

ORGANSKA KEMIJA - ZAPISKI

OPTIČNA AKTIVNOST

Svetloba je nihanje električnega in magnetnega polja, ki sta konsistentna - valovanja sta pravokotna eden na drugega.

Bela svetloba: sestavljena je iz različnih valovnih dolžin, fotoni imajo različno energijo; večja kot je frekvenca, manjša je valovna dolžina.

Monokromatska svetloba: je svetloba ene valovne dolžine: vsi fotoni v tem svetlobnem žarku imajo enako energijo. Če žarek svetlobe pošljemo vodoravno bo električno polje nihalo pravokotno na žarek - v vseh smereh 360° okoli te mirovne lege.

Polarizirana monokromatska svetloba je svetloba, kjer niha vektor jakosti električnega polja samo v eni smeri, magnetno polje pa je pravokotno na električno polje, kjer niha vektor električnega polja samo v eni smeri

Optično aktivne snovi so tiste snovi, ki sučejo ravnino v kateri niha vektor električnega polja linearno polarizirane svetlobe obstaja ravnina, smer, kjer niha vektor električnega polja, spojina to smer zasuka je optično aktivna.

STEREOIZOMERIJA

Geometrična izomerija: prosta vrtljivost okoli vezi je ovirana, pride do različne orientacije skupin okoli dvojne vezi (glede na obročni sistem); cis-trans.

Konformacijska izomerija: različne trenutne oblike zaradi prostega vrtenja okoli vezi (cis-trans), različno energetske ugodne lege.

Optična izomerija: enaka strukturna formula, toda ena molekula je kot zrcalna slika druge in ju ni mogoče prekriti - to sta enantiomeri oz. optični izomeri.

LASTNOSTI optično aktivnih snovi

Asimetričnost molekule: optično aktivne snovi so tiste, katerih zrcalna slika ni enaka prvotni molekuli

kakor hitro imamo 4 različne skupine okoli C atoma imamo lahko 2 različni razporeditvi, ki sta zrcalni sliki ena druge. Razlike med njima niso velike; imata enako

molsko maso, gostoto, enake funkcionalne skupine, tališče. Razlikujeta se v kotu zasuka linearne polarizirane svetlobe in občutljivosti na nekatere encimske reakcije.

Ogljikov atom, ki ima vezane 4 različne funkcionalne skupine pravimo optično aktivni ali kiralni center. Molekula je optično aktivna, če ima enega ali več kiralnih centrov.

ENANTIOMERI: molekuli, ki sta drug drugi zrcalni sliki

OZNAČEVANJE OPTIČNO AKTIVNIH SNOVI:

-DESNO IN LEVO SUČNE

Desno sučne sučejo vektor linearne polarizirane svetlobe v desno, levo sučne pa v levo. Ali suče v levo ali v desno je odvisno od koncentracije raztopine: bolj ko je raztopina koncentrirana, večji je zasuk .

Ne moremo izmeriti optične aktivnosti če:

- molekula nima kiralnih centrov
- -če je zmes dveh molekul ekvivalentna: pride do racemata: dve molekuli, ki sta si nasprotno sučni zmešamo v razmerju 1:1 in dobimo zmes ki ni optično aktivna (zasuk v levo je tako velik kot zasuk v desno)

MEZOSPOJINA: ista molekula ima 2 kiralna centra in iste substituentne. Zgornji del molekule suče v desno, spodnji pa v levo za isti zasuk glede na ravnino simetrije = interna kompenzacija zasuka.

REALITVNA KONFIGURACIJA: L/D

Kot osnovo so sprejeli izomerni molekuli glicerinaldehida. Oznake so tako stvar dogovora ne glede na makroskopske lastnosti zasuka.

ABSOLUTNA KONFIGURACIJA: R/S

Prednostna lestvica

1. Prioriteta pada z zmanjšanjem atomskega števila atomov, ki so direktno vezani na asimetrični C atom. Tako ima npr.: Br (atomska številka 35), večjo prioriteto kot Cl (atomska številka 17), ta pa od žvepla (atomska številka 16).
2. Če sta 2 atoma, ki sta vezana na asimetrični C atom identična (npr. 2 C atoma), potem se prioriteta določa na osnovi atomskih števil naslednjih atomov. Če sta vezani metilna in etilna skupina, potem bo imela etilna skupina večjo prioriteto, ker je naslednji atom ogljik (atomska številka 6), pri metilni skupini pa je to vodik (atomska številka 1).

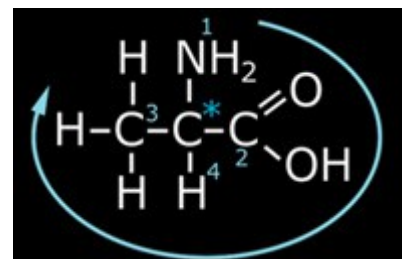
3. V primeru, da substituenta na asimetričnem C atomu vsebuje dvojno vez, potem se atomi s to vezjo podvajajo. Tako npr.: -COOH skupina, bo imela večjo prioriteto od -CHO skupine, ker se ta po pravilu vzame kot C(O, O, OH) skupina (med C in O je dvojna vez, zato se šteje, kot če bi bila na C ti dve vezi C atoma vezana 2 O atoma), aldehidna skupina pa kot C(O, O, H).

Prednost pada:

I	COOCH ₃
Br	COOH
Cl	CONH ₂
SO ₃ H	COCH ₃
OCOCH ₃	CHO
OCH ₃	CH ₂ OH
OH	C ₆ H ₅
NO ₂	C ₂ H ₅
N(CH ₃) ₂	CH ₃
NHCOCH ₃	H
NHCH ₃	
NH ₂	

Primer določanja relativne konfiguracije:

Na kiralni C-atom je so vezane 4 različne skupine (v našem primeru H, NH₂, COOH in CH₃), zato lahko nastaneta optična izomera. Lahko je kiralnih C atomov več (v našem primeru je samo eden). Ponavadi jih označujemo z zvezdico. Kiralnim molekulam določamo konfiguracijo tako, da pogledamo, kateri substituenti so vezani na kiralni C atom ter jih razvrstimo po prednosti. Poznamo D - L, tj. desno - levo konfiguracijo, ki jo uporabljamo pri ogljikovih hidratih in spojinah z NH₂ skupino (pogledamo na kateri strani je skupina OH



oz. NH_2), in S - R relativno konfiguracijo (R = smer urinega kazalca, S pa nasprotno).

ORGANSKE REAKCIJE

1) SUBSTITUCIJA

Substitucija je zamenjava atoma ali atomske skupine z drugim atomom ali skupino, pri čemer nastaneta 2 produkta!

- RADIKALSKA SUBSTITUCIJA

reagent je radikal

nastajanje novih produktov toliko časa, da se reakcija na vsaki strani zaključi z reakcijo z radikalom.

- substitucijsko halogeniranje: zamenjava vodikovega atoma z atomom halogena. Reakcijski pogoji so naslednji: na alifatskem C-atomu poteče aktivacija s svetlobo, katere fotoni imajo dovolj energije. Na aromatskem C-atomu pa reakcijo pospešimo s katalizatorjem.

-NUKLEOFILNA SUBSTITUCIJA

Nukleofilni reagent (ki ima preveč elektronov= izrine atom ali atomsko skupino iz substrata, izstopajoča skupina s seboj vzame tudi elektronski vezni par iz substrata, manjkajočega tako ponudi nukleofilni reagent.

S_N potekajo na dva načina: monomolekularna substitucija in pomeni stopenjski mehanizem ter bimolekularna, ki pomeni sinhroni mehanizem.

$\text{S}_{\text{N}}1$: odcep enega in vezava drugega poteka v dveh stopnjah

1.

2.

S_{N2} : odcep on vezava potekata istočasno.

Zaradi približevanja reagenta na eni strani, sinhrono izstopa substituent na drugi strani.

PRIMERI:

* Kondenzacija: substitucija pri kateri se odcepijo manjše molekule:

-Estrenje

-Tvorba alkilhalogenidov

-polikondenzacija

*Razpad estrov

-Hidroliza estrov, ki jo katalizirajo kisline

-Umiljenje estrov s hidroksidi alkaljskih kovin

*Aminoliza

ELEKTROFILNA SUBSTITUCIJA

Elektrofilni reagent izrine atom ali skupino tako, da izpodrinjena skupina zapusti substrat brez elektronov, le-te potem porabi elektrofilni reagent za tvorbo veznega elektrenskoga para.

2. ADICIJA

Adicija je pripojitve anorganske/organske molekule na organsko spojino pri kateri se odpre multipla vez. Iz dvojnih vezi nastanejo enojne, iz trojnih pa dvojne ali enojne.

RADIKALSKA ADICIJA

Radikal se adira na nenasičeno spojino pri čemer nastane nov radikal

Primer: kloriranje etena;

NUKLEOFILNA ADICIJA

Adicija na dvojno vez praviloma poteka elektrofilno zaradi velike elektronske gostote dvojne vezi ali pa radikalno.

Adicija na dvojno vez aldehydov in ketonov: $C=O$
zato, ker razlika v elektronegativnosti med O in C atomoma povzroči polarizacijo dvojne vezi in s tem pomanjkanje elektronov na C-atomu. Tako postane reaktiven za reakcijo z nukleofilom.

Primer: adicija vodikovega cianida na aldehyd:

* Hidrogeniranje: katalitična adicija vodika

ELEKTROFILNA ADICIJA

Elektrofilno adicijo začne elektrofilni reagent. Poteka preko π -kompleksa in karbokariona, zaključijo jo nukleofilni reagent. Ogromen delež adicij na dvojno vez poteka elektrofilno, saj je v območju dvojne vezi, ki jo tvorita dva elektronska para, elektronska gostota precejšnja, elektroni π -vezi pa so tudi lahko premakljivi.

Primer: adicija vodikovega klorida na eten:

1.

2.

3.

**Hidriranje: adicija vode*

Adicijsko halogeniranje: A_R in A_E

adicija halogena (klor, jod, brom) na nenasičeno spojino. Reakcijski pogoji: pri alifatskih spojinah lahko reakcijo kataliziramo s sledovi vode ali vodikovim halogenidom. Pri aromatskih spojinah pa reakcija poteka pod vplivom svetlobne energije in brez katalizatorja.

Polimerizacija: A_R in A_E

Spajanje enakih ali različnih, pogosto nenasičenih monomerov v polimere. Večina polimerizacij poteka v treh stopnjah:

1: iniciacija

2: propagacija - verižna reakcija

3: terminacija

3. ELIMINACIJA

Eliminacija je odcep atomov ali atomskih skupin iz molekule v kateri se potem navadno tvori multipla vez. je obratna adiciji.

RADIKALSKA ELIMINACIJA

Pri radikalski eliminaciji nastajajo radikali ko primarni produkti pri cepitvah ogljikovih spojin. Primer: razcep - kreiranje višjih alkanov:

NUKLEOFILNA ELIMINACIJA

Podobno kot nukleofilna substitucija, se začne s tvorbo karbokationa ali pa s tvorbo prehodnega stanja. Tudi tu razlikujemo med dvema mehanizmoma. E_N je konkurenčna S_N reakciji, od reakcijskih pogojev je odvisno katera reakcija bo prednostno potekala. Pri visokih T poteka predvsem eliminacija.

Pri S_N reakciji pride v drugi stopnji do vezave nukleofila; pri E_N pa pride zaradi privlaka elektronov ($-I$ efekt), ki je posledica pozitivnega C-atoma, do odcepiteve protona (večino s sosednjega vodikovega atoma) istočasno pa se tvori π -vez.

1. stopnja:

2. stopnja:

*dehidriranje - odcep vode

*dehidrogeniranje- odcep vodikovega halogenida pod vplivom močnih baz: iz dihaloalkanov nastanejo alkini ali haloalkini:

ELEKTROFILNA ELJMINACIJA

*Dehidrogeniranje: odcep vodika z oksidacijo ali pri visoki temperaturi

