahko veže na planarni karbokation z obeh možnih strani. V primeru nesimetrične solvatacije ionskega para, ki nastane po prekinitvi C–X vezi, pa lahko poteka tudi inverzija konfiguracije (Shema 53).

Shema 53

### $S_N2$ (inverzija)



### $S_N1$ (inverzija in racemizacija)



Topilo ima lahko močan vpliv na hitrost alifatskih nukleofilnih substitucij. Glede na to, da nukleofilne alifatske substitucije potekajo preko ionizacije vezi oziroma preko prehodnih stanj, ki

so vsa bolj polarna od reaktanta (glej 1.5.3.3), potekajo alifatske nukleofilne substitucije najlažje in najhitreje v polarnih topilih.

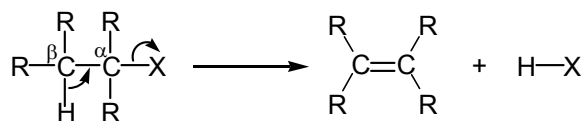
Značilni primeri sintetsko pomembnih alifatskih nukleofilnih substitucij so prikazani v Tabeli 13

Tabela 13

$\text{R-X} + \text{nukleofil} \longrightarrow \text{R-nukleofil}$ $\text{X} = \text{-halogen, -OSO}_2\text{R}', \text{-OP(OR)}_2, \text{-}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{H}_2, \text{itd.}$			
Nukleofil	Produkt	Nukleofil	Produkt
$\text{HO}^-$	ROH (alkohol)	$\text{R}'\text{C}\equiv\text{C}^-$	$\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}$ (alkin)
$\text{R}'\text{O}^-$	$\text{R}'\text{OR}$ (eter)	$\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C}^-$	$\text{R}'\text{R}''\text{R}'''\text{C-R}$ (nova C–C vez)
$\text{R}'\text{COO}^-$	$\text{R}'\text{COOR}$ (ester)	$\text{NH}_3$	$\text{RNH}_2$ (amin)
$\text{HS}^-$	$\text{RSH}$ (tiol)	$\text{R}_3\text{N}$	$\text{R}_3\text{R}'\text{N}^+ \text{X}^-$ (amonijeva sol)
$\text{R}'\text{S}^-$	$\text{R}'\text{SR}$ (tioeter)	$\text{R}_3\text{P}$	$\text{R}_3\text{R}'\text{P}^+ \text{X}^-$ (fosfonijeva sol)
$\text{X}^-$ (X = F, Cl, Br, I)	$\text{RX}$ (halid)	$\text{NH}_2\text{NH}_2$	$\text{RNHNNH}_2$ (hidrazin)
$\text{N}_3^-$	$\text{RN}_3$ (azid)	$\text{AgNO}_2$	$\text{RNO}_2$ (nitro spojina)
$\text{NC}^-$	$\text{RCN}$ (nitril)	$\text{R}'\text{MgBr}$	$\text{R'-R}$ (alkan)

### 2.2.2 Eliminacije

Drugi tip reakcij, ki je značilen za nasičene spojine, so eliminacije. Gre za izstop manjše molekule iz organske spojine, pri katerem se tvori C=C dvojna vez. Eliminacije sicer lahko potekajo na več načinov, vendar pa so najznačilnejše  $\beta$ -eliminacije (1,2-eliminacije) pri katerih se manjša molekula eliminira iz dveh sosednjih C-atomov:

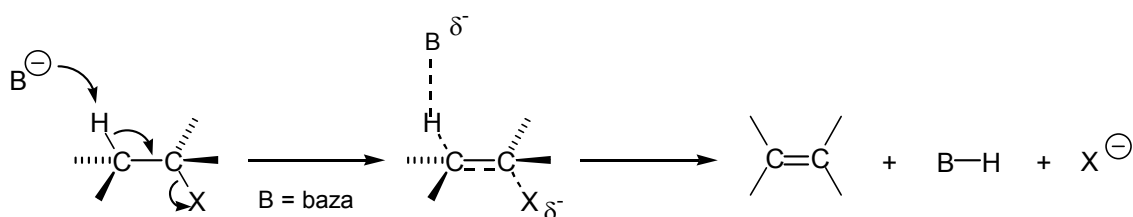


Podobno kot pri substitucijah, tudi pri eliminacijah razlikujemo med tremi osnovnimi mehanizmi:

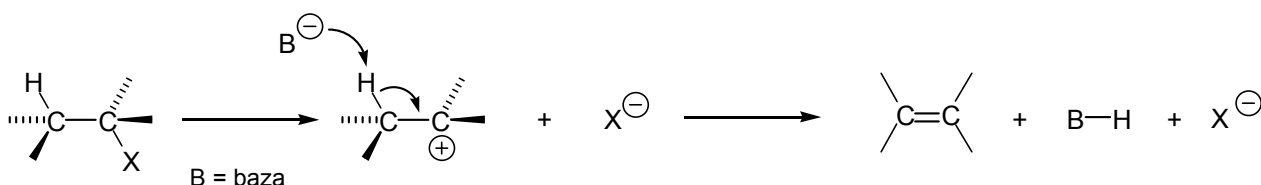
- enostopenjski E2 mehanizem, pri katerem gre za sočasni prekinitev  $(\beta)\text{C-H}$  in  $(\alpha)\text{C-X}$  vezi,
- dvostopenjski E1 mehanizem, pri katerem najprej v počasni stopnji poteče prekinitev  $(\alpha)\text{C-X}$  vezi (ionizacija), nastali karbokationski intermediat pa se v hitri stopnji stabilizira z odcepom protona (prekinitev  $(\beta)\text{C-H}$  vezi) in hkratnim nastankom C=C dvojne vezi in
- dvostopenjski E1cb mehanizem, ki je analogen E1 mehanizmu, le da je vrstni red stopenj zamenjan: najprej se odcepi proton (prekinitev  $(\beta)\text{C-H}$  vezi), nastali karboanionski intermediat pa se stabilizira z odcepom izstopajoče skupine (prekinitev  $(\alpha)\text{C-X}$  vezi) in hkratnim nastankom C=C dvojne vezi (Shema 54)

## Shema 54

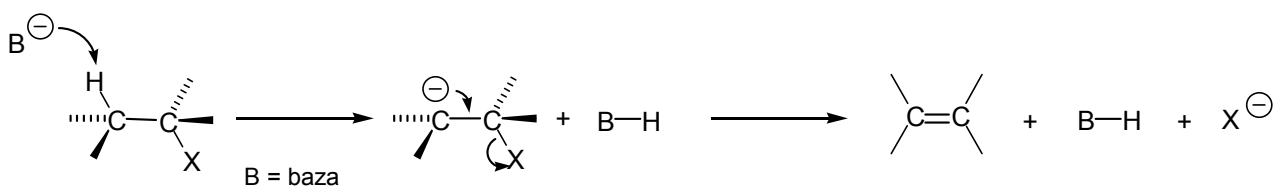
### E2 mehanizem:



### E1 mehanizem:

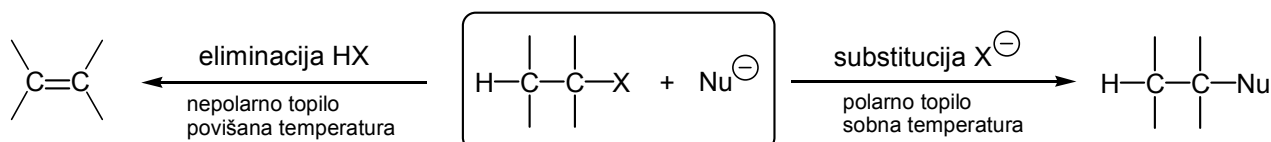


### E1cb mehanizem:

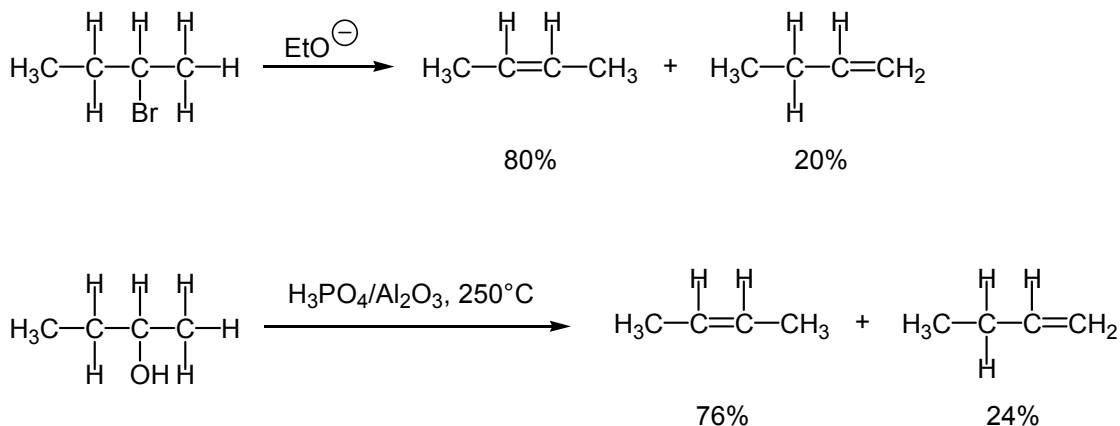


Ker eliminacije potekajo z enakimi reaktanti kot substitucije na nasičenem C-atomu, so substitucije in eliminacije konkurenčne reakcije. Podobno kot pri substitucijah, potekajo E2 eliminacije predvsem na primarnem in sekundarnem C-atomu, E1 eliminacije pa na terciarnem C-atomu. E1cb eliminacije pa so značilne predvsem za spojine, ki so sposobne stabilizirati karboanion, ki nastane pri odcepu protona na (β)C atomu (npr. z elektronprivlačnimi skupinami vezanimi na (β)C-atom).

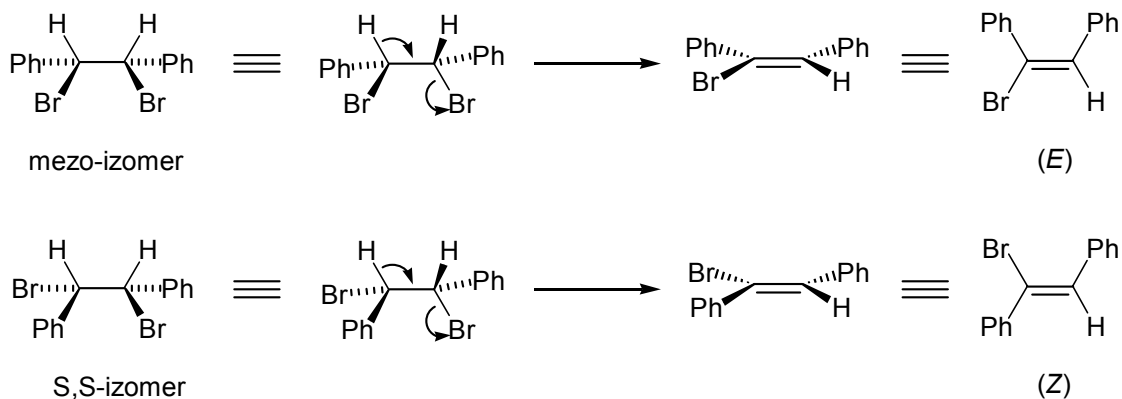
Na želeni potek reakcije (substitucija ali eliminacija) lahko vplivamo z izbiro reakcijskih pogojev. Če želimo izvesti substitucijo, reakcijo izvedemo pri nižji temperaturi v polarnem topilu in v prisotnosti šibke baze. V kolikor pa želimo, da poteče prvenstveno eliminacija, reakcijo izvedemo pri višji temperaturi v manj polarnem topilu v prisotnosti močne baze. Ne glede na to pa je pogosto težko doseči popolno selektivnost pretvorb, zato pri reakcijah nukleofilov (baz) z elektrofilnimi nasičenimi spojinami pogosto nastanejo zmesi produktov substitucije in eliminacije.



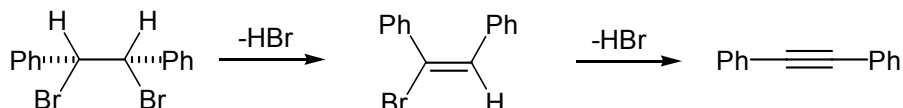
Kadar eliminacija lahko poteče na dva načina, nastanejo zvečine zmesi regioizomernih alkenov. Pogosto nastane kot glavni izomer tisti alken, ki je bolj razvejen, vendar pa to pravilo ni splošno in velja predvsem za E1 eliminacije in E2 eliminacije pri katerih sodelujejo halogeni in druge dobro izstopajoče skupine:



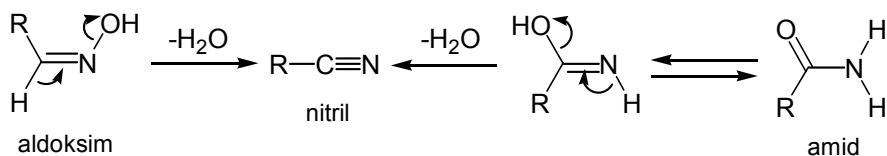
Stereokemijski potek eliminacij pa je pomemben z vidika nastanka *cis*- oziroma *trans*-izomerov olefinov. E2 eliminacije zvečine potekajo kot *anti*-eliminacije: skupini, ki izstopata se postavita v antiperiplanarno lego, pri kateri sta prosti orbitali že pravilno usmerjeni za nastanek  $\pi$ -orbitale. V kolikor pa je *anti*-eliminacija iz različnih vzrokov počasna, pa prevladuje *sin*-eliminacija. Tako iz molekule *mezo*-1,2-dibromo-1,2-difeniletana nastane *E*-olefin, iz *S,S*-izomera pa *Z*-alken:



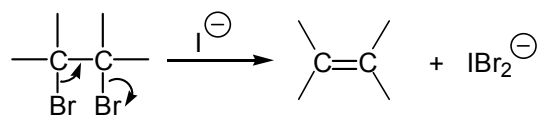
Eliminacije HX iz 1,1- in 1,2-dihaloalkanov pa tudi iz haloelkenov pa vodijo do nastanka trojne vezi (acetilenov):



Podobno nastane  $\text{C}\equiv\text{N}$  trojna vez pri eliminaciji vode iz oksimov in primarnih amidov:



Iz 1,2-dihaloalkanov poteče dehalogeniranje s cinkom ali pa tudi z alkalijskimi jodidi



Nekatere tipične sintezno pomembne eliminacije so prikazane v Tabeli 14

Tabela 14

$\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{Y}-\text{C}-\text{C}-\text{X} \\   \quad   \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	
$\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{H}^+ (\text{kat.}) \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	dehidriranje alkoholov
$\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X} + \text{HO}^- \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{X}^-$	dehidrohalogeniranje
$\text{Br}-\text{CR}_2-\text{CR}_2-\text{Br} + \text{NaI} \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{Br}_2$	dehalogeniranje
$\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOR}' \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{R}'\text{COOH}$	piroliza estrov
$\text{R}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NR}_3^+ \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{R}_3\text{N}$	piroliza kvarternih amonijevih soli
$\text{RCH}=\text{NOH} \rightarrow \text{RC}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	dehidriranje aldoksimov
$\text{RCONH}_2 \rightarrow \text{RC}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	dehidriranje primarnih amidov

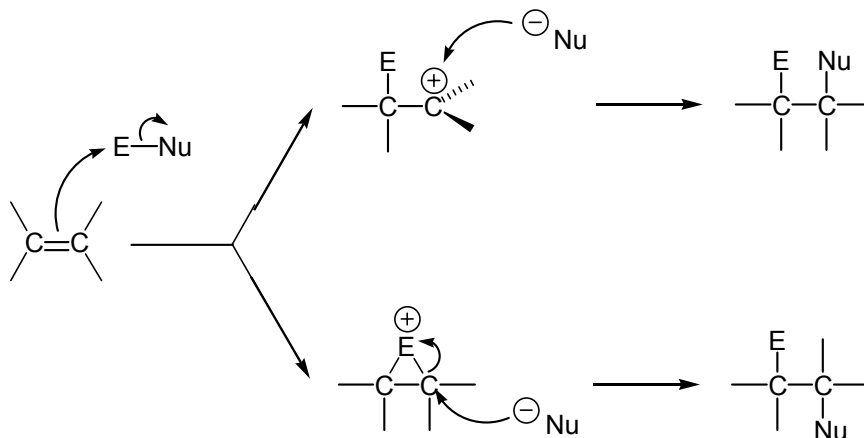
## 2.3 Reakcije alkenov: reakcije na $\text{sp}^2$ hibridiziranem ogljikovem atomu

### 2.3.1 Polarne adicije

Adicije (Ad) potekajo prek polarnih (ionskih) stanj ali pa tudi prek nepolarnih prehodnih stanj, potekajo termično, radikalsko in fotokemično. Med polarne adicije uvrščamo elektrofilne in nukleofilne adicije na multiple vezi, ki potekajo kot 1,2-adicije ali pa kot konjugativne 1,4-, 1,6-, itd. adicije.

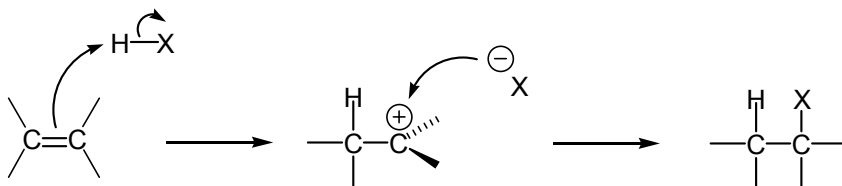
### 2.3.2 Elektrofilne polarne adicije

Elektrofilne polarne adicije ( $\text{Ad}_\text{E}$ ) so reakcije, ki potekajo prek polarnih (ionskih) stanj. Po definiciji reagirajo multiple vezi z elektrofilom  $\text{E}^+$ , ki nastane iz nevtralne molekule  $\text{E}-\text{Nu} \rightarrow \text{E}^+ + \text{Nu}^-$ . Potekajo po  $\text{Ad}_2$  mehanizmu, ki vključuje nastanek kationa in potekajo preko karbokationskega ali cikličnega prehodnega stanja. Ti dve stanji sta mejna primera, sicer pa večina elektrofilnih adicij poteka prek obeh prehodnih stanj.



### 2.3.2.1. Adicije z nastankom vezi C-halogen

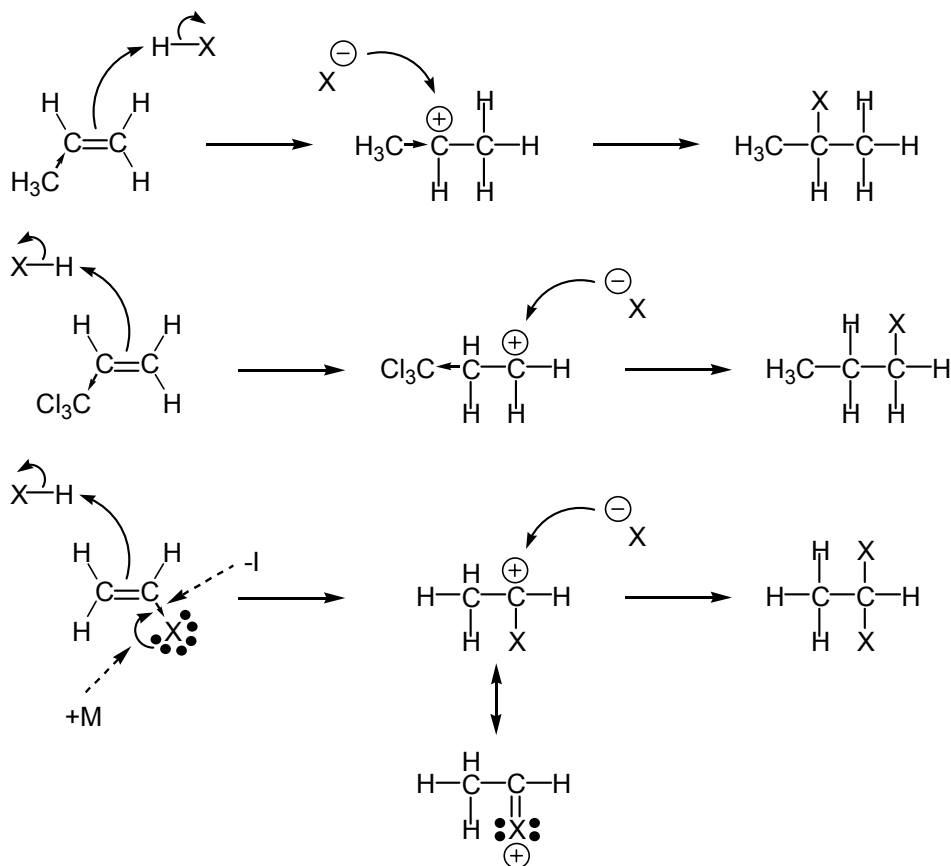
Gre predvsem za adicije hidrohalogenidov  $\text{HX}$ , halogenov  $\text{X}_2$  in medhalogenskih spojin  $\text{XX}'_n$ . Adicija hidrohalogenidov je bimolekularna elektrofilna adicija močnih kislin, ki poteče z vezavo protona, nastali karbokation pa se stabilizira z vezavo aniona:



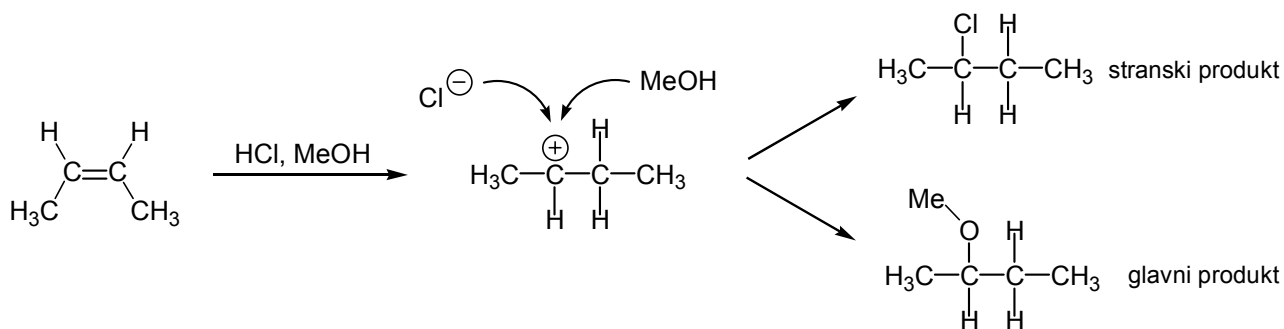
Ta mehanizem potrjujejo vplivi substituentov na hitrost adicije: elektrondonorske alkilne skupine olajšajo adicijo, medtem ko jo elektronprivlačne (npr. F) zavirajo. Pri nesimetrično substituiranih alkenih potekajo adicije regioselektivno, kot posledica elektronskih vplivov. Praviloma nastane po adiciji protona vedno tisti od obeh možnih karbokationov, ki je bolj stabiliziran z elektrondonorskimi skupinami (Markovnikovo pravilo: proton (elektrofil) se veže na tisti C-atom, ki ima vezano večje število vodikovih atomov (ali elektronprivlačnih skupin)). Adicija  $\text{HX}$  na propen (+I efekt metilne skupine) bo dala izključno 2-halopropan, medtem ko bo v primeru 1,1,1-trikloropropena (–I efekt triklorometilne skupine) nastal izključno 1-halopropan. Pri vinil halidih prevladuje +M efekt nad –I efektom halogena in nastane 1,1-dihaloetan (Shema 55):



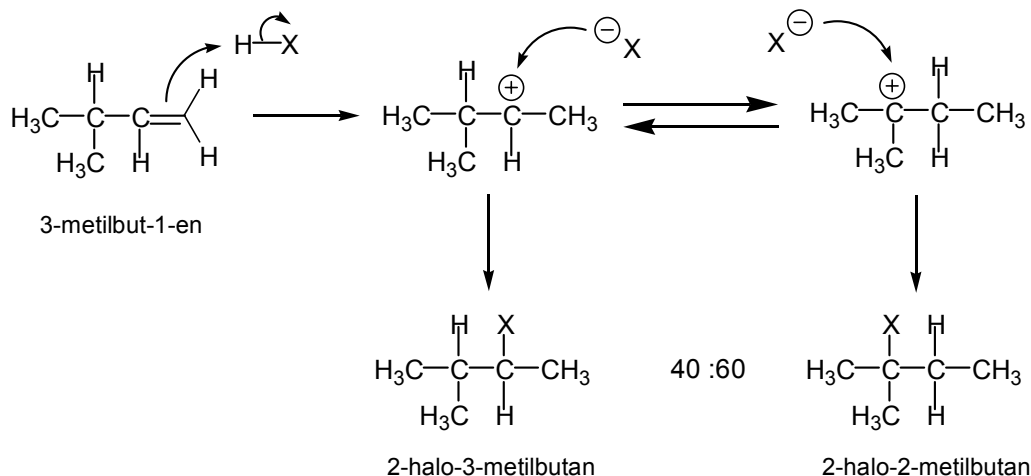
### Shema 55



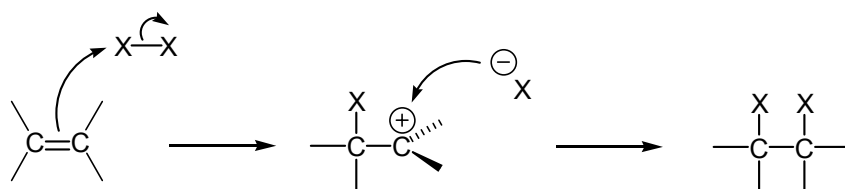
Adicij hidrohalegenidov praviloma ne izvajamo v nukleofilnih topilih, saj lahko pri adiciji na vmesni karbokation sodeluje topilo kot nukleofil in dobimo zmesi produktov:



Mehanistično so adicije HX so precej tipični mejni primer elektrofilnih adicij, ki poteka praviloma prek necikličnih karbokationskih prehodnih stanj. Kljub temu pa pri adicijah HX na alkene opazamo tudi nastanek produktov, ki formalno niso posledica direktne adicije HX na C=C vez. Vzrok je v premestitvah protonov ali ogljikovega skeleta pri primarno nastalem karbokationu, ki tako izomerizira v bolj stabiliziran ion:

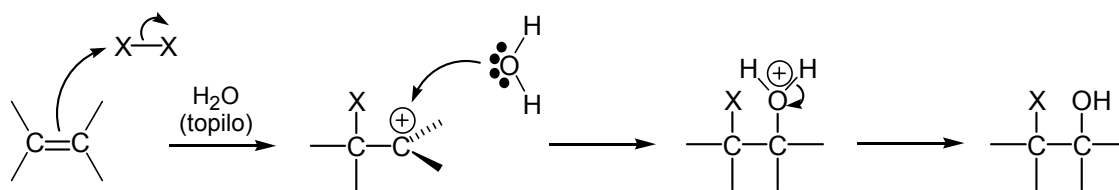


Tudi adicija halogenov je dvostopenjska bimolekularna elektrofilna adicija, ki poteče na elektrofilni del molekule halogenov, nastali karbokation pa se stabilizira z vezavo halogenidnega iona:



Ta mehanizem potrjujejo naslednji vplivi na hitrost adicij:

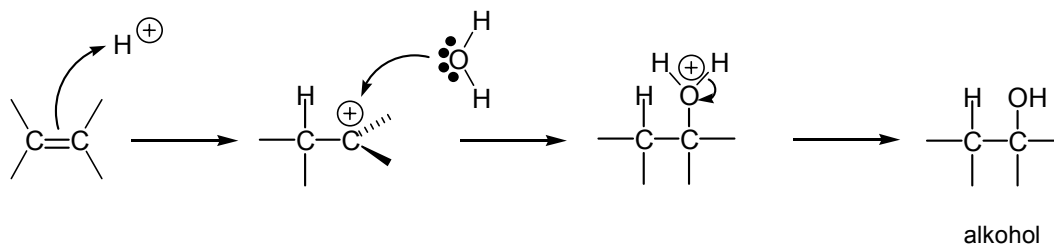
- vplivi substituentov (elektrondonorski pospešujejo, elektronprivlačni pa zavirajo)
- vpliv polarosti reagenta (npr.  $I_2 < IBr < Br_2 < ICl < BrCl$ )
- kataliza adicij s kovinskimi halidi, ki polarizirajo reagent (npr.  $\delta^+X \rightarrow X \cdots FeX_3 \delta^-$ )
- vpliv topila (hitrost narašča s polarnostjo topila)
- elektronski vplivi (elektrofilni del reagenta se veže tako, da nastane bolj stabilen karbokation)
- v prisotnosti konkurenčnega nukleofila, se le ta lahko veže na karbokation (pri adiciji halogenov v vodi nastanejo halohidri):



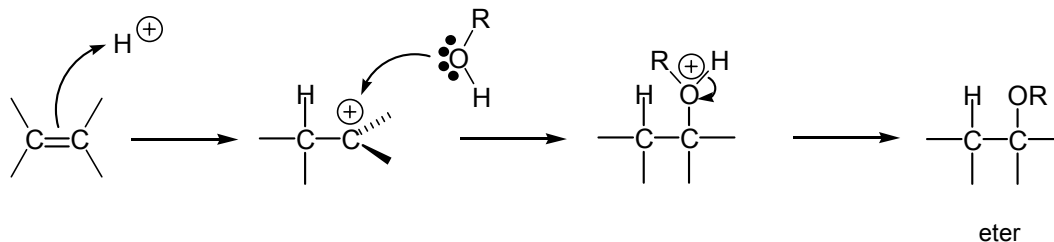
### 2.3.2.2. Adicije z nastankom vezi C–O

Pri teh adicijah gre predvsem za kislinsko katalizirane adicije vode, alkoholov in karboksilnih kislin na C=C multiple vezi pri katerih nastanejo alkoholi, etri in estri. Kot katalizator uporabljamo močne kisline npr.  $H_2SO_4$ . Pri manj aktiviranih alkenih nastane najprej adukt z žveplovo kislino (alkil sulfat), ki nato reagira z nukleofilom po  $Sn2$  mehanizmu:

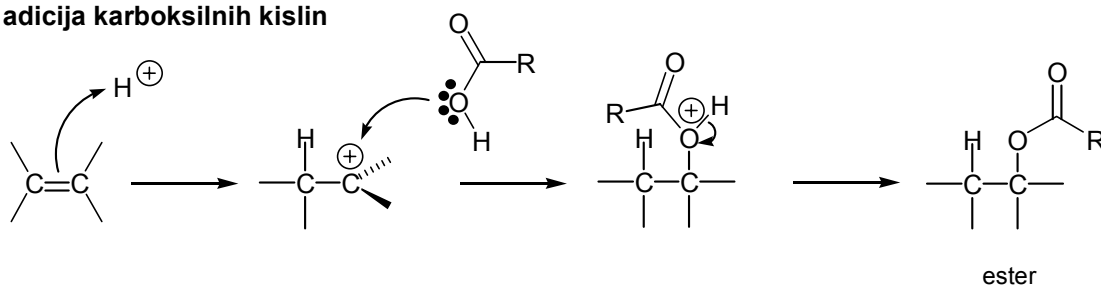
### adicija vode



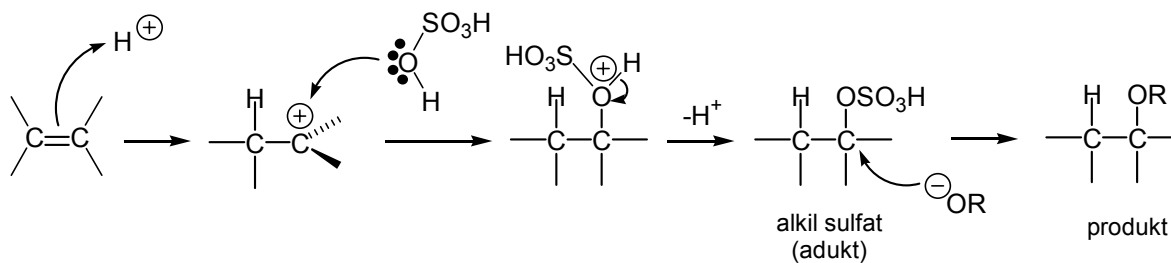
### adicija alkoholov



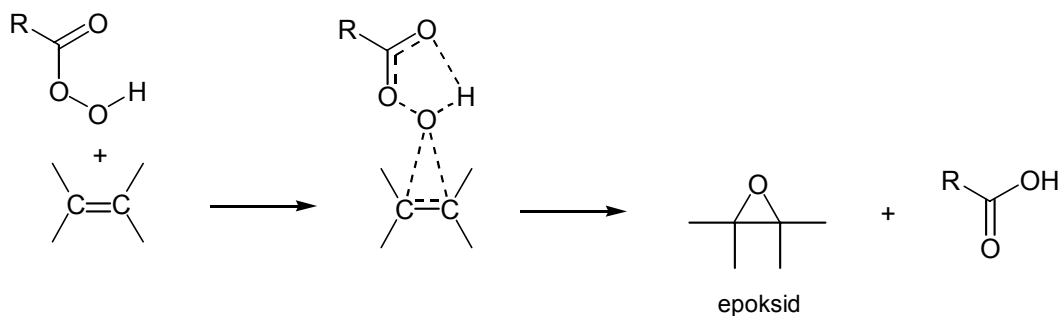
### adicija karboksilnih kislin



### adicije na manj aktivirane olefine

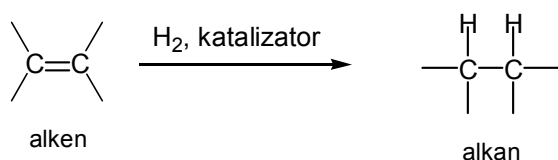


Sintetsko pomembna je tudi reakcija s peroksi kislinami, ki vodi do nastanka epoksidov (oksiranov):



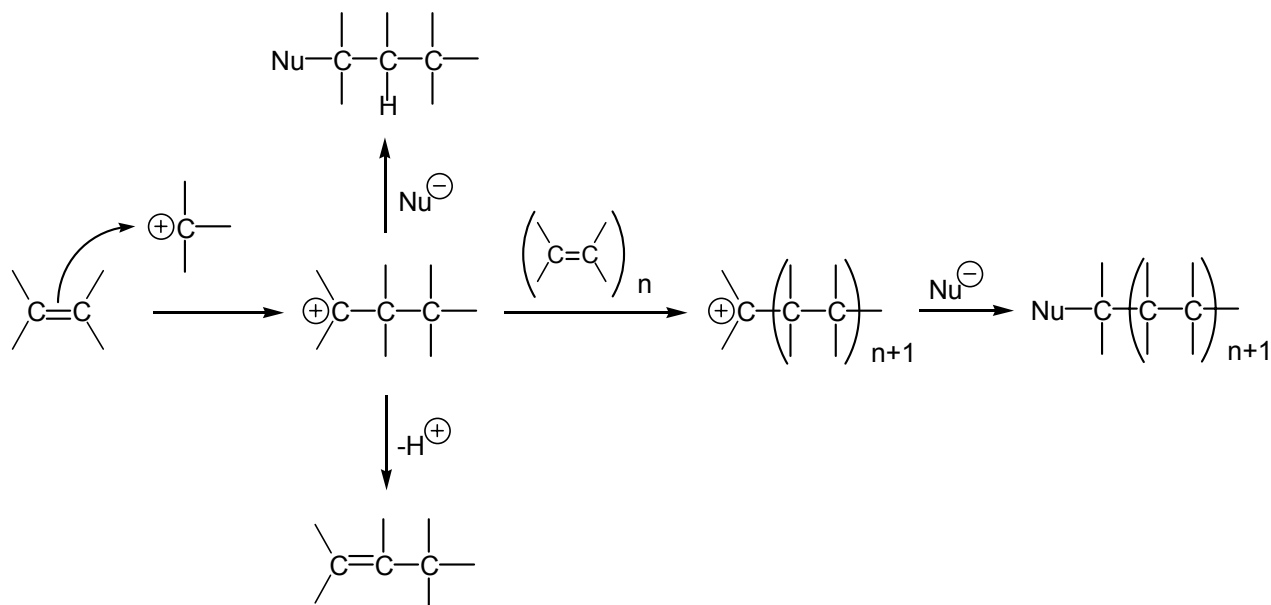
### 2.3.2.3. Adicije z nastankom vezi C–H (hidrogeniranja)

Reakcijo adicije vodika na C=C dvojno vez imenujemo hidrogeniranje. Ponavadi je za pretvorbo potreben katalizator. Najpogosteje uporabljeni katalizatorji so žlahtne kovine (Pd, Pt, Rh, Ru, Ni, itd.), namesto elementarnega vodika (plin) pa lahko uporabimo tudi tako imenovane donorje vodika kot so cikloheksen, HCOOH, HCOONH<sub>4</sub>, itd. S sintetskega stališča so hidrogeniranja pomembna za nasičenje multiplih vezi. Tipična je tudi stereokemija katalitskih hidrogeniranj, ki potekajo stereospecifično kot *sin*-adicije.



### 2.3.2.4. Adicije z nastankom vezi C–C

Sem prištevamo predvsem adicije karbokationov na multiple C=C vezi. Pri adiciji karbokationa na olefin nastane nov karbokation, ki se bodisi stabilizira z vezavo nukleofila ali z odstranitvijo protona, lahko pa reagira naprej z olefinom, če je ta prisoten v prebitku (kislinsko katalizirana polimerizacija olefinov).

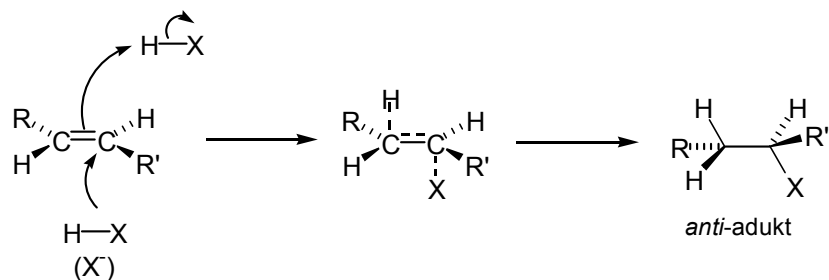


### 2.3.2.5. Stereokemija adicij

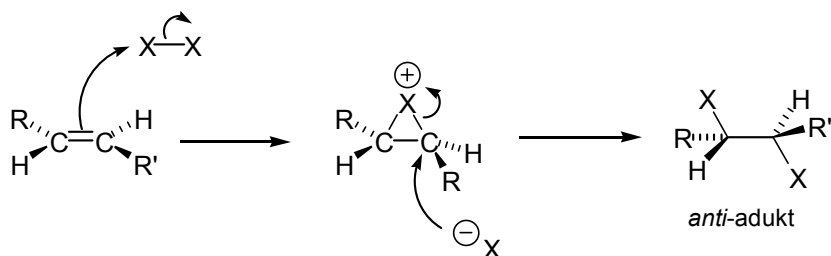
Stereokemijsko lahko polarne elektrofilne adicije potekajo kot *sin*-adicije (nastane *sin*-adukt) ali pa kot *anti*-adicije (nastane *anti*-adukt). *anti*-Adukti nastanejo praviloma iz alkenov, kjer pri vezavi elektrofila nastali karbokation ni resonančno stabiliziran. Stereokemijo *anti*-adicije razložimo s hkratnim sodelovanjem dveh molekul reagenta HX, pri čemer alken reagira z eno molekuljo HX kot elektrofilom, druga molekula HX pa je hkrati donor nukleofila X<sup>-</sup>. Podobno nastanejo *anti*-adukti

tudi, kadar poteka adicija prek cikličnega kationa. Tendencia nastanka cikličnega iona pri halogenih pada v zaporedju  $F < Cl < Br < I$ .

#### ***anti*-adicija prek sodelovanja dveh molekul reagenta**

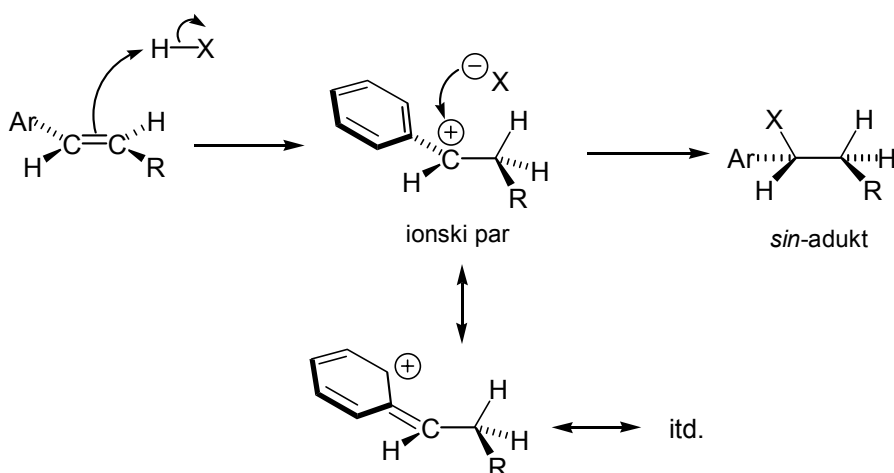


#### ***anti*-adicija prek cikličnega kationa**

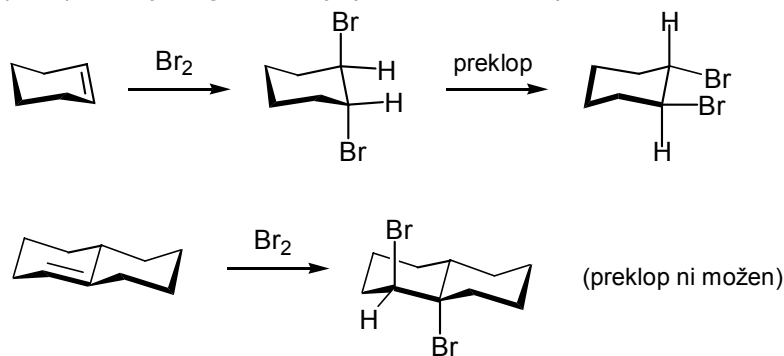


Adicije na alkene, kjer je vmesni karbokation resonančno stabiliziran (npr. arilna skupina), vodijo do *sin*-aduktov. V tem primeru stereokemijo *sin*-adicije razložimo z nastankom ionskega para - nukleofil (anion) se veže na karbokation hitreje kot poteče rotacija okrog enojne C-C vezi.

#### ***sin*-adicija prek vmesnega ionskega para**

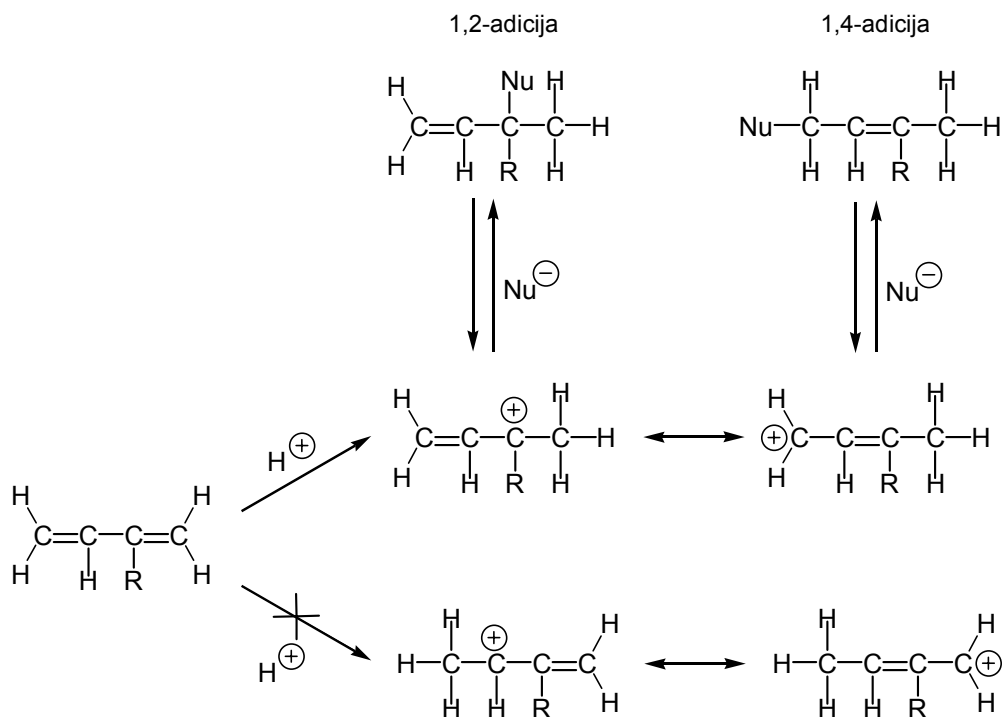


Pri adicijah na ciklične alkene (npr. cikloheksan) nastanejo pri *anti*-adicijah (npr. adicija broma) najprej diaksialni produkti, ki nato, če je možen preklop obroča, izomerizirajo v diekvatorialne adukte:



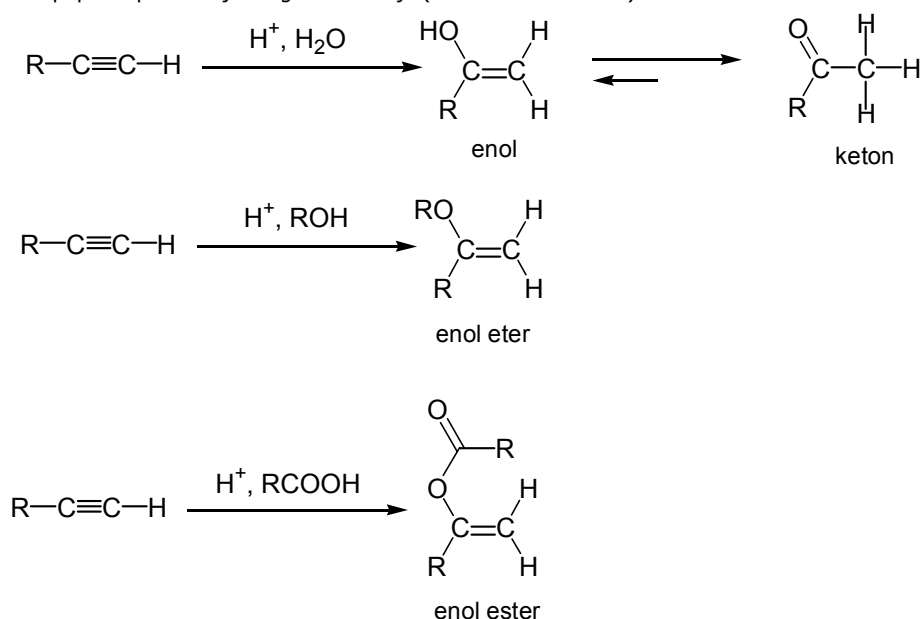
### 2.3.2.5. Adicije na konjugirane diene

Pri konjugiranih dieni adicija ni enostaven proces, saj zaradi možnih resonančnih struktur nastane več različnih karbokationov. Dejansko nastaneta le dva najstabilnejša z vezavo protona na mesto 1. Kot končna produkta pa po vezavi nukleofila nastaneta produkta 1,2- in 1,4-adicije. V kolikor je omogočena ponovna ionizacija adukta (vzpostavitev ravnotežja), bo nastal termodinamsko stabilnejši 1,4-adukt. Če vzpostavitev ravnotežja ni mogoča pa bo nastal produkt (1,2-adukt), ki hitreje nastane (kinetsko usmerjanje).

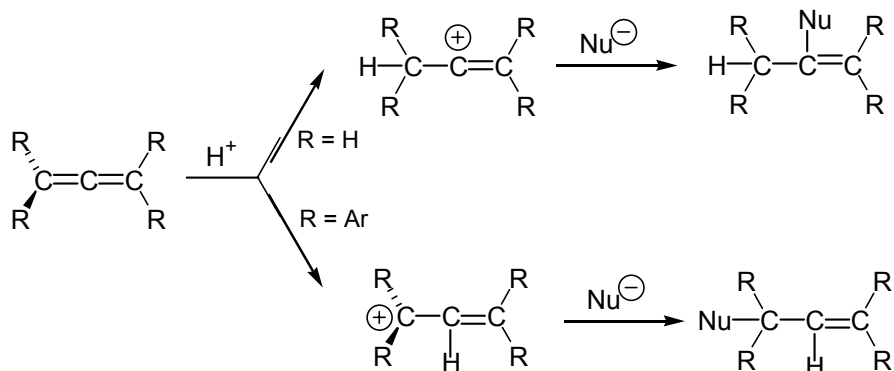


### 2.3.2.6. Adicije na alkine in alene

Alkini so zaradi višje energije vmesnega vinil karbokationa (v primerjavi z alkil karbokationom) manj reaktivni od alkenov. Najbolj tipične in sintetsko uporabne reakcije so adicija vode, alkoholov in karboksilnih kislin, ki vodijo do karbonilnih spojin, enol etrov in enol estrov:



Alen se protonira na terminalnem in ne na centralnem ogljikovem atomu. Razlog je v stereoelektronskih posebnostih – čeprav bi pri protoniranju na centralnem C-atomu načeloma nastal resonančno stabiliziran alilni kation, te stabilizacije ni, ker je prazna orbitala pravokotna na preostalo  $\pi$ -vez. Ravno obratno situacijo opažamo pri arilalenih, kjer arilna skupina stabilizira nastali karbokation.



Nekatere tipične sintezno pomembne polarne adicije so prikazane v Tabeli 15:

Tabela 15

$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} + \text{X}-\text{Y} \longrightarrow \text{X}-\begin{array}{c}   \\ \text{C} \\   \end{array}-\begin{array}{c}   \\ \text{C} \\   \end{array}-\text{Y}$	
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ (\text{kat.}) \rightarrow \text{R}_2\text{CH}-\text{CR}_2-\text{OH}$	adicija vode (sinteza alkoholov)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{R}'\text{OH} + \text{H}^+ (\text{kat.}) \rightarrow \text{R}_2\text{CH}-\text{CR}_2-\text{OR}'$	adicija alkoholov (sinteza etrov)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{R}'\text{COOH} \rightarrow \text{R}_2\text{CH}-\text{CR}_2-\text{OCOR}'$	adicija kislin (sinteza estrov)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{R}_2\text{CH}-\text{CR}_2-\text{X} (\text{X} = \text{halogen})$	hidrohalogeniranje
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{X}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{CX}-\text{CR}_2-\text{X} (\text{X} = \text{halogen})$	halogeniranje
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{HOX} \rightarrow \text{R}_2\text{CX}-\text{CR}_2-\text{OH} (\text{X} = \text{halogen})$	sinteza halohidrinov
$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{R}'\text{COOOH} \rightarrow \text{R}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CR}_2 + \text{R}'\text{COOH}$	adicija peroksi kislin (epoksidacija): sinteza epoksidov (oksiranov)
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ (\text{kat.}) \rightarrow \text{RCH}=\text{CR}-\text{OH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{COR}$	adicija vode na acetilene: sinteza karbonilnih spojin
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{R}'\text{OH} + \text{H}^+ (\text{kat.}) \rightarrow \text{RCH}=\text{CR}-\text{OR}'$	adicija alkoholov na alkine: sinteza enoletrov
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{R}'\text{COOH} \rightarrow \text{RCH}=\text{CR}-\text{OCOR}'$	adicija kislin na acetilene: sinteza enol estrov

## 2.3 Reakcije aromatov

Čeprav so aromatske spojine strukturno sorodne alkenom pa pri njih opažamo drugačno reaktivnost: zaradi delokalizacije  $\pi$ -elektronskega sistema pri njih ne potekajo adicije pač pa substitucije. Aromatske substitucije sodijo med najbolj raziskane organske reakcije.

### 2.3.1 Elektrofilne aromatske substitucije

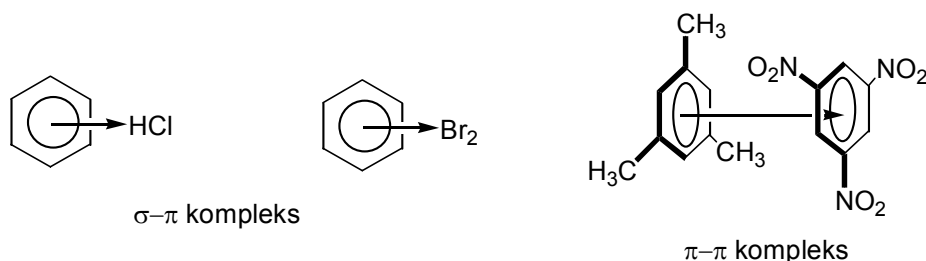
Aromati reagirajo z elektrofilni, pri čemer v večini primerov poteče izmenjava vodika na obroču. Potek reakcij je popolnoma drugačen kot pri substitucijah na  $\text{sp}^3$  hibridiziranem C-atomu. Najbolj tipične elektrofilne aromatske substitucije so nitriranje, halogeniranje, sulfoniranje, alkiliranje, aciliranje in pripajanje diazonijevih soli. Elektrofilne species (elektrofili) nastanejo zvečine *in situ* v reakcijski zmesi (Tabela 16).



Tabela 16

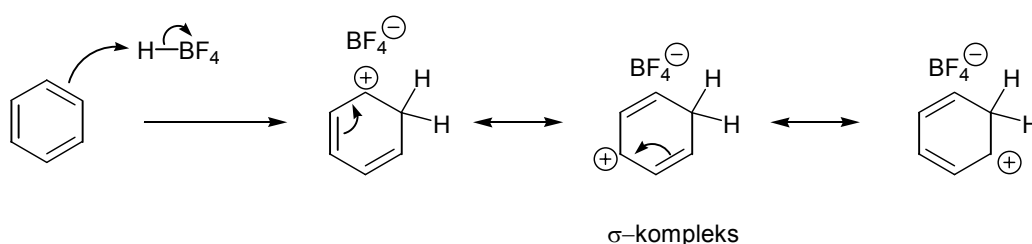
Nastanek elektrofila	Elektrofil	Reakcija
$2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$\text{NO}_2^+$	nitriranje
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NO}^+$	nitroziranje
$\text{X}_2 + \text{MX}_n \rightarrow \delta^+\text{X}_2 \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	$\delta^+\text{X}_2 \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	halogeniranje
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$	$\text{SO}_3$	sulfoniranje
$\text{RSO}_2\text{-X} + \text{MX}_n \rightarrow \text{R}^{\delta+}\text{SO}_2\text{-X} \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	$\text{R}^{\delta+}\text{SO}_2\text{-X} \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	halosulfoniranje
$\text{R}_3\text{C-X} + \text{MX}_n \rightarrow \text{R}_3\text{C}^+ + \text{MX}_{n+1}^-$	$\text{R}_3\text{C}^+$	alkiliranje
$\text{R-X} + \text{MX}_n \rightarrow \delta^+\text{R-X} \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	$\delta^+\text{R-X}_2 \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	alkiliranje
$\text{R}_2\text{C=O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}_2\text{C=OH}^+$	$\text{R}_2\text{C=OH}^+$	hidroksialkiliranje
$\text{RCO-X} + \text{MX}_n \rightarrow \text{RCO}^+ + \text{MX}_{n+1}^-$	$\text{RCO}^+$	aciliranje
$\text{RCO-X} + \text{MX}_n \rightarrow \text{R}^{\delta+}\text{CO-X} \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	$\text{R}^{\delta+}\text{CO-X} \cdots \text{MX}_n^{\delta-}$	aciliranje
$\text{ArNH}_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ar-N}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ar-N}_2^+$	pripajanje diazonijevih soli

Aromati tvorijo z elektrofilnimi species  $\pi$ -komplekse, ki so kompleksi brez naboja. Nastanek kompleksov je reverzibilna reakcija. Gre za donor-akceptorsko učinkovanje med  $\pi$ -elektronskim oblakom aromata in elektrofilno species:

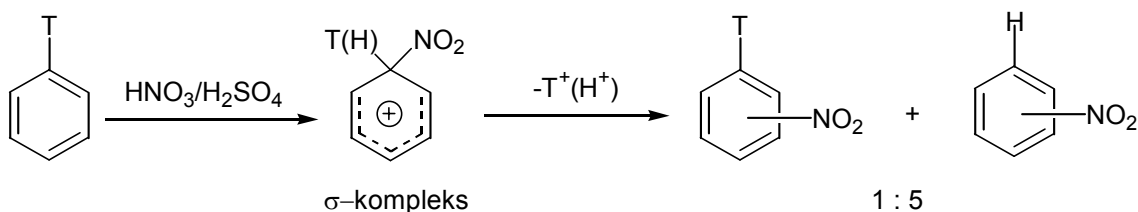


Nastanek  $\pi$ -kompleksov je lepo viden iz rjave barve raztopine joda v benzenu. Raztopina joda v nepolarnih aprotičnih topilih oziroma v topilih, kjer ni interakcij med jodom in topilom je vijolična (npr. v  $\text{CCl}_4$ ), medtem ko je barva raztopin joda v polarnih topilih, kjer nastopajo interakcije med jodom in topilom, rjava. Dokaz za obstoj  $\pi$ -kompleksov so meritve dipolnih momentov oziroma kristalografski strukturni podatki o kompleksih.

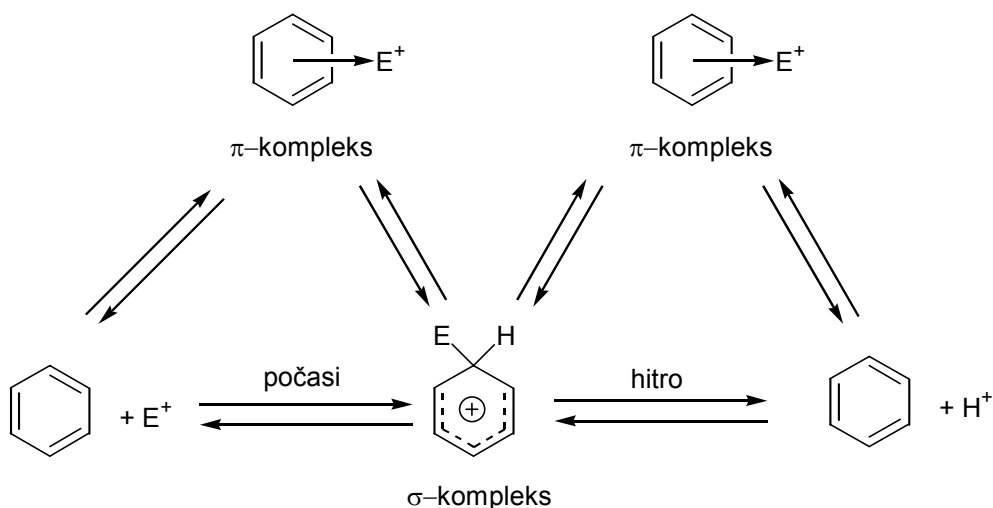
Poleg  $\pi$ -kompleksov, ki so brez naboja, tvorijo aromati z elektrofilnimi species tudi komplekse, pri katerih pride do prenosa naboja ( $\sigma$ -komplekse):



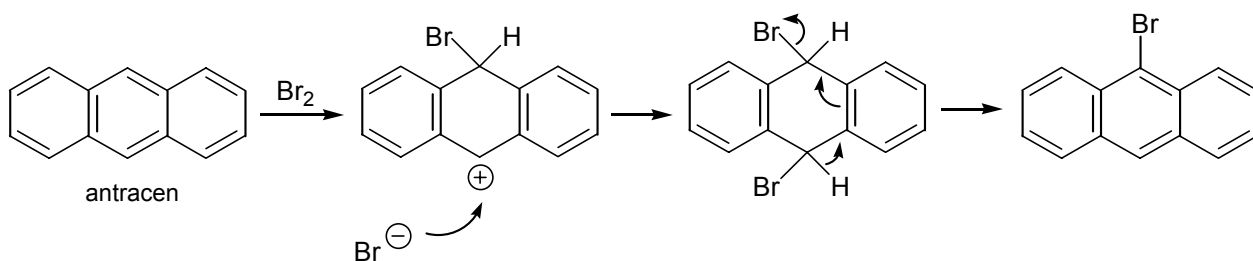
Dokaz za obstoj  $\sigma$ -kompleksov so meritve prevodnosti električnega toka (zaradi prenosa naboja), spektroskopski podatki, izolacija  $\sigma$ -kompleksov in meritve izotopski efektov. Tako pri nitiranju benzena, kjer je en vodikov atom nadomeščen s tricijem, hitrost reakcije ni zmanjšana, tricij pa se nadomesti v statističnem povprečju (1:5):



Elektrofilne aromatske substitucije potekajo po dvostopenjskem mehanizmu. Odločilno vlogo ima ponavadi  $\sigma$ -kompleks, včasih pa tudi  $\pi$ -kompleks. V večini primerov so relativne hitrosti substitucije podobne spremembam stabilnosti  $\sigma$ -kompleksov, zlasti pri reakcijah z močnimi elektrofilni (npr. nitiranje ter aciliranje)

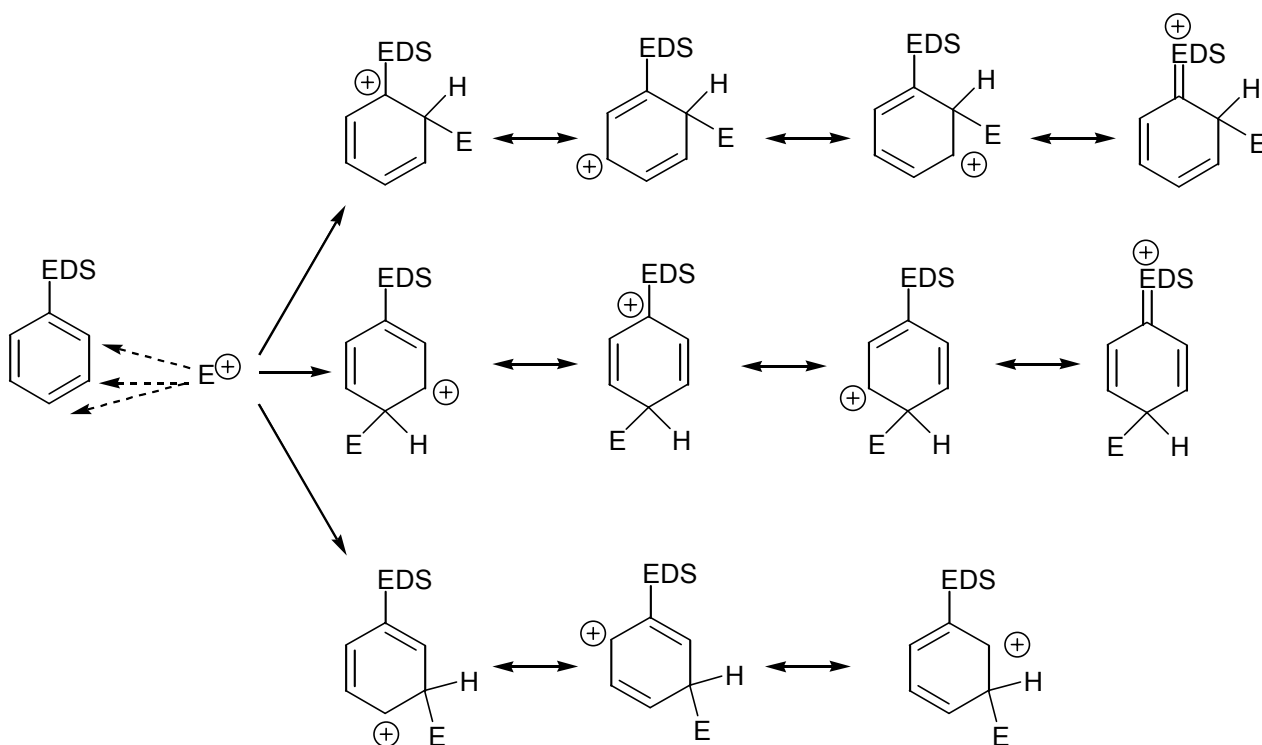


Elektrofilne aromatske substitucije so reverzibilne reakcije, vendar pa je ponavadi nasprotni potek reakcije zanemarljivo počasen. Primer hitrih reverzibilnih reakcij pa so izmenjava vodikovih atomov z močnimi kislinami in sulfoniranje ( $\text{SO}_3$  je dobra izstopajoča skupina!). Elektrofilne aromatske substitucije, ki potekajo po zgoraj omenjenem mehanizmu so značilne predvsem za benzenove derivate, medtem ko pri polikondenziranih aromatih potekajo tudi adicije. Tak primer je bromiranje antracena, kje najprej poteče adicija broma, nato pa z eliminacijo HBr nastane produkt substitucije. Razlog je v nastanku močno stabiliziranega kationa, pri katerem je pri obeh sosednjih obročih dosežena popolna aromatizacija teh obročev, enako pa velja tudi za dibromoadukt:



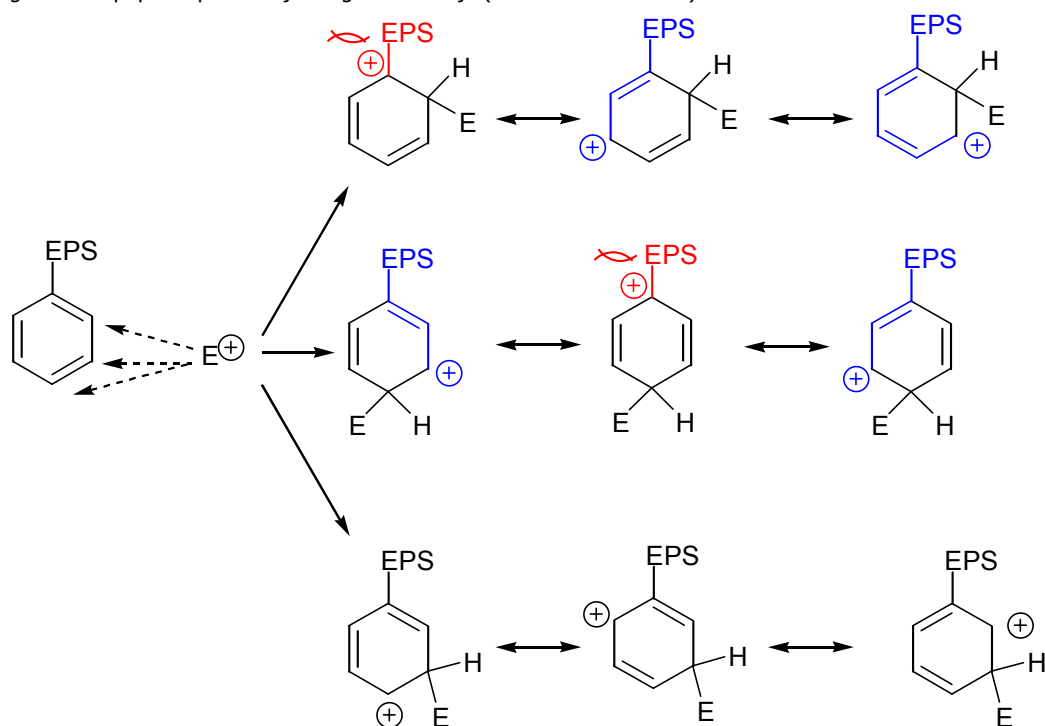
### 2.3.1.1 Regioselektivnost elektrofilnih aromatskih substitucij (vpliv substituentov)

Substituenti na benzenovem obroču vplivajo na regiokemijski potek elektrofilnih aromatskih substitucij. Pri reakciji monosubstituiranega benzena z elektrofilom lahko teoretično nastanejo trije možni regioizomeri: orto, meta in para izomer. V praksi pa pogosto opazujemo favoriziran nastanek enega ali dveh regioizomerov. Pri usmerjanju so najpomembnejši elektronski efekti, deloma pa tudi sterični. Na splošno velja, da elektrondonorski substituenti usmerjajo na položaja orto in para, elektronprivlačni substituenti pa na položaj meta. Razlog za tako usmerjanje elektrondonorskih skupin na položaja orto in para je v večji resonančni stabilizaciji (+I in/ali +M efekt substituenta) orto in para  $\sigma$ -kompleksa v primerjavi z meta  $\sigma$ -kompleksom:

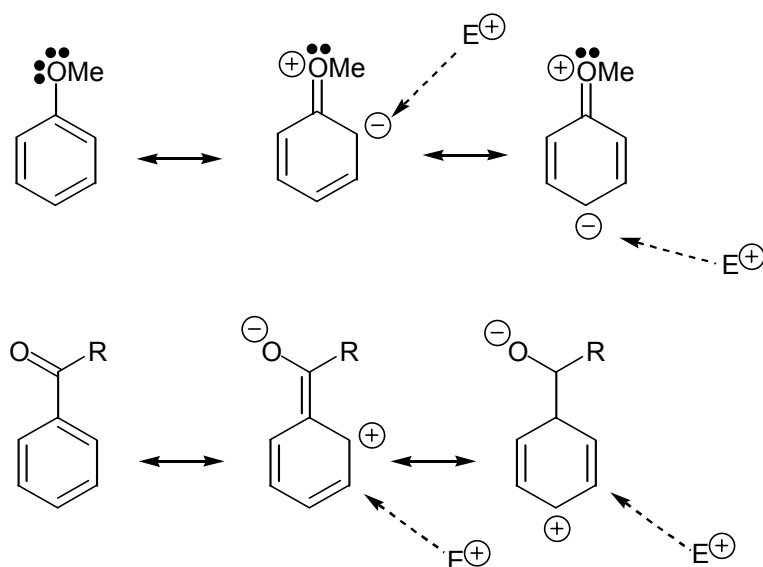


EDS: elektrondonorska skupina

Obratno pa je razlog za usmerjanje elektronprivlačnih substituentov na položaj meta ( $-I$  in/ali  $-M$  efekt substituenta) v manjši resonančni destabilizaciji meta  $\sigma$ -kompleksa v primerjavi z orto in para  $\sigma$ -kompleksom. Pri orto in para kompleksu sta namreč (sicer možni) resonančni strukturi, kjer je pozitivni naboj lociran direktno ob elektronprivlačni skupini, neugodni zaradi elektrostatskega odboja dveh pozitivnih species, pri ostalih resonančnih strukturah orto in para kompleksa pa je pozitivni naboj konjugiran z elektronprivlačno skupino, kar pomeni da je destabilizirajoči vpliv skupine največji. Pri meta kompleksu je torej destabilizacija najmanjša:



Usmerjanje lahko ponazorimo tudi mezomernim efektom substituenta, ki je najmočnejši ravno na orto in para pozicijah. Torej bo, vsaj formalno, zvečanje elektronske gostote zaradi elektrondonorskega efekta substituenta največje na položajih orto in para in reakcije z elektrofilu bodo na teh dveh mestih potekale hitreje. Analogno bo mezomerni efekt elektronprivlačnih skupin najbolj zmanjšal elektronsko gostoto na orto in para pozicijah in s tem najbolj upočasnil reakcijo na teh dveh pozicijah:

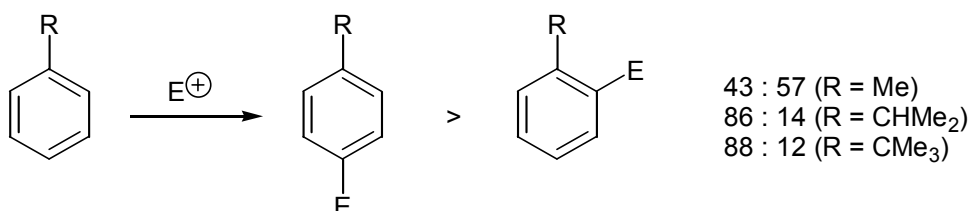


Nekatere značilne skupine in njihov vpliv na usmerjanje so podani v Tabeli 17

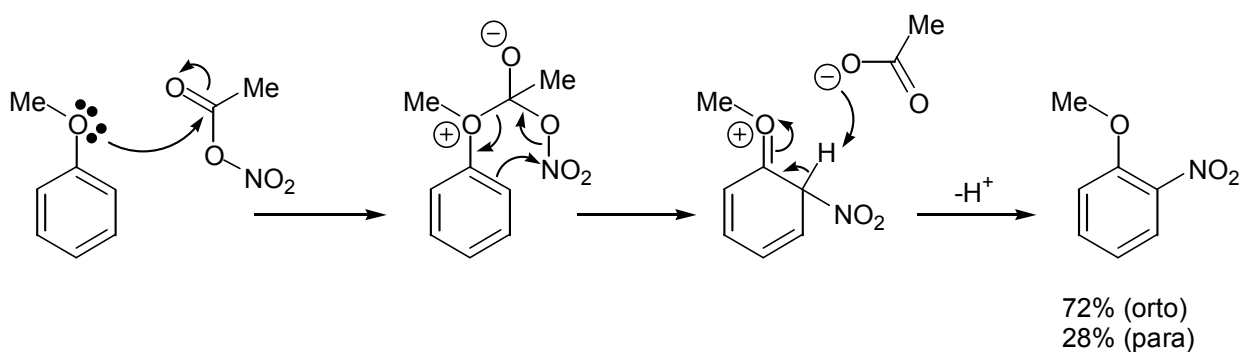
Tabela 17

orto in para usmerjajoče			meta usmerjajoče		
močne	srednje	šibke	močne	srednje	šibke
$-\text{NH}_2$	$-\text{OR}$	alkil	$-\text{NO}_2$	$-\text{CN}$	$-\text{CHO}$
$-\text{NR}_2$	$-\text{NHCOR}$	fenil	$-\text{NH}_3^+$	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{COR}$
$-\text{OH}$		halo	$-\text{NR}_3^+$	$-\text{SO}_2\text{R}$	$-\text{COOR}$
$-\text{O}^-$			$-\text{CF}_3, -\text{CCl}_3$		

Sterični faktorji so pomembni predvsem pri usmerjanju na orto in para položaj, pri katerem sodeluje elektrondonorska skupina. Zaradi steričnega oviranja je nastanek orto izomera otežen. Velikost skupine vpliva na razmerje orto:para produkta – z naraščajočo velikostjo skupine narašča delež para izomera na račun orto izomera.



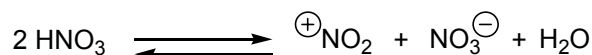
V kolikor pa usmerjajoča skupina sodeluje pri nastanku elektrofila, pa lahko nastane pretežno orto izomer. Tako na primer pri nitriranju anisola z acetil nitratom nastane prednostno orto izomer zaradi sodelovanja metoksi skupine pri nastanku  $^+\text{NO}_2$  elektrofila:



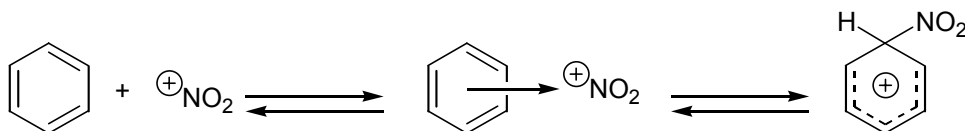
### 2.3.1.2 Pregled značilnih elektrofilnih aromatskih substitucij

**Nitriranje** praviloma izvajamo s koncentrirano dušikovo(V) kislino pri močno aktiviranih aromatih, oziroma z zmesjo  $\text{HNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (nitrirna zmes) pri manj aktiviranih oz. deaktiviranih aromatih. Elektrofil je nitronijev ion  $^+\text{NO}_2$ , ki nastane z odcepom vode iz  $\text{HNO}_3$ . Reakcija torej obsega tri stopnje: a) nastanek elektrofila, b) adicija na aren in c) deprotoniranje:

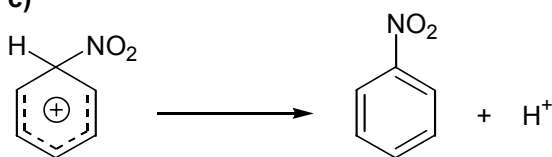
a)



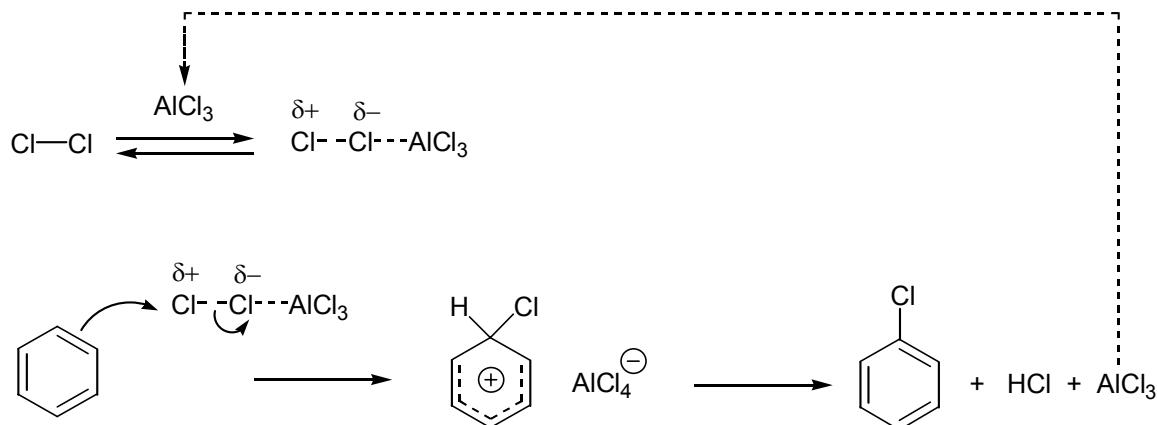
b)



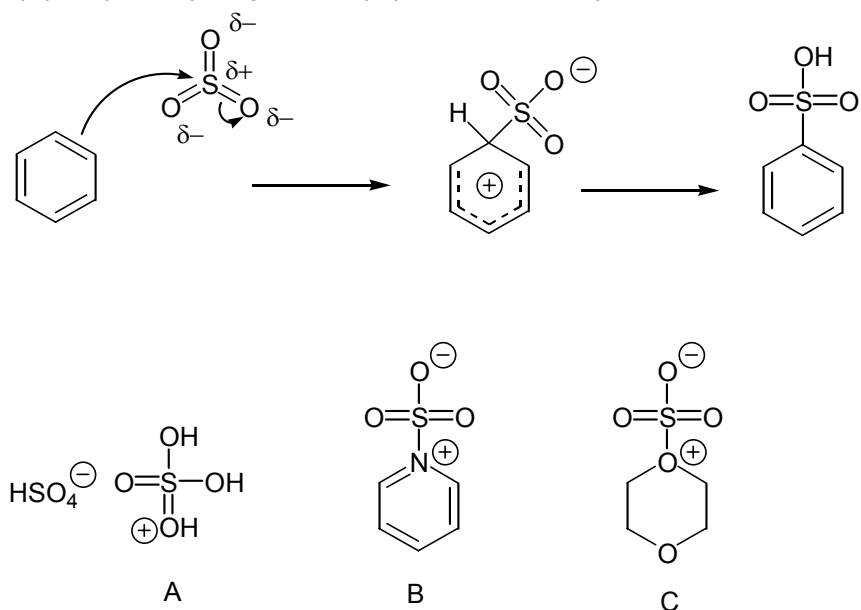
c)



**Halogeniranje** poteka s halogeni. Reaktivnost halogenov pada v zaporedju od klora proti jodu. Lewisove kisline katalizirajo reakcijo. Kot Lewisove kisline pa uporabljamo predvsem kovinske halogenide ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ), močne kisline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), in medhalogenske spojine (npr.  $\text{ClI}$  pri jodiranjih) njihova vloga pa je predvsem v polarizaciji molekule halogena:

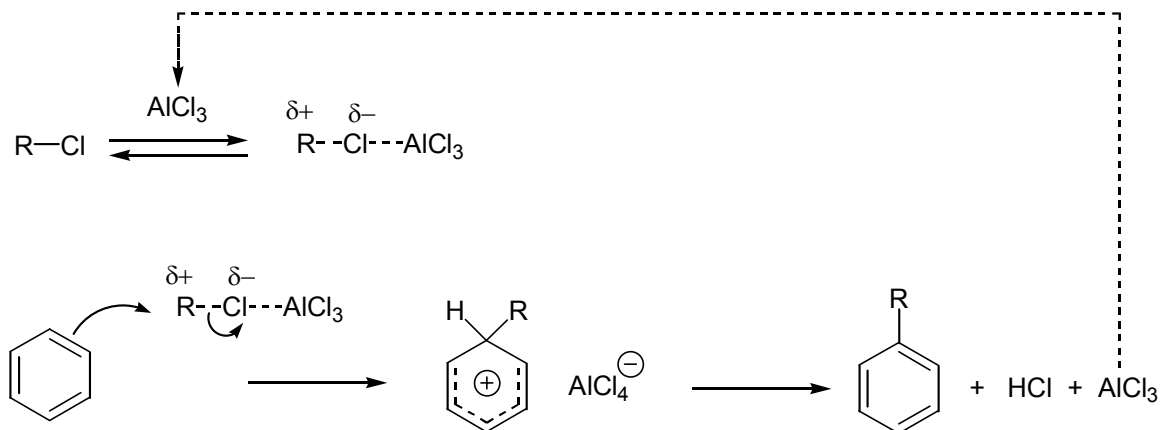


**Sulfoniranje** poteka s koncentrirano  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ali z oleumom, elektrofil pa je  $\text{SO}_3$ , ki lahko nastopa samostojno ali pa vezan na nosilec ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (A), piridin (B), dioksan (C), itd.)

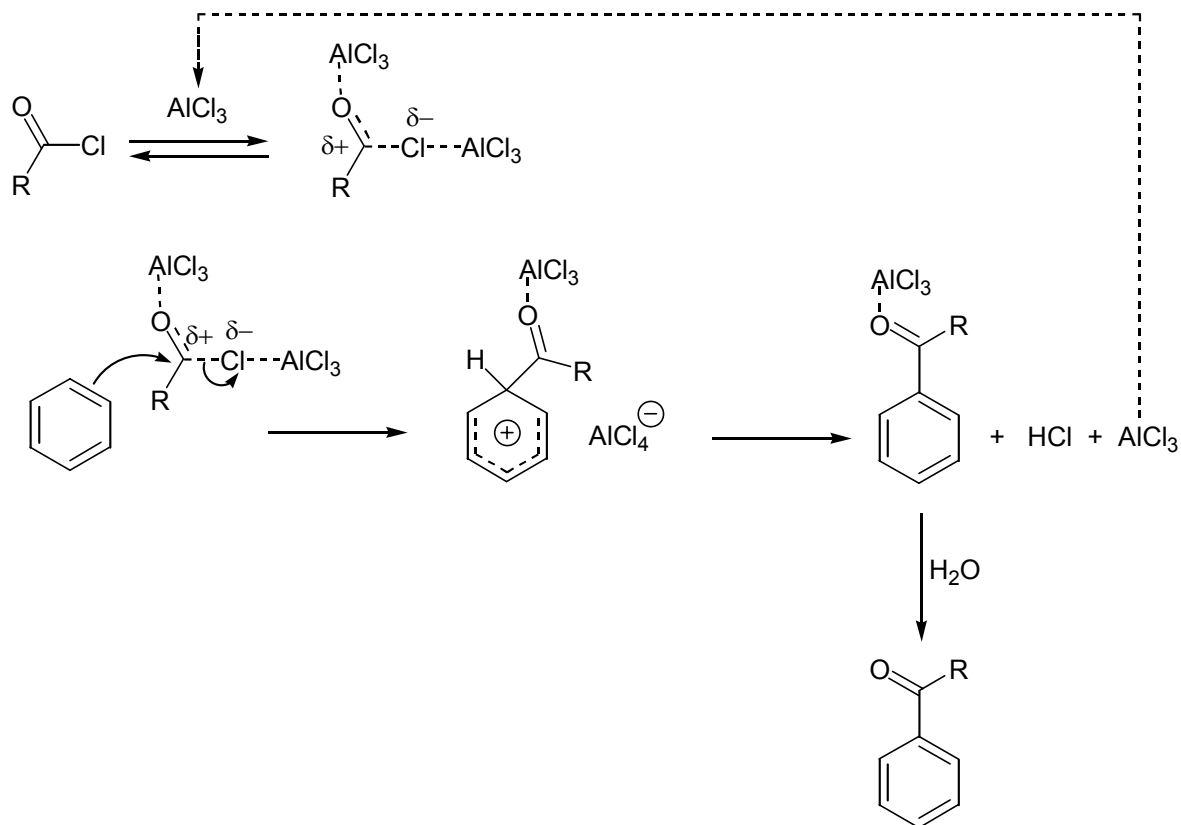


**Alkiliranje in aciliranje** poteka najpogosteje z alkil halidi in acil halidi v prisotnosti Lewisove kisline (npr.  $\text{AlCl}_3$ ) kot katalizatorja (Friedel-Craftsova reakcija). Pri alkiliranju zadostuje uporaba katalitskih količin Lewisove kisline, medtem ko se pri aciliranju en ekvivalent koordinativno veže na karbonilni kisikov atom – po končanem aciliranju moramo nastali kompleks hidrolizirati:

### alkiliranje po Friedel-Craftsu



### aciliranje po Friedel-Craftsu



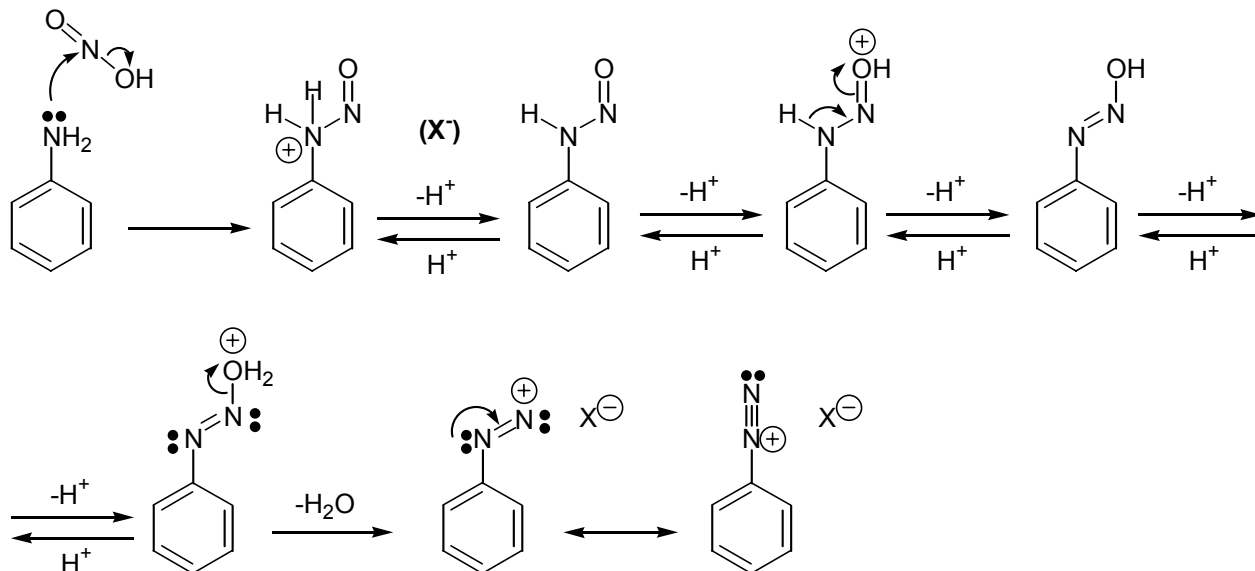
Alkiliranje težko ustavimo na stopnji monosubstitucije, saj se z uvedbo vsake nove alkilne skupine aromatski obroč dodatno aktivira za nadaljnjo substitucijo. Obratno pa se pri aciliranju obroč deaktivira za nadaljnjo substitucijo in zato zvečine potekajo monoaciliranja.

**Pripajanje diazonijevih soli** je pomembno predvsem s sintetskega vidika, saj omogoča pripravo azo-barvil. Diazonijeve soli pripravljamo z diazotiranjem anilinov s  $\text{HNO}_2$  v kislem (ponavadi kot

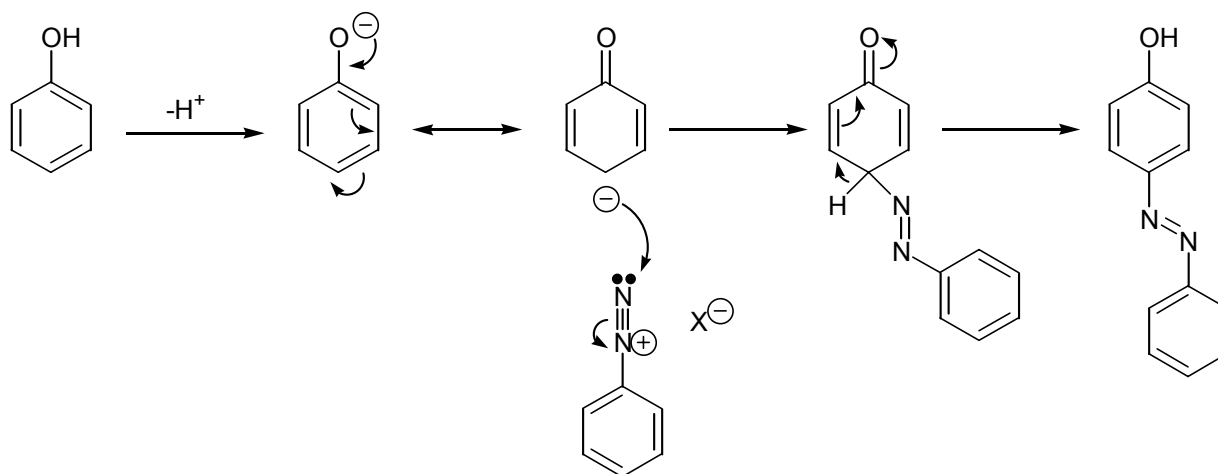


kislino uporabimo  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ ). Ker so diazonijeve soli šibki elektrofil, potekajo pripajanja zvečine le z močno aktiviranimi aromati (fenoli  $\text{Ar}-\text{OH}$ , anilini  $\text{Ar}-\text{NR}_2$ ).

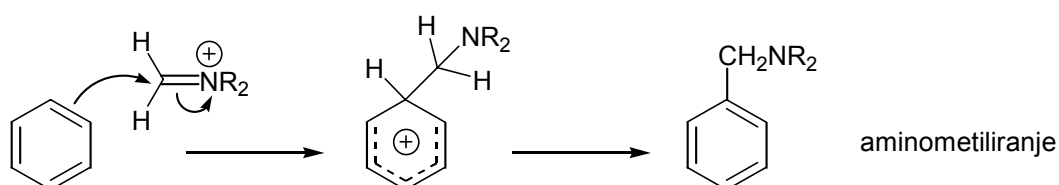
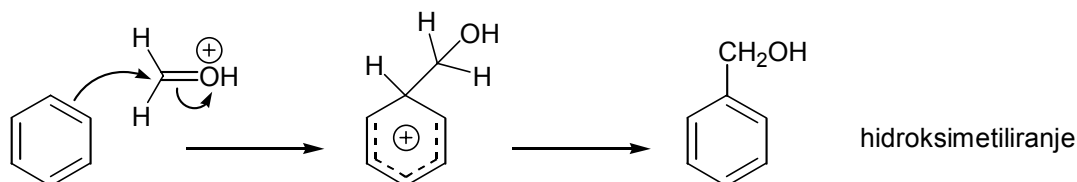
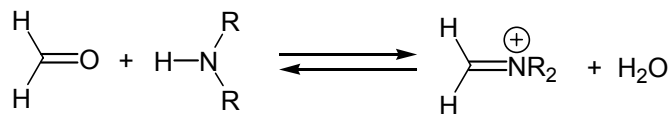
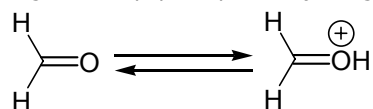
### priprava diazonijevih soli



### pripajanje diazonijevih soli na fenole v bazičnem mediju

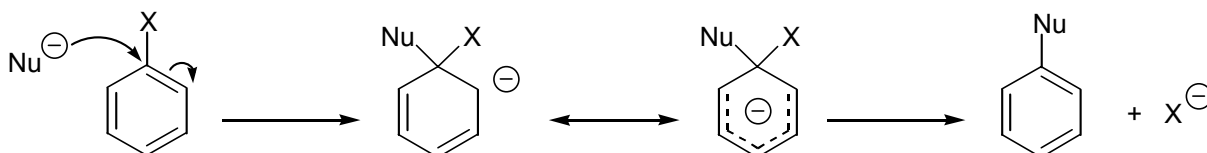


**Hidroksimetiliranje in aminometiliranje** poteka kot kislinsko katalizirana reakcija med aromati in karbonilnimi spojinami (aldehidi, ketoni) oziroma imini. Tudi v teh primerih poteka reakcija zaradi šibkosti elektrofila le z aktiviranimi areni:

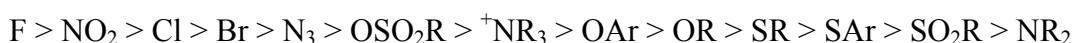


### 2.3.2 Nukleofilne aromatske substitucije

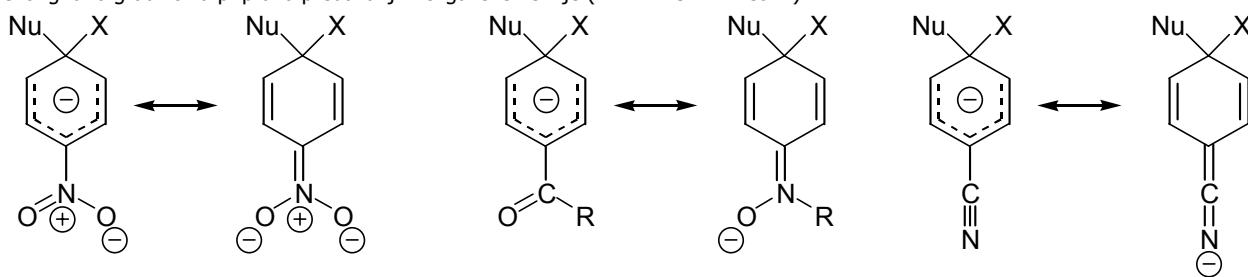
Nukleofilne aromatske substitucije ( $\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$ ) potekajo predvsem pri arenih, ki so substituirani z močno elektronprivlačnimi substituenti (npr.  $\text{NO}_2$ , F), ki z zniževanjem gostote elektronskega oblaka omogočajo napad nukleofila. Tudi te reakcije potekajo prek vmesnega anionskega adukta (Meisenheimerjev kompleks), ki se stabilizira z izstopom drugega nukleofila:



Nukleofilne aromatske substitucije torej potekajo kot adicije s sledečo eliminacijo in so zvečine reakcije drugega reda, hitrost reakcije pa določa nastanek Meisenheimerjevega kompleksa. Zato je zaporedje reaktivnosti halogenov kot izstopajočih skupin ravno obratno kot pri alifatskih  $\text{S}_{\text{N}}2$  substitucijah ( $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ), saj najbolj elektronegativni fluorov atom najmočneje aktivira aren za napad nukleofila in hkrati najmočneje stabilizira nastali anion. Razvrstitev izstopajočih skupin glede na lahkoto izstopanja je naslednji:

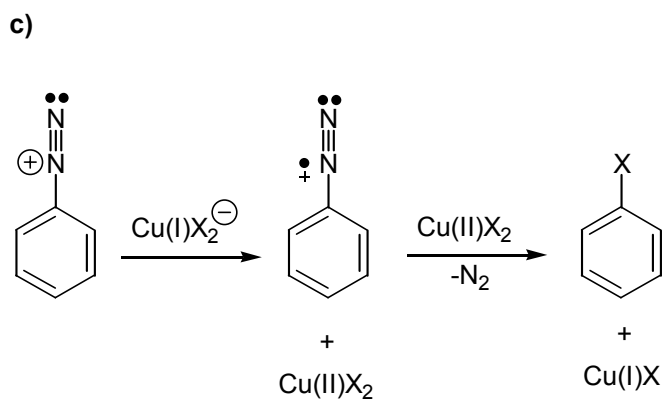
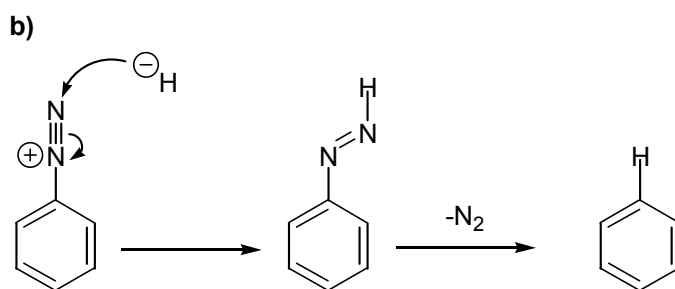
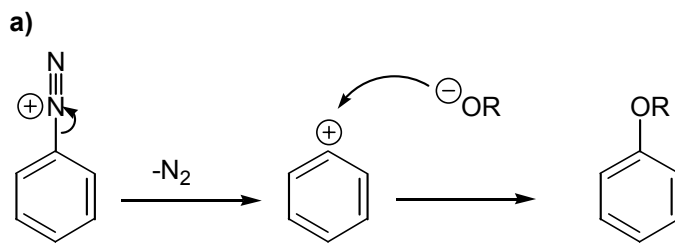


Za aktivacijo aromatskega sistema za nukleofilno substitucijo je najbolj v rabi nitro skupina, poleg nje pa tudi  $\text{SO}_2\text{R}$ , CN, COR in COOR skupine, ki vse resonančno stabilizirajo negativni naboj:



Nukleofilne substitucije potekajo zlahka pri diazonijevih ionih (soleh), saj je izstopajoča skupina molekula dušika. Reakcije potekajo na tri načine:

- po  $S_N1Ar$  mehanizmu z izstopom dušika, nastali kation pa se veže na nukleofil (npr. reakcija z vodo in alkoholi)
- z adicijo nukleofila na diazonijevo sol, nastane azo spojina iz katere se nato eliminira dušik
- radikalno, s prenosom elektrona, ki ga katalizirajo kovinske (npr.  $Cu^+$ ) soli (Sandmeyerjeva reakcija).



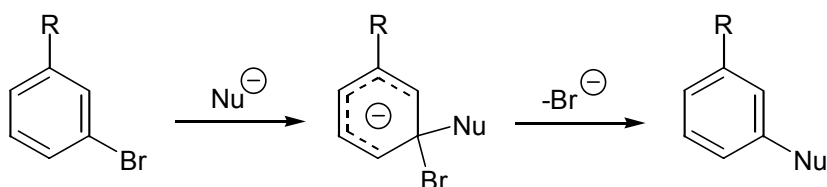
Nekatere sintezno pomembne substitucije na diazonijevih soleh so podane v Tabeli 18

Tabela 18

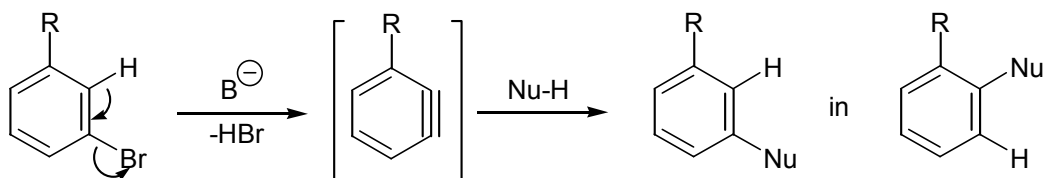
Reakcija	Produkt
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{Cu}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{Ar-X}$	$\text{Ar-X}$ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br},$ )
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{HBF}_4 \rightarrow \text{Ar-N}_2^+\text{BF}_4^- \rightarrow \text{Ar-F}$	$\text{Ar-F}$
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{NaI} \rightarrow \text{Ar-I}$	$\text{Ar-I}$
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{AcONa} + \text{Ar}'\text{-H} \rightarrow \text{Ar-Ar}'$	$\text{Ar-Ar}'$
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{KHS} \rightarrow \text{Ar-SH}$	$\text{Ar-SH}$
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{Na BH}_4 \rightarrow \text{Ar-H}$	$\text{Ar-H}$
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ar-OH}$	$\text{Ar-OH}$
$\text{Ar-N}_2^+\text{X}^- + \text{ROH} \rightarrow \text{Ar-OR}$	$\text{Ar-OR}$

Večina nukleofilnih aromatskih substitucij poteka po adicijsko-eliminacijskem mehanizmu. V določenih primerih pa reakcije aromatskih potekajo tudi drugače in sicer po eliminacijsko-adicijskem mehanizmu, reaktivni intermediat pa je dehidrobenzen (benzin). Značilnost nukleofilnih substitucij, ki potekajo preko benzina kot intermedjata, je tvorba več izomernih produktov, saj se nukleofil ne veže vedno na položaj, na katerem je bila vezana izstopajoča skupina:

#### "normalna" nukleofilna substitucija (adicijsko-eliminacijski mehanizem)



#### nukleofilna substitucija "benzinskega tipa" (eliminacijsko-adicijski mehanizem)

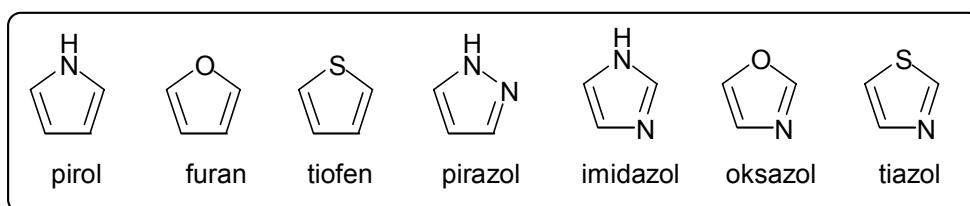
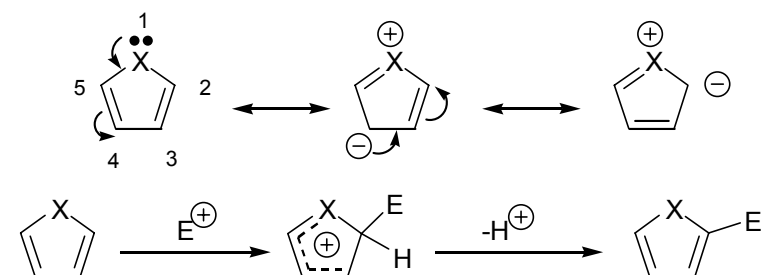


### 2.3.3 Substitucije na heteroaromatih

Med monocikličnimi heteroaromatskimi spojinami razlikujemo predvsem med dvema osnovnima zvrstema heteroaromatskih:

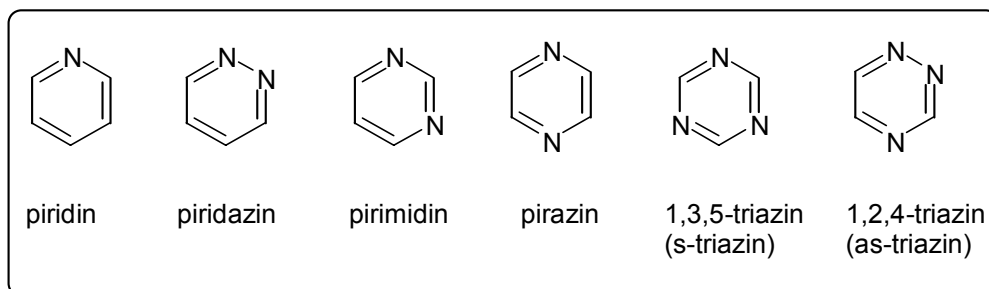
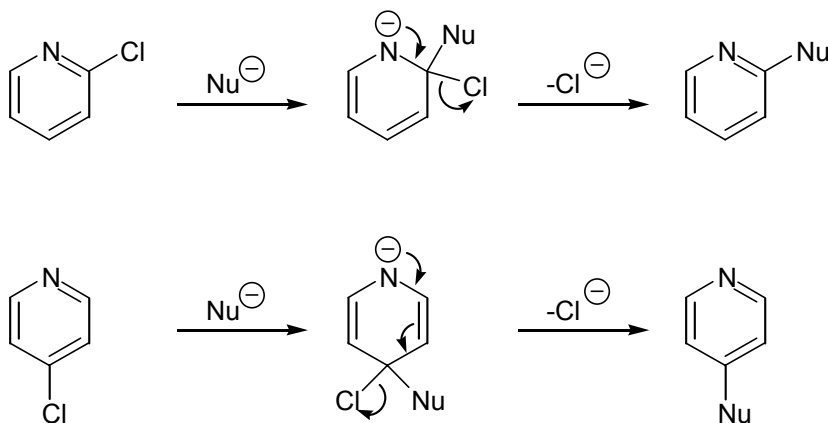
- a) petčlenski heteroaromati so zaradi resonančnega efekta prostega elektronskega para heteroatoma sistemi s prebitko elektronov, zato pri njih potekajo predvsem reakcije z elektrofilom (elektrofilne substitucije)

**elektrofilne substitucije pri petčlenski heteroaromatih (X = NH, O, S)**



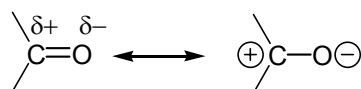
- b) šestčlenski heteroaromati pa so sistemi s primanjkljajem elektronov, saj prosti elektronski par ne sodeluje v aromatski stabilizaciji, zaradi induktivnega efekta obročnega heteroatoma pa je zmanjšana elektronska gostota na obroču. Za šestčlenske heteroaromate so značilne predvsem nukleofilne substitucije.

**nukleofilna substitucija pri šestčlenskih heteroaromatih**

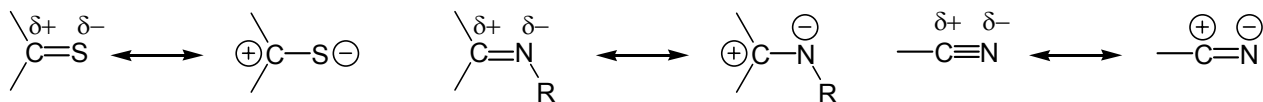


## 2.4 Reakcije karbonilnih spojin

Karbonilne spojine predstavljajo eno od najpomembnejših tipov organskih spojin. Zanje je značilna karbonilna skupina  $C=O$ , sorodne pa so ji ostale skupine s  $C=X$  dvojno vezjo ( $C=S$ ,  $C=NR$ ,  $C\equiv N$ , itd.), ki imajo zaradi heteroatoma polarizirano dvojno  $C=X$  vez:



karbonilne spojine



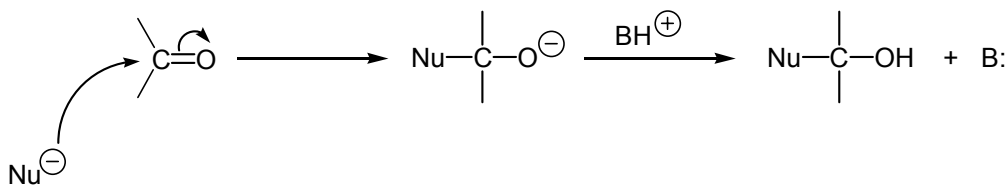
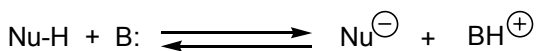
analogi karbonilnih spojin

Karbonilne spojine delimo na naslednje štiri glavne skupine, ki se med seboj razlikujejo po reaktivnosti:

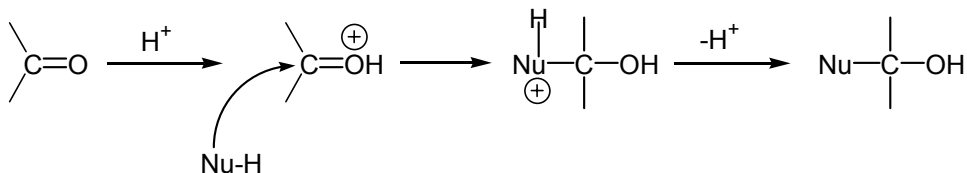
I	II	III	IV
$\begin{array}{c} R \\   \\ C=O \\   \\ R \end{array}$ <p>aldehidi (<math>R = H</math>) in ketoni (<math>R = \text{alkil, aril}</math>)</p>	$\begin{array}{c} R \\   \\ C=O \\   \\ X \end{array}$ <p>kislinski derivati (<math>X = \text{halogen, OR, SR, NR}_2, \text{ itd.}</math>)</p>	$\begin{array}{c} R \quad \quad R \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ R \quad \quad R \end{array}$ <p><math>\alpha, \beta</math>-nenasičene karbonilne spojine</p>	$X=C=O$ <p>kumuleni (<math>X = O, S, NR, \text{ itd}</math>)</p>

Najpomembnejše so reakcije karbonilnih spojin z nukleofili, kjer najprej poteče adicija na polarizirano dvojno vez. Reakcije katalizirajo tako baze kot tudi kisline:

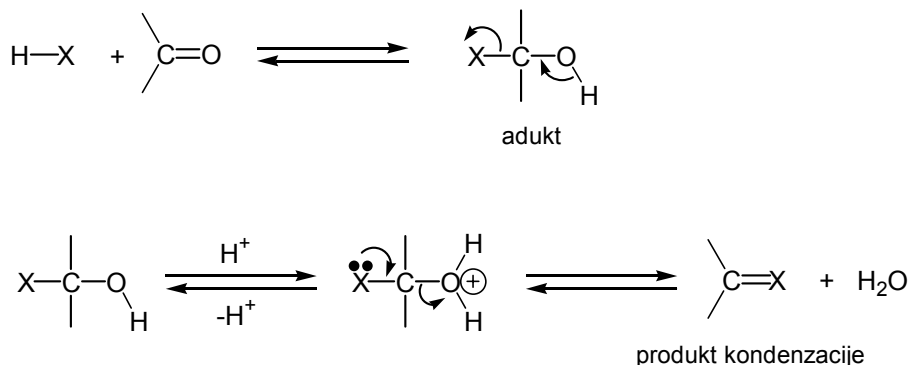
### bazna kataliza



### kislinska kataliza

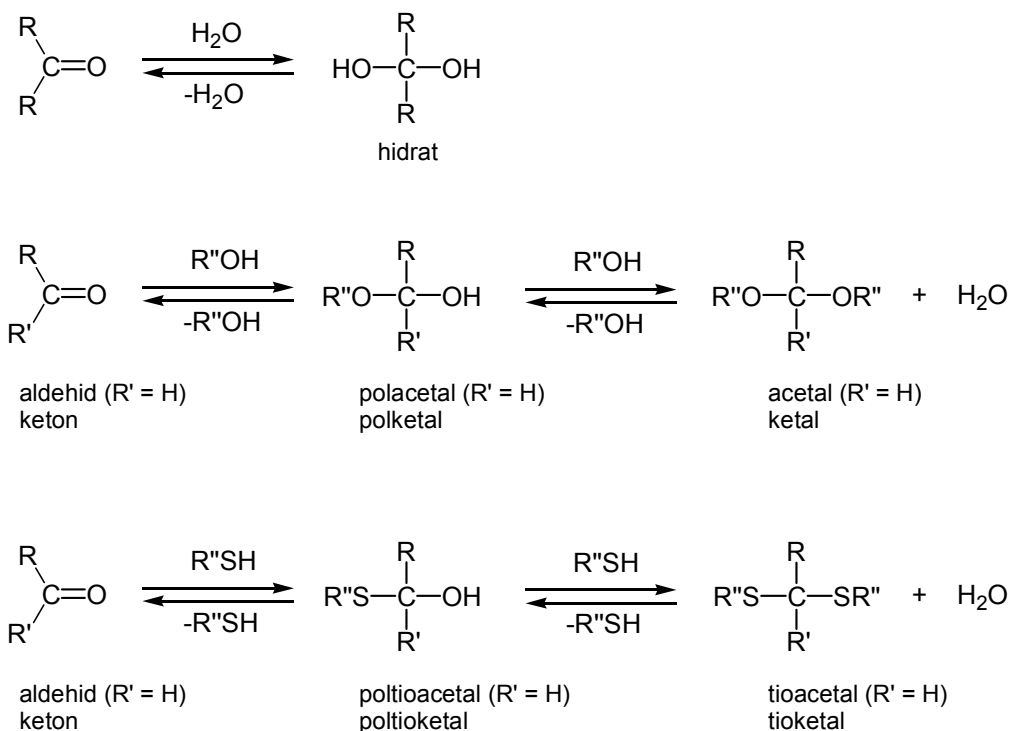


Bistvena razlika med elektrofilnimi polarnimi adicijami na alkene in nukleofilnimi adicijami na karbonilno skupino je reverzibilnost slednjih adicij. Razlog za reverzibilnost je lahkota prekinitve O–H vezi adukta, ki vodi nazaj v izhodne spojine. Če pa ima nukleofil oziroma skupina X proste elektronske pare, lahko poteče eliminacija vode in s tem pretvorba C=O v C=X vez (X = S, NR, itd.). V tem primeru reakcija poteka kot adicija s sledečo eliminacijo. Reakcije, pri katerih poteče pretvorba C=X vezi v C=Y ali C=C vez imenujemo *kondenzacije*.



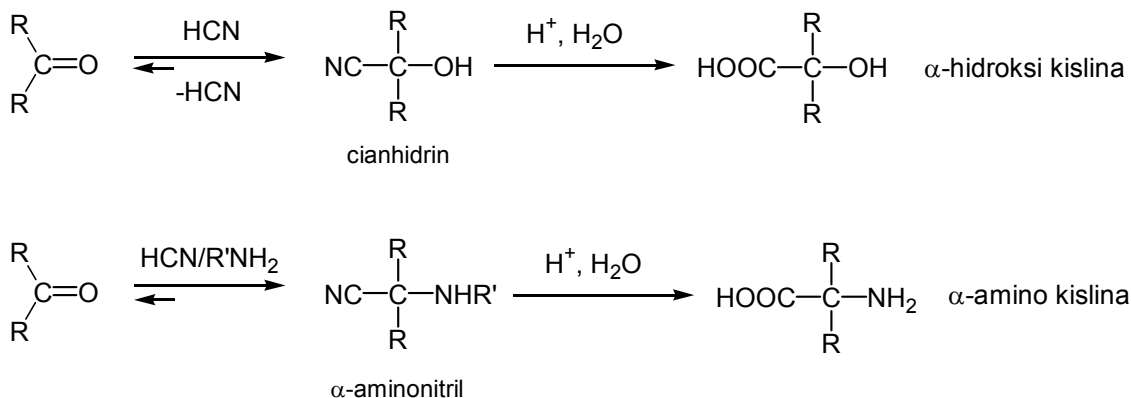
### 2.4.1 Adicije na karbonilno skupino

Reakcije aldehydov (in ketonov) z vodo, alkoholi in tioli potečejo najprej kot kislinsko ali bazno katalizirana adicija nukleofila na protonirano C=O skupino in nastanejo ustrezni hidrati, polacetali (polketali), oz. poltioacetali (poltioketali). V primeru kislinsko kataliziranih reakcij z alkoholi in tioli lahko poteče v drugi stopnji še izmenjava OH skupine in nastanejo acetali (ketali) in tioacetali (tioketali):



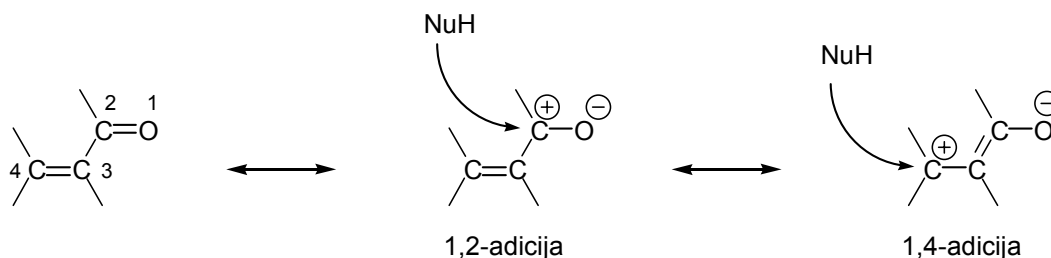
Acetali in ketali so precej obstojni v bazičnem mediju, saj njihovo tvorbo in tudi razpad katalizirajo le kisline. Ker poleg tega reaktivnost acetalov in ketalov ni enaka reaktivnosti karbonilne skupine, uporabljamo tvorbo acetalov pri organski sintezi za t.i. zaščito karbonilne skupine.

Podobno potečejo tudi adicije drugih nukleofilov na dvojno vez. Sintetsko pomembna je predvsem adicija HCN, pri kateri nastanejo cianhidrini ( $\alpha$ -hidroksi nitrili), v prisotnosti aminov pa  $\alpha$ -aminonitrili, ki jih lahko hidroliziramo do ustreznih kislin:



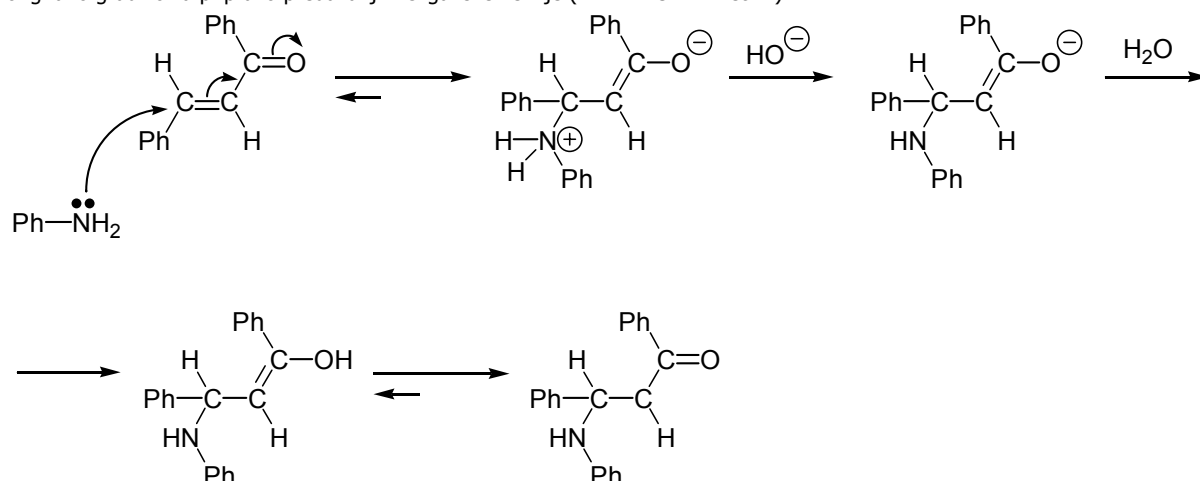
#### 2.4.2 Konjugativne adicije na $\alpha,\beta$ -nenasičene karbonilne spojine

Kadar je karbonilna skupina konjugirana s C=C dvojno vezjo, ta konjugacija vpliva na polarizacijo naboja C=C vezi. V takem primeru imamo na voljo dve elektrofilni mesti, ki sta dovzetni za adicijo nukleofila. V kolikor poteče adicija na karbonilno skupino govorimo o 1,2-adiciji, če pa poteče adicija na konjugirano C=C vez, potem govorimo o konjugativni (Michaelovi) 1,4-adiciji:



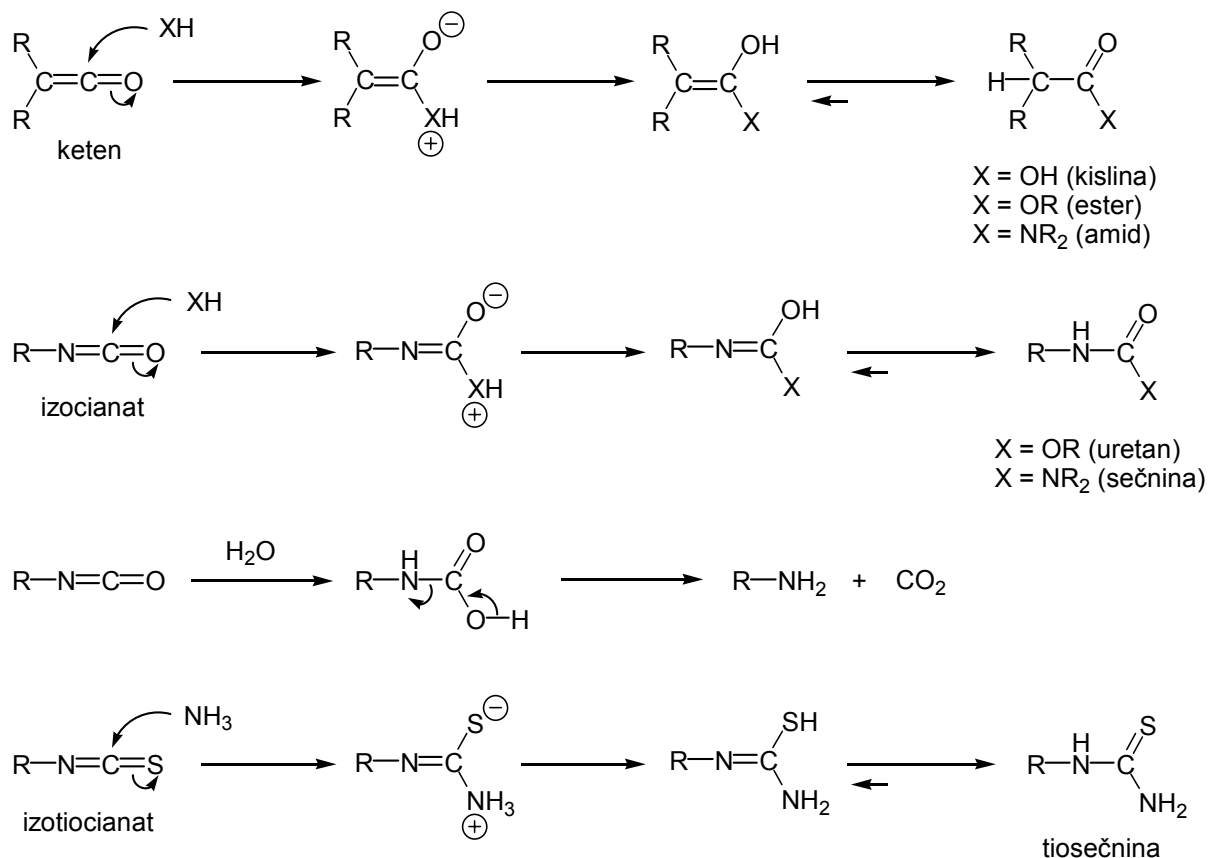
Ali bo adicija nukleofila na  $\alpha,\beta$ -nenasičeno karbonilno spojino potekla kot 1,2- ali 1,4-adicija, je odvisno od vrste nukleofila kot tudi od vrste karbonilne skupine. Pri manj reaktivnih in/ali sterično oviranih karbonilnih skupinah bo, zaradi ohranitve elektronskega privlaka in s tem polarizacije C=C vezi potekla 1,4-adicija (npr. pri  $\alpha,\beta$ -nenasičenih kislinskih derivatih). Pogosto 1,4-adicijo katalizirajo baze (v res katalitskih količinah), 1,2-adicijo pa pogosto katalizirajo kisline. Kljub vsemu splošno uporabnega pravila za prednostni potek konjugativne adicije ni. Primer konjugativne adicije je reakcija benzalacetofenona z anilinom v prisotnosti katalitskih količin natrijevega hidroksida:





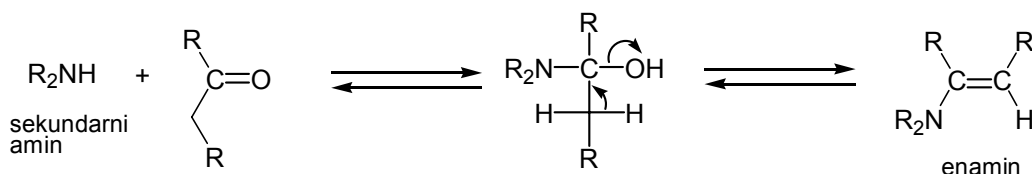
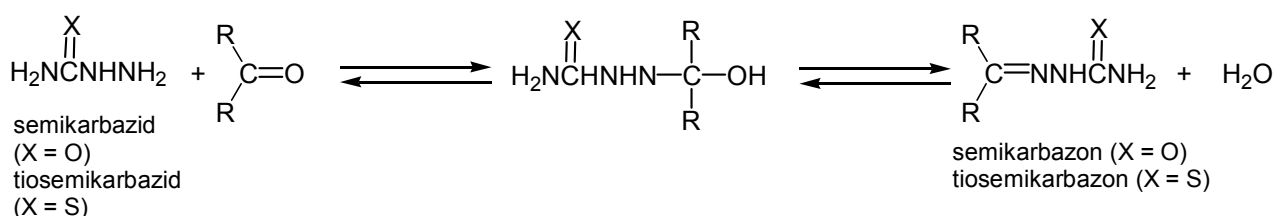
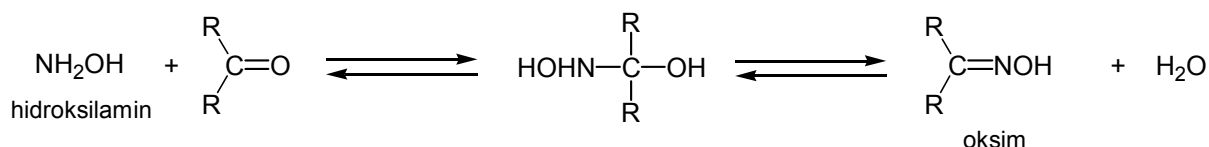
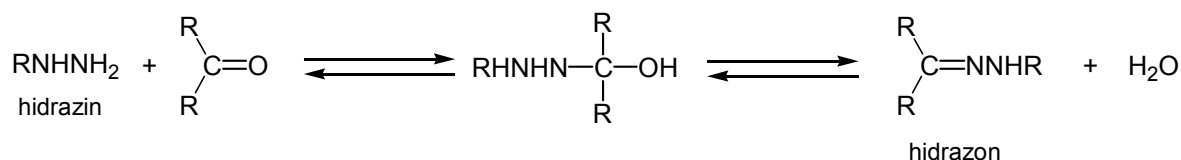
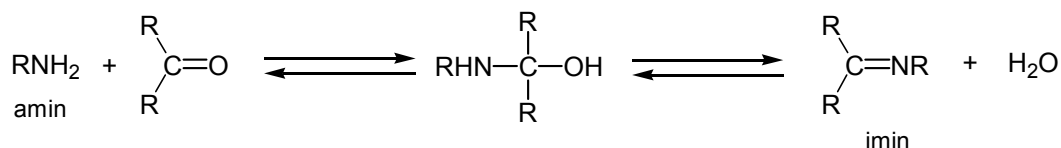
### 2.4.3 Adicije na kumulirane sisteme

Nukleofilne adicije potekajo tudi na spojine s kumuliranimi  $\text{C}=\text{X}$  vezmi. Reaktivnost pada v zaporedju:  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (keteni)  $>$   $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  (izocianati)  $>$   $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  (izotiocianati). Med kumulene prištevamo tudi  $\text{CO}_2$  in  $\text{CS}_2$ . Pri reakcijah ketenov z vodo, alkoholi in amini nastanejo kisline, estri in amidi. Podobno nastanejo pri adicijah alkoholov in aminov na izocianate ustrezni uretani in sečnine. Adicija vode na izocianate vodi do karbamskih kislin, ki pa so nestabilne in razpadejo na  $\text{CO}_2$  in amin. Najmanj reaktivni so izotiocianati, ki ne reagirajo niti z vodo niti z alkoholi, z amini pa nastanejo tiosečnine:



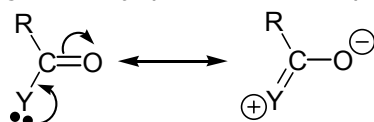
#### 2.4.4. Adicije s sledečo eliminacijo (kondenzacije)

Pri reakcijah karbonilnih spojin z nukleofili, ki imajo za odcep na voljo dva protona, npr. primarni amini ( $R-NH_2$ ), lahko po adiciji pod kislimi pogoji poteče nadaljnja eliminacija vode, ki vodi do nastanka  $C=N$  dvojne vezi. Take kondenzacije so značilne predvsem za dušikove nukleofile s primarno aminsko skupino kot so amoniak, primarni amini, hidrazini, hidroksilamin in (tio)semikarbazidi. Tudi sekundarni amini dajo s karbonilnimi spojinami ustrezne produkte kondenzacije – vendar pa so v tem primeru reakcije omejene na karbonilne spojine, ki imajo na  $\alpha$ -C-atomu na voljo za odcep vsaj en proton:



##### 2.4.3.1 Reakcije kislinskih derivatov

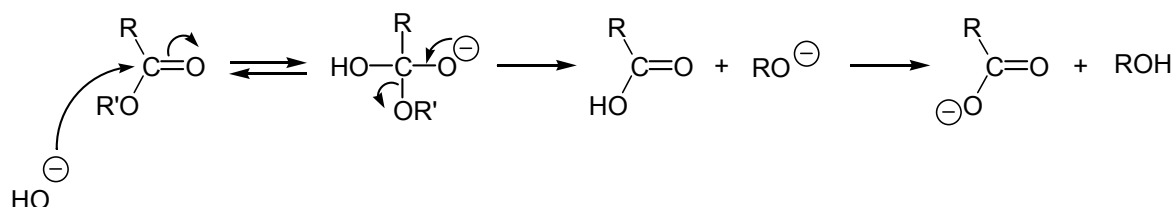
Pri kislinskih derivatih je reaktivnost posledica vpliva skupine Y, ki s prostim elektronskim parom sodeluje pri resonančni stabilizaciji karbonilne skupine.



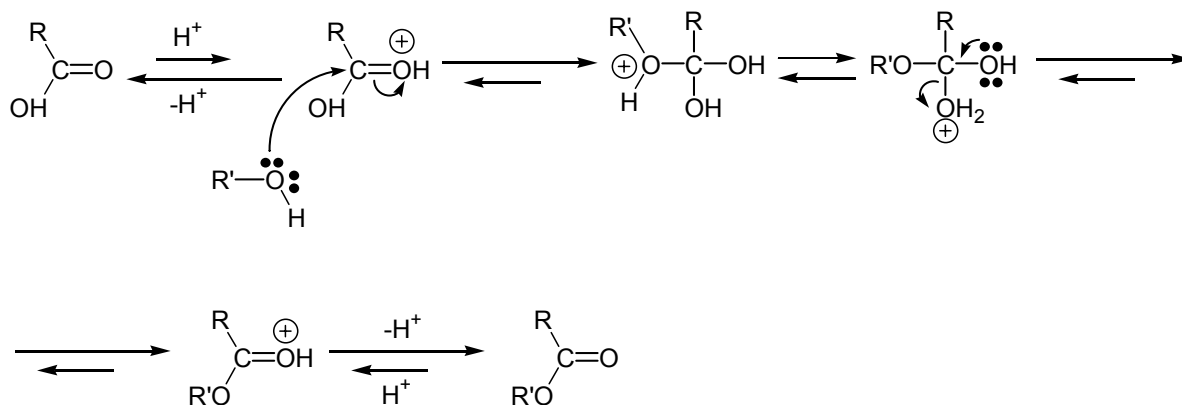
Čim bolj elektronprivlačna je skupina Y (–I efekt) tem večja bo reaktivnost kislinskega derivata. Približno zaporedje reaktivnosti kislinskih derivatov je:



Zaradi prisotnosti potencialne izstopajoče skupine Y, pri kislinskih derivatih potekajo izmenjave skupine Y z nukleofili. Formalno gre sicer za substitucijo na  $\text{sp}^2$  hibridiziranem C-atomu, ki pa poteče po adicijsko eliminacijskem mehanizmu. Tudi v tem primeru so reakcije kislinsko ali bazno katalizirane. Primer bazno katalizirane reakcije je hidroliza estrov bazami (npr. vodna raztopina NaOH). Adicija hidroksidnega iona na karbonylni skupino je sicer reverzibilen proces, vendar pa je celokupen proces ireverzibilen zaradi nastanka nereaktivnega karboksilatnega iona (soli kisline):



Obratno pa je estrenje kislin z alkoholi reverzibilen kislinsko kataliziran proces:



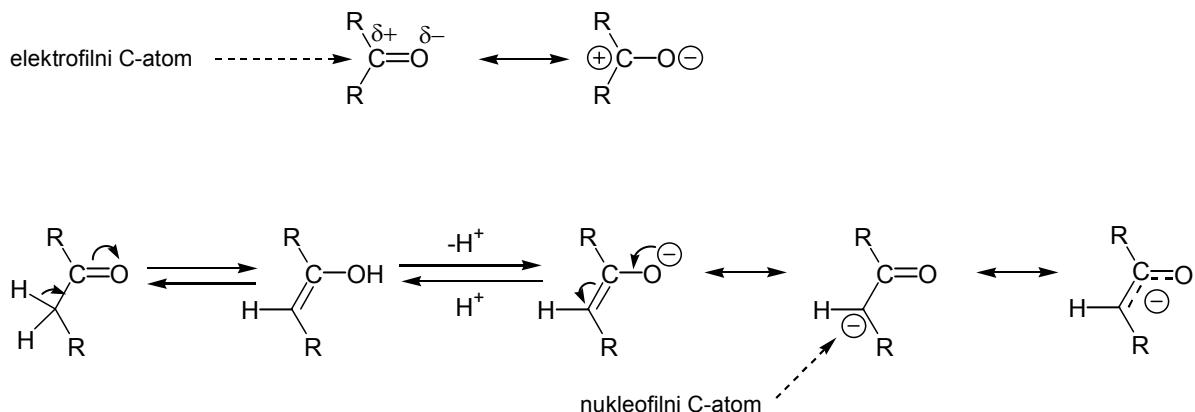
Najenostavneje estrenje kisline izvedemo tako, da kislina reagira s prebitkom ustreznega alkohola (topilo) v prisotnosti katalitskih količin močne kisline (HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , itd.). Poleg tega lahko estre pripravimo iz alkoholov in aktiviranih kislinskih derivatov (klorid, anhidrid).

Podobno potekajo tudi ostale pretvorbe karboksilnih kislin in derivatov.

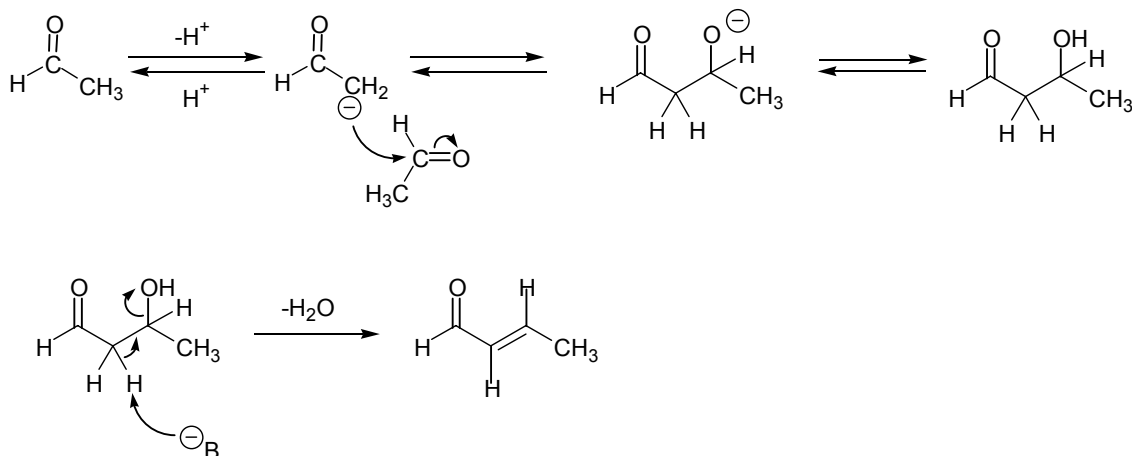
#### 2.4.3.2 Aldolna kondenzacija in sorodne kondenzacije

Aldolna kondenzacija je reakcija, pri kateri reagirata dve molekuli karbonylne spojine. Karbonylne spojine imajo dvojni karakter: a) elektrofilni, ki je posledica polarizacije  $\text{C}=\text{O}$  vezi in b) nukleofilni, ki je posledica prototropne izomerizacije (tautomerizacije) karbonylne spojine, ki ima na  $\alpha$ -C-atomu

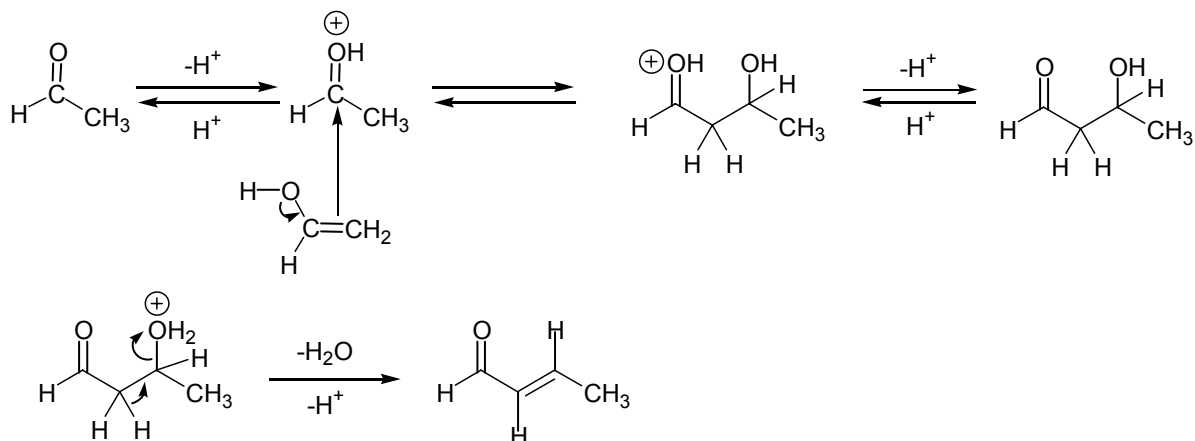
glede na karbonylni skupino vezan vsaj en vodikov atom. Keto-enol tautomerija omogoča prenos protona z ogljika na kisik in s tem je olajšan odcep protona z enolne OH skupine. Nastali karboanion je stabiliziran z delokalizacijo naboja prek karbonylna skupine:



Tako na primer pri bazno katalizirani reakciji med dvema molekulama acetaldehida najprej poteče deprotonacija z  $\alpha$ -C-atoma, nastali C-nukleofil pa se adira na karbonylni skupino druge molekule acetaldehida in nastane aldol ( $\beta$ -hidroksibutiraldehid). Reakcija lahko poteče še naprej – eliminira se voda in nastane  $\alpha,\beta$ -nenasičen aldehid:

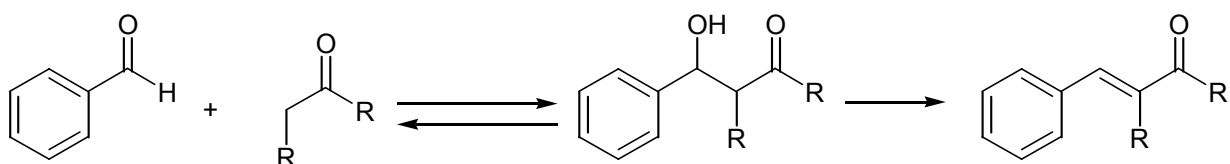


Pri kislinsko katalizirani reakciji med dvema molekulama acetaldehida pa najprej poteče protonacija in s tem aktivacija karbonylna skupine, na katero se adira enol in nastane aldol ( $\beta$ -hidroksibutiraldehid). Pod kislimi pogoji se nato eliminira še voda in nastane  $\alpha,\beta$ -nenasičen aldehid:



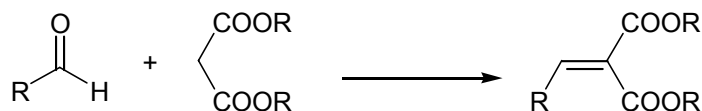
Glede na to, da so enolatni ioni ambidentni nukleofili (negativni naboj se lahko nahaja na ogljiku ali pa na kisiku, bi pri adiciji na karbonilno skupino poleg nastanka C–C vezi pričakovali tudi nastanek C–O vezi (nastanek enol etra). Vendar enolatni ioni zvečine reagirajo kot C-nukleofili. Vzrok za favoriziran nastanek C–C vezi je termodinamsko pogojen (adicija na C=O skupino je reverzibilna reakcija): izračunana vrednost  $\Delta H$  za nastanek C–C vezi je  $-17$  kJ/mol, medtem ko je vrednost  $\Delta H$  za nastanek C–O vezi je  $+71$  kJ/mol.

Pri mešanih aldolnih kondenzacijah predstavlja problem selektivnost pretvorb. Mešane aldolne kondenzacije so selektivne, kadar je razlika v lastnostih obeh karbonilnih spojin velika – ena komponenta nastopa predvsem kot elektrofil druga pa kot nukleofil. Sintezno uporabne so reakcije med aromatskimi aldehidi in alifatskimi aldehidi in ketoni, saj aromatski aldehyd nima protona na  $\alpha$ -C-atomu (ne more tvoriti enolata) in zato deluje izključno kot elektrofil (Claisen-Schmidtove kondenzacije).

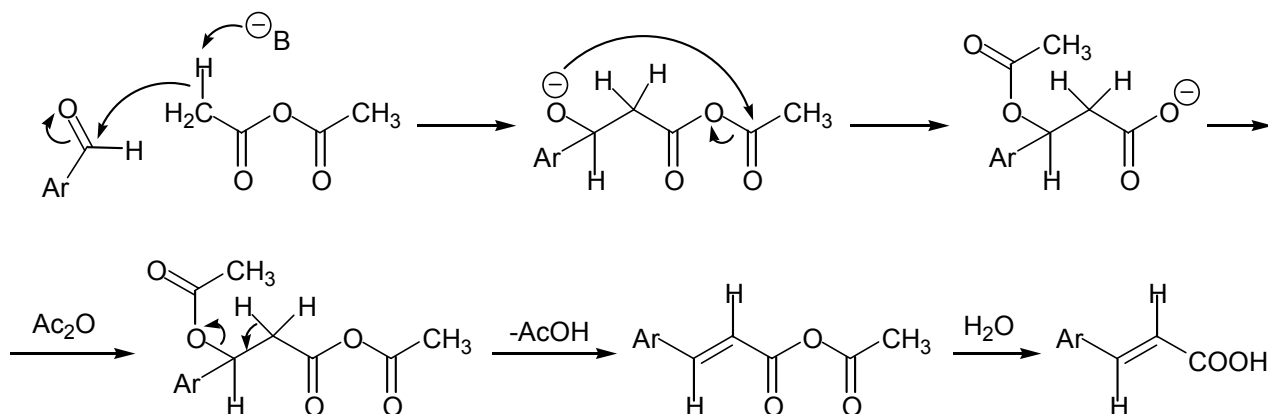


Poleg aldolnih kondenzacij poznamo še sorodne reakcije, ki so tudi sintetsko zelo uporabne.

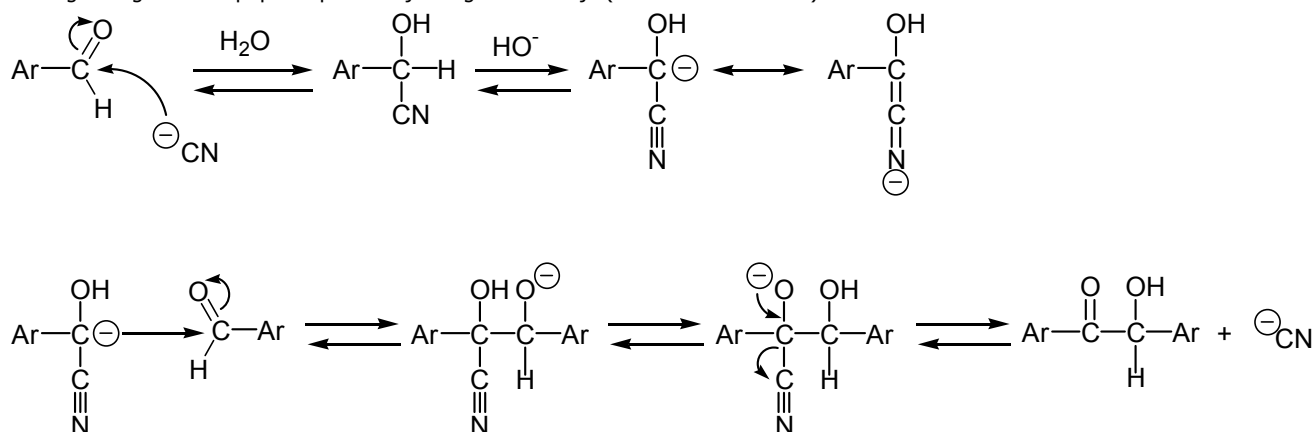
*Knoevenaglova kondenzacija* je bazno katalizirana reakcija med aldehidi oz. ketoni in spojinami z aktivno metilensko skupino (spojinami z dvema elektronprivlačnima skupinama). Primer aktivnih metilenskih spojin so  $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$ ,  $\text{H}_2\text{C}(\text{COOR})_2$ ,  $\text{CNCH}_2\text{COOR}$ ,  $\text{RCH}_2\text{NO}_2$ , itd.



*Perkinova kondenzacija* je bazno katalizirana reakcija med aromatskim aldehydom in kislinskim anhidridom v prisotnosti natrijeve ali kalijeve soli kisline. Največ sta v rabi acetanhidrid in natrijev acetat:

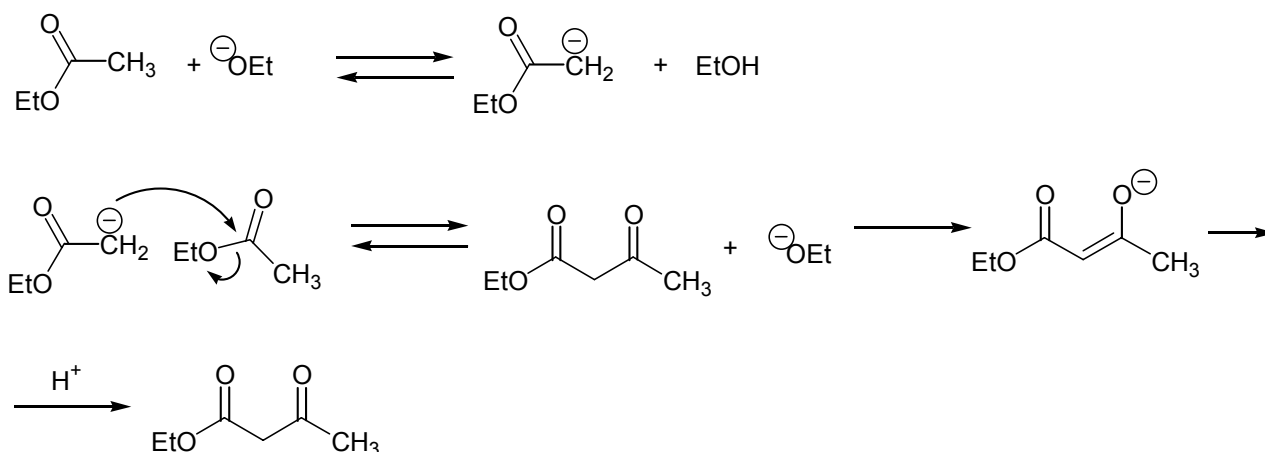


Benzoinova kondenzacija je specifična reakcija med dvema molekulama aromatskega aldehyda, ki vodi do aciloinov, katalizira pa jo cianidni ion:

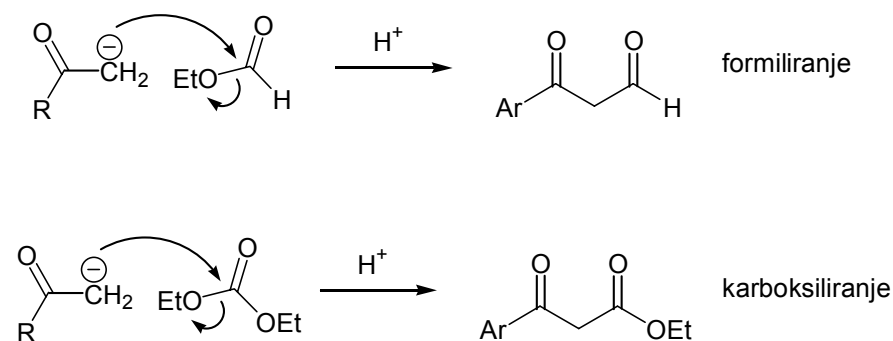


Pri *Claisenovi kondenzaciji estrov* reagirata dve molekuli estra in nastanejo  $\beta$ -keto estri. Reakcija je bazno katalizirana, kot baze pa največ uporabljamo natrijev etilat (NaOH ni primeren, ker poteče umiljenje estra!). Gonilna sila reakcije je nastanek enolata  $\beta$ -ketoestra – reakcija ne poteče, kadar je na  $\alpha$ -C-atomu na voljo le en vodikov atom. Sintetsko uporabne so tudi mešane Claisenove kondenzacije med estri in ketoni, pri katerih nastanejo 1,3-diketoni ( $\beta$ -diketoni):

Claisenova kondenzacija estrov



Mešana Claisenova kondenzacija

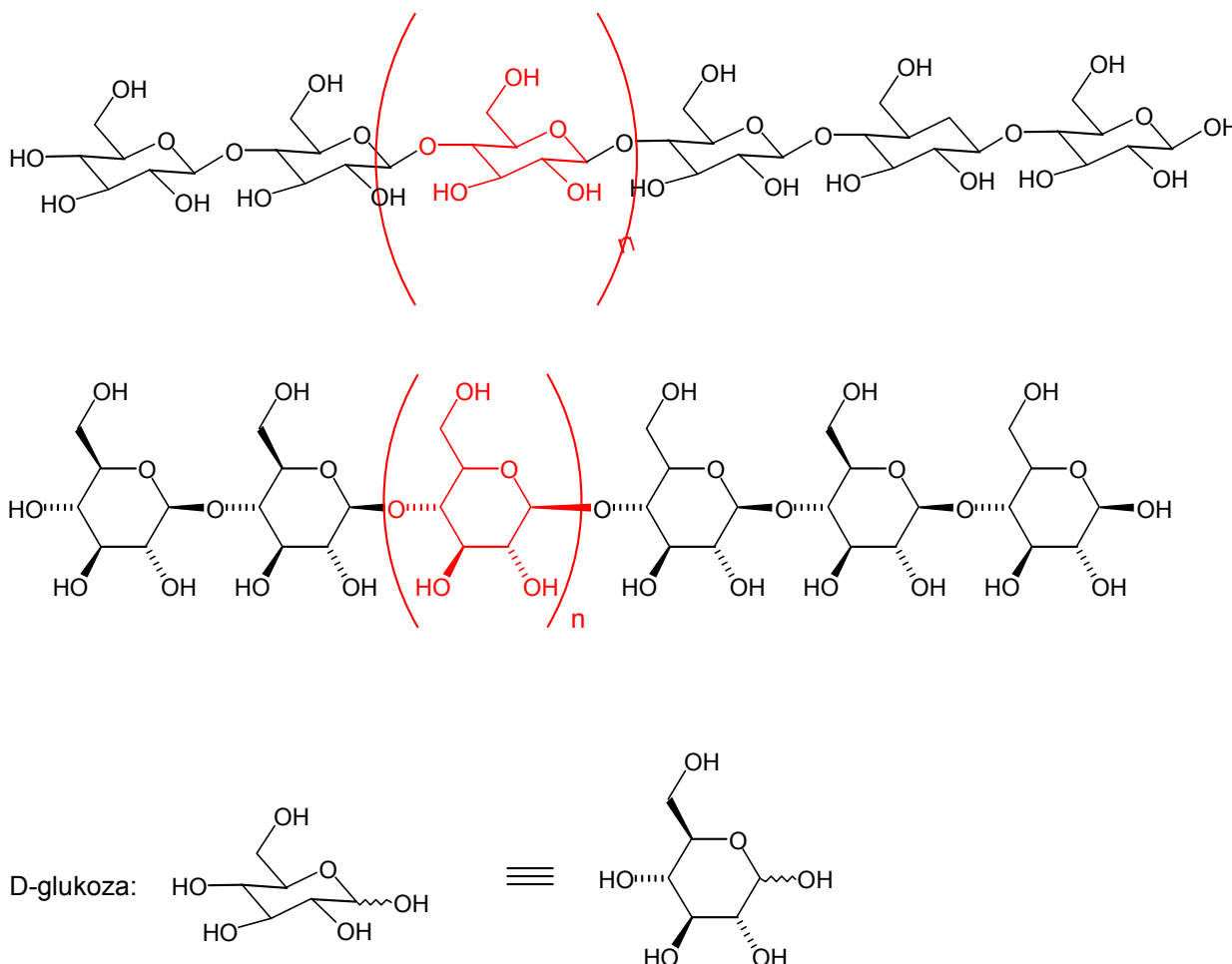


### 3 Organske makromolekule in polimeri

Med organske makromolekule prištevamo polimerne spojine z visoko molekulsko maso, ki nastanejo iz manjših organskih molekul (monomerov). Poznamo tako naravne polimere (npr. polisaharidi, polipeptidi (proteini), nukleinske kisline) kot tudi sintetske polimere (umetne mase: polivinil klorid, polietilen, polistiren, poliester, poliamid). Makromolekularne polimerne spojine so lahko sestavljene iz ene ponavljajoče se monomerne enote ali pa iz več različnih urejeno ali neurejeno ponavljajočih se monomernih enot. Primer prvih je celuloza (ki je sestavljena iz zaporedno ponavljajoče se glukoze enote), primer slednjih pa so beljakovine (proteini), ki so sestavljene iz 20 različnih amino kislin enot (proteinogenih  $\alpha$ -amino kislin).

#### 3.1 Naravni polimeri

##### 3.1.1 Polisaharidi: celuloza in derivati

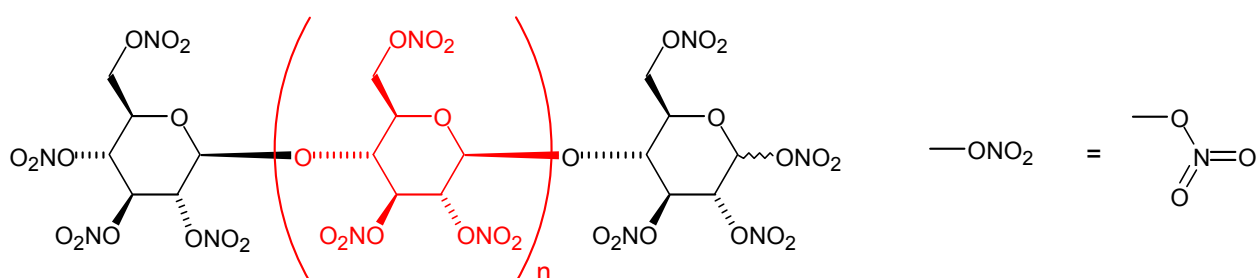


Celuloza je najbolj razširjen organski polimer. Ocenjujejo, da je približno 50% ogljika na Zemlji vezanega v obliki celuloze. Sestavljena iz glukoznih monomernih enot, ki so linearno spojene preko

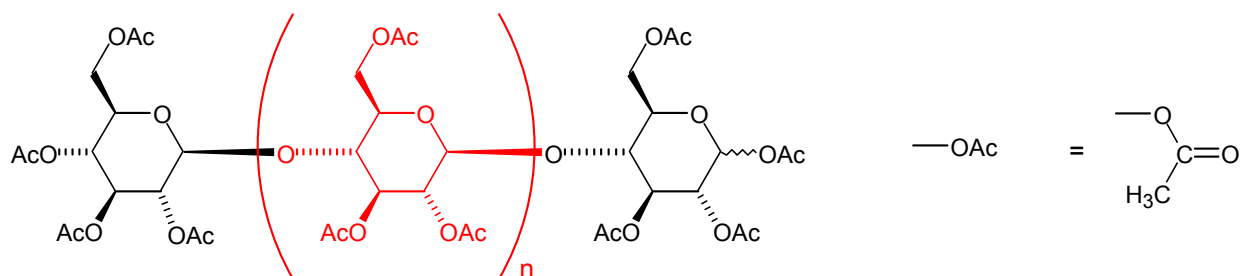
glikozidnih (acetalnih) vezi. Po svoji strukturi je celuloza linearni nerazvejen polisaharid (polimer) glukoze kot monosaharida (monomera).

Celuloza ima široko tehnično uporabno vrednost (hrana mikroorganizmom in posredno tudi ostalim organizmom, les, papir, tkanine (bombaž). Proste hidroksi skupine omogočajo derivatizacijo celuloze. Tako se *nitroceluloza* (brezdimni smodnik) uporablja kot razstrelivo, *acetat celuloze* ("acetatna celuloza") pa kot polumetna masa (npr. za izdelavo filmov). Pomembna je tudi pretvorba celuloznih  $\text{CH}_2\text{OH}$  skupin s  $\text{CS}_2$  in vodno raztopino  $\text{NaOH}$  v vodotopni *ksantat celuloze* ( $\text{CH}_2\text{CSS}^- \text{Na}^+$ ). Ksantatne skupine se nato v kislem pretvorijo nazaj v  $\text{CH}_2\text{OH}$  skupine, hkrati pa poteče razgradnja celulozne verige v krajše verige (viskoza).

**nitroceluloza**



**acetat celuloze**

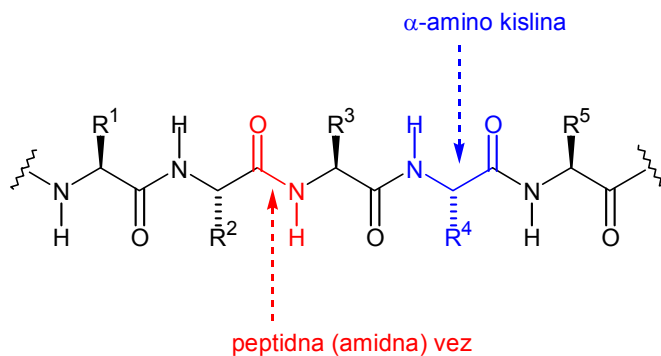


### 3.1.2 Beljakovine (proteini)

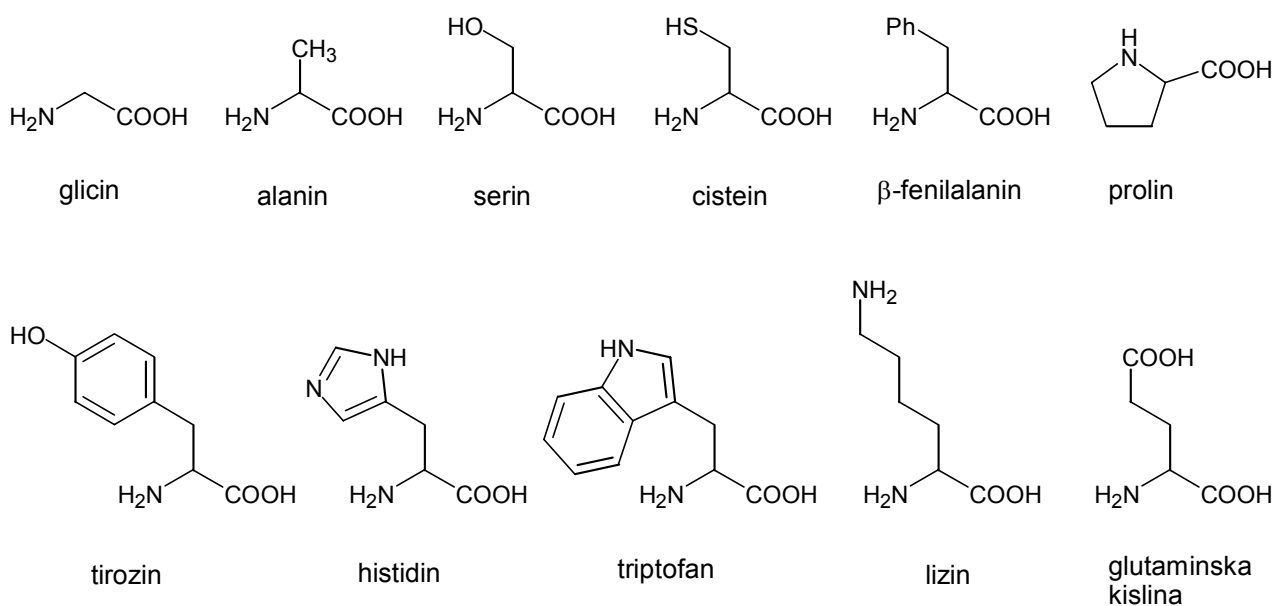
Proteini so sestavljeni iz  $\alpha$ -amino kislinskih monomernih enot, ki so med seboj povezane preko amidne vezi  $-\text{CO}-\text{NH}-$ . V naravi sestavlja proteine 20 različnih  $\alpha$ -amino kislin, ki jih zato imenujemo proteinogene amino kisline. Osnovna proteinogena amino kislina je  $\alpha$ -aminoocetna kislina (glicin). Pomen in uporabnost proteinov sta raznovrstna. V živih organizmih nastopajo proteini kot predvsem kot gradniki tkiv in kot katalizatorji (encimi) ali zaviralci (inhibitorji) pretvorb v živih organizmih. Primera tehnološko uporabnih proteinskih polimerov sta volna in svila.



## polipeptidna veriga proteina



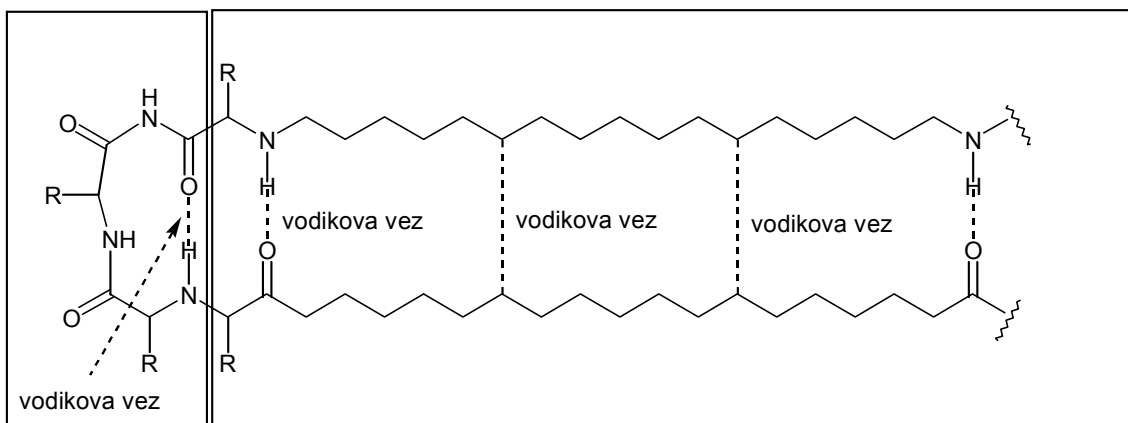
## nekateri primeri proteinogenih amino kislin



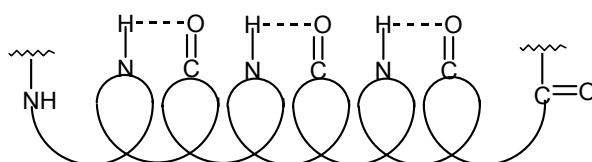
Struktura proteinov je lahko linearna (podobno kot pri celulozi), v večini primerov pa imajo proteini zelo kompleksne prostorske strukture, kjer se pojavljajo različni prostorski strukturni elementi (linearna veriga, zavoj, vijačnica). Terciarno strukturo proteinov pogosto inducirajo intramolekularne vodikove vezi:

### zavoj

### vzporedni peptidni verigi, spojeni z vodikovimi vezmi

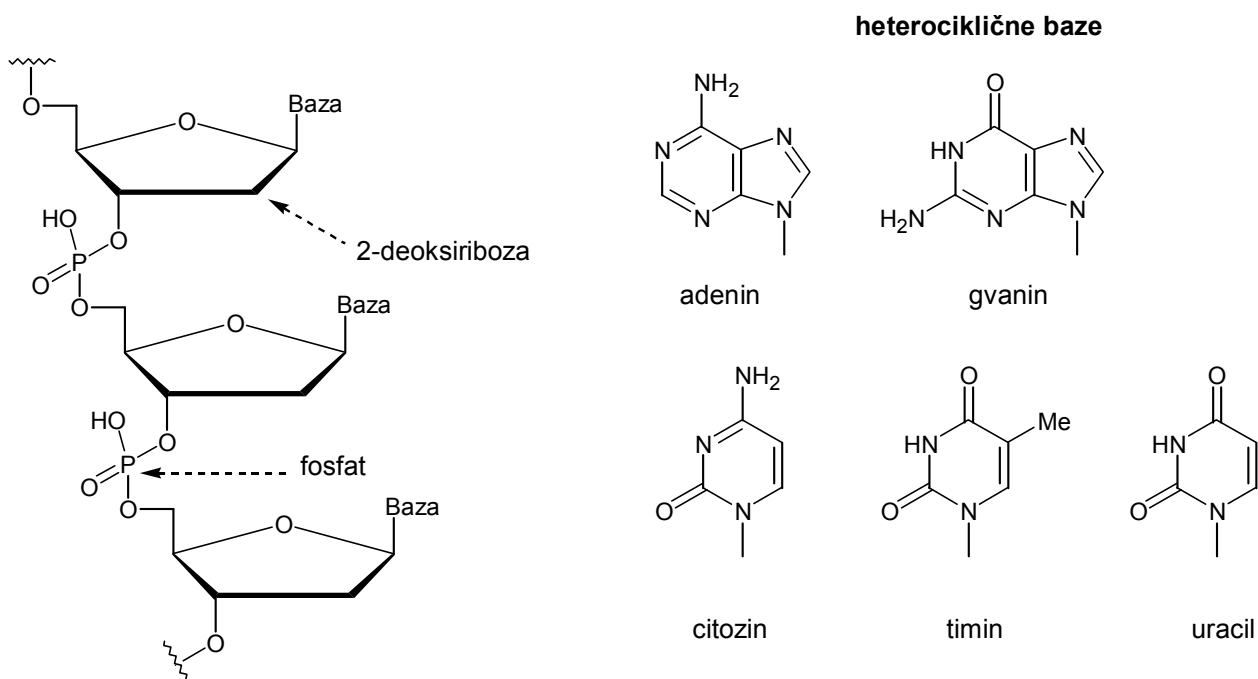


### vijačnica



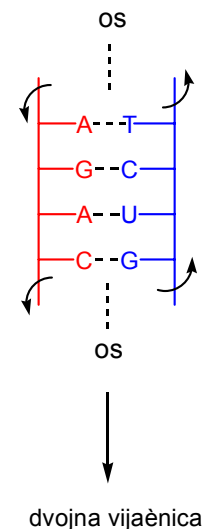
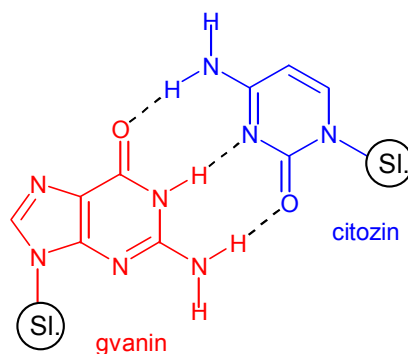
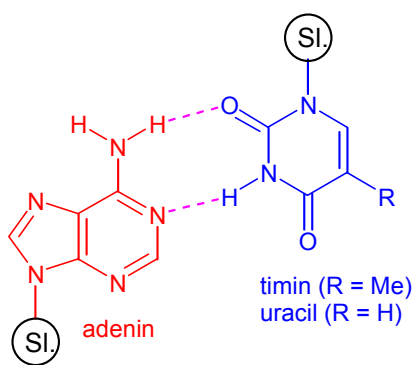
## 3.1.2 Nukleinske kisline

Nukleinske kisline so polimerni nosilci dednega (genetskega) zapisa živih organizmov. Monomerne enote so sestavljene iz sladkornega dela (riboza ali 2-deoksiriboza) in heterocikličnega dela (heterociklična baza), med seboj pa so povezane s fosfatnimi enotami. Poenostavljena shema strukture deoksiribonukleinske kisline (DNA) je naslednja:



Dejansko pa DNA sestavljata dva pramena (dve verigi), ki imata obliko dvojne vijačnice in sta povezana med seboj z vodikovimi vezmi med komplementarnimi pari heterocikličnih baz (nukleinskih baz):

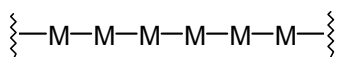
### komplementarne heterociklične baze



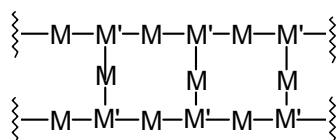
### 3.1 Sintetski polimeri

Tudi pri sintetskih polimerih poznamo t.i. linearne polimere, ki nastanejo pri linearnem povezovanju monomernih enot in t.i. zamrežene polimere kjer so monomerne enote povezane ne samo linearno temveč tudi "prečno":

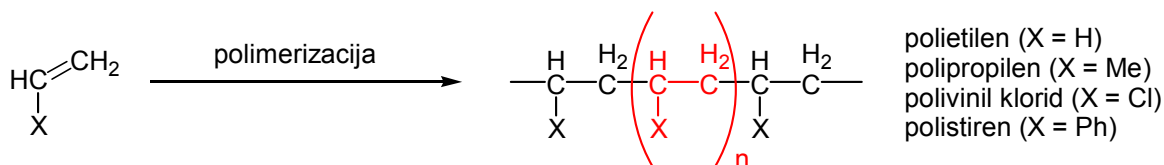
linearni polimer



zamreženi polimer



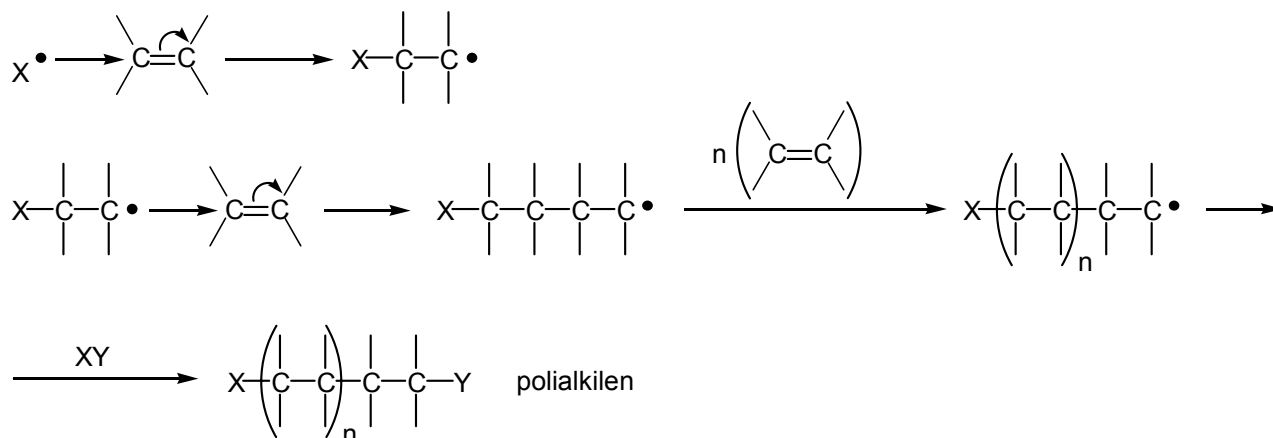
Linearni polimeri nastanejo pri polymerizaciji monofunkcionalnih monomerov, pri katerih struktura in funkcionalnost ne dopuščata zamreženja. Primeri:



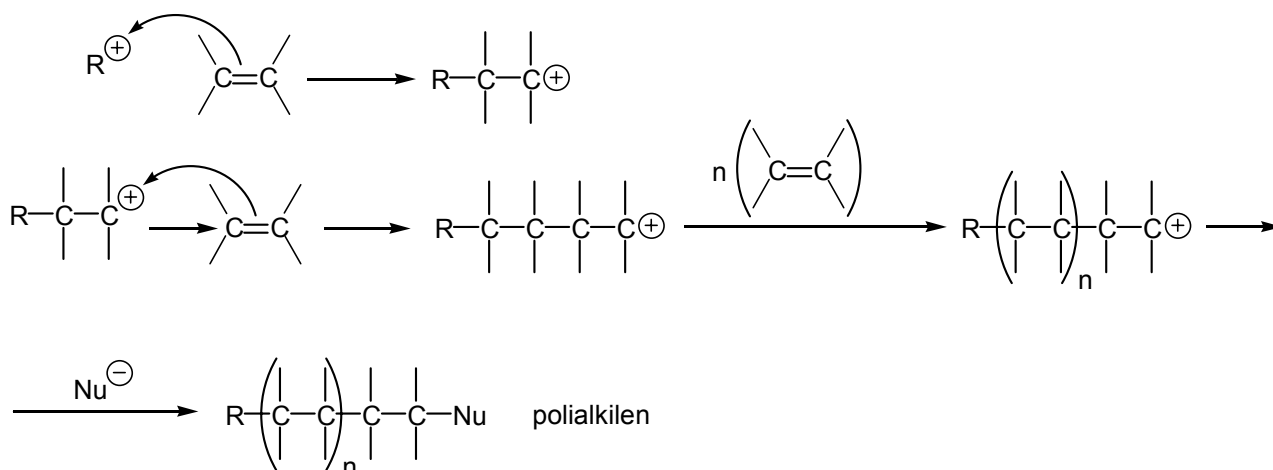
Mehanistično potekajo polymerizacije na tri osnovne načine: radikalsko, kationsko in anionsko. Radikalske polymerizacije potekajo na alkenih, pri katerih zlahka potečejo radikalske reakcije (X = Ar, CN, COOR, OR, OCOR, halogen). Podobno velja za ionske polymerizacije - kationske potekajo

pri alkenih, ki pri adiciji elektrofila tvorijo relativno stabilen karbokation, anionske pa pri tistih, ki tvorijo relativno stabilen (karbo)anion:

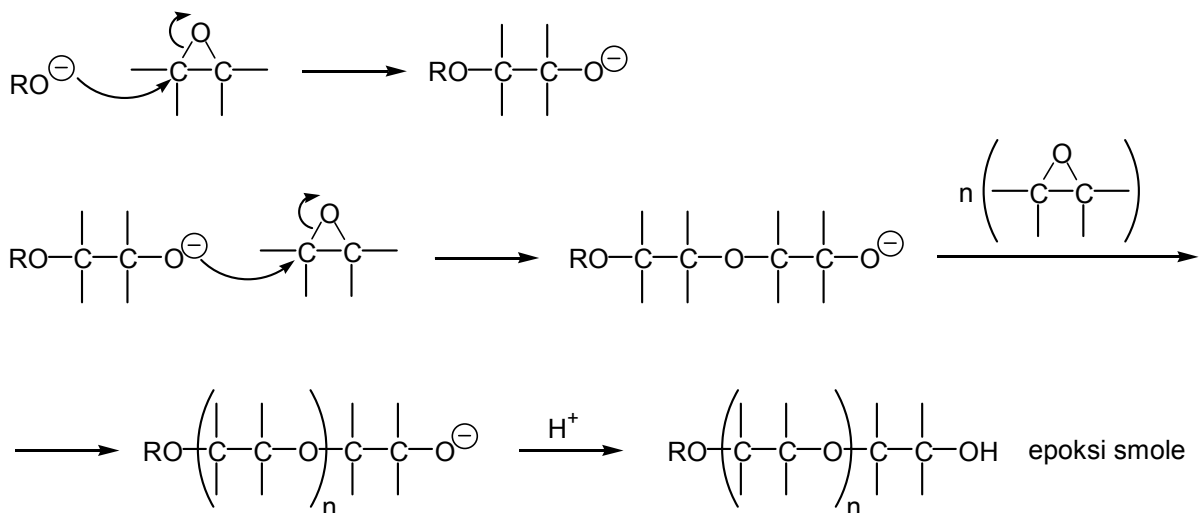
### radikalaska polimerizacija alkenov



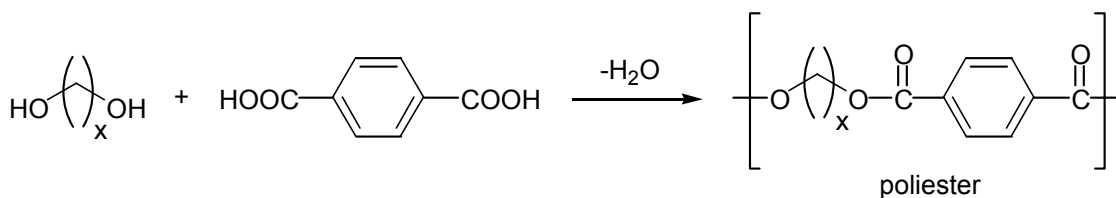
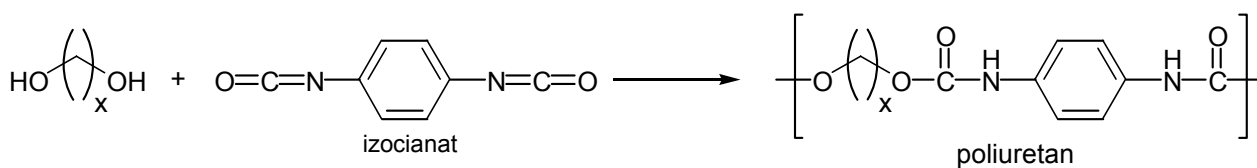
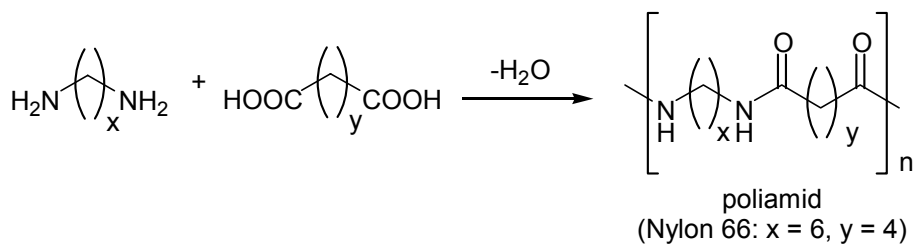
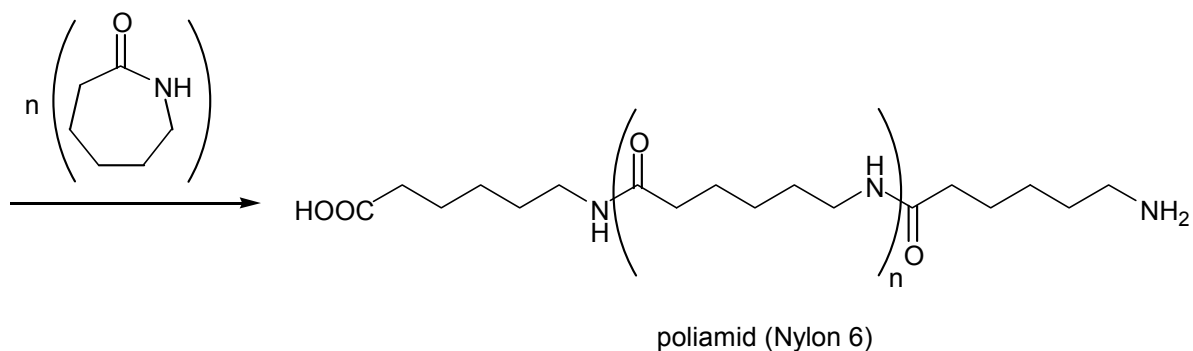
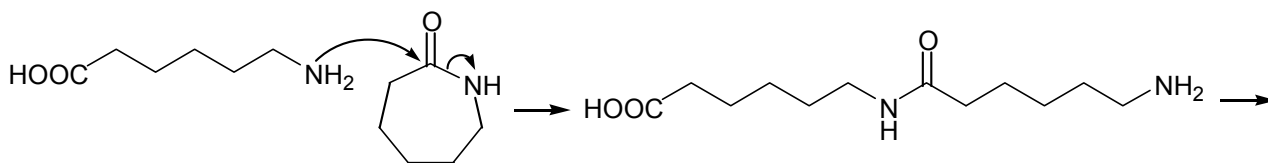
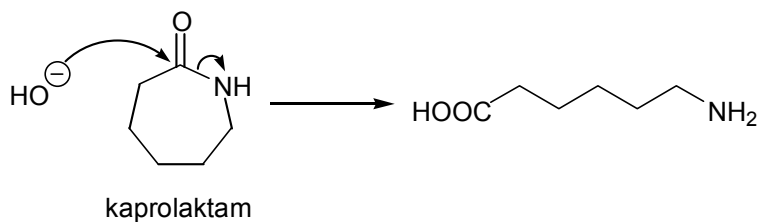
### kationska polimerizacija alkenov



### anionska polimerizacija epoksidov

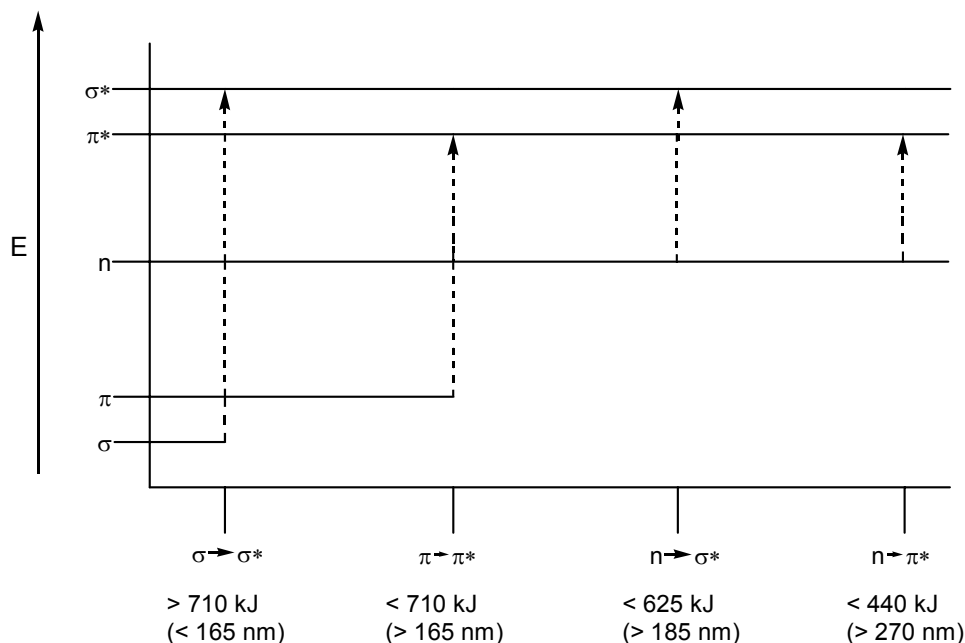


Polimeri (poliestri, poliuretani, poliamidi) pa nastanejo tudi pri reakcijah polikondenzacije:



## 4 Organska barvila

Pri obsevanju z vidno ali ultravijolično svetlobo molekula absorbira kvant energije, ki povzroči prehod elektronov in osnovnega v vzbujeno stanje (prehod iz vezne ali nevezne orbitale v razvezno orbitalo). Pri večini organskih spojin se tako prehodi zgodijo v ultravijoličnem delu spektra (200–400 nm) zato so te spojine brezbarvne. V kolikor pa se prehod zgodi v vidnem delu spektra (400–700 nm) pa spojino zaznamo kot obarvano.



Vendar pa ne opazimo barve valovne dolžine svetlobe, ki jo je spojina absorbirala temveč komplementarno barvo, ki jo spojina odbije. Korelacija med valovno dolžino absorbirane svetlobe, barvo svetlobe in komplementarno barvo (barvo spojine) je podana v Tabeli 20.

Tabela 20

$\lambda$ (nm)	barva	komplementarna barva
400–430	vijolična	zelenorumena
430–480	modra	rumena
480–490	zelenomodra	oranžna
490–510	modrozelen	rdeča
510–530	zelena	škrlatnordeča
530–570	rumenozelena	vijolična
570–580	rumena	modra
580–600	oranžna	zelenomodra
600–680	rdeča	modrozelen
680–700	škrlatnordeča	zelena

Glede na energijo, ki je potrebna za vzbujanje elektronov, so torej obarvene tiste spojine, ki imajo obsežnejše  $\pi$ -elektronske sisteme. Tu gre predvsem za nenasičene spojine z več multiplimi C=C, C=X in X=X vezmi (kromofori). Poleg tega na intenzivnost obarvanja vplivajo tudi t.i. avksokromne skupine: npr. OH, NH<sub>2</sub>, itd). Vpliv večanja  $\pi$ -elektronskega sistema na barvo spojine in položaj absorpcijskega maksima je na primeru konjugiranih aldehydov podan v Tabeli 21

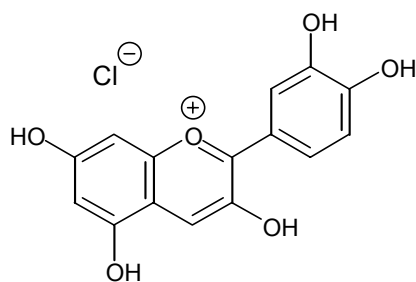
Tabela 20

$\lambda_{\text{max.}}$ (nm)	spojina
220	Me-CH=CH-CHO
270	Me-CH=CH-CH=CH-CHO
312	Me-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO
343	Me-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO
370	Me-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO
393	Me-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO
415	Me-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CHO

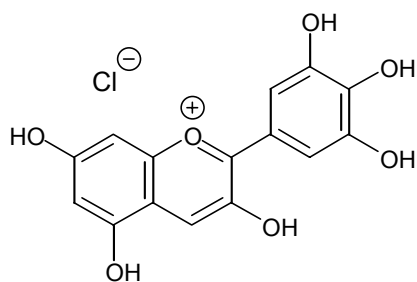
## 4.1 Naravne barvne spojine

### 4.1.1 Antocianini

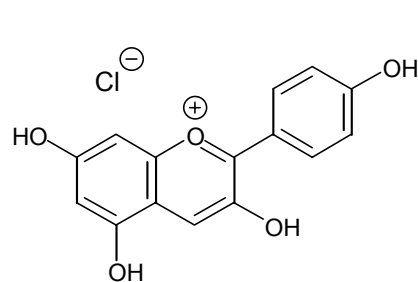
Antocianini so barvila rastlinskih cvetov zlasti modre in rdeče barve. Po strukturi so glikozidi, za obarvanost pa je odgovoren heterociklični flavonski (4-benzopiranonski) aglikon.



**cianidin klorid**  
(vrtnica, mak)

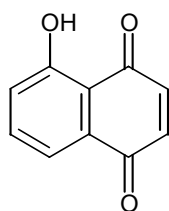


**delfinidin klorid**  
(vijolica, grozdje)

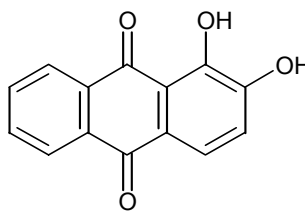


**pelargonidin klorid**  
(pelargonija, geranija)

### 4.1.2 Kinoni

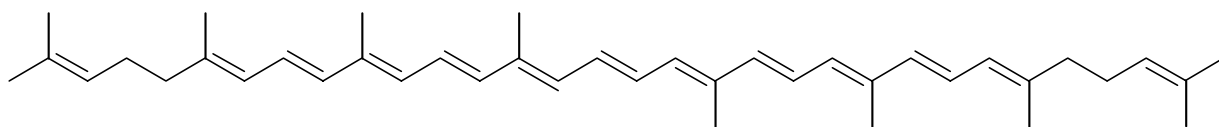


**juglon**  
(orehove lupine)



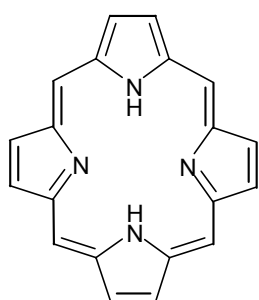
**alizarin**

### 4.1.3 Karotenoidi

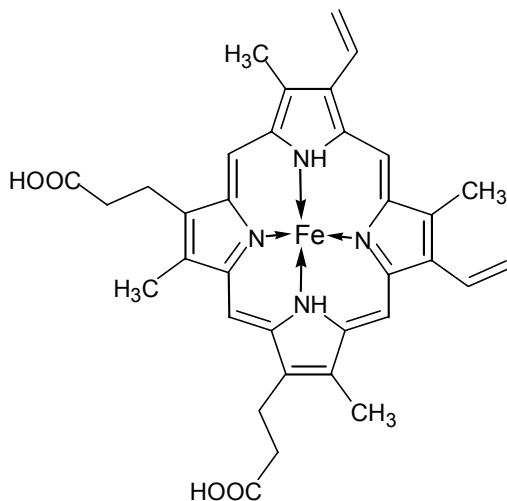


**likopen**  
(paradižnik)

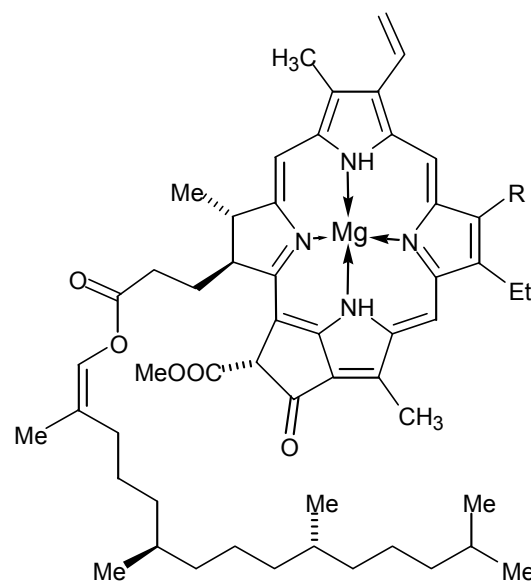
### 4.1.4 Porfirini



porfin

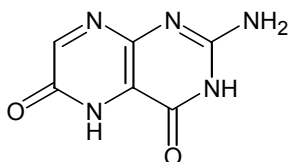


**hem**



**klorofil A** (R = Me)  
**klorofil B** (R = CHO)

### 4.1.4 Pterini



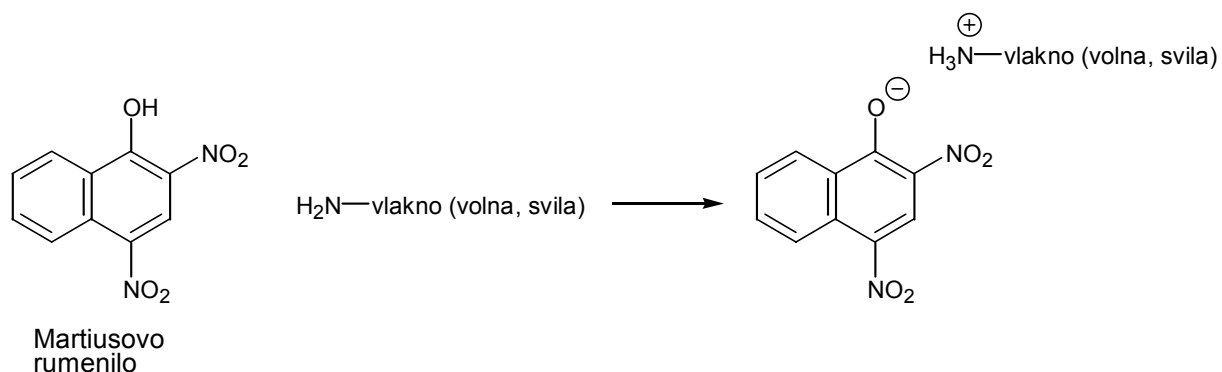
**ksantopterin**  
(krila metuljev)

## 4.2 Barvila

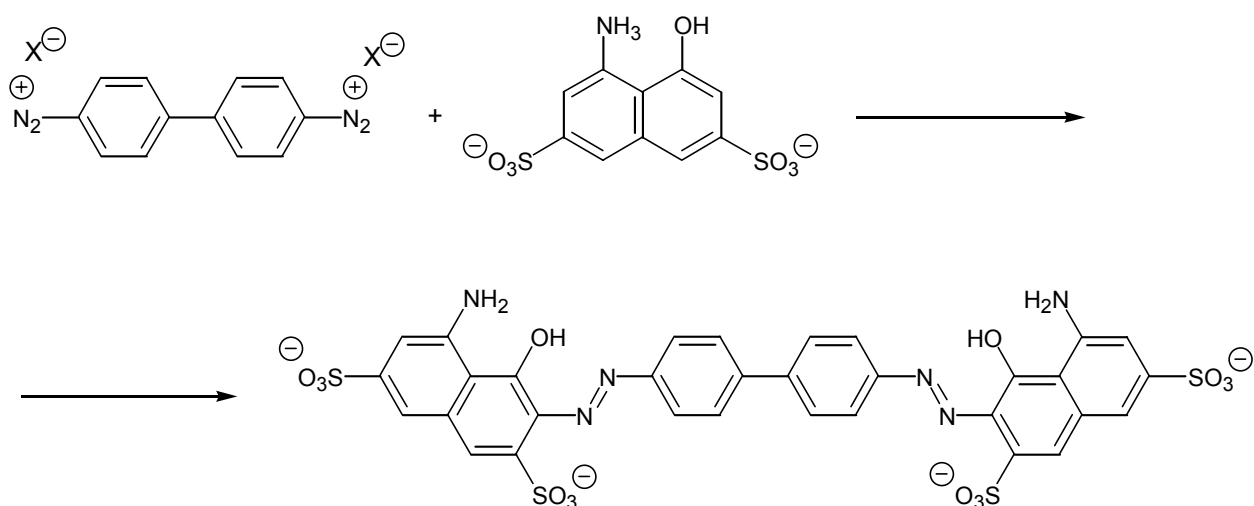
Barvila so spojine, ki se na nek način vežejo na osnovo in se pri pranju ali na svetlobi ne spremenijo. Barvila naravnega izvora (škrlat, indigo, alizarin) se danes ne uporabljajo več. Najležje se barvajo polipeptidna vlakna (volna, svila) in celulozna vlakna, saj vsebujejo proste polarne skupine, ki se lahko povežejo z barvilom. Vezava barvila na tkanino poteka neposredno (*barvila za*



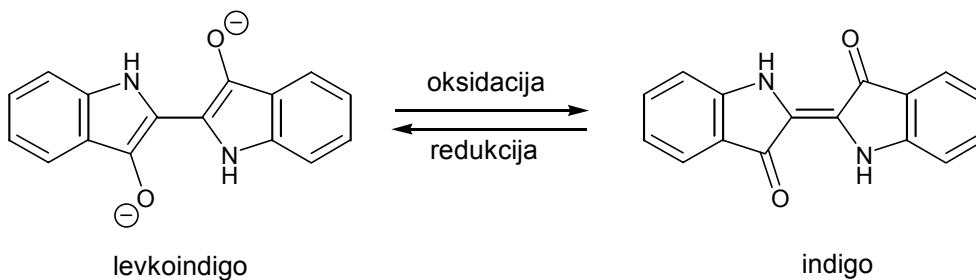
*neposredno barvanje*) na osnovi kislinsko-bazne izmenjave ali pa s tvorbo močnih vodikovih vezi med barvilom in tkanino:



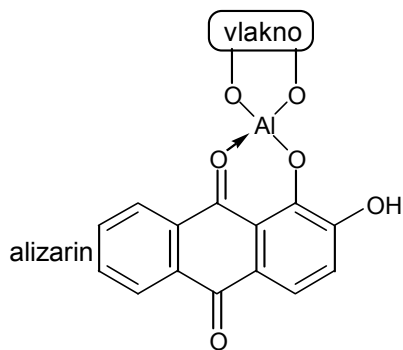
Med največjo skupino barvil sodijo *azo barvila*, ki jih uporabljamo za neposredno barvanje. Zanje je značilen  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$  strukturni element. Sintetiziramo jih s pripajanjem diazonijevih soli na primeren aromatski substrat:



Pri *reduktivnih barvilih* gre za tvorbo vodotopne reducirane oblike barvila (ponavadi brezbarvne), ki nato po oksidaciji z zrakom preide v nevodotopni pigment. Primer je indigo, ki ga najprej z redukcijo pretvorijo v levkoindigo, ta pa se na omočeni tkanini z oksidacijo zopet pretvori v modri indigo:



Pri *čimžnih barvilih* se obarvana spojina veže na s kovinskimi solmi omočeno tkanino pri čemer se tvori netopni kelat:



*Reaktivna barvila* pa tvorijo kovalentno vez med ustreznima funkcionalnima skupinama vlakna in barvila. Za neposredno vezavo barvila na vlakno se največ uporablja 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (cianur klorid), ki ga najprej vežejo na molekulo barvila (nukleofilna substitucija  $\text{Cl}^-$ ), nato pa se pri reakciji s tkanino izmenja še drugi klorov atom:

