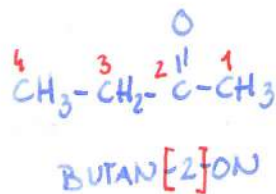
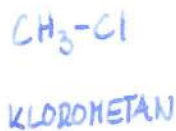
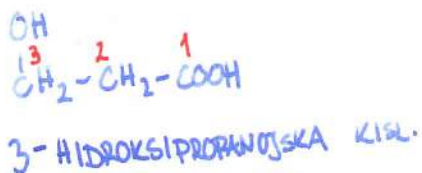


# ORGANSKA KEMIJA 1 -

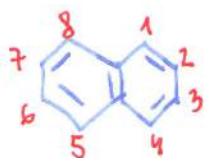
## 3. PREDAVANJE



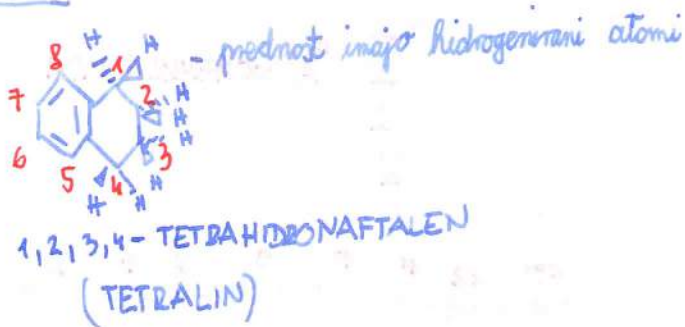
Nomenklatura funk. razredov:



Adicijska nomenklatura:



NAFTALEN

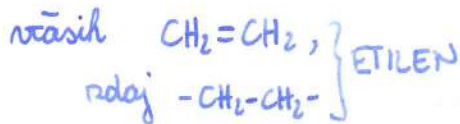


DEKAHIDRONAFTALEN  
(DEKALIN)

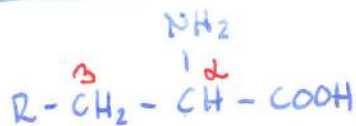
"PERHIDRONAFTALEN"  
↳ popolna hidrogenacija



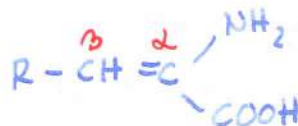
ETILEN OKSID



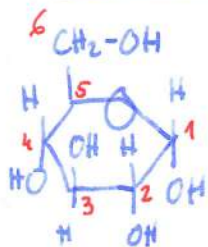
Subtraktivna nomenklatura:



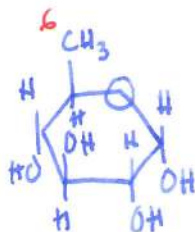
α-AMINOKISLINA



α,β-DIDEHIDRO-α-AMINOKISL.

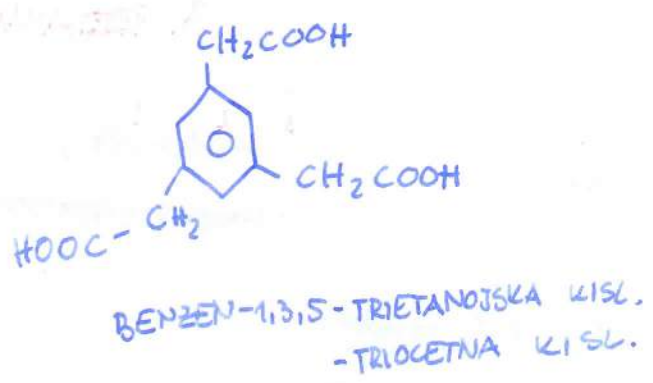
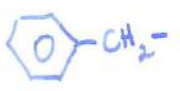
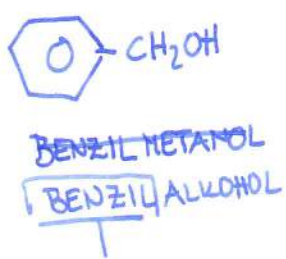
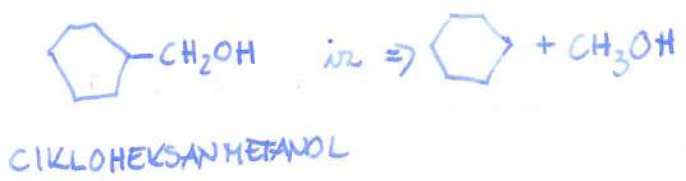


α-D-D-GLUKOZA

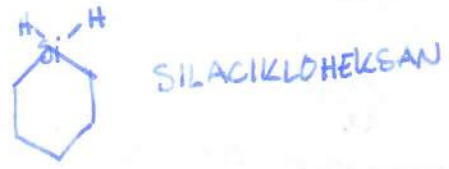


6-DEOXY-α-D-D-GLUKOZA

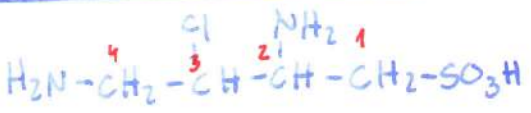
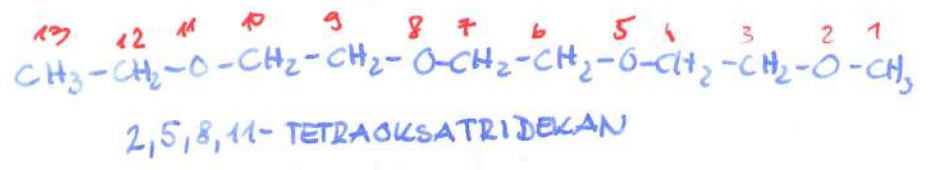
Nomenklatura nomenklatura



Nomenklatura nadomestjanja

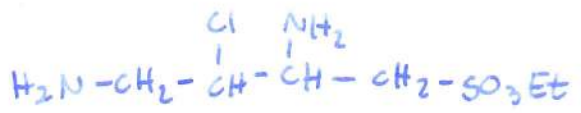


- Si - SILA
  - O - OKSA
  - N - AZA
  - S - TIA
- "A" NOMENKLATURA



IUPAC: ~~1,3-diamino-2-klorobutan-sulfonska kisl.~~  
 2,4-DIAMINO-3-KLOROBUTAN-1-SULFONSKA KISL.

CHEM. ABSTRACT: 1-BUTANSULFONIC ACID, 2,4-DIAMINO-3-CHLORO-



IUPAC: ETIL-2,4-DIAMINO-3-KLOROBUTAN-1-SULFONAT

CHEM. ABSTRACT: 1-BUTANSULFONIC ACID, 2,4-DIAMINO-3-CHLORO-ETHYL ESTER

VEZI V ORG. KEMIJI:

OK je kemija ogljikovih spojin in drugih elementov (H, N, P, O, S...).

$\Delta H$  - pov. vezna entalpija } vrednosti se razlikujejo v različni literaturi

primeri:

$C-C$	$348 \text{ kJ/mol}$	$C-Cl$	$331 \text{ kJ/mol}$	ADK:	$H-F$	$565 \text{ kJ/mol}$
$C-H$	$415 \text{ kJ/mol}$	$C=C$	$620 \text{ kJ/mol}$		$H-H$	$435 \text{ kJ/mol}$
$C-N$	$293 \text{ kJ/mol}$	$C \equiv C$	$810 \text{ kJ/mol}$			
$C-O$	$344 \text{ kJ/mol}$					
$C-S$	$260 \text{ kJ/mol}$					
$C-P$	$264 \text{ kJ/mol}$					
$C-F$	$485 \text{ kJ/mol}$					

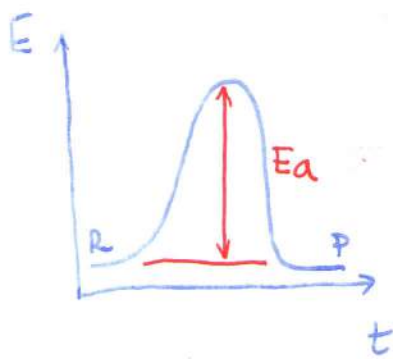
$\rightarrow$  NAJMOČNEJŠA VEZ C-ja z DRUGIM ELEMENTOM

$\Delta H$  je pimerljiva tako v OK in ADK.

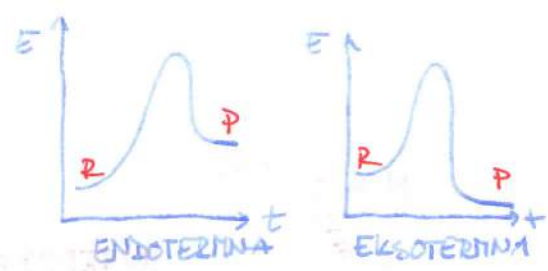
TERMODINANSKO STABILNA je tista, ki ima močnejše vezi.

iz manj vezi  $\rightarrow$  več vezi

EKSOETERNA REAKCIJA (TVORBA VEZI)



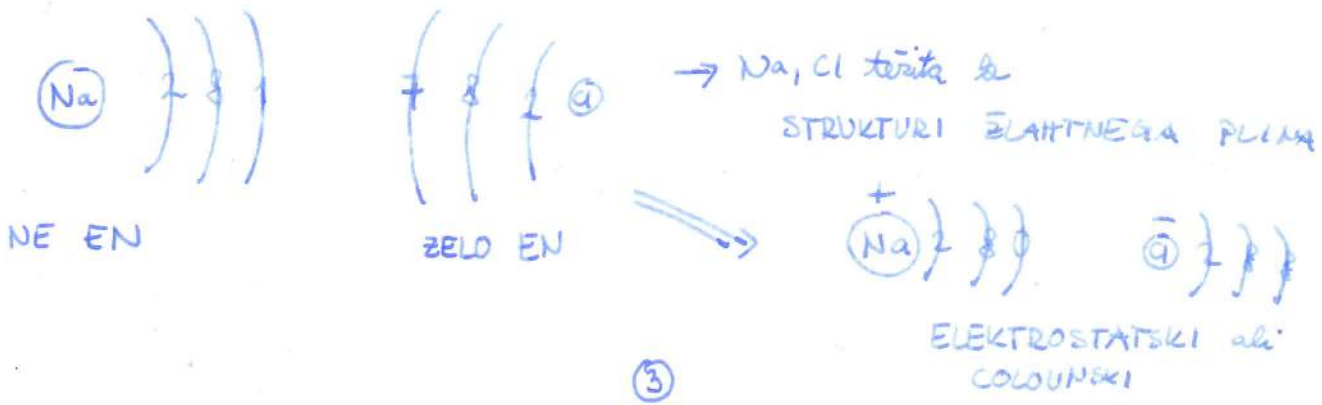
- hitrost reakcije je odvisna od ENERGIJE AKTIVACIJE

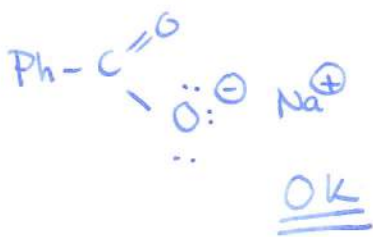


Linus Pauling:

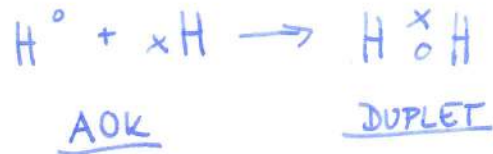
ELEKTRONEGATIVNOST - povelja, ki teži atom k elektronom

Zakaj Na in Cl tvorita ionsko vez?

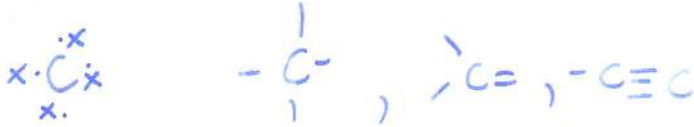




**KOVALENTNA VEZ**

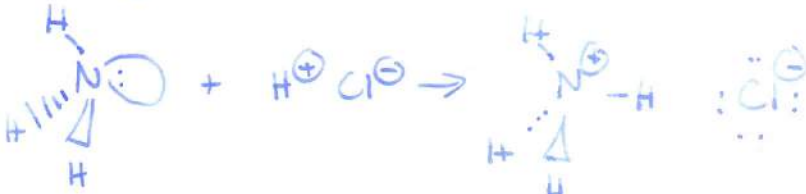


OK



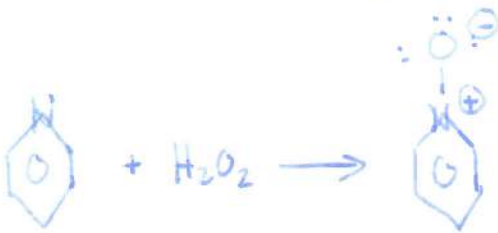
veliko število  
org. spojin

OK praviloma ni ČISTO IONSKIH VEZ; imajo nek delež ionske vezi

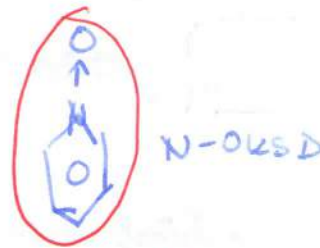


KOORDINACIJSKA VEZ V AOK

OK



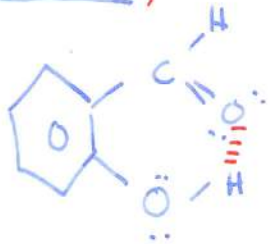
oz.



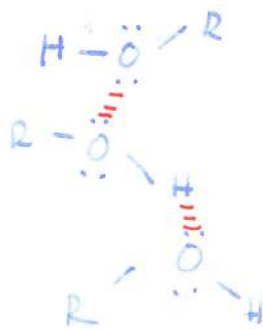
N-OKSID

koordinacijska vez

**VODIKOVA VEZ**



INTRAMOLEKULARNA  
V. VEZ



INTERMOLEKULARNA  
V. VEZ



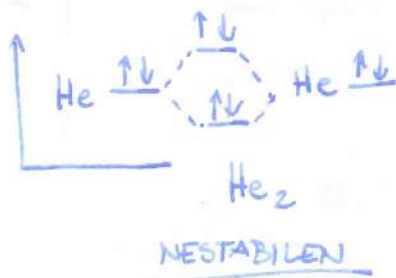
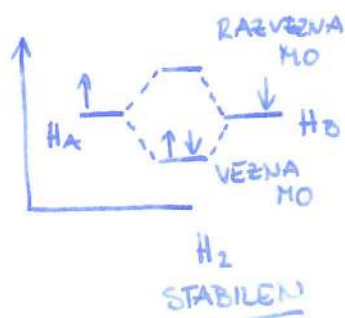
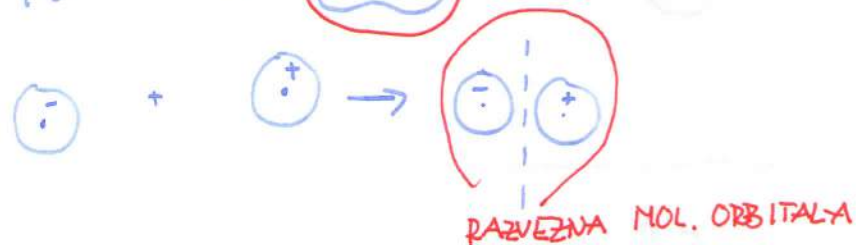
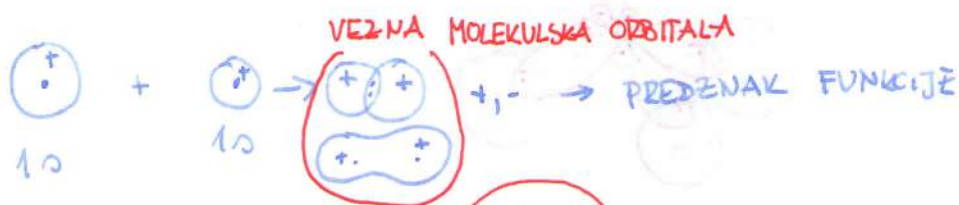
elektrone opisujemo z VALOVNIMI FUNKCIJAMI

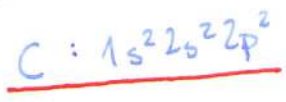
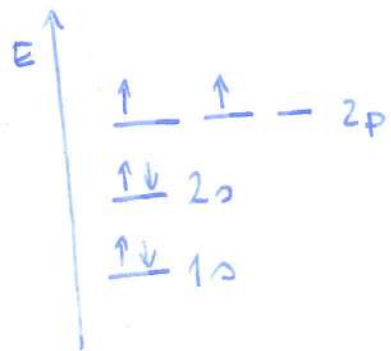
$\psi$ ,  $\psi^2$  - verjetnost za nahajanje  $e^-$  v neki točki  
 valovna funkcija

$$\int \psi^2 d\tau = 1$$

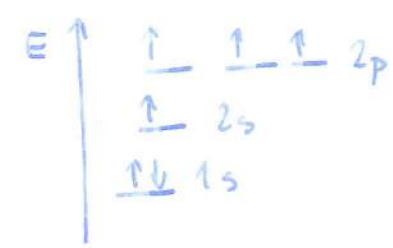
→ omejen prostor → 95% za nahajanje  $e^-$   
 ↓  
ORBITALA

s, p, d, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, t, u, v, w, x, y, z, ...

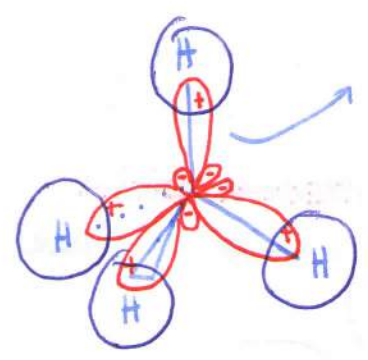
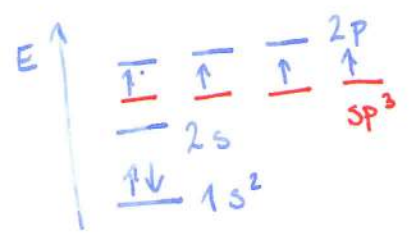




ΔE →

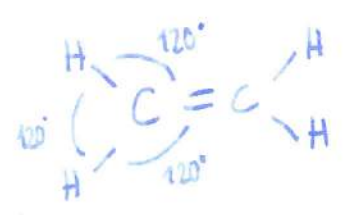


HIBRIDIZACIJA  
je matematična operacija

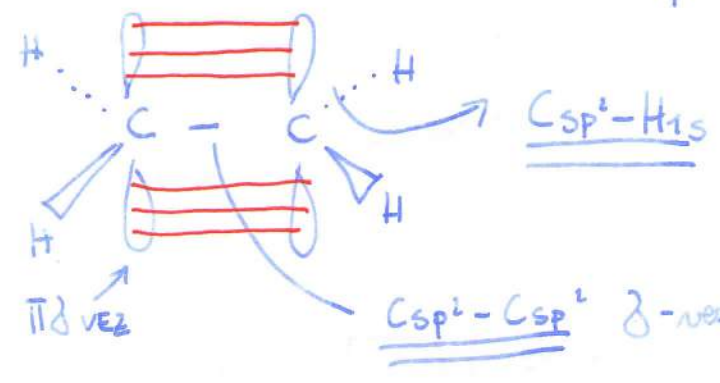
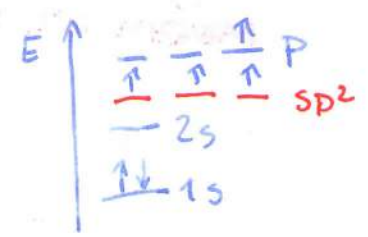


C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H<sub>1s</sub>

TEORIJA ni 100%,  
STRUKTURA (npr. CH<sub>4</sub>) je dokazana.



HIBRIDIZACIJA →

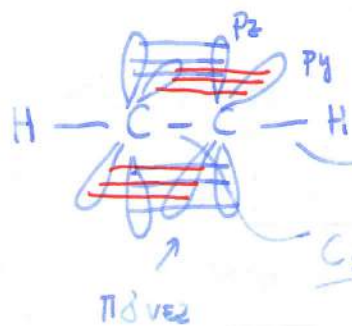


σ-MODEL

enakovredni σ-vezi



HIBR.

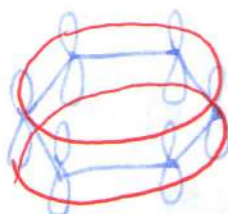
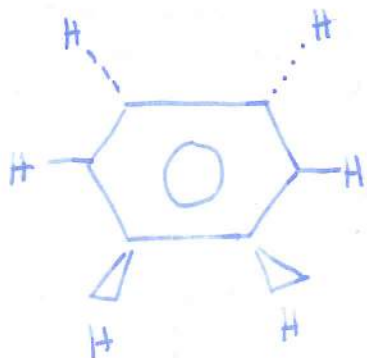


$\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}_{1\text{s}}$

$e^-$  so cilindrično ir prostora med C-atoma

$\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}}$

$\pi$  oves



$\text{sp}^2$ -hibridizacija

BENZEN

Dampus, Levitt, Wenschel → dolitrubi Nobelove nagrade 2013 za kemijo

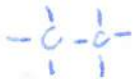
	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
DOLŽINA C-C (pm)	154	134	120
DOLŽINA C-H (pm)	110,3	108,6	107,5 $e^-$ gostota
DISOC. EN. C-H ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	409	422	460
KOT H-C-C ( $^\circ$ )	109,5	120	180
$\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\frac{1}{2}$	$\sim 2900$	$\sim 3000$	$\sim 3300$ - nihanje vesi

C-C- hibridizacija

Struktura

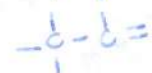
razdalja (C-C) v pm

$\text{sp}^2-\text{sp}^3$



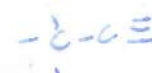
154

$\text{sp}^2-\text{sp}^2$



150

$\text{sp}^3-\text{sp}$



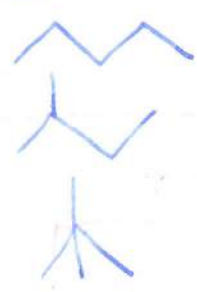
146

$\text{sp}-\text{sp}$



138

KONSTITUCIJSKA I.:



CHEMOW 3D

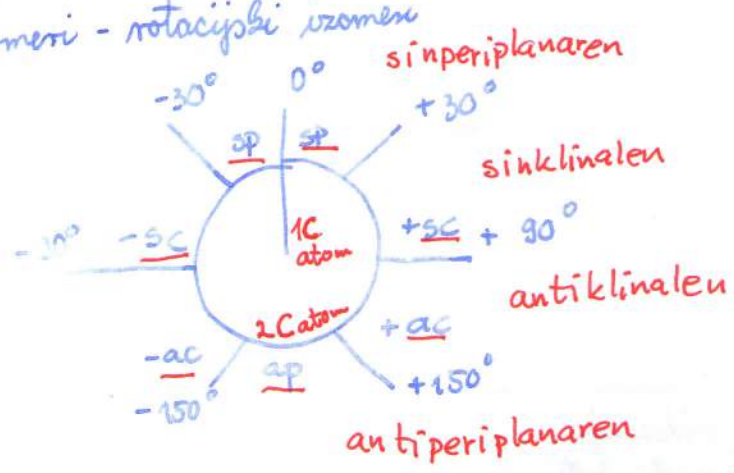
ALKANI, CIKLOALKANI

C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	366319
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	6,25 · 10 <sup>12</sup>

izomere

KONFORMACIJSKA IZOMERA:

konformeri - rotacijski izomeri



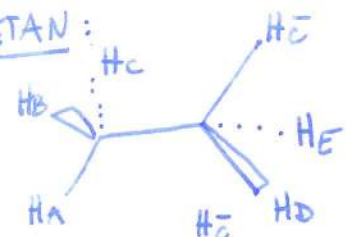
stopnje predstavljajo

TORZIJSKE KOTE -

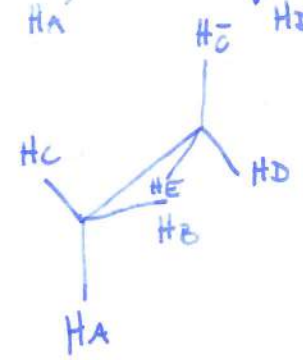
τ (tau)

tor. kot je kot med 2 substituentoma

ETAN:



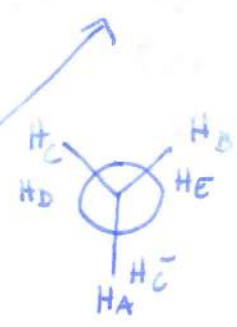
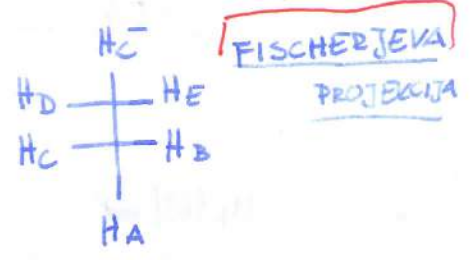
STEREOKEMIJSKA FORMULA



PERSPEKTIVNA FORMULA

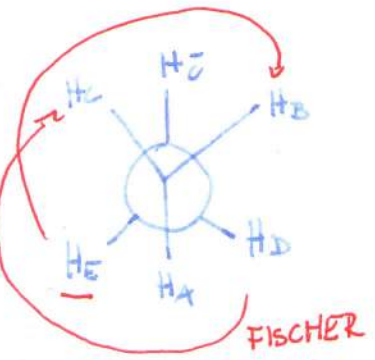
PROJEKCIJA JEZDECA

razhiti C-atom nasukano disektor tra 1.-C-atomom

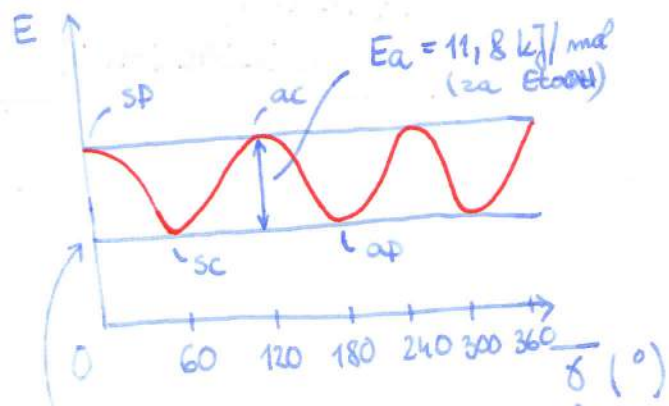


NEWMANOVA FORMULA

PROJEKCIJA





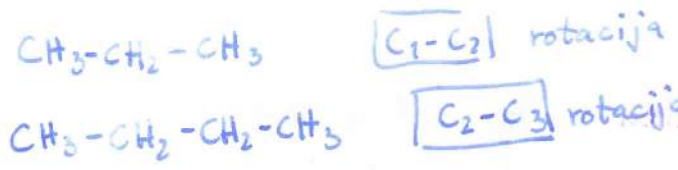


$E_a$  je najmanj potrebna energija, da rotacija preko C-C vezi lahko potече.

**MEJNA VREDNOST**  
 $E_a = 80 \text{ kJ/mol}$  →

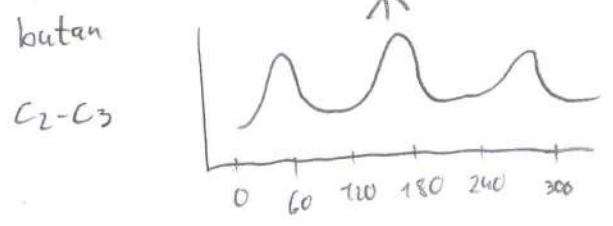
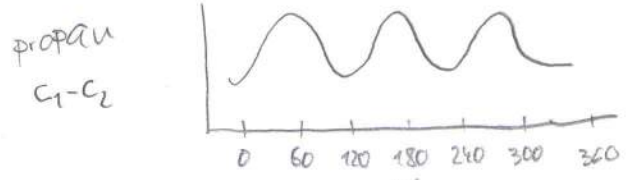
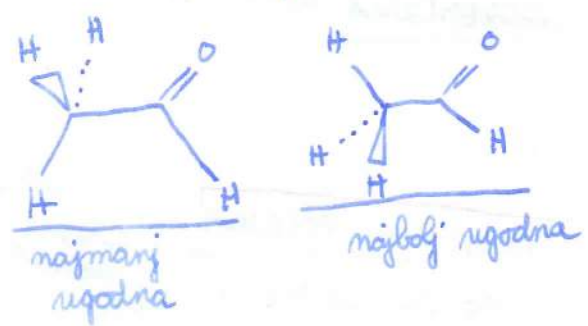
če imamo energije nižje od te, rotacija lahko poteka pri sobni T ⇒  
 pri sobni T ne moremo izolirati konformacij

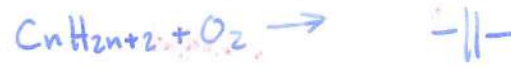
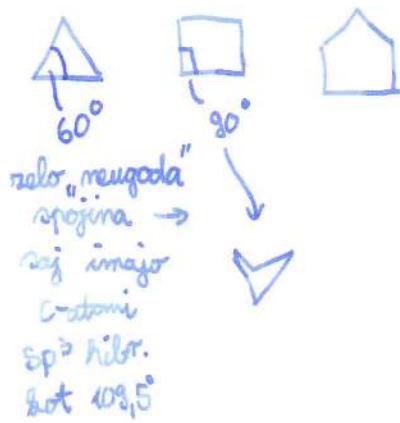
te vrednosti  $E$  je zelo težko določiti (sterične  $E$ , torzijske  $E$  itd.)



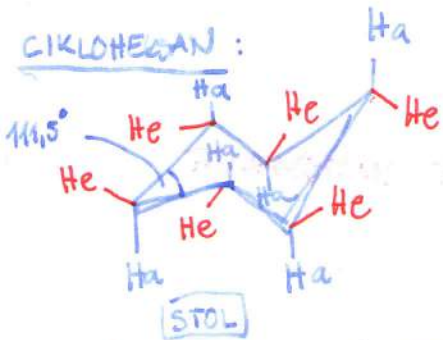
Črve pri energetskih priložnostih: hibridizacija, torzijski koti, funk. skupine, elektronegativnost

- CH3-CH3 11,8 kJ/mol
- CH3-CH2F 13,8
- CH3-CH2Cl 14,9
- CH3-C(=O)H 4,8





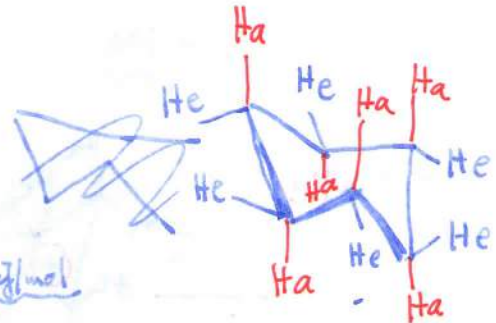
Δ bo sprostil največ serijne toplote na en C-atom = INDIREKTNI DOKAZ da je Δ najmanj stabilen



DREIDINGOV MODEL

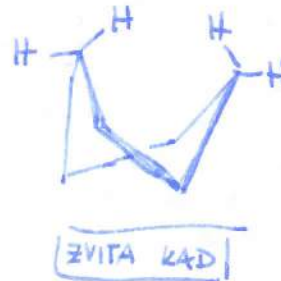
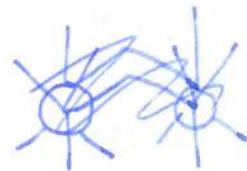
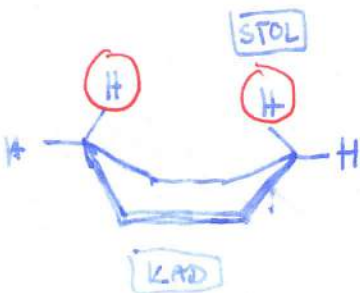
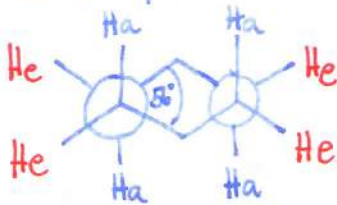
$$E_a = 46 \text{ kJ/mol}$$

pri sobni T  $E_a < 80 \text{ kJ/mol}$

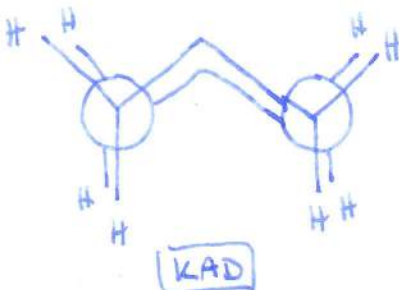


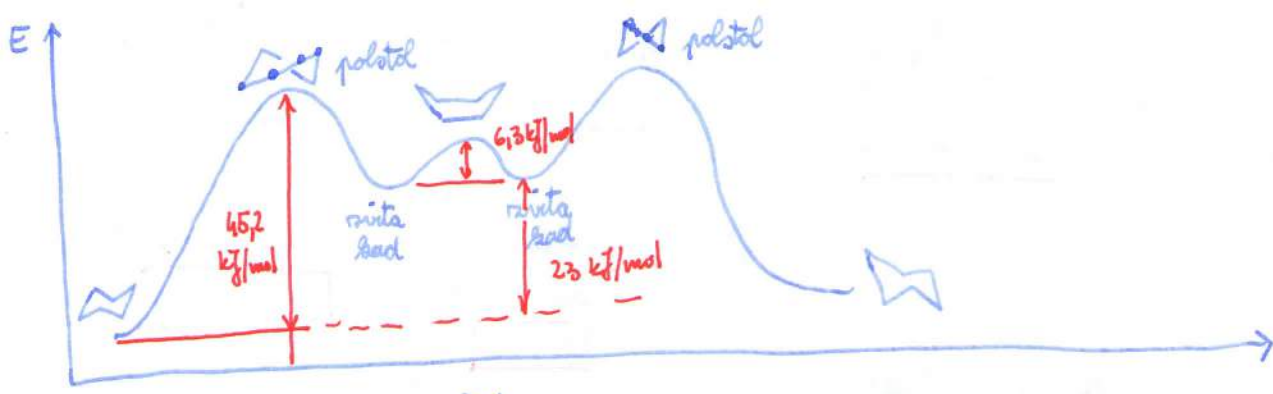
4-C atomi so v ravnini, 1-C atom nad ravnino, 2 atomi pod ravnino  
Ha so ~90° na ravnino in so si nasprotni = AKSIJALNI (VODIKI)  
He ležijo približno v tej ravnini = EKVATORIJALNI (VODIKI)

Newmanova projekcija:

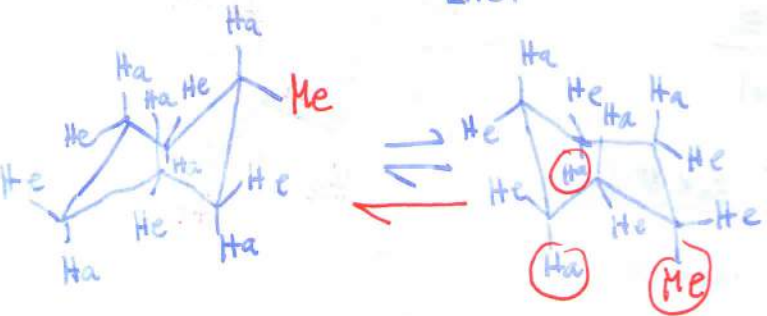
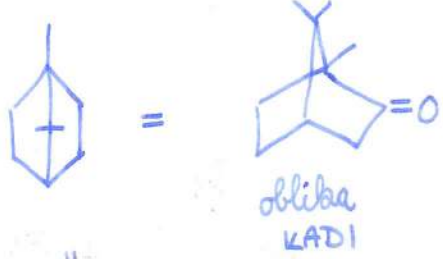


rite kadi PSEVDOROTIRAJO





KAFRA:



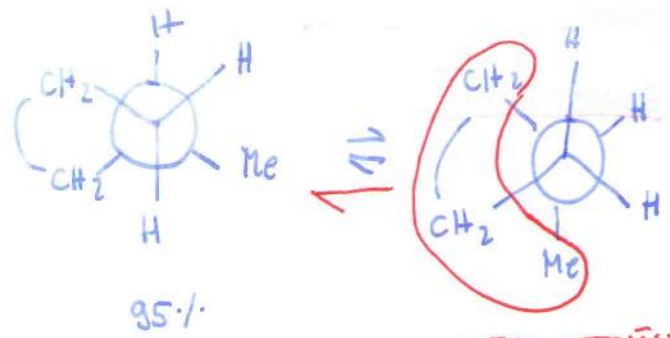
1,3-DIAKSIALNE INTERAKCIJE

$$\Delta G^\circ = 7,1 \text{ kJ/mol}$$

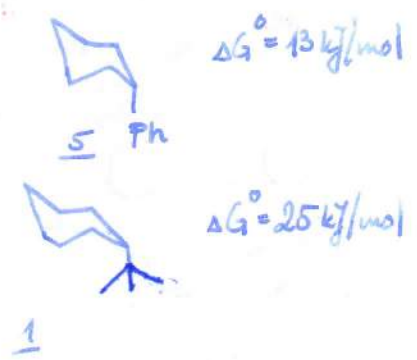
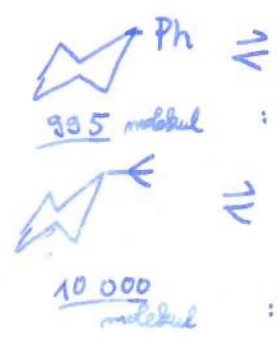
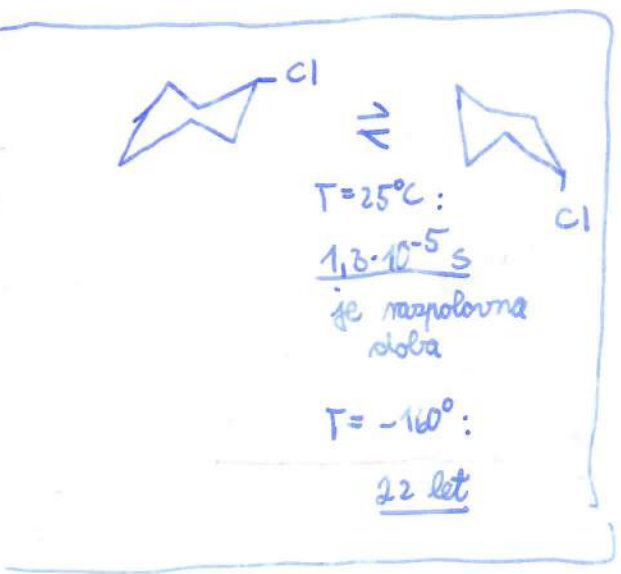
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \frac{[e]}{[a]} \text{ - ekvatorialna}$$

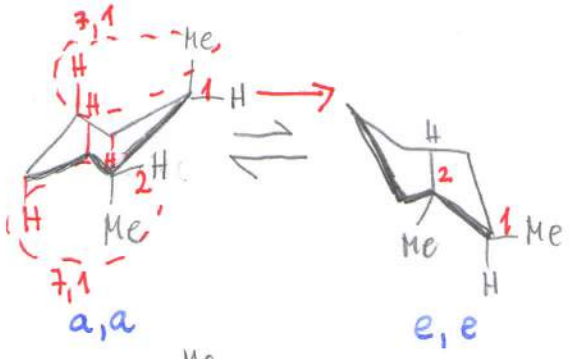
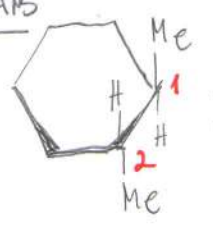
$$K = \frac{[e]}{[a]} \text{ - aksialna}$$



VEĆJE STERIČNE OVIRE  
5%

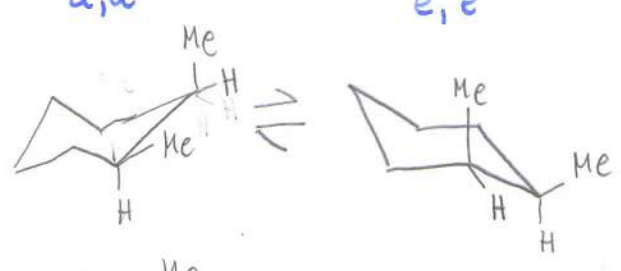
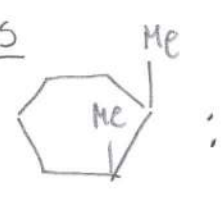


TRANS



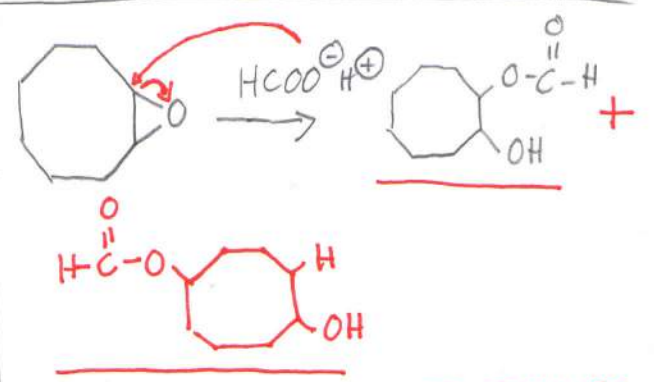
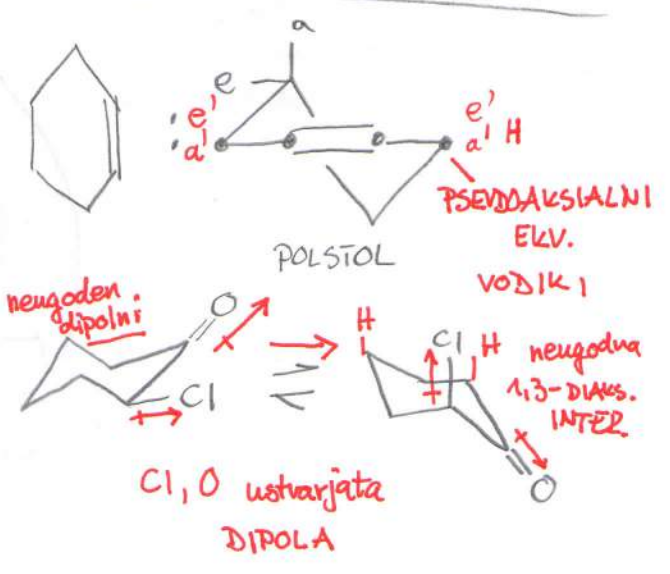
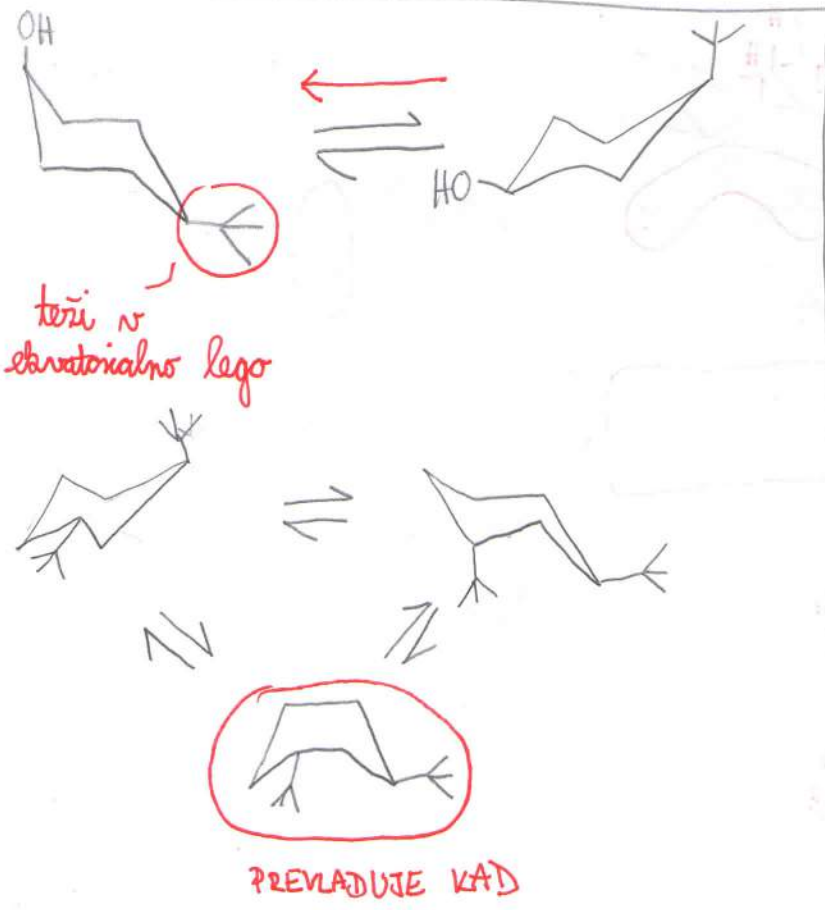
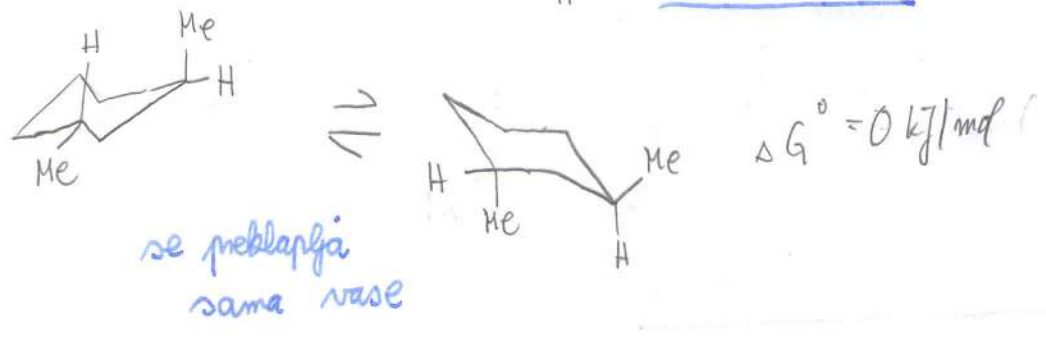
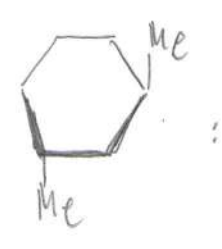
$$\Delta G^{\circ} = (2 \cdot 7,1 - 3,5) \text{ kJ/mol} = 10,7 \text{ kJ/mol}$$

CIS

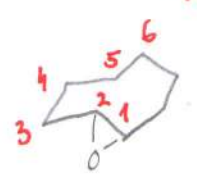
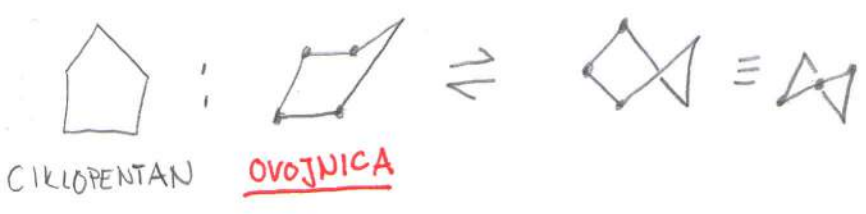


$$\Delta G^{\circ} = 0 \text{ kJ/mol}$$

ENANTIOMERHA

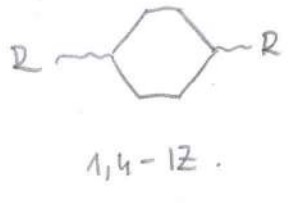
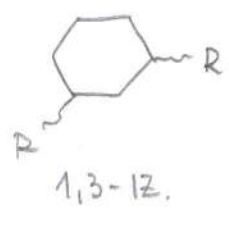
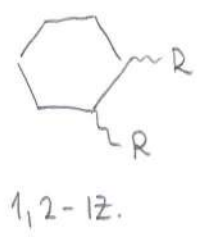


TRANSANULARNE REAKCIJE

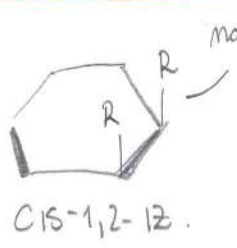


# DISUBSTITUIRANI IZOMERI :

## 1 POLOŽAJNA IZOMERIJA



## 2 CIS-TRANS IZOMERIJA

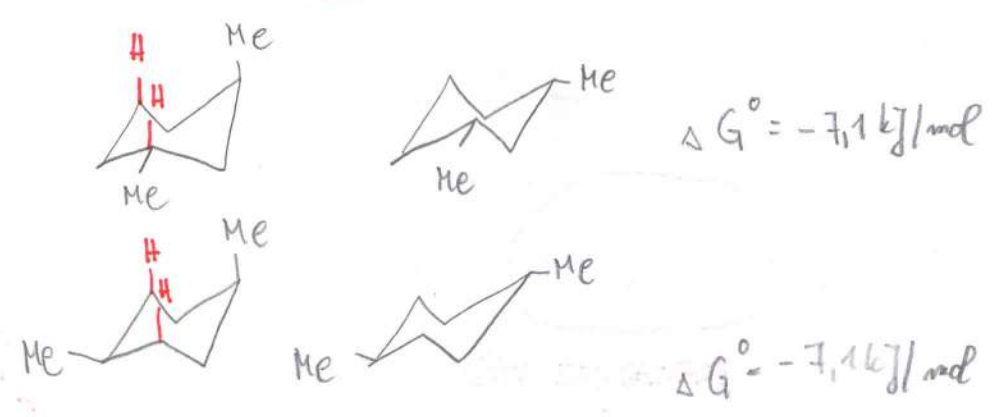
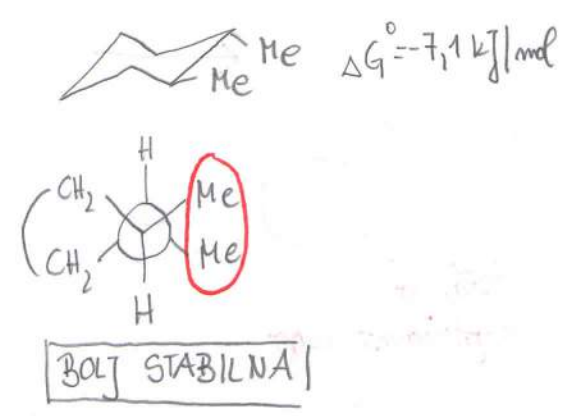
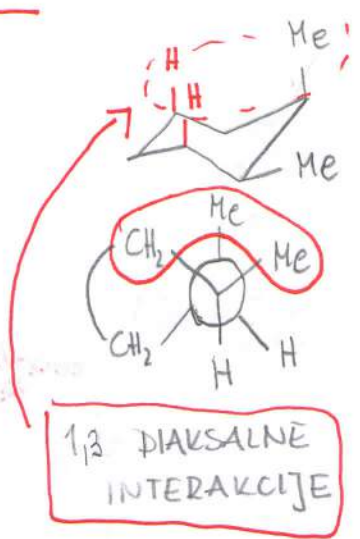


nasilno isparavana



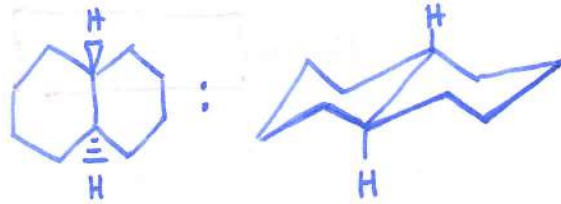
## 3 KONFORMACIJSKA IZOMERIJA

• INVERZIJSKA IZOMERIJA  
dobimo ENANTIOMER

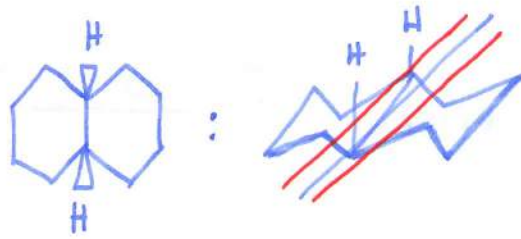




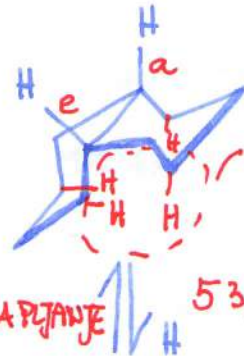
- povezava je lahko CIS ali trans



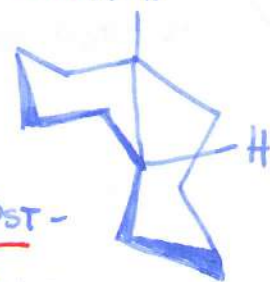
TRANS-DEKALIN



CIS-DEKALIN



PREKLAPJANJE 53,0 kJ/mol

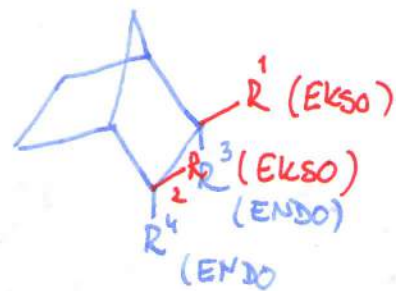
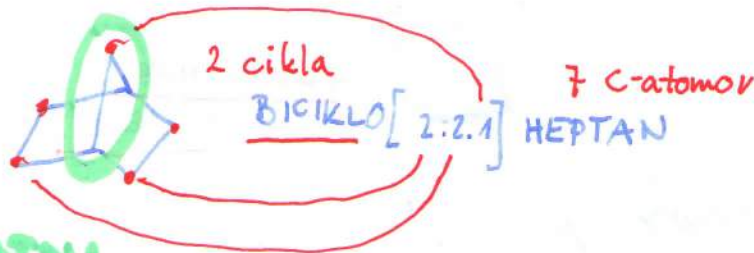
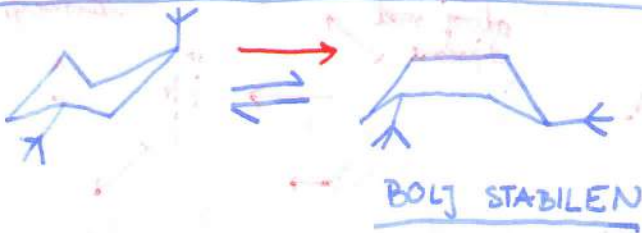


ENANTIOMER A

TRANS je BOLJ STABILNEN od CIS:

za 11,5 kJ/mol

Če dodamo -R na TRANS, bo večja NESTABILNOST - 1,3-DIAKSIALNE INTERAKCIJE - kot na TRANS CIS



**MOSTNI SISTEMI**



BICIKLO[2.2.2]OKTAN



- OBSTAJA, zato BREDTOVO PRAVILO ne velja



NE OBSTAJA

BREDTOVO PRAVILO:

Ločna vez ob mostu NI MOGOČA -

= zahteva PLANARNO STRUKTURO

(ima le zgodovinsko vrednost)

VEČJI SISTEMI



AZ BICIKLO[2.2.2.]OKTAN

→ skupina ALKALOIDOV

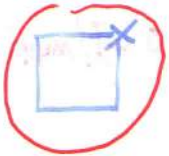
KINUKLIDIN



X-O, NH, S

OKSIRAN (O), AZIRIDIN (NH), TIIRAN (S)

- je bolj napet kot  $\Delta$ :  
C-O krajsa nez kot C-C



X-O, NH, S

OKSETAN, AZETIDIN, TIETAN



nima → je PLANAREN



TETRAHIDROPIRAN

TIAN

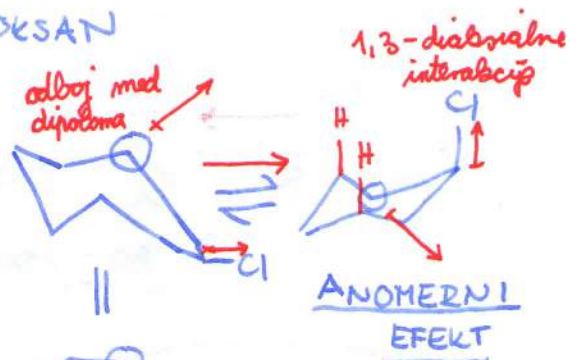
PIPERIDIN

PIPERAZIN

1,3-DIOKSAN



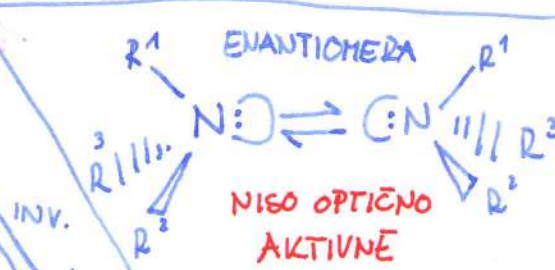
KONFORMACIJA STOLA



HAWORTHOVA  
PROJEKCIJA



PREKLOP OBROČA

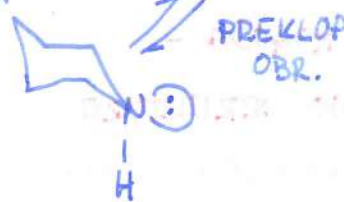


RACEMATI



INV.

INVERZIJA



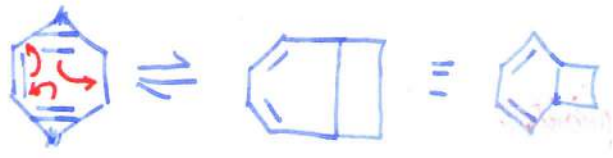
PREKLOP OBR.

! inv. je hitrejša od preklopa

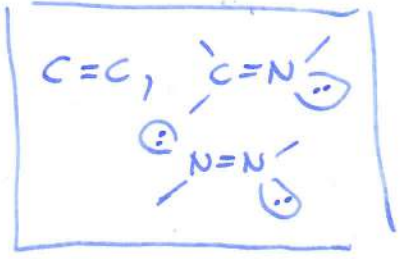
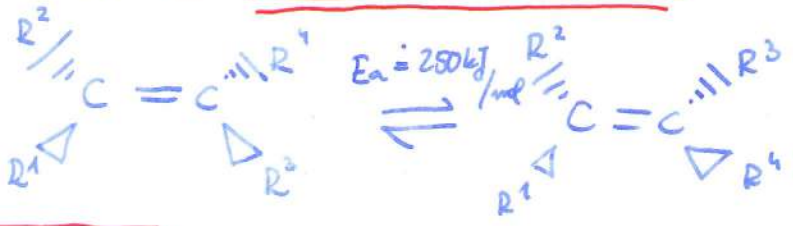


**VALENČNA IZOMERIJA:**

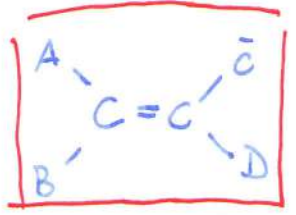
- sodeluje pri KONJUGIRANIH DVOJNIH VEZEH



vracamo se k CIS-TRANS IZOMERIJU:

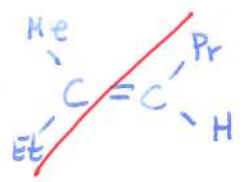


- ① CIS, TRANS OZNAKE ZA
- ② E, Z (ENTGEGEN, ZUSAMMEN)
- ③ SIN, ANTI "GEO" IZOMERIJO

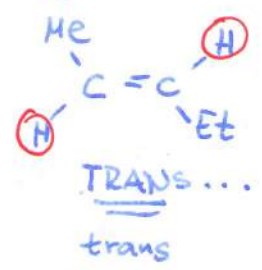
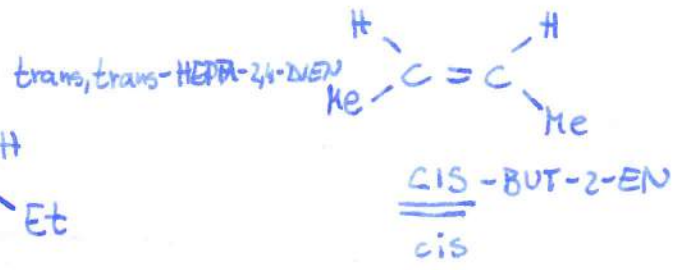
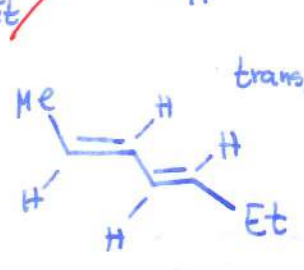


A/C in B/D => CIS  
 A/D in B/C => TRANS

A/B - GEMINALNI SUBST.

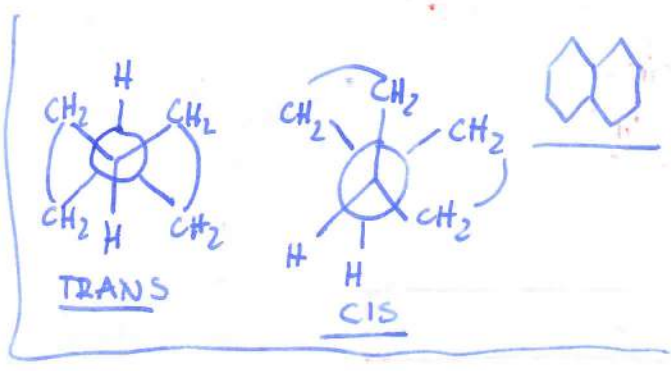
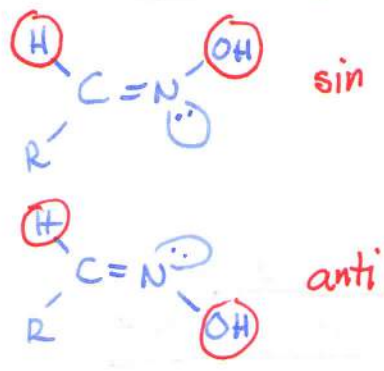


→ SUBSTITUENTA MORATA BITI ENAKA



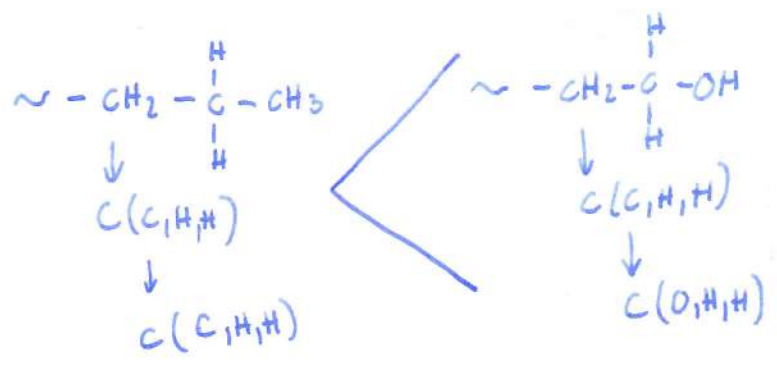


sin, anti - pri N- in AZO-spojninah

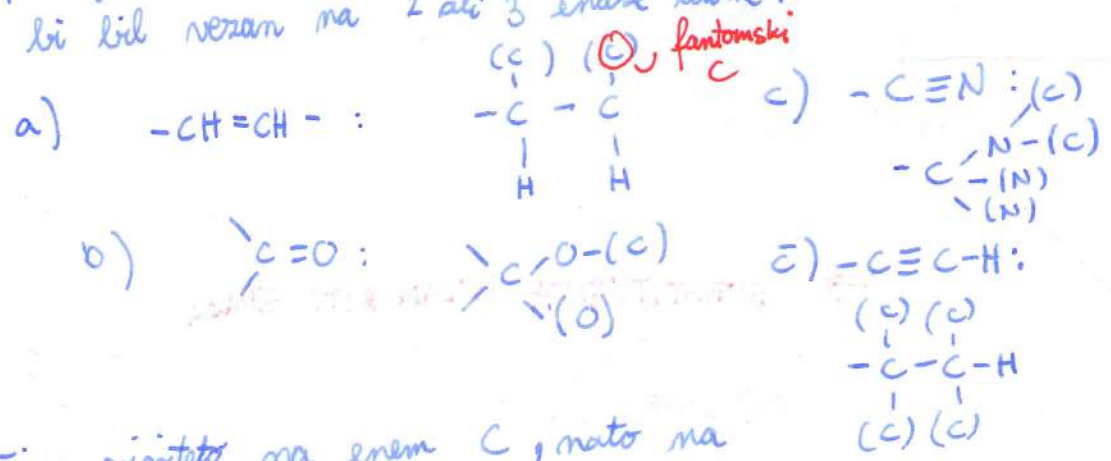


z, e - gospodje Cahn, Ingold in Prelog vrsta priorit

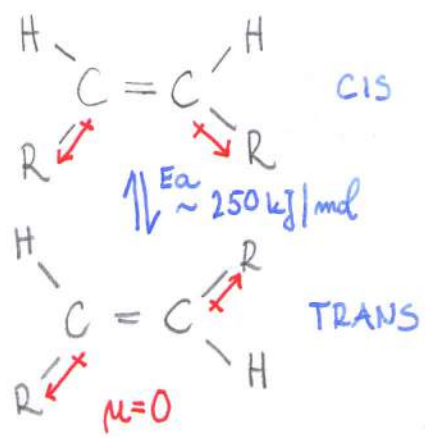
- 1)  $I > Br > Cl > F > CMe_3 > H$  - različna vrsta št.
- 2) pri izotopih ima prednost atom višje mase -  $D > H$
- 3) če sta 2 substituenta (več) na vodiku iz enakih atomov, je potrebno primerjati substituenta na teh 2 atomih  $\Rightarrow$  če ne, gledamo na nadaljnjih atomih (dokler ne pridemo do razlike)



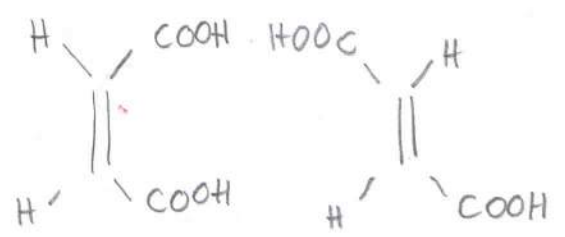
V primeru, da je atom vezan na drugega iz dvojno vezja, gledamo to, kot da bi bil vezan na 2 ali 3 enake atome.



Najprej določimo prioriteto na enem C, nato na drugem C-atomu  $\rightarrow$  nato upotevamo lego prioriteten skupin na obeh atomih. Če sta na isti strani: z konfiguracija; če ne, e konfiguracija.



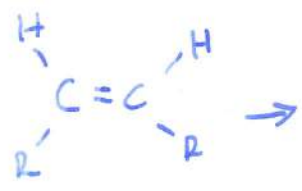
CIS bolj kislá TRANS  
(vodikove vezi)



$T_{\text{tal}}: 130^\circ\text{C} < T_{\text{tal}}: 300^\circ\text{C}$

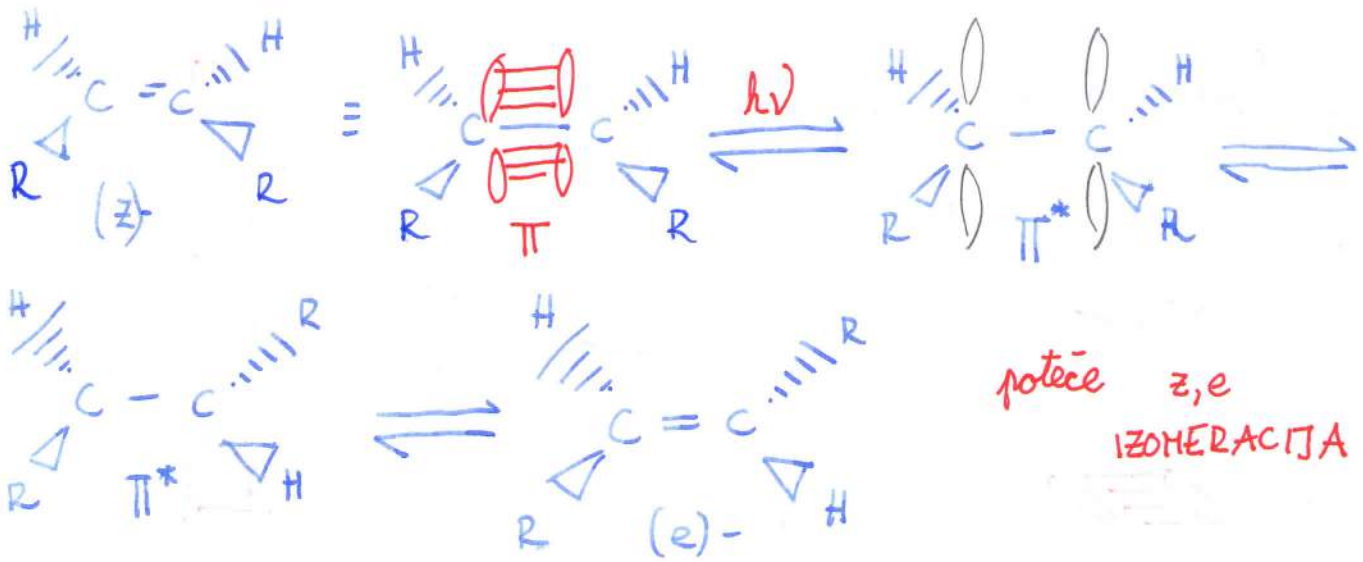
$\Downarrow$   
 lažje se molekule  
 (zaradi večje simetrije)  
 malagajo v  
 skladu

$\int$  (SKLOPITVENA KOSTANTA) = 11-18 Hz TRANS  
 $\int$  ( -11- ) = 6-14 Hz CIS



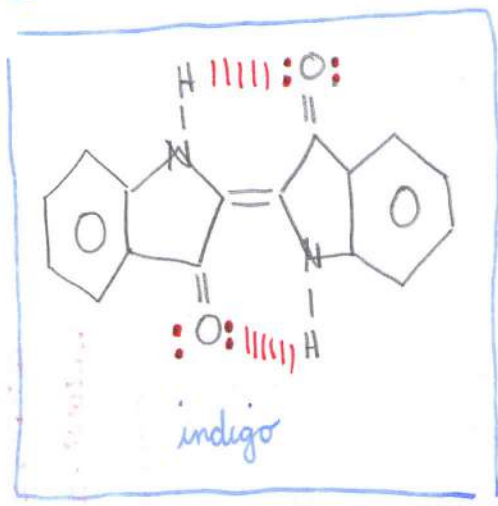
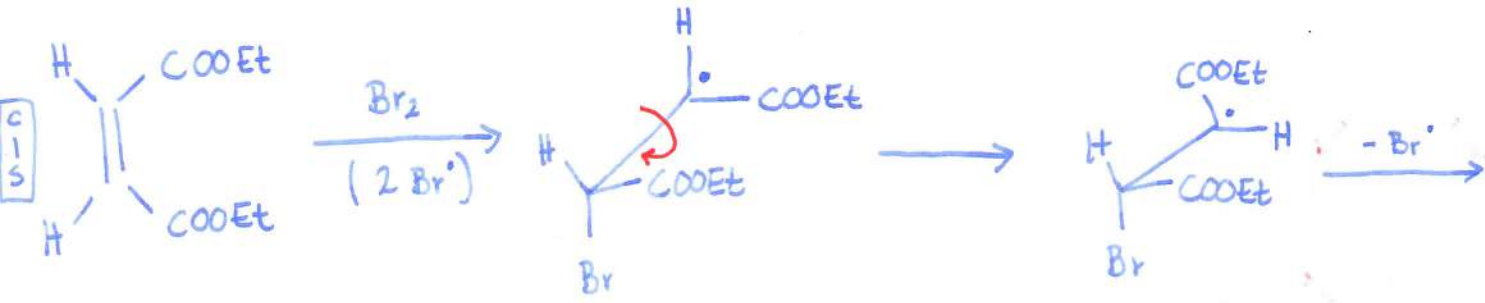
- ① DVOJNO VEZ lahko prekinemo TERMIČNO
- ② Lahko jo prekinemo tudi FOTOKEMIČNO.
- ③ Tudi KATALITIČNO; tvorijo se RADIKALI in ADIRAJO dvojno vez.

DVOJNO VEZ - DOPREKINITEV

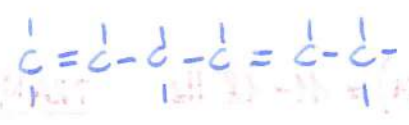


potéce z,e  
IZOMERACIJA

termično oz. fotokemično



1) IZOLIRANE (2,3) VEZI



vezi ne povzročajo interakcij med seboj

2) KUMULIRANE (2,3) VEZI

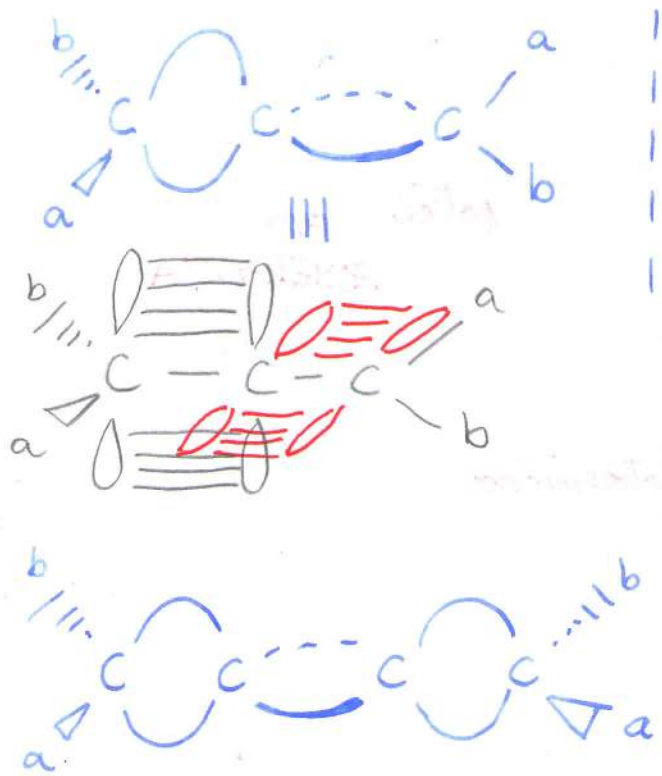


ALENI, KUMULENI



ALENI:

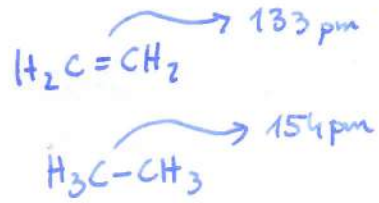
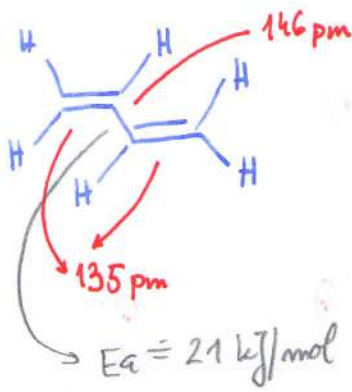
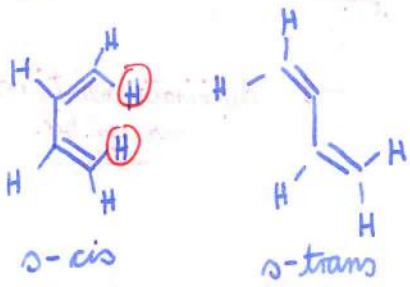
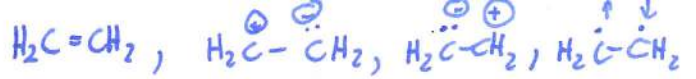
- v naravi jih najdemo v PIGMENTIH
- so zelo reaktivni v primerjavi z molekulami z IZOLIRANIMI vezmi



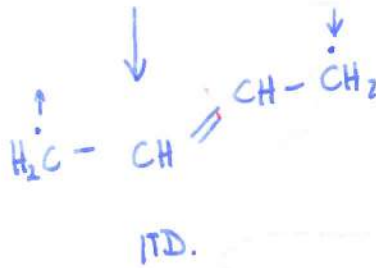
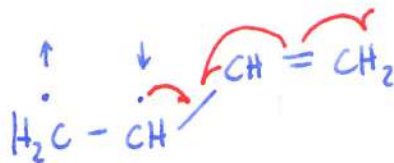
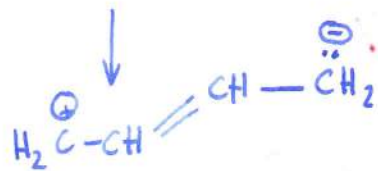
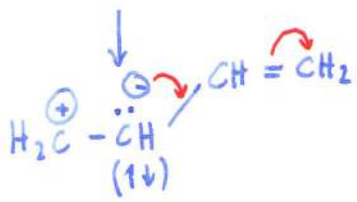
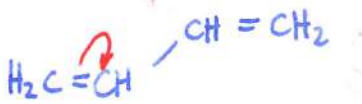
ENANTIOMERA

laho sterilo dvojnih vezi - a,b - TRANS IZOMERIJA

### 3) KONJUGIRANE (2,3) VEZI



$E_a = 21 \text{ kJ/mol}$ ;  $E_a$ , potrebna za rotacijo okoli enojne vezi



$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots + c_n \Psi_n$$

KANONSKE OZ. RESONANENE OBLIKE (MEJNE STRUKTURE)

in sestavek deležev je **VALOVNA FUNKCIJA BUTADIENA**

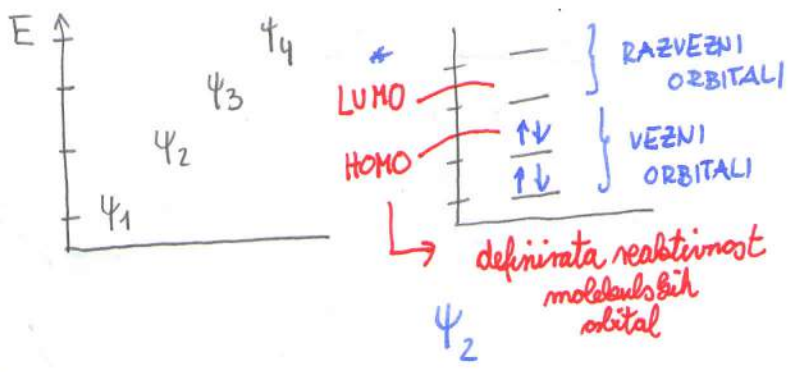
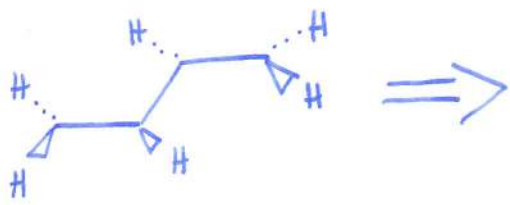
Pravi BUTADIEN je RESONANČNI HIBRID (mešanec).

$\Psi_{1-n}$ ... valovna funkcija posamezne oblike

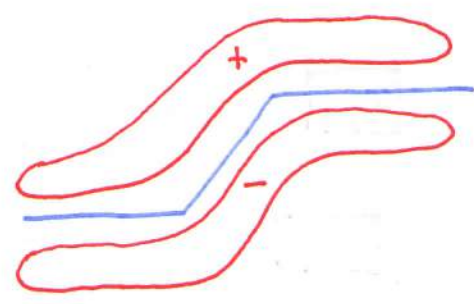
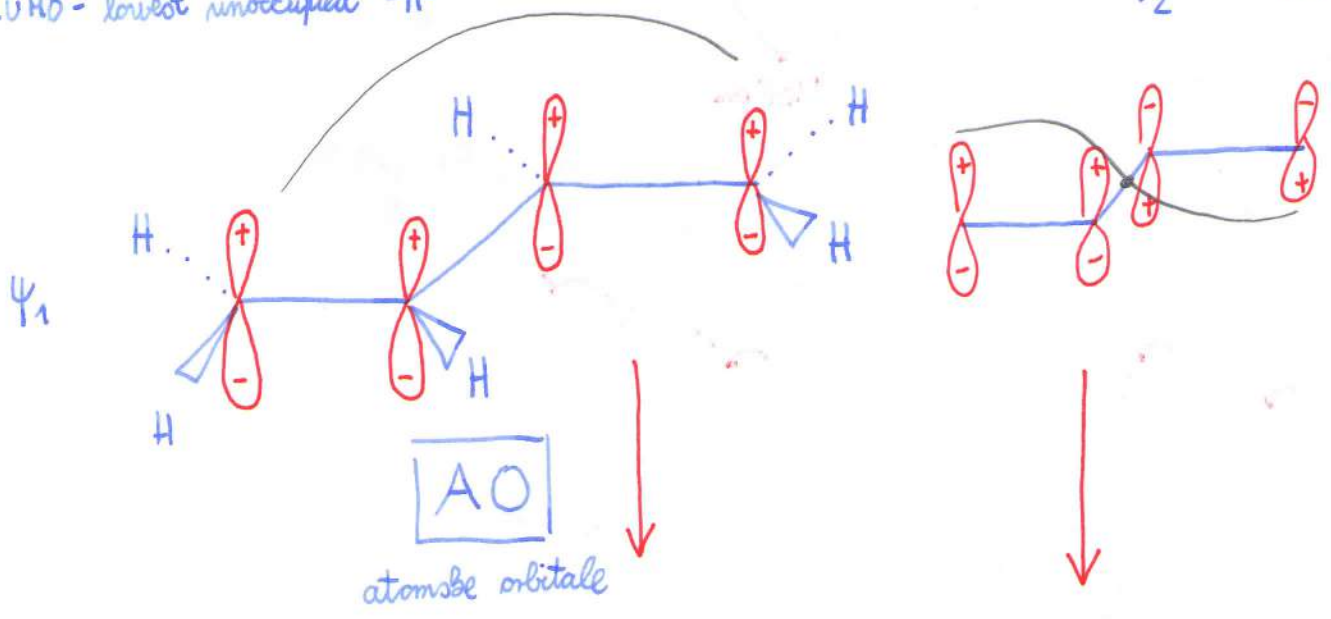
$c_{1-n}$ ... delež posamezne oblike v celotni valovni enačbi

**VALENČNO VEZNI PRISTOP**

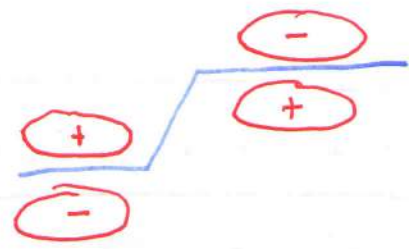
pri razlagi strukture



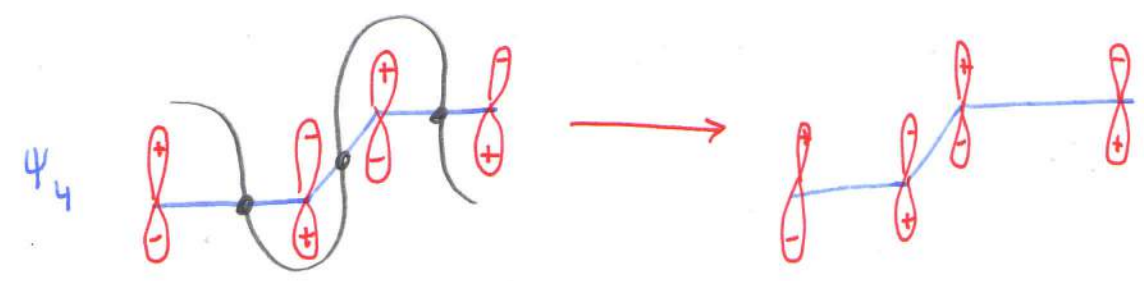
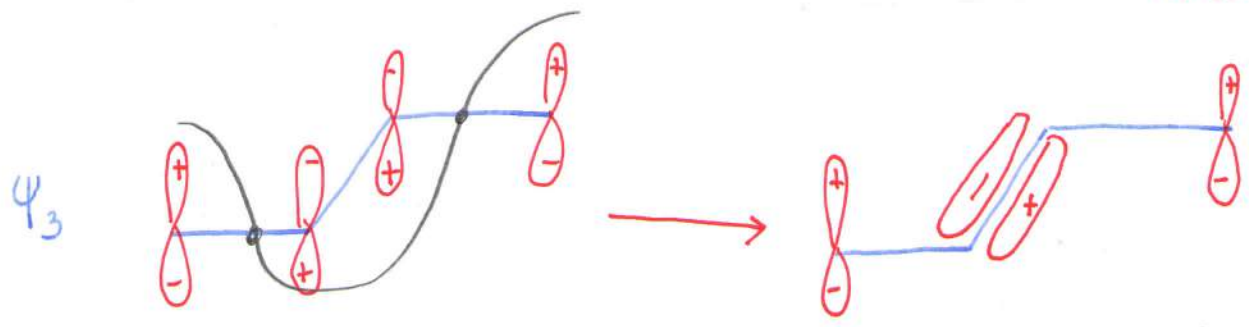
\* HOMO - highest occupied molecular orbital  
 LUMO - lowest unoccupied -||-



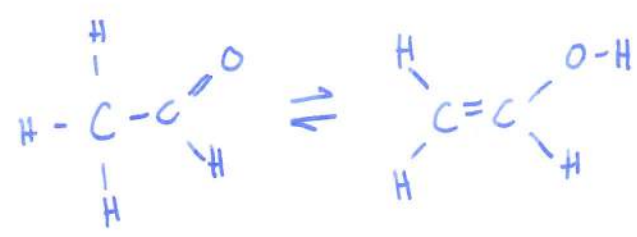
**MO**  
 molekulske orbitale



**MOLEKULSKO ORBITALNI  
 PRISTOP**  
 pri razlagi  
 trustrine



Vse resonančne oblike morajo imeti enako št. e<sup>-</sup> s spajenimi spini; vsi atomi morajo biti vezani v vseh oblikah na istem mestu.

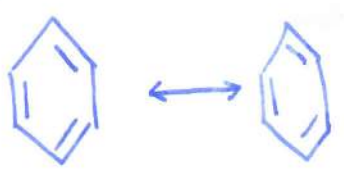


TAVTOMERIJA ≠ RESONANCA

Konjugirani sistemi so mnogo bolj stabilni, kot če ne bi bilo konjugacije - to stabilnost opredelimo z energijo konjugacije oz. RESONANČNO E..

Ja E je tem večja, čim več mešnih struktur lahko napišemo. Prispevek posamezne strukture je tem večji, čim več formalnih kovalent. vezi ta struktura ima; saj imajo te strukture nižjo E..

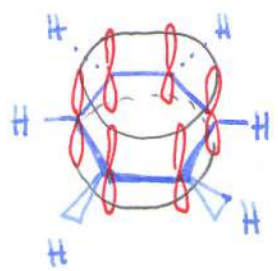
BENZEN:



Tri resonanci je potrebno, da sta vsaj 2 strukturi z najnižjima E.

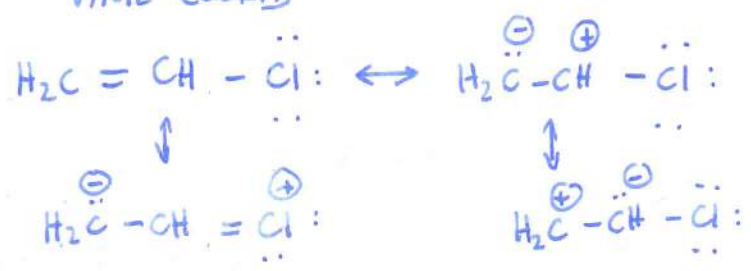
Resonanca pri benzenu je zelo velika.

$$\Psi = 0,5\Psi_1 + 0,5\Psi_2$$



π e<sup>-</sup> OBLAK

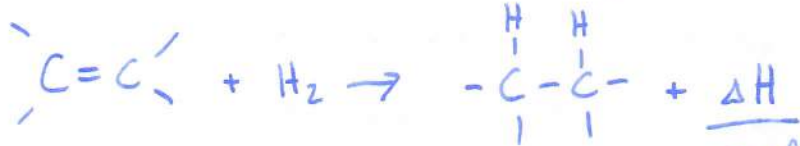
VINIL KLORID



Energija nekega konj. sistema je nižja od E sistema iz enakim št. izoliranih dvoval. To razliko v E imenujemo REZONANČNA E., E. KONJUGACIJE ali E. DELOKALIZACIJE. To E. lahko kvantitativno določimo s pomočjo:

- TOPLOT HIDROGENIRANJA
- SEŽIGNIH TOPLOT
- KVANTNO MEHANSKIH IZRAČUNOV

### Toplota hidrogeniranja



Hidrogeniranje je VEZAVA H<sub>2</sub> na 2,3. vez.

C=C	620 kJ/mol
C-C	348 kJ/mol
H-H	435 kJ/mol
C-H	415 kJ/mol

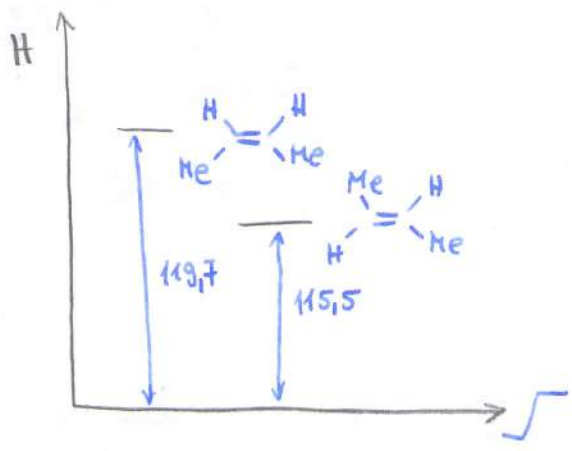
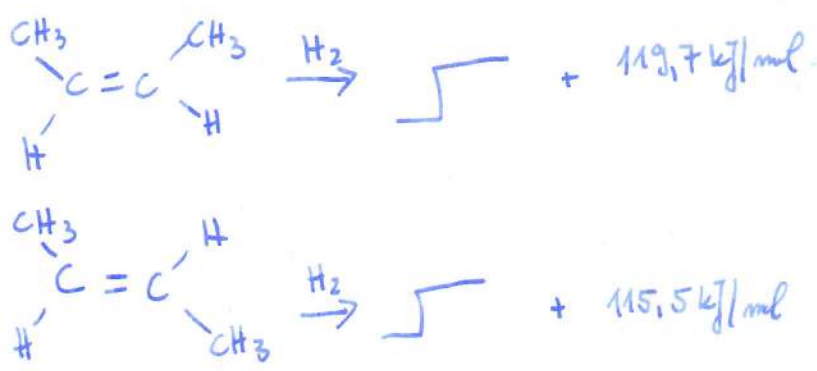
$\Delta H = \oplus$  ENDOTERMNA P.  
 $\Delta H = \ominus$  EKSOTERMNA P.

$$\Delta H = H_{\text{produktov}} - H_{\text{reaktantov}}$$

$$\Delta H = -123 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H \Rightarrow (620 - 348) + 435 = 2 \cdot 415 + \Delta H$$

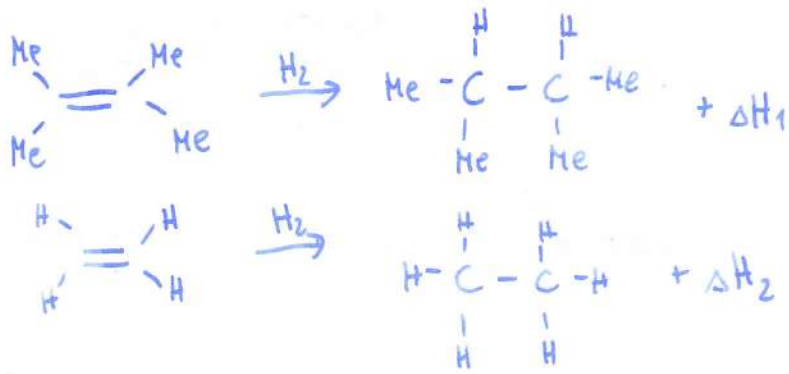
$$\Delta H = -123 \text{ kJ/mol}$$



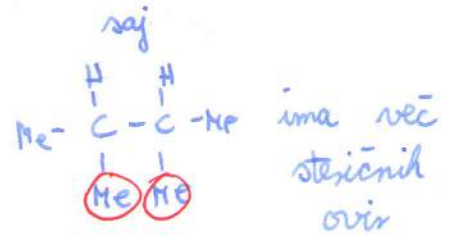
Oba data enak produkt  $\rightarrow$  popoj za računanje stabilnosti in razlika med njima.

$$\Delta H = 4,2 \text{ kJ/mol}$$

Za 4,2 kJ/mol je cis **manj stabilen** od trans but-2-ena  $\rightarrow$  cis je na višjem E. nivoju.



$$\Delta H_1 < \Delta H_2$$

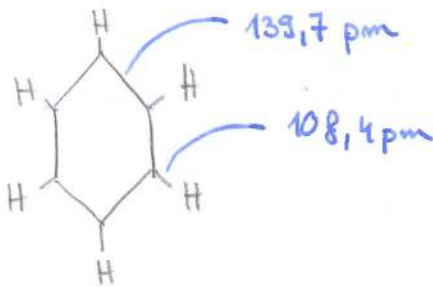


$$\Delta H_{\text{konj}} = 14,7 \text{ kJ/mol}$$

Za 14,7 kJ/mol je KONJUGIRAN BUTADIEN bolj stabilen od navideznega NEKONJUGIRANEGA.



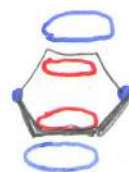
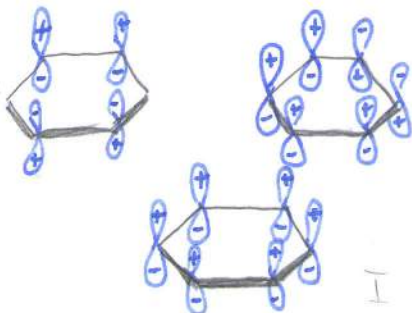
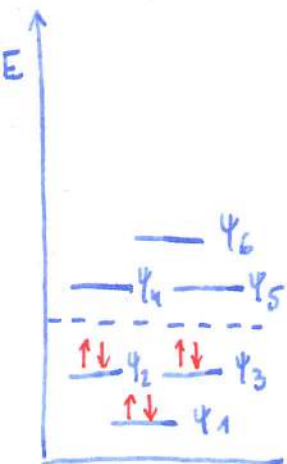
V benzenu so vse C-C vezi enako dolge.



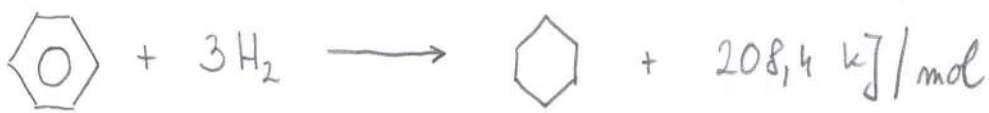
P O Z O V - T E V

AO

MO

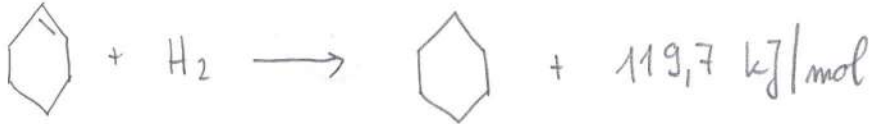






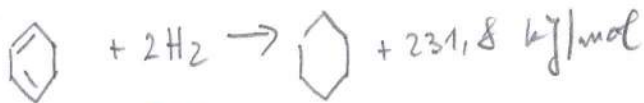
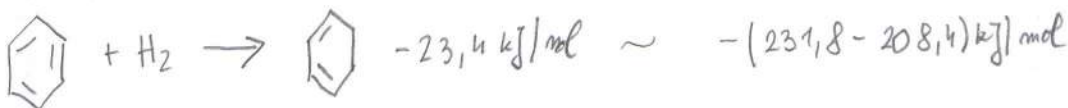
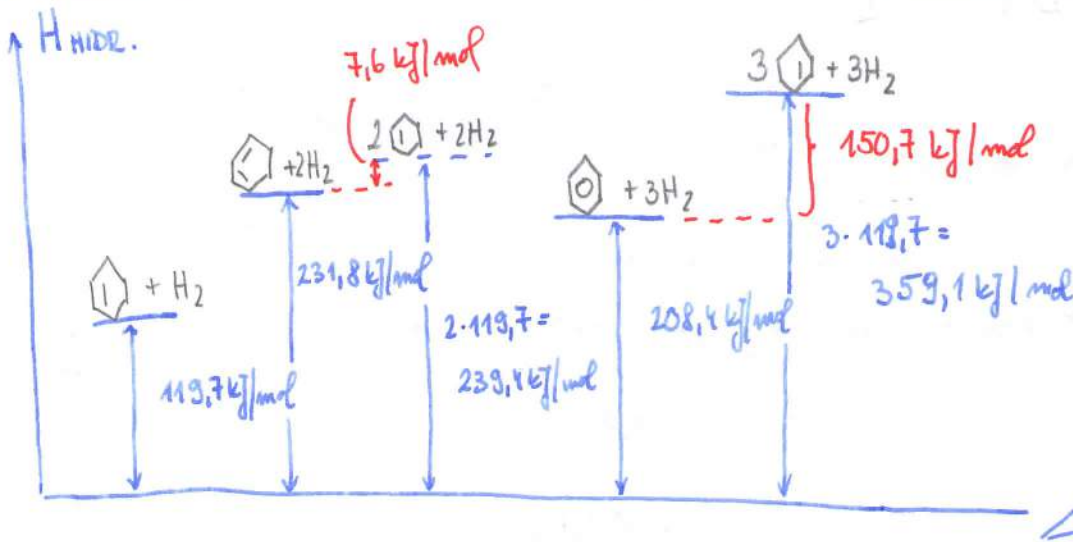
toplota, ki se sprosti pri hidrogeniranju benzena

 - ta ne obstaja, zato za nadomestni reaktant potrebujemo ~~CIKLOBENZEN~~ CIKLOHEKSEN



$$\Delta H_{\text{konj}} = 150,7 \text{ kJ/mol}$$

Za 150,7 kJ/mol je KONJUGIRAN BENZEN bolj stabilen od navedenega NEKONJUGIRANEGA.



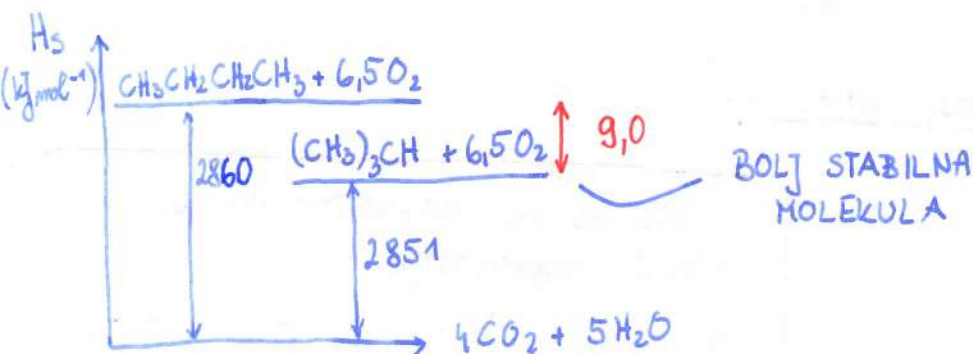
ENDOTERMNA R.  
sej je potrebno premagati E konjugacije

EKSOTERMNA R.



Pri teh CH velja za sežigne toplote ADITIVNOST  $\Rightarrow$

$$CH_2 / 660 \text{ kJ/mol}$$

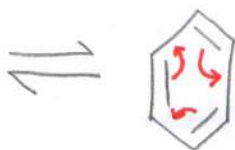
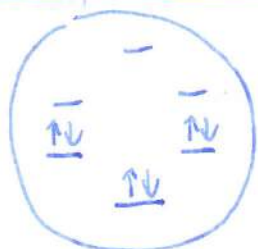


## AROMATIČNOST

### POGOJI ZA AROMATIČNOST:

- CIKLIČNA SPOJINA
- $(4n+2) \pi e^-$ ;  $n=0,1,2,\dots$
- PLANARNOST
- POPOLNA KONJUGACIJA

Definiral jo je Erich Hückel.



več C-C vezi  
so ENAKO DOLGE

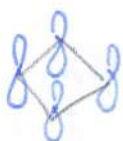


CIKLOBUTA-1,3-DIEN



NESTABILNA,

vezi C-C niso  
enako dolge



zaradi neugodnega  
št.  $\pi e^-$  struktura  
ni STABILNA;  
je ANTIAROMATSKA

parablene p  
orbitale so  
"prisiljene  
sodelovati"

### 1,3,5,7-CIKLOOKTATETRAEN



ni planarna

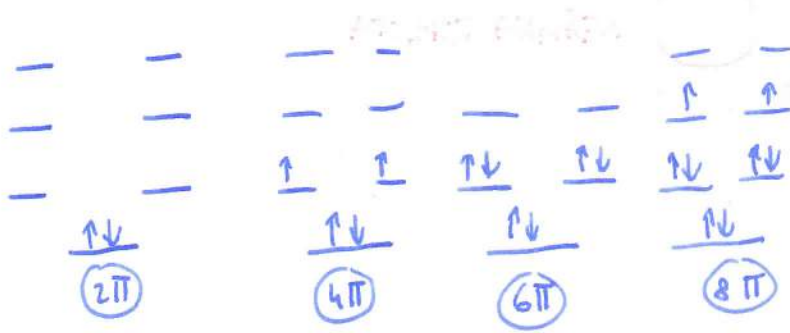
če bi bila planarna  $\Rightarrow$   
ANTIAROMATSKA



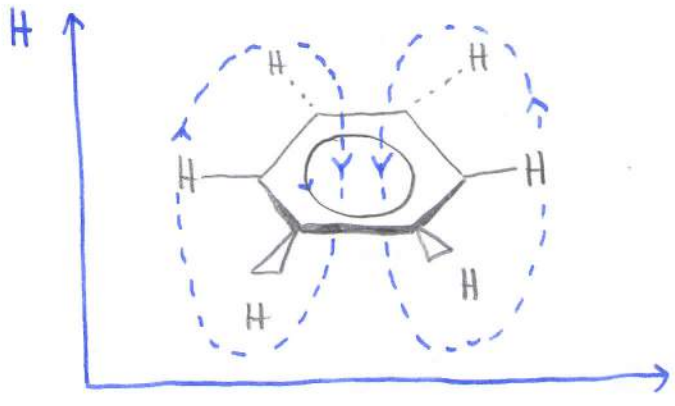
NEAROMATSKA

C=C 133 pm

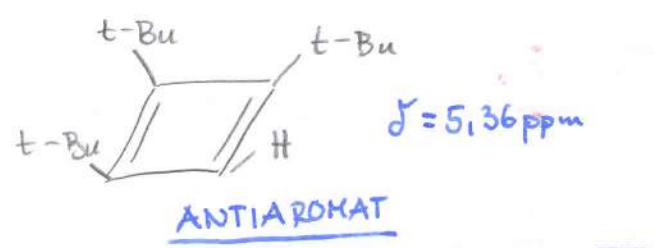
C-C 146 pm



Pri aromatih nastopa DIAMAGNETNI pretoki e<sup>-</sup>.



Benzen se na MAGNETNO POLJE postavi PRAVOKOTNO.  
Mag. polje povzroči, da π e<sup>-</sup> začnejo CIRKULIRATI in s tem inducirajo NOVO MAGNETNO POLJE.  
Ja pa pomaga ZUNANJEMU MAG. POLJU stimulirati vodilne v benzenu.  
Vodikovi atomi se pojavijo prej v NMRju.



ANTIAROMATI delujejo nasprotno kot AROMATI.

BENZEN

- $\delta = 7,4 \text{ ppm}$  (H-atom)
- $\delta = 0 \dots$  standard TMS ( $\text{Me}_4\text{Si}$ )
- $\delta_{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2} = 5,64 \text{ ppm}$

Za prepoznavanje AROMATICNOSTI pri NMRju lahko uporabimo podatke iz SKLOPITVENO KONSTANTO ( $J$ ). Ja se meri v  $\text{Hz}$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

P: C-C 0  
C=C 1  
red π vezi

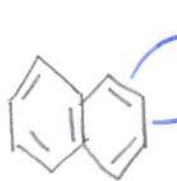


dolžine vezi v benzenu:

$$134 \text{ pm} \cdot \frac{2}{3} + 154 \text{ pm} \cdot \frac{1}{3} = 140,67 \text{ pm}$$

iz rentgenske slike: 139,7 pm

$J_{ORTO} = 8,0 \text{ Hz}$   $\approx$  benzenu  
 $J_{EKSP.} = 7,4 \text{ Hz}$



NAFTALEN

$P = 0,725$

$P = 0,603$

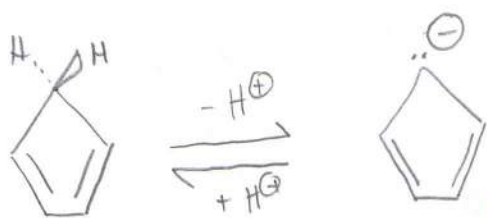
$J_{rač.} : C_1-C_2 : 8,1 \text{ Hz}$

$C_2-C_3 : 6,6 \text{ Hz}$

$J_{EKSP.} : C_1-C_2 : 8,1 \text{ Hz}$

$C_2-C_3 : 6,4 \text{ Hz}$

pKa

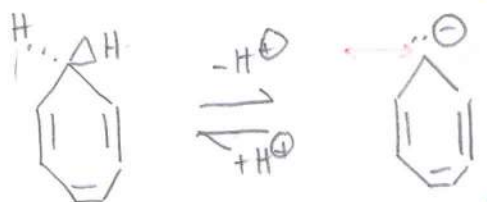


16

BOLJ KISEL

$6Te^-$

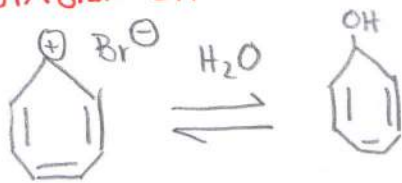
AROMATSKI  $\Rightarrow$  BOLJ STABILEN ANION



36

$8Te^-$

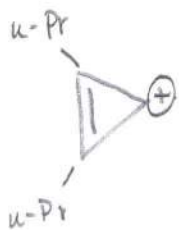
OCENA STABILNOSTI KARBOKATIONA:



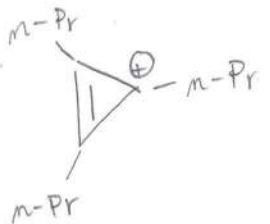
$pK_{R^+} = 5,3$



$\frac{[R^+]}{[R-OH]} = 1 \rightarrow pK_{R^+} = \dots$



2,7



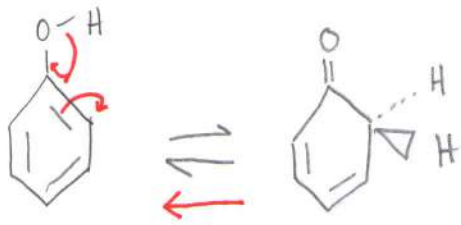
7,2

$\rightarrow$  najbolj stabilen, saj ga pri višjem pHju lažje pretvorimo  $\rightarrow$  reakcija z višanjem pHja (oz. nižanjem konc.  $H_3O^+$ ) pomalneje v

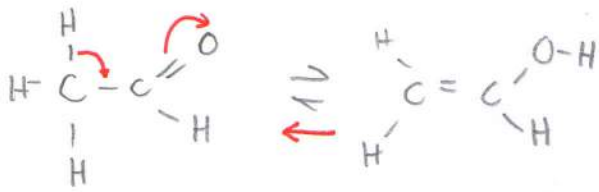
desno:



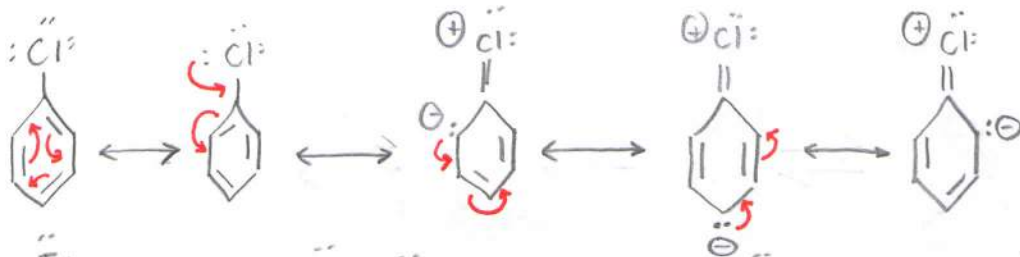
$pK_{R^+}$  je pH vrednost, pri kateri polovico kationov pretvorimo v  $R-OH$



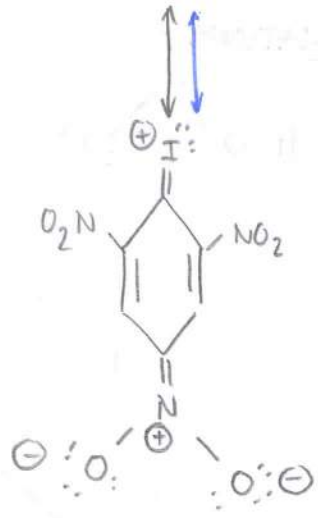
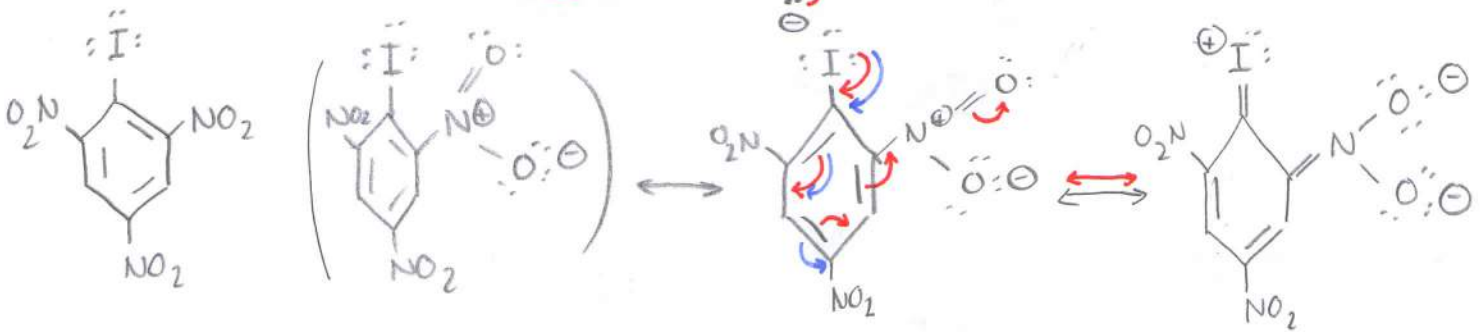
stabilnost je odvisna od ENERGIJ VEZI in AROMATIČNOSTI



stabilnost je odvisna od ENERGIJ VEZI

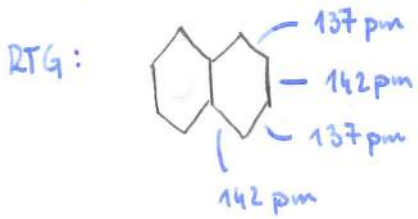
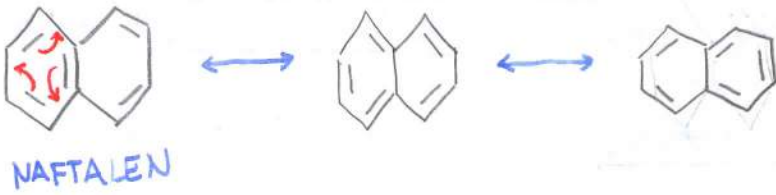


RESONANČNE OBLIKE





BIFENIL je AROMATSKI, saj je sestavljen iz 2 BENZENOVIH obročev

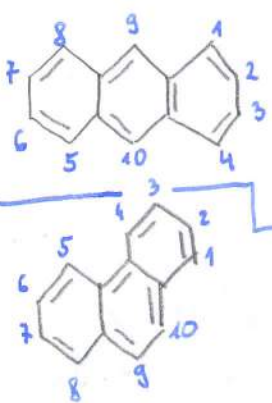


$P_{1,2} = 0,725$   
 $P_{2,3} = 0,603$   
 $J_{1,2} = 8,1 \text{ Hz}$   
 $J_{2,3} = 6,4 \text{ Hz}$   
 $\Delta H_{\text{konj.}} = 256,9 \text{ kJ/mol}$

enojna vez

$C_1-C_2: 2/3 = + 1/3 \ominus$   
 $C_2-C_3: 1/3 = + 2/3 -$

ANTRACEN



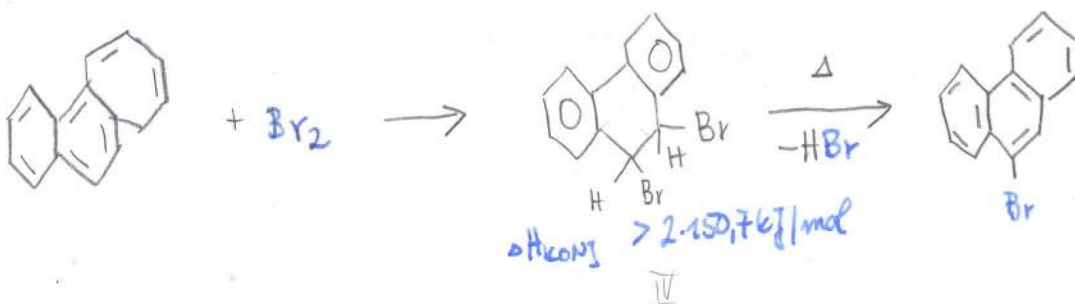
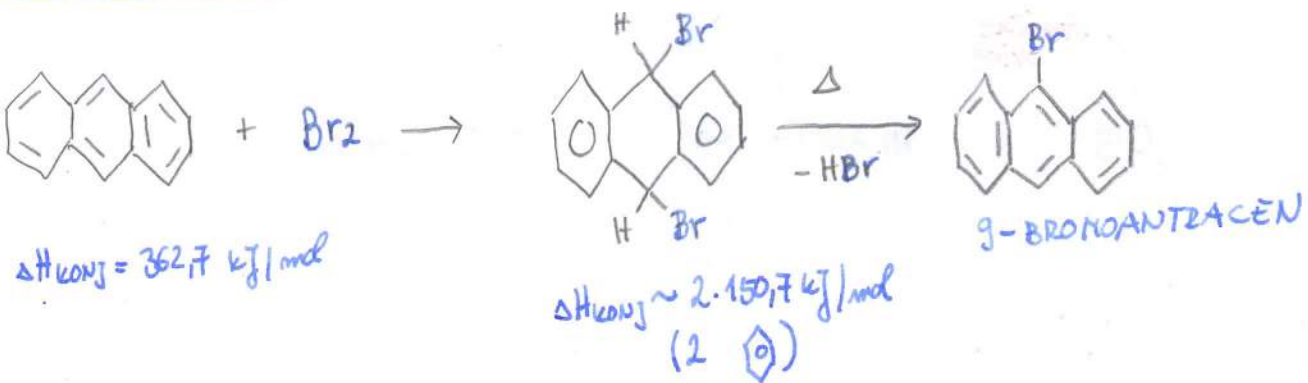
Delež  $\ominus$  :  
 dvojnja vez

$C_1-C_2: 3/4$   
 $C_2-C_3: 1/4$   
 $J_{1,2} = 8,3 \text{ Hz}$   
 $J_{2,3} = 6,5 \text{ Hz}$

ANTRACEN

$\Delta H_{\text{konj.}} = 387,8 \text{ kJ/mol}$

FENANTREN (ima eno kon. strukturo več)  
(5 različnih kon. struktur)

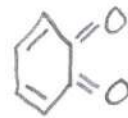




NAFTALEN



PENTALEN

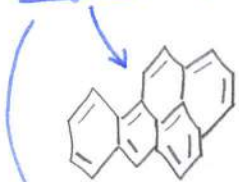


o-BENZOKINON

Če dodajamo benzenove kroge, to prispeva k stabilnosti ben. struktur in k večji pričakovani adicijski kot substitucijski. Spojine so čim bolj obarvane (naftalen je oranžen, pentalen moder).

Benzen in njemu podobne\* spojine so nevarne (angulane so bolj KANCEROGENE od linearnih). \* neč c1ccccc1 obrobo

Je spojine najdemo v nafti, premogu, cigaretih, mesu (KI HRUŠTA 😊).

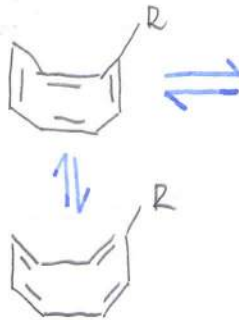
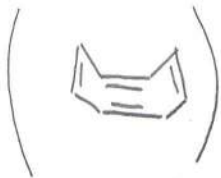


BENZO[a]PIREN  
delo kancerogen

POLICIKLIČNI AROMATI

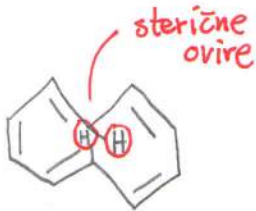
ANULENI so MONOCIKLIČNI POPOLNOGA KONJUGIRANI POLIENI.

[8]ANULEN



NI AROMATSKA  
(nepravilno št.  $\pi e^-$ )

[10]ANULEN

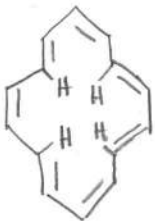


sterične ovire

NI AROMATSKA

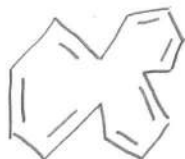
(ni planarna)

[14]ANULEN



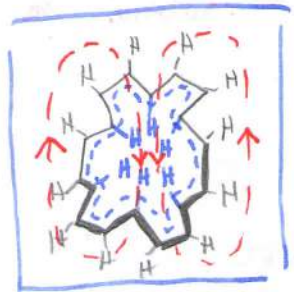
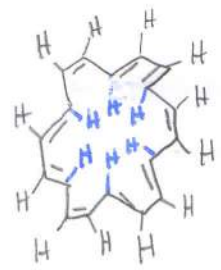
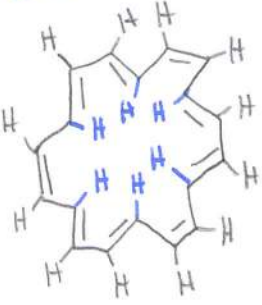
v kristalu

v raztopini  
dve obliki



DELNO AROMATSKI

[18] ANULEN



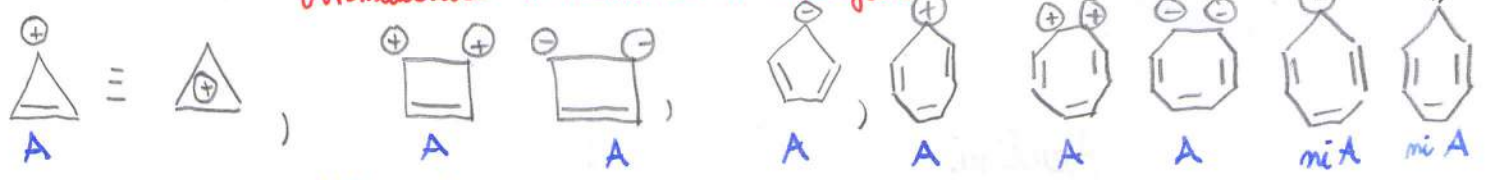
ODSEŃENI VODIKI  
 za 12 H  $\delta = 9,28 \text{ ppm}$   
 za 6 H  $\delta = -2,99 \text{ ppm}$   
 ZASEŃENI VODIKI

— dolžina vezi 138-142 pm

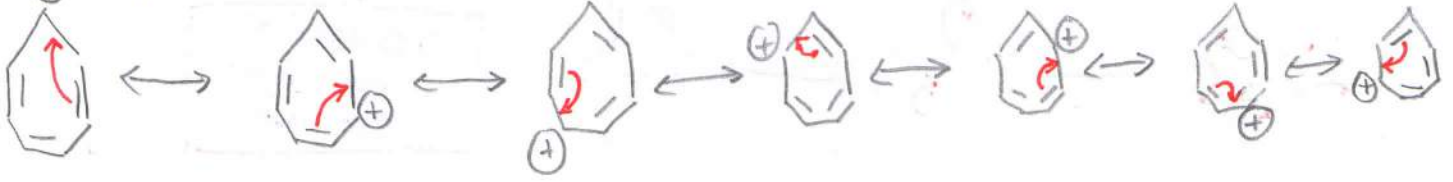
AROMATSKA

ODSEŃEN ... pomagajo / so rahljeno razredni vpliva mag. polja (levo na merilniku)  
 ZASEŃEN ... jih je potrebno še dodatno razbuditi (desno na merilniku)

Aromaticnost v sistemih z nabojem

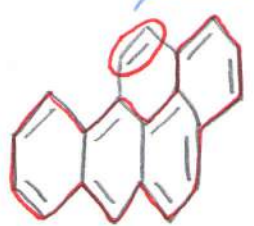


primer kanonskih struktur:



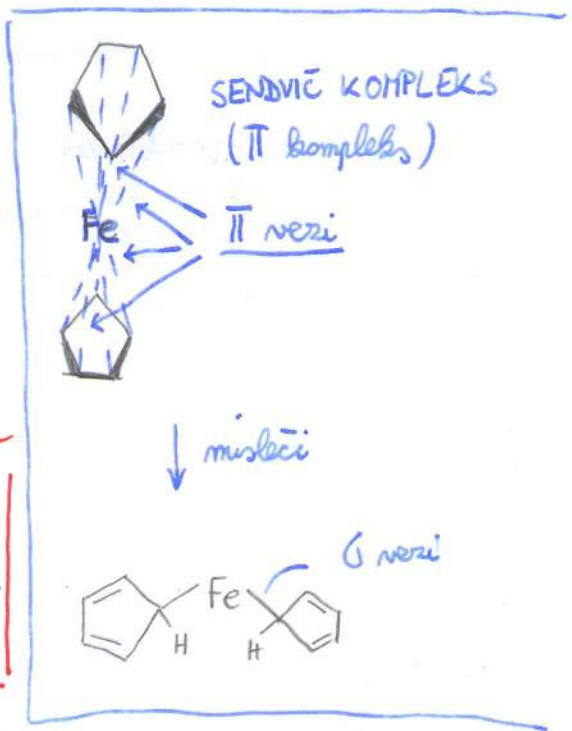
- ANTIAROMAT

(nepravilno št.  $\pi e^-$ , molekula prisiljena v ravnino)



AROMATSKI SISTEM  
 ( $18 \pi e^-$ )

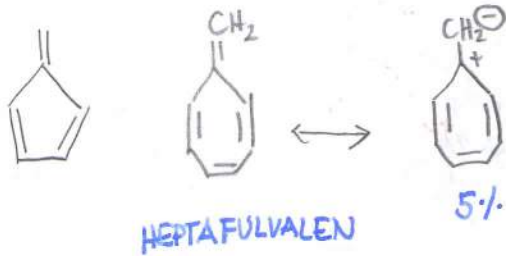
v oseh kan. strukturah je tu prisotna = vez



Sistem podvrša na vsak način storneti k AROMATICŃOSTI (tudi moŃna IZKLUČITEV = VEZI) in nasprotno se upira ANTIAROMATIČŃOSTI.



## Fulveni in fulvaleni



DELNO AROMATSKA (5%)

SPOJINA



DELNO AROMATSKA (22-30%)

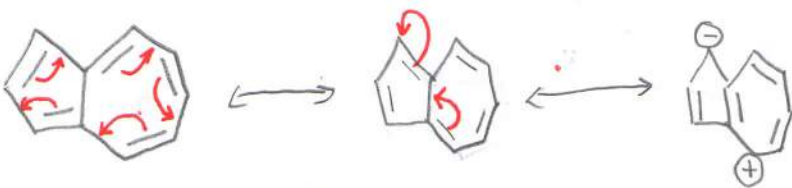
SPOJINA



KALICEN

(iz kalice (belih))

## Azuleni



$\Delta H_{konj} = 67 \text{ kJ/mol}$

NEBENZENOIDNA  
AROMATSKA  
SPOJINA

$\mu = 0,8 \text{ D}$

DIPOLNI  
MOMENT

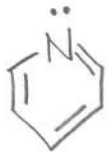


NI AROMATSKA,  
MOŽNO CELO  
ANTIAROMATIČNO  
STANJE

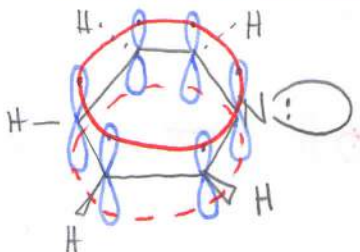
# Heteroaromati (N, S, O, P, As, Sb...)

Unos heteroatomov v aromatske spojine povzroči nekatere spremembe:

- različne dolžine vezi
- različni koti
- različna EN C-a in heteroatoma povzroči dipolni moment



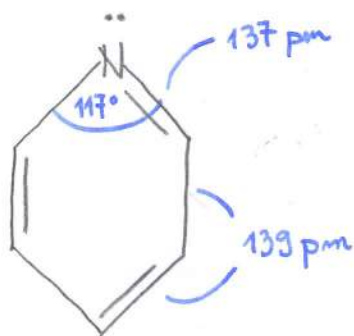
PIRIDIN



$e^-$  par leži v ravnini vodikov

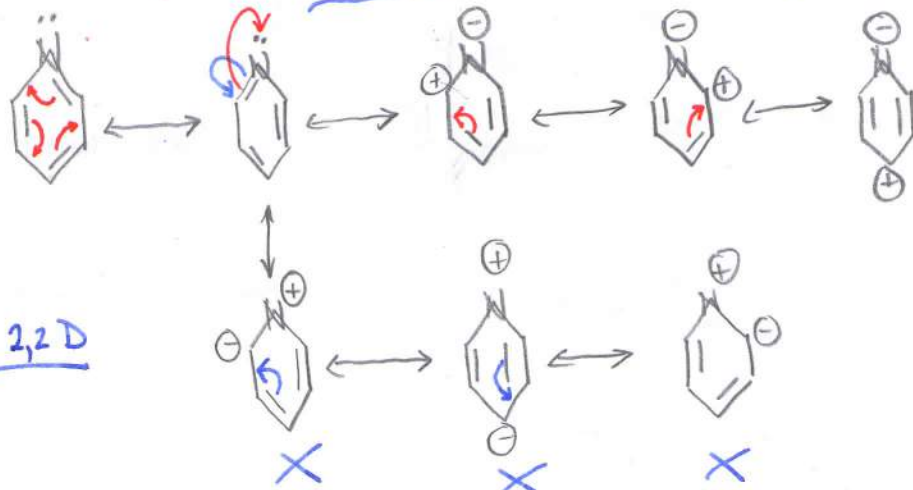
AROMATSKI ( $\pi e^-$  v nevznem el. paru ne sodeluje pri  $\pi$  oblaku)  
 $\Delta H_{konj} = 133 \text{ kJ/mol}$

Spojina je BAZIČNA (N:).



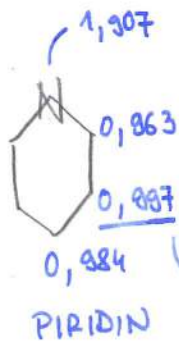
$117^\circ < 120^\circ$   
 $137 \text{ pm} < \text{dolžina } C-C_2$

N ima  $8e^-$

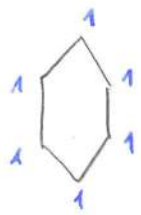


$\mu = 2,2 \text{ D}$

N ima  $6e^-$



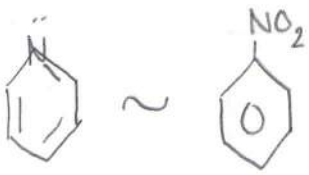
PIRIDIN



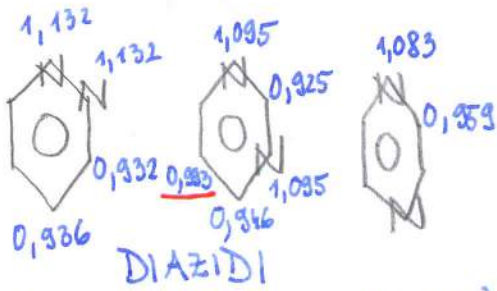
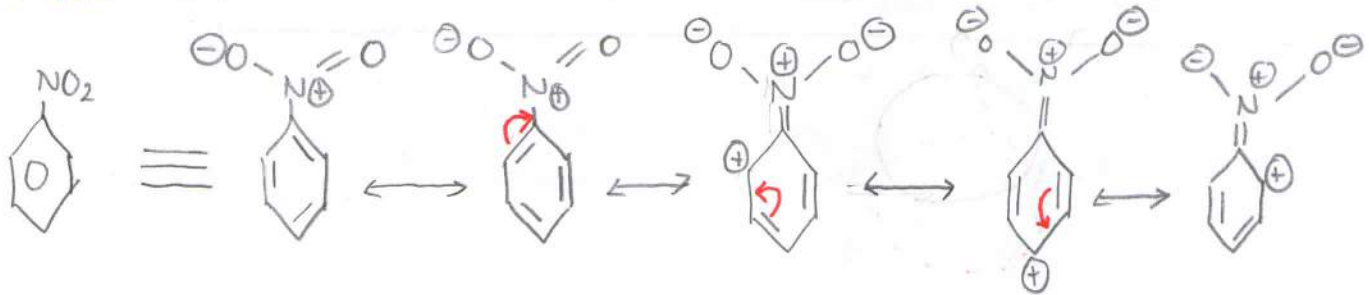
BENZEN

posledica resonančnih struktur

Heteroaromate opredelimo kot AROMATE s POKANJKANJEM  $e^-$  na JEDRU.



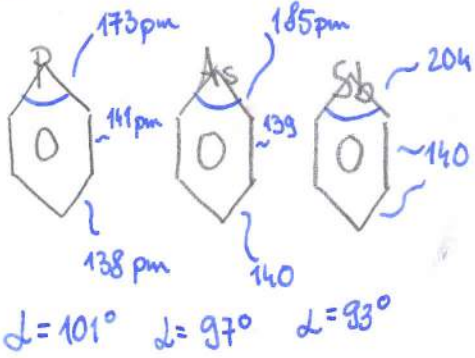
podobna REAKTIVNOST  
 PIRIDINA in NITROBENZENA



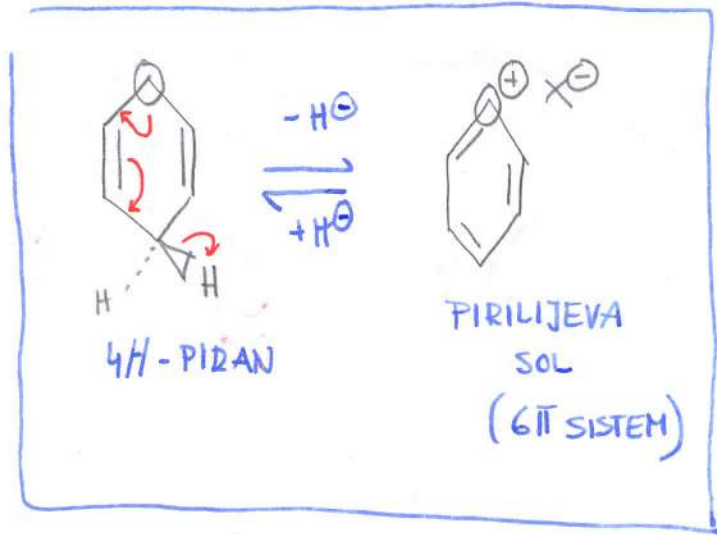
(PIRIDAZIN, PIRIMIDIN, PIRAZIN)

~ 100 kJ/mol

Resonanca deluje na orto in para mestih, ne pa na meta.

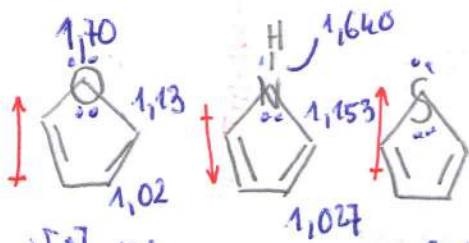
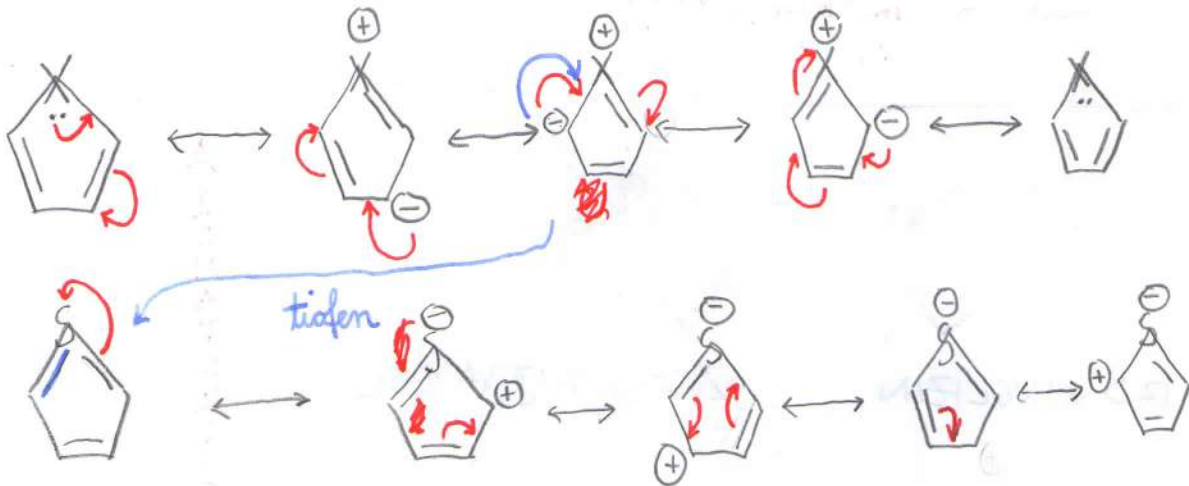
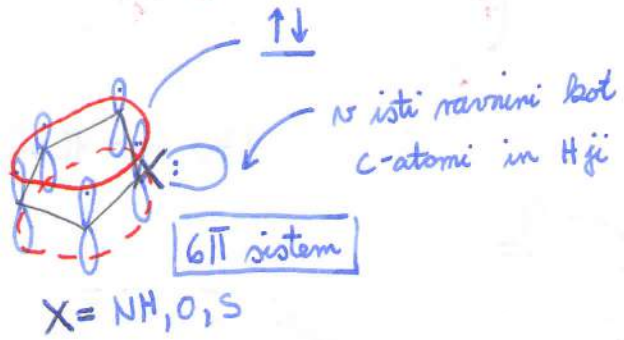


AROMATIČNOST  
 dolžina vezi —, =





Sistemi s pribitkom  $\pi e^-$ .



$\angle [^\circ]$	106	109	91
X-C <sub>2</sub> [pm]	136	138	171
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> [pm]	136	137	137
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> [pm]	143	143	142
$\mu [D]$	0,71	1,84	0,52
$\Delta H_{\text{korj}} [kJ/mol]$	67-96	88-110	116-130

↑ največ resonančnih struktur

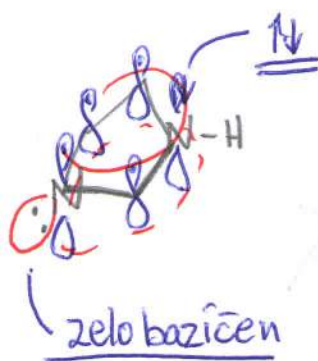
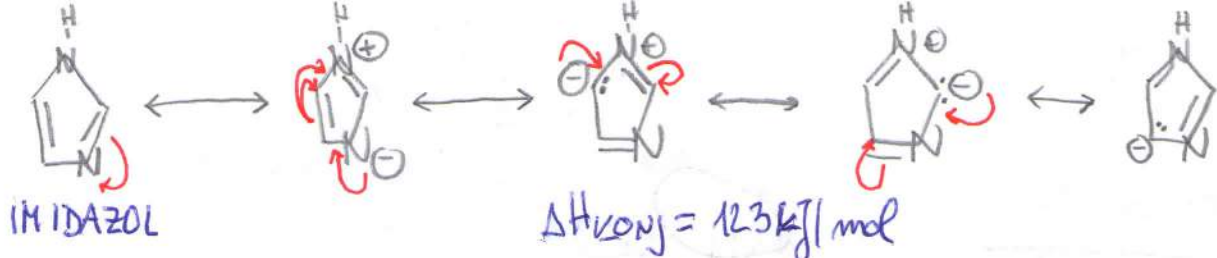
velik razpon med podatki  $\Rightarrow$  KEMIJA je EKSPERIMENTALNA znanost

Tri šestčlenskih heterocibilnih imenujemo splojne sistemi s pomarjkanjem  $\pi e^-$ , petčlenske pa sistemi s pribitkom  $\pi e^-$ .

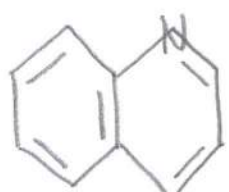
O je bolj EN od N in S.

N lažje odda  $\pi e^-$  na jedro, ker je manj EN od O.

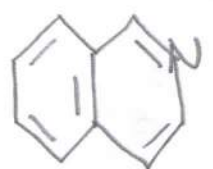
S delno  $\pi e^-$  da na jedro, delno pa na S (d orbitale).



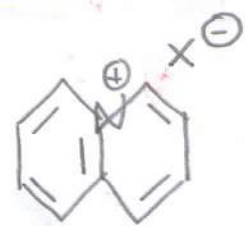
- PIRIDINSKI DÜŠIK  
- PIROLSKI DÜŠIK



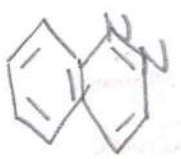
KINOLIZIN



IZO KINOLIZIN



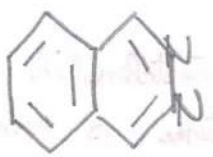
KINOLIZINIJEVA SOL



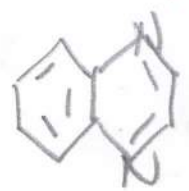
CINOLIN



KINAZOLIN



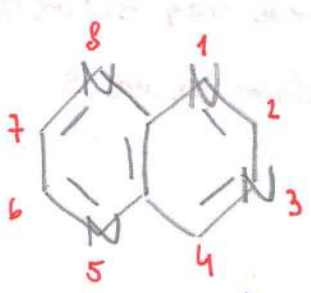
FTALAZIN



KINOKSALIN

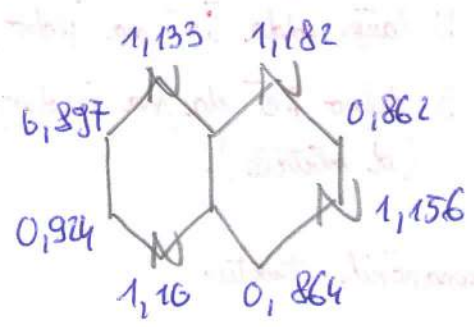
AROMATSKI SISTEMI

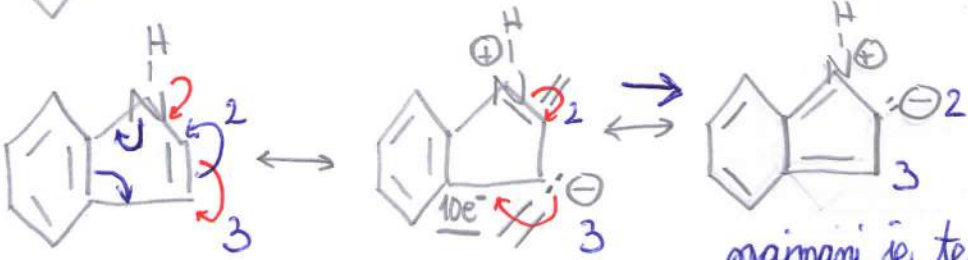
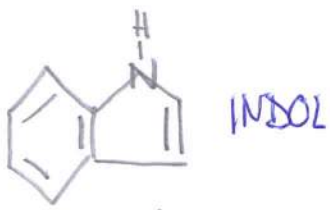
dušikovi e<sup>-</sup> me sodelujejo pri konjugaciji



PTERIDIN

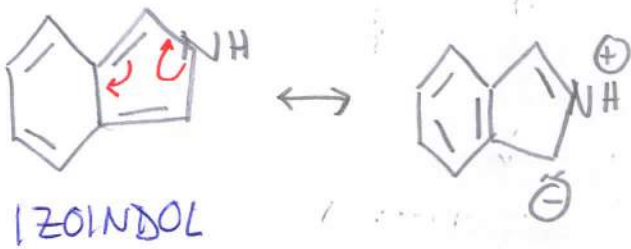
(barva metuljev)



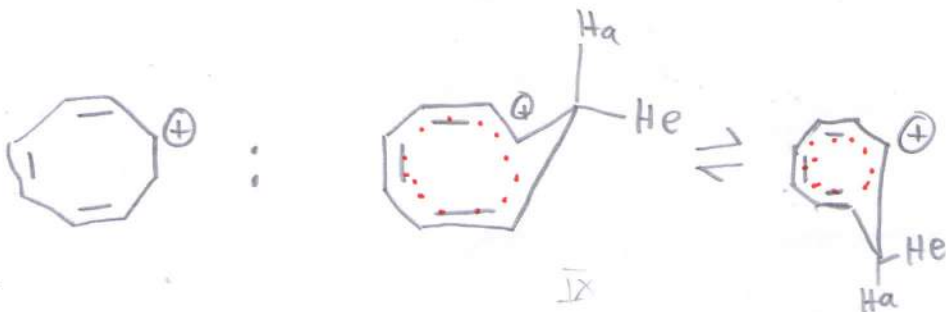
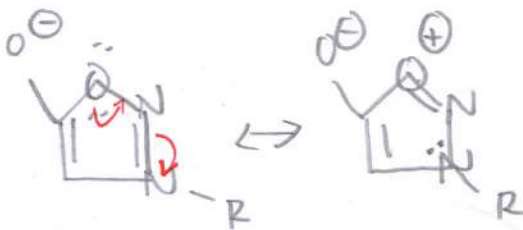
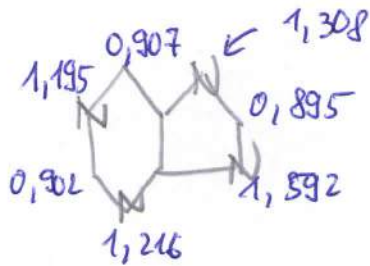
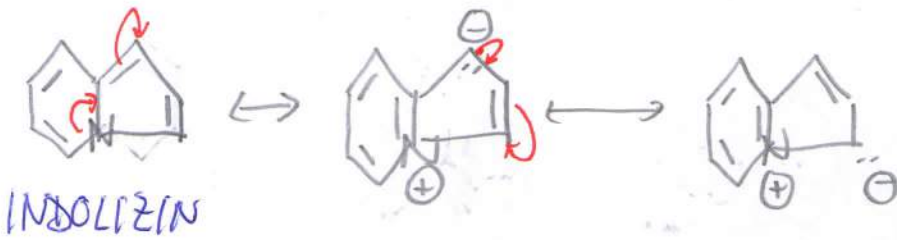


majmanj je te nes. oblike, saj je porušena benzenova struktura

↙  
največ e<sup>-</sup> gostote je na mestu C<sub>3</sub>



rahlo aromatična spojina

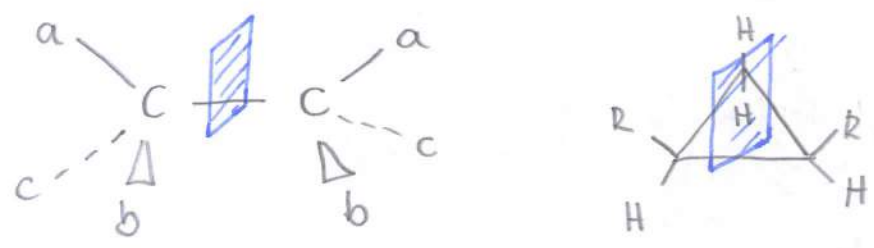


HOMOAROMATičNOST

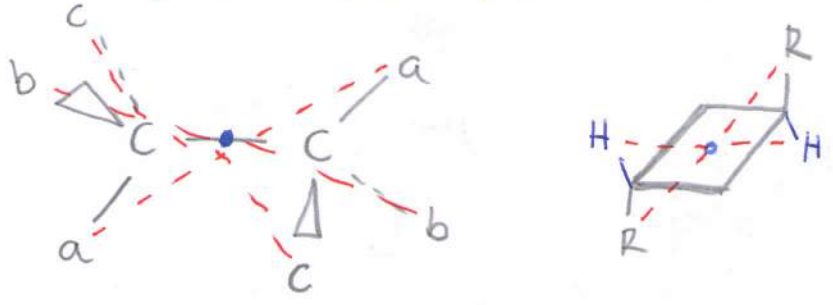
# STEREOKEMIJA

Pravna na RAZLIČNI PORAZDELITVI atomov pri ISTI SEKVENCI.  
Že leta 1874 je van t'Hoff predvidel STEREOIZOMERIZO.  
Vzledamo si ELEMENTE SIMETRIJE:

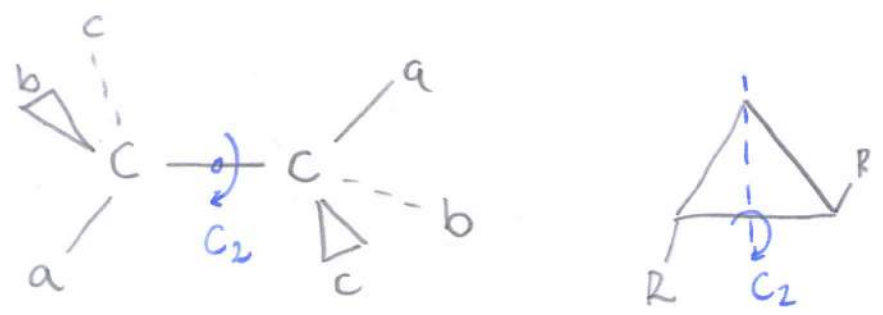
- RAVNINA SIMETRIJE (izrcalna ravnina)  $\sigma$   
Če skozi neko molekulo lahko postavimo neko ravnino, skozi katero izrcalimo  $\frac{1}{2}$  molekule in če po izrcaljenju dobimo enako molekulo, pravimo, da ima molekula RAVNINSKO SIMETRIJE.



- CENTER SIMETRIJE (center inverzije)  $C_i$   
Če neko spojino lahko izrcalimo skozi neko točko tako, da dobimo proutno molekulo, pravimo, da ima spojina CENTER SIMETRIJE.

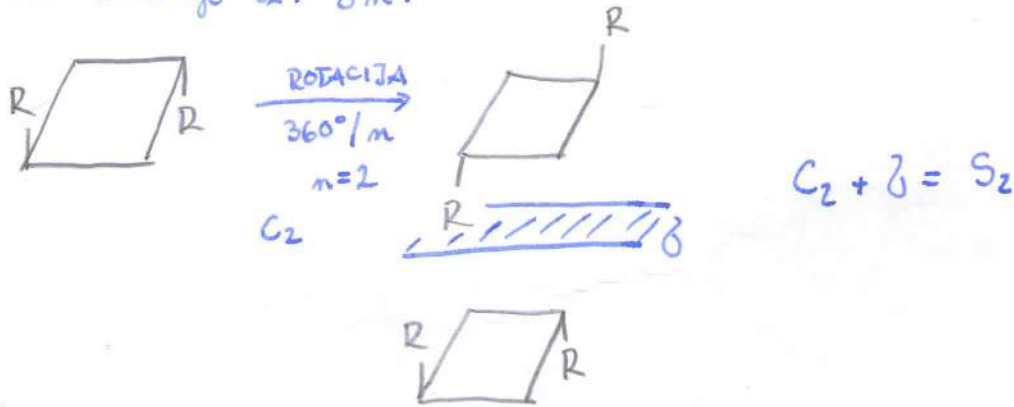


- ENOSTAVNA ROTACIJSKA OS  $C_n$   
Spojina jo ima, če rotacija spojine okrog te osi za  $\frac{360^\circ}{n}$  daje isto spojino.  $n$  pomeni  $n$ -kratna OS SIMETRIJE.



• ROTACIJSKO-REFLEKSIJSKA OS SIMetriJE (alternirajoča os simetrije)  $(S_n)$

Če spojino izrotamo za  $\frac{360^\circ}{n}$  okoli neke osi in sledičim zrcaljenjem skozi ravnino pravokotno skozi to os dobimo isto molekulo, ima molekula to vrsto simetrije oz.  $S_n$ .

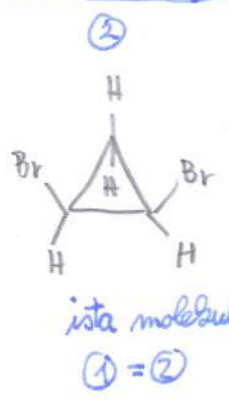
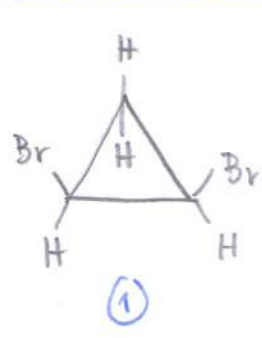


Vse spojine, ki imajo  $\sigma$  ali  $C_i$  ali  $S_n$ , pravimo, da imajo REFLEKSIJSKO SIMetriJO in so enake svoji zrcalni sliki. Pravimo, da so AKIRALNE.

Našprotno so spojine iz  $C_n$  in druge (neoblikovane  $\sigma, C_i$  in  $S_n$ ) KIRALNE.

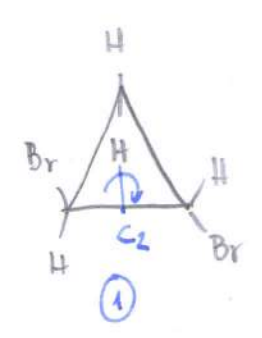
Asimetrične molekule nimajo nobenega od slednjih 4 elementov simetrije.

Vse asimetrične mol. so kiralne.

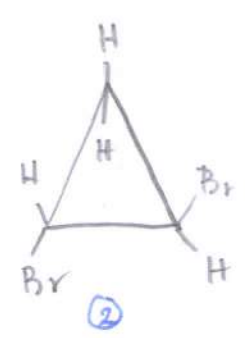


Človek za skivalnost

ista molekula  
① = ②



disimetrična = ASIMetrična,  
 je KIRALNA



① ≠ ②

ima  $C_2$  os



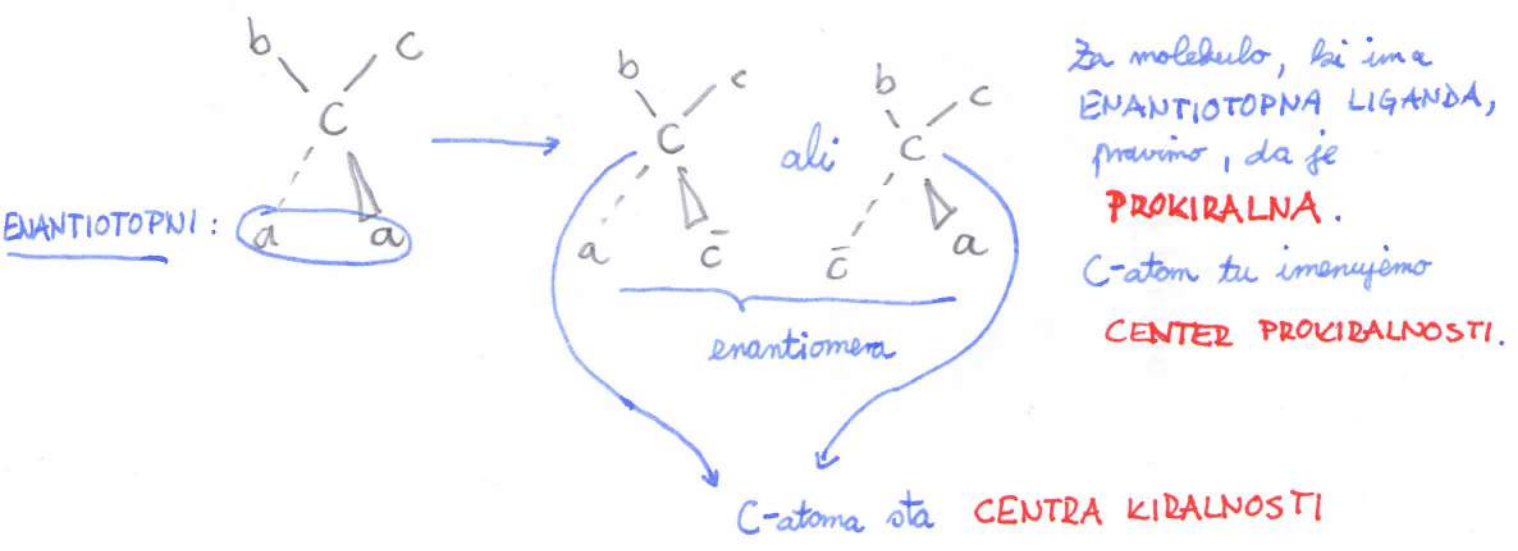
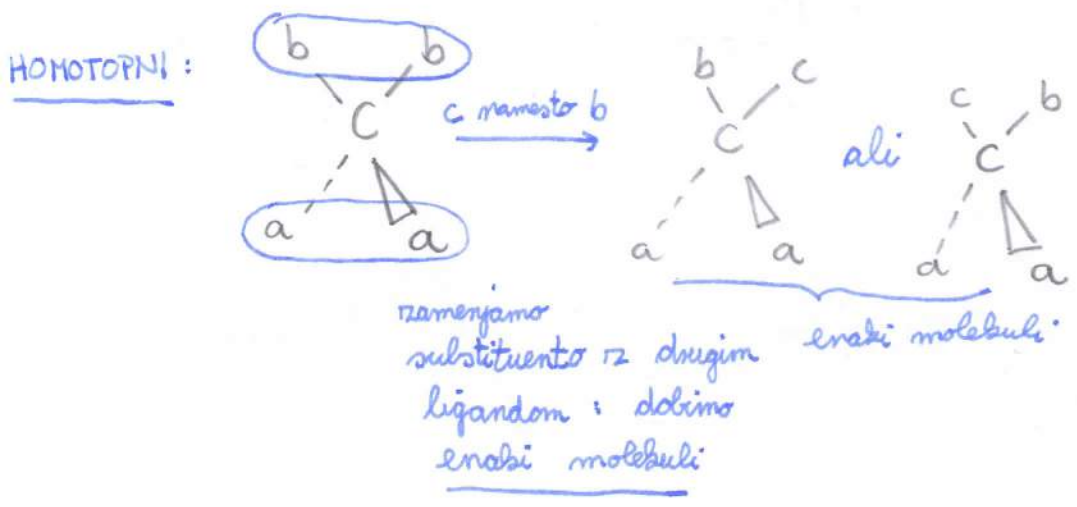
Če ima molekula več konformacij, je kiralna, če so kiralne VSE KONFORMACIJE.

Vse kiralne molekule subjajo RAVNINO polarizirane svetlobe. Pravimo, da so OPTIČNO AKTIVNE.

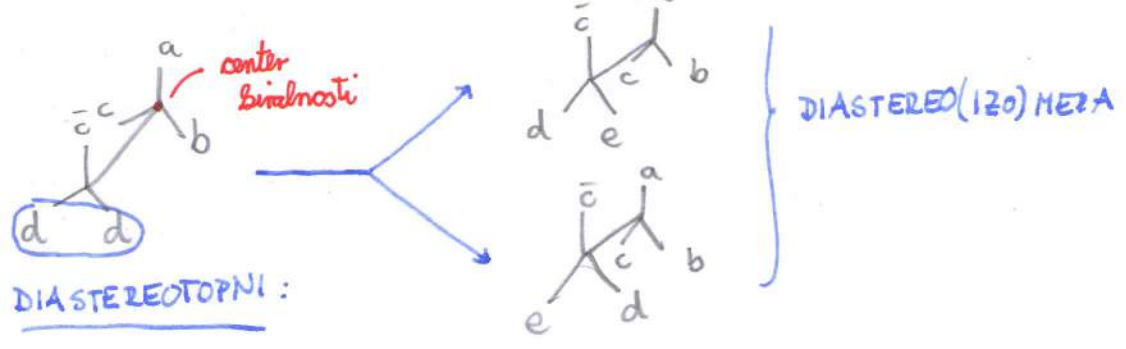
(+) - DESNOSUČNE

(-) - LEVOSUČNE

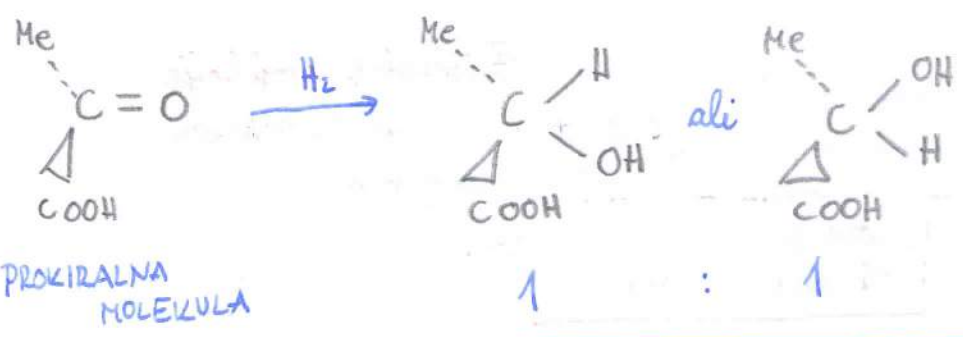
LIGANDI: - substituenti na C-atomu:  
 HOMOTOPNI / HETEROTOPNI  
 ENANTIOTOPNI / DIASTEREOTOPNI



C-atom pri ASIMETRIJI je **ASIMETRIČNI CENTER**.



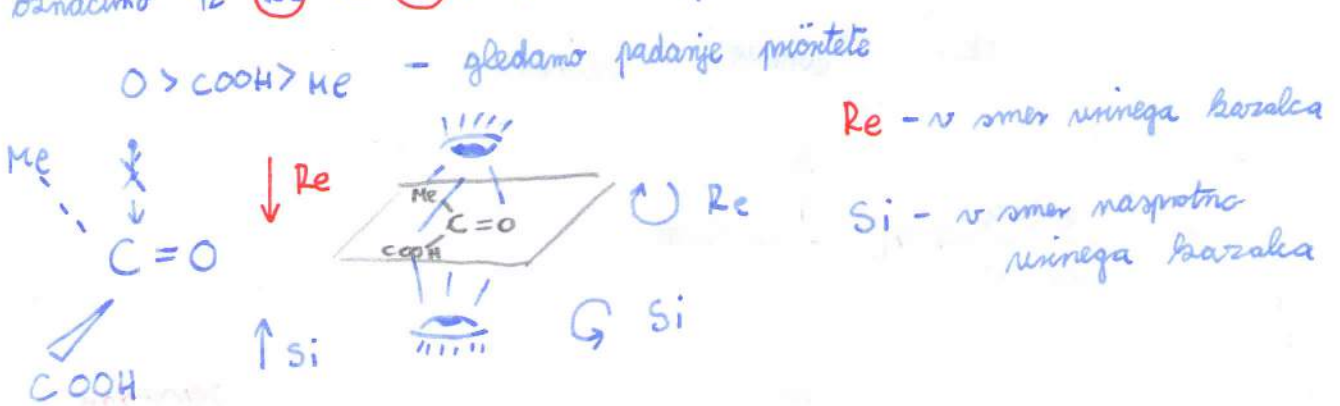
kiralna molekula s centrom prokiralnosti.



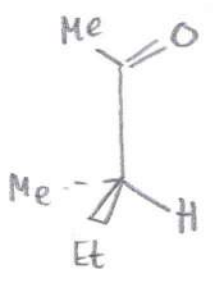
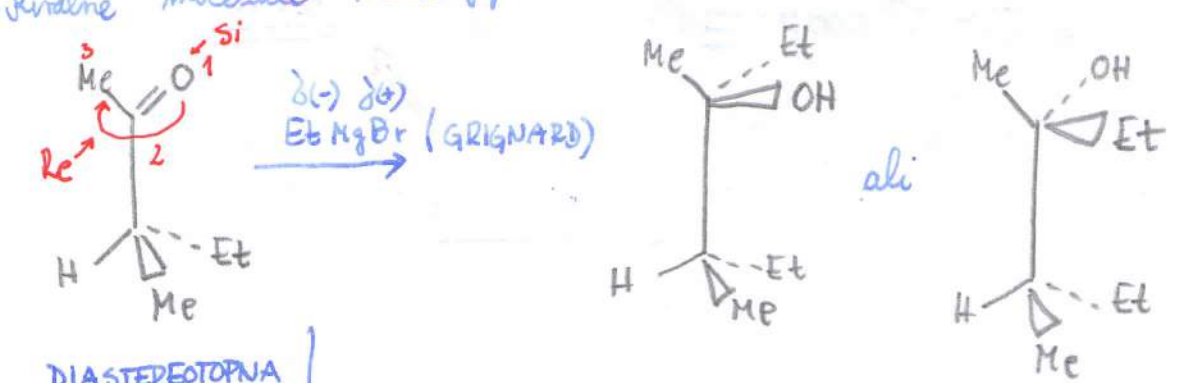
imes 2 ENANTIOMEROV  
imenujemo  
RACEMAT

lencimi lahko razlikujejo med ENANTIOPNIHI LIGANDI, saj so KIRALNI sami.

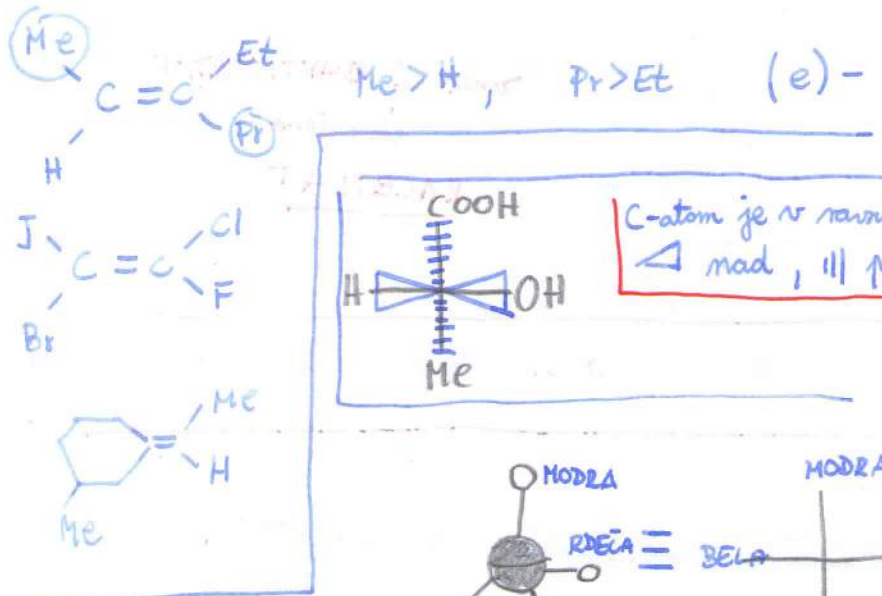
Kemiki lahko s KIRALNIH OKOLJEH razlikovati med takimi molekulami.  
Ymer označimo z **Re** in **Si**. Določimo funk. skupino po PRIORITETI.



Kiralne molekule razlikujejo med Re in Si stranmi.

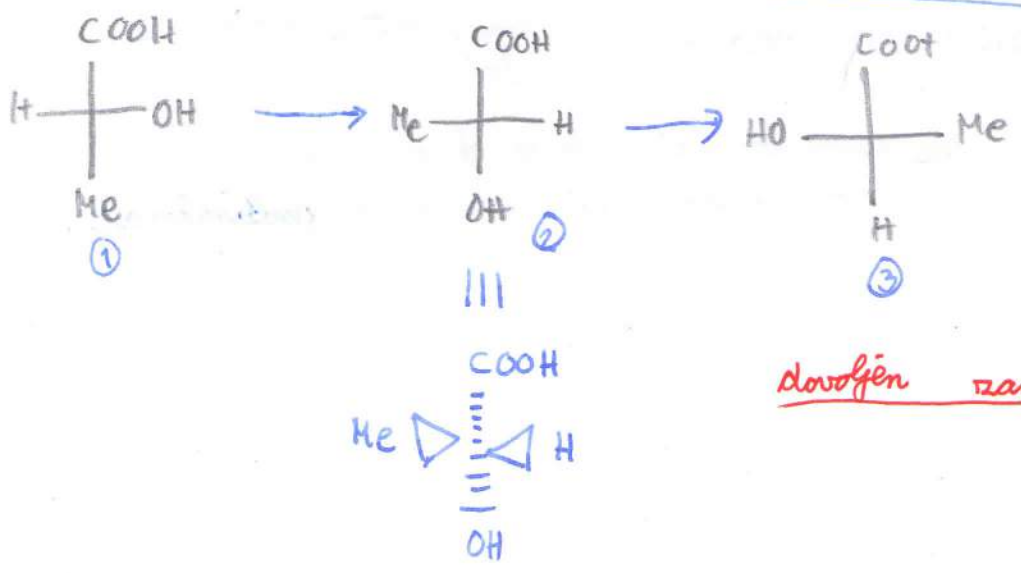
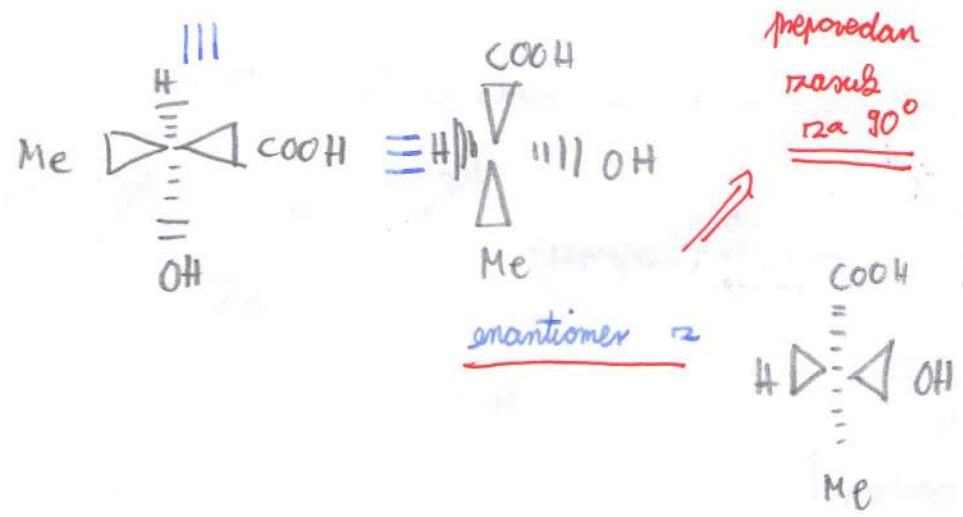
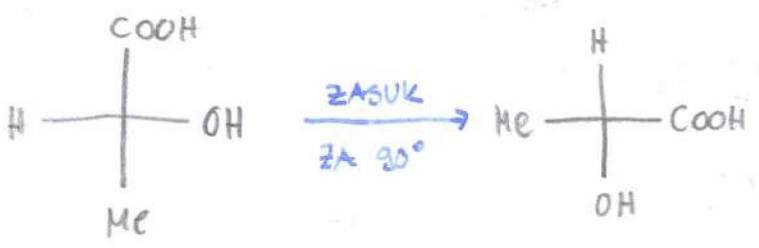
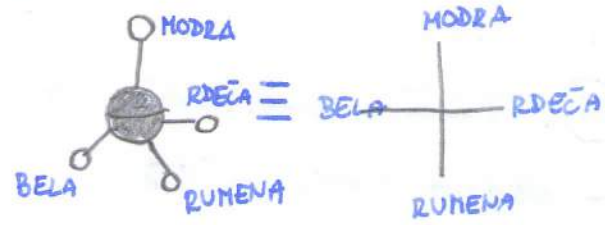


Če uvedemo molekulo v kiralno okolje, to lahko vpliva na njeno prozirnost.

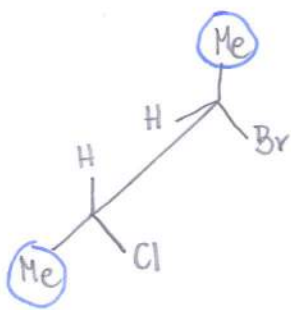


**Fischerjeve projekcije**

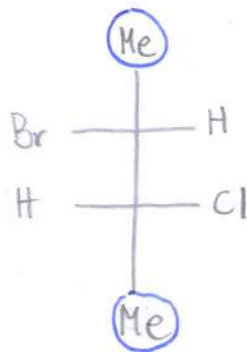
Z njihimi si najlažje predstavljamo kiralne spojine.



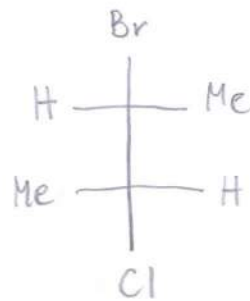
dovoljen zasuk



=



=



izberemo kateri koli substituent

- obravnava D in L  $\Rightarrow$  upostevanje prioritete (CIP)

Chiralne spojine označujemo z 2 podatkovoma:

- SUČNOST (+) - desnosučnost  $\curvearrowright$   
(-) - levosučnost  $\curvearrowleft$
- KONFIGURACIJA

D, L -

R, S -

Chiralne spojine sučejo RAVNINO LINEARNO POLARIZIRANE SVETLOBE.

poznamo tudi KROŽNO SVETLOBO - magnetno in električno polje se enakomerno obračata v eno smer.

+ ali - določimo s POLARIMETROM.

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

SPECIFIČNI KOT ZASUKA

$\alpha$  ... izmerjen kot v  $^{\circ}$

$l$  ... dolžina poti (kvete) v dm

$c$  ... konc. v g/mL

Če imamo trdne snovi:  $\frac{\alpha}{l \cdot D}$

$D$  ... gostota v g/mL

Spec. kot zasuka je odvisen od:

- $\lambda$
- $T$
- koncentracije (če je velika)
- topila

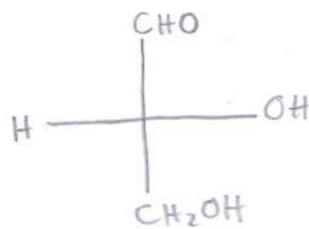
$\lambda$  se podaja kot 589,3 nm - Na

$$[\phi] = [\alpha] \cdot \frac{M}{100}$$

MOLSKI KOT ZASUKA

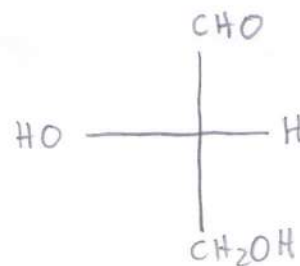
# D, L sistem:

(Fischer - 1852\* 1919\*)



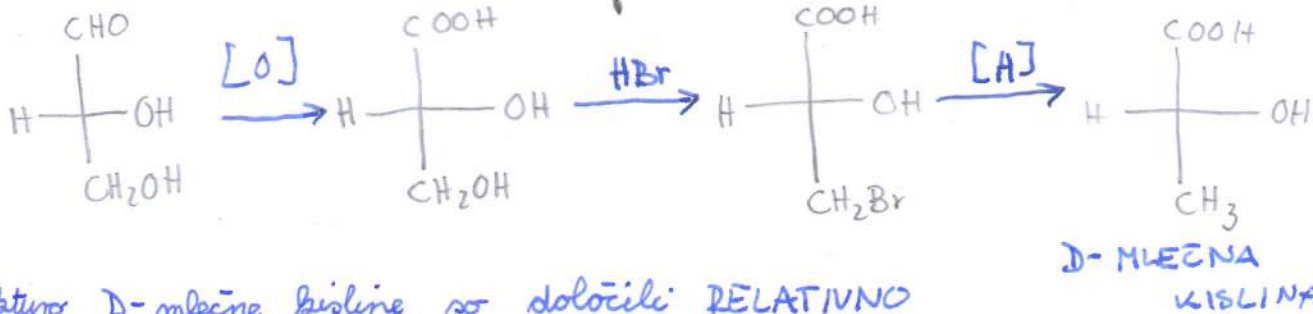
D-(+)-GLICERALDEHID

$[\alpha] = +8,7^\circ$



L-(-)-GLICERALDEHID

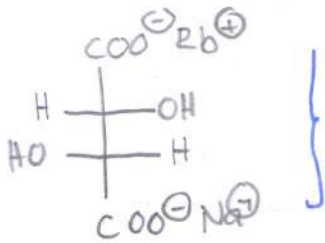
$[\alpha] = -8,7^\circ$



Strukturo D-mlečne kisline so določili RELATIVNO glede na D-glicerinaldehid.

In obratno - neko spojino so spremenili v D-glicerinaldehid ali v spojino, ki so imele že določeno relativno konfiguracijo.

1951, Bijvoet (Kirozemska): določi ABSOLUTNO KONFIGURACIJO

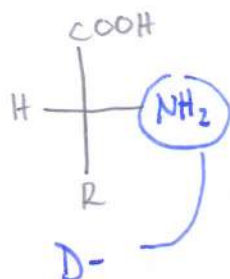
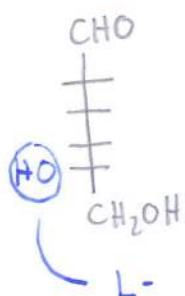
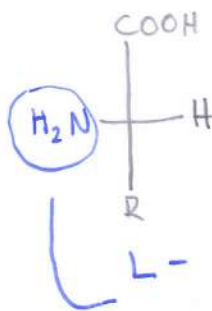
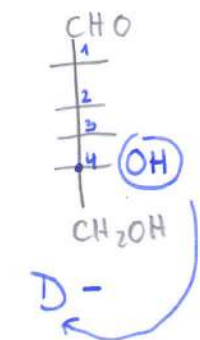


to spojino je določil g. Bijvoet

NATRIJEV RUBIDIJEV TARTRAT - uporaba X-žarkov

↳ to spojino so primerjali s spojinami RELATIVNE KONF., ki so sedaj postale imane z ABSOLUTNO KONF.

Kako določimo L, D konfiguracijo:



- najbolj OKSIDIRANA oblika na raku Fischerjeve projekcije
- poiščemo najbolj oddaljeno asimetričnost (atom C, ki je označen z najvišjo št.)
- gledamo -OH skupino (če je na desni => D, če na levi => L) gledamo (pri AK) -NH<sub>2</sub> skupino

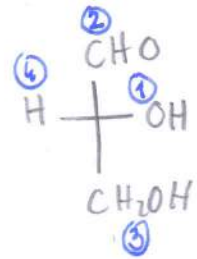
Naravne AK imajo **L- strukture**, monosaharidi pa **D- strukture**.

D- struktura lahko siba ravno pol. sv. v  $\oplus$  ali  $\ominus$ , saj se ravna uklanja zaradi vseh ASIMETRIČNIH CENTROV; če pa ima spojina en asimetrični center: en enantiomer siba pol. sv. na določen kot v levo, tedaj drugi enantiomer siba pol. sv. v desno.

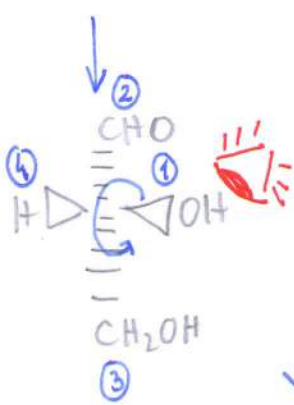
### R, S sistem:

Določanje tega sistema temelji na Cahn-Ingold-Prelogovem pravilu (CIP pravilo SEKVENCE oz. PRIORITETE). Postopek določevanja je sledeč:

- 1) skupinam po seštevčnikih pravilih določimo PRIORITETO
- 2) spojine razvrstimo po padajoči prioriteti
- 3) molekulo orientiramo tako, da jo vidimo v smeri podaljšane osi iz nasprotne strani substituenta z najvišjo prioriteto
- 4) če zaporedje prioritete preostalih treh skupin pada v smeri urnega kazalca, govorimo o R(ectus); če pada v nasprotni smeri urnega kazalca, govorimo o S(inister)

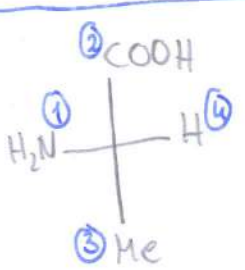
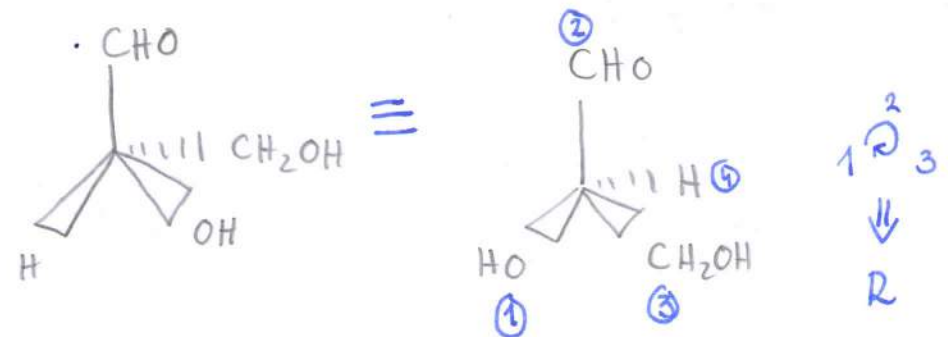


OH > CHO > CH<sub>2</sub>OH > H  
 ①      ②      ③      ④



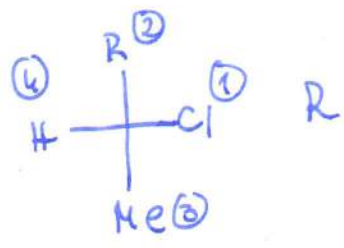
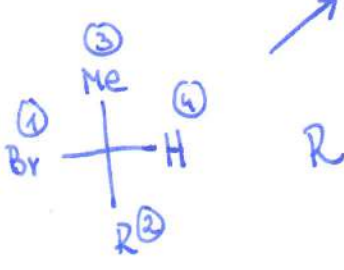
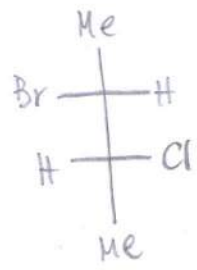
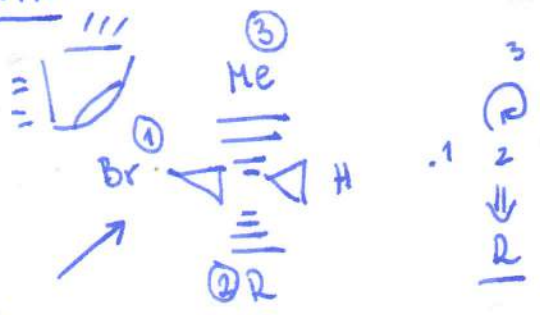
prioriteta gre ①, ②, ③ v smeri urinega kazalca →  
R konfiguracija

TRCOTL ZIH R sistem



L-ALANIN

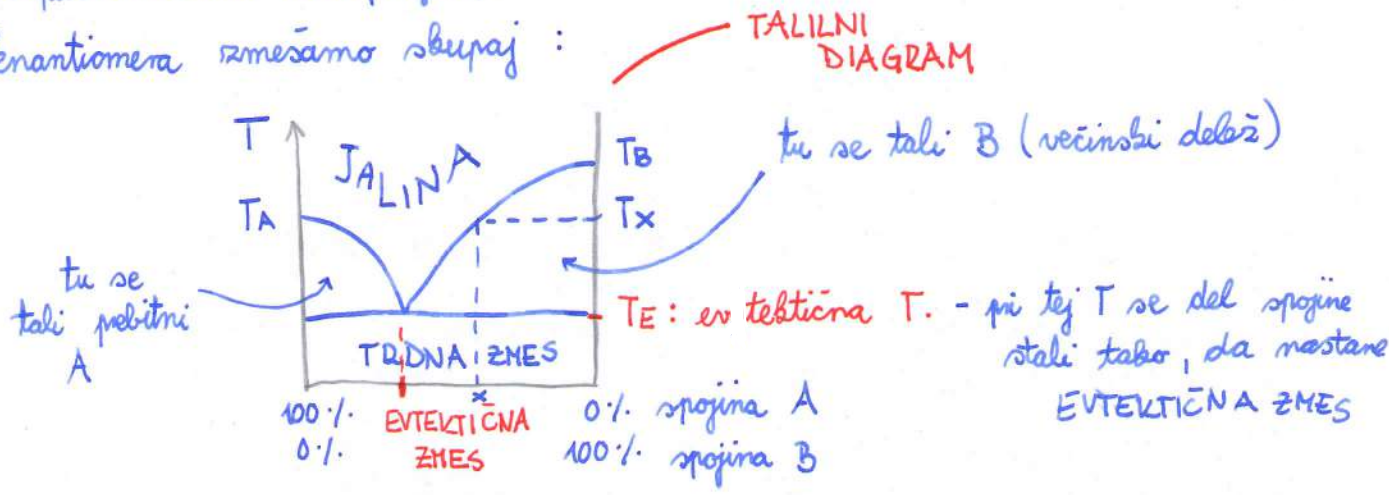
S-ALANIN



(2R,3R)-2-BROMO-3-KLOROBUTAN

Enantiomeri iste spojine imajo ENAKA TALISČA (v literaturi so te T različne - eksperimentalna odstopanja).

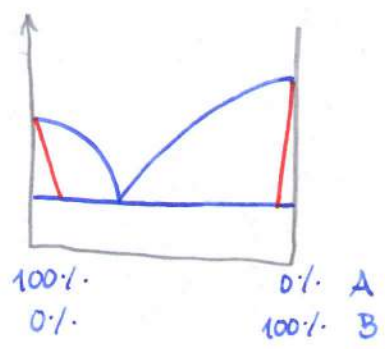
Enantiomera zmesamo skupaj :



Jalilni interval se račne pri TE in konca pri TX :  $T_E - T_X$

Zmes razpade talisče druge spojine, če se ta zmes tali v tem intervalu druge spojine.

Čiste snovi se talijo v ozkem intervalu (0-2°C).

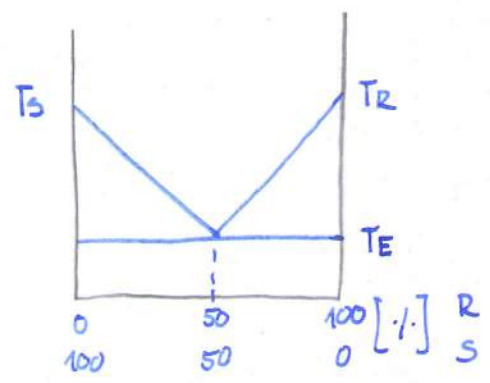


- če imamo 99,99...% A ja; tal. interval je OZEK (modifikacija tal. diagramov)

privlačne sile:

$R, R$  ali  $S, S > S, R$   
 $+, +$  ali  $-, - > +, -$

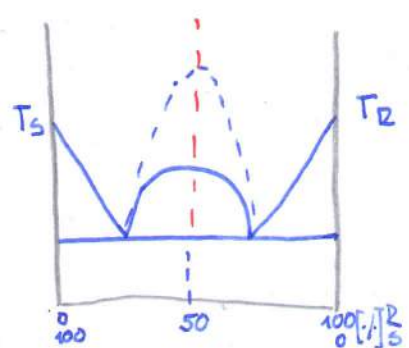
Homologer je sestava R in S enantiomerov v razmerju 1:1 oz. 50% : 50% - gruča (klastri) RR in SS



privlačne sile:

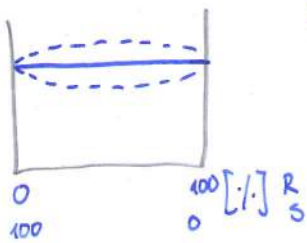
$R, R$  ali  $S, S < S, R$   
 $+, +$  ali  $-, - < +, -$

Racemat je sestava R in S enantiomerov v razmerju 1:1 - gruča (klastri) SR





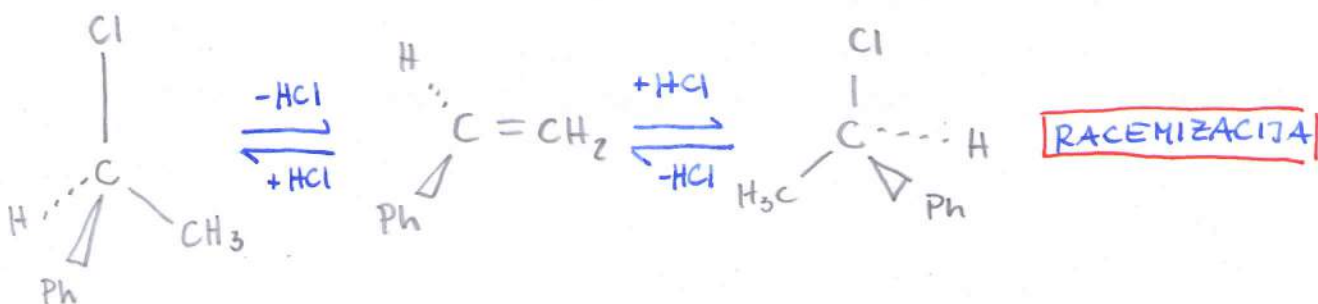
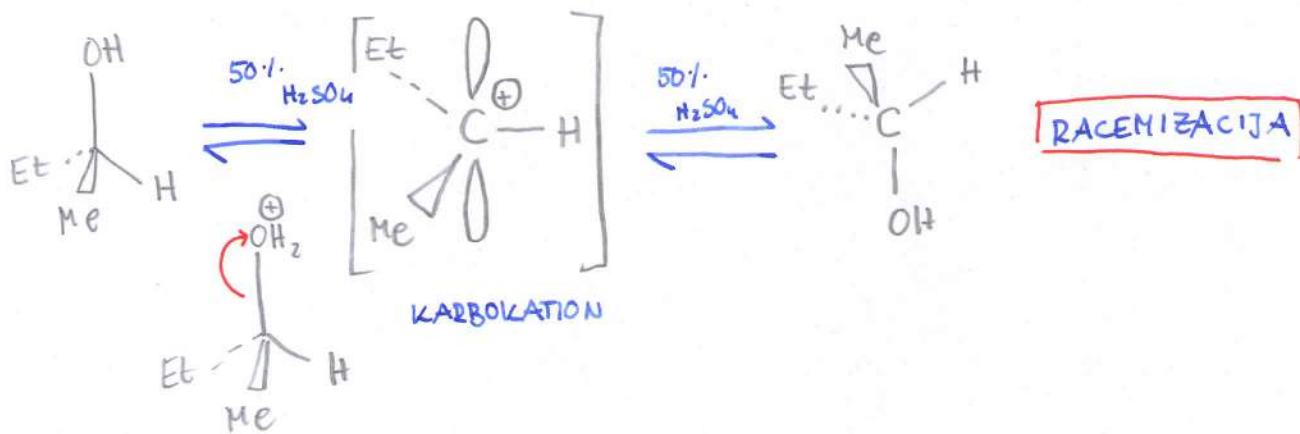
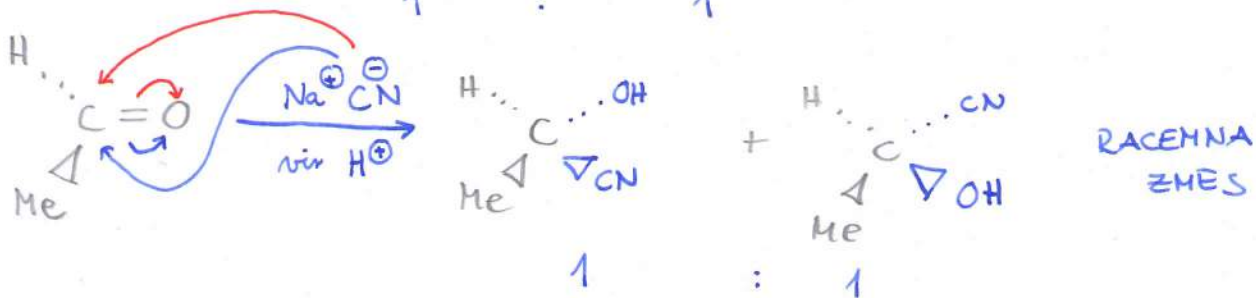
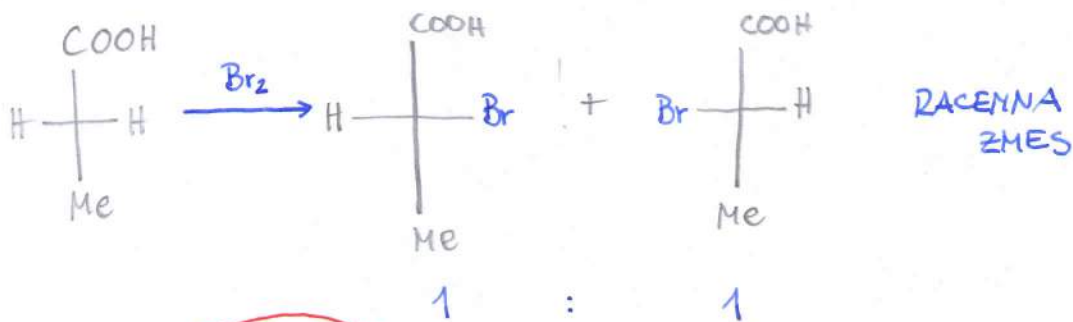
polračne šile:



R,R ali S,S ~ R,S  
+,+ ali -, - ~ +,-

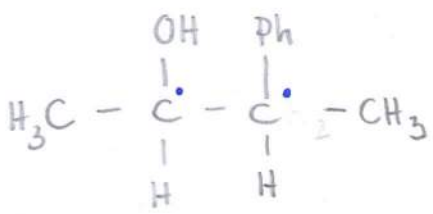
Junba RACEMATOV:

- 1) Znašamo enaki množini enantiomerov.
- 2) Nastaneb racemne zmesi pri kem. reakciji.



PRIPRAVA NA KOLOKVIJ

3-phenilbutan-2-ol

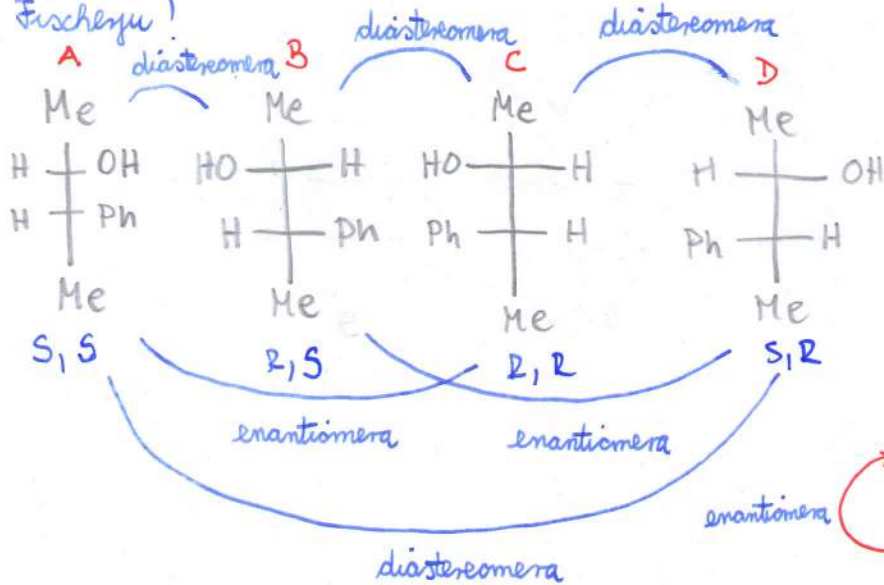


2 asimetrična centra

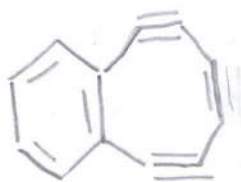
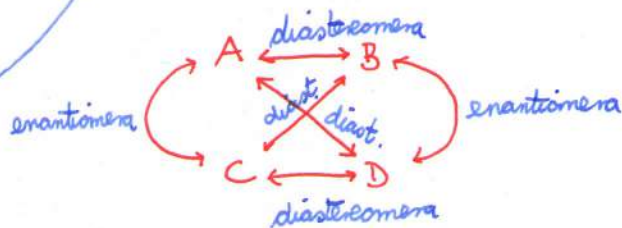
$$2^n = 2^2 = 4 \text{ stereozomeri}$$

MAKSIMALNO ŠT. STEREOIZOMEROV

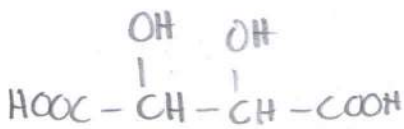
Nariši v Fischerju!



V kakšnem razmerju so?

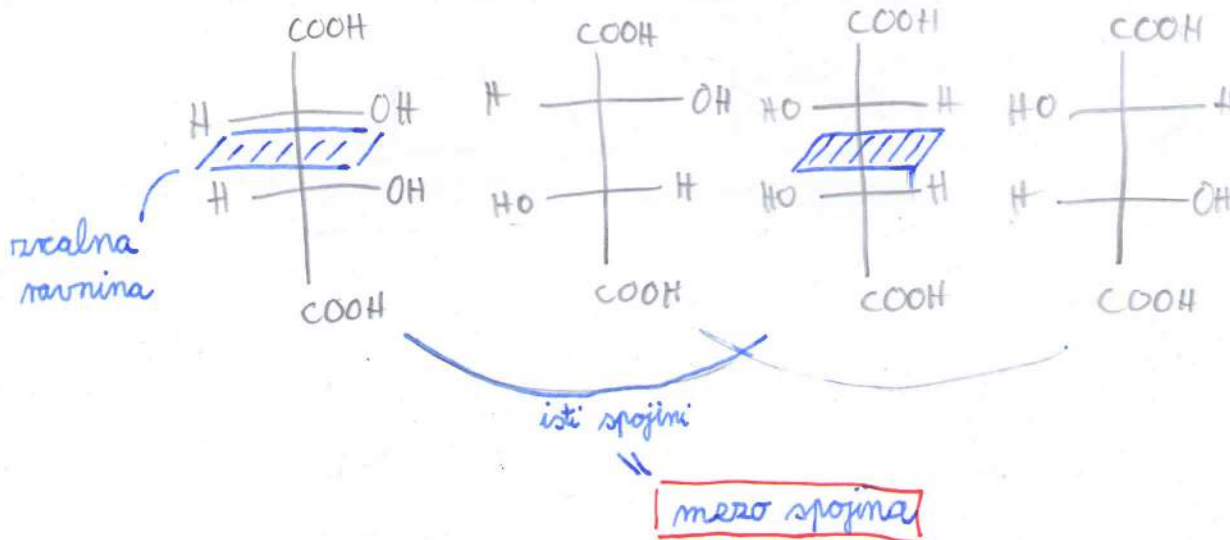


- planarna spojina (≡ je fleksirajo)
- ANTIAROMATSKA, saj je prisiljena v ravnino
- sodeluje 12 π e<sup>-</sup> !!!



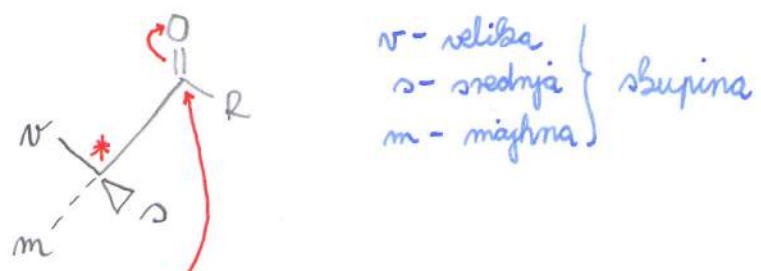
VINSKA KISLINA

imamo 3 STEREOIZOMERE

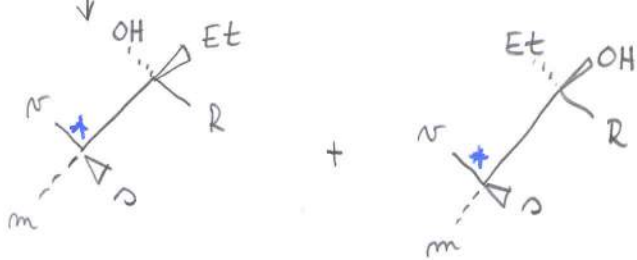
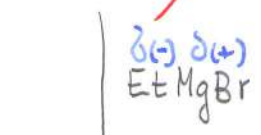


Če izhajamo iz ahiralnih substratov, ne moremo dobiti enega enantiomera v pribitku. Razloženo je, da znamo voditi reakcije tako, da nastane v čim večji meri en sam ENANTIOMER od dveh možnih.

Glavo uvedemo, da neka reakcija poteka STEREOSPECIFIČNO?



n - velika  
o - srednja  
m - majhna } skupina

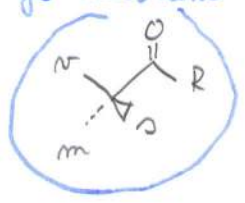


teoretično  
dva produkta

glavni  
produkt

reakcija poimenujemo  
ASIMETRIČNA  
INDUKCIJA,  
saj substituenti na \*  
usmerjajo reakcijo

Poleg tega je, da je reaktant čim bolj STABILNA => asim. indukcija bo RESNIČNO delovala in čim



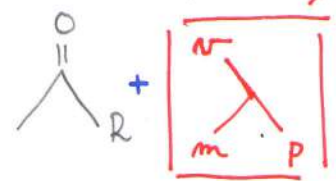
BLIŽJE  
CENTRU,  
kjer potече reakcija

Glednji je primer 1. GENERACIJE asim. sinteze.

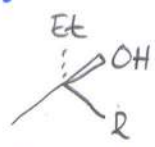
naravni reaktanti

2. GENERACIJA : - poleg probiralne spojine so vzeli "naši predhodniki!"

še KIRALNI POMOŽNIK (CHIRAL AUXILIARY)



razložena reakcija

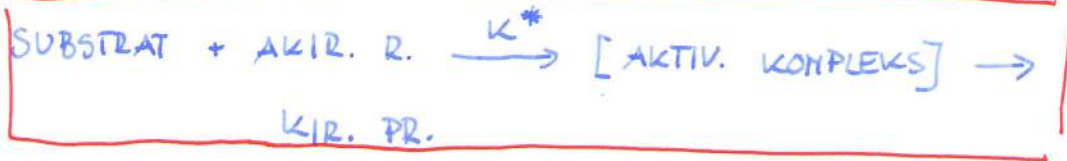


(odstran KIR. POMOŽNIKA)

3. GENERACIJA : - vzamemo prohiralno spojino in KIRALNI REAGENT

Vseh reakcij ne moremo izvesti na ta način.

4. GENERACIJA : - vzamemo 2 AKIR. REAGENTA oz. SUBSTRAT in AKIR. REAGENT



$K^*$  - kiralni katalizator  $\rightarrow$  temelji na prehodnih katalizatorjih (preh. kovine)

$\Downarrow$

ki ustvarijo KIRALNO OKOLJE, hi rezultira

ENANTIOSELEKTIVNI SINTEZI

Encimi pridružijo dve vrste enantiomerov - so

ENE KIRALNOSTI. Pri kir. kat. ( $K^*$ ) je prednost to, da so ti DVEH  
KIRALNOSTI

$\Downarrow$

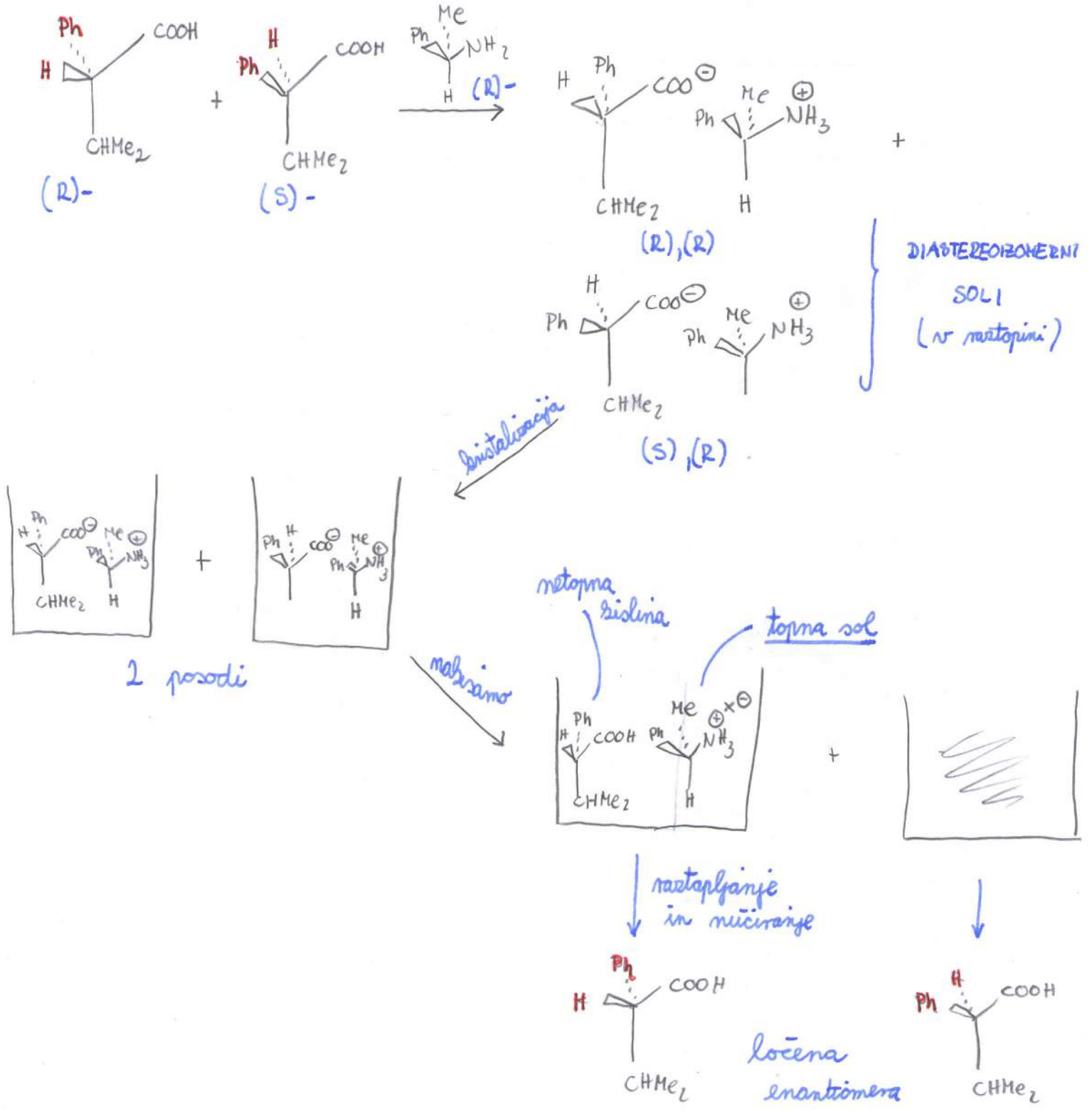
V zadnjih letih je „eksplozivna“ ORGANOKATALIZA -

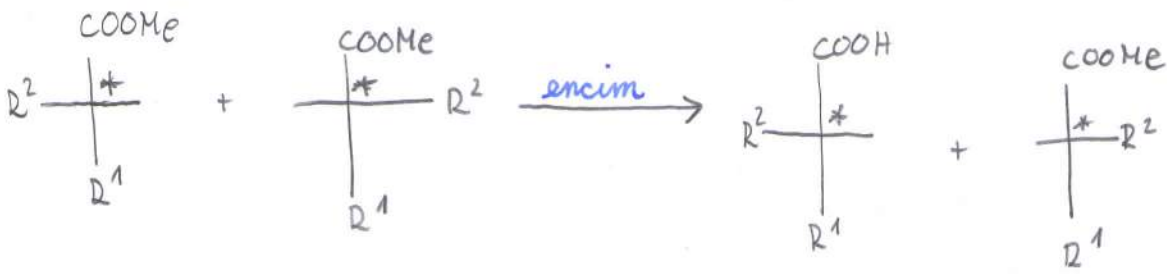
vzamemo org. spojino ( $M < 1000 \text{ g/mol}$ ) in ta spojina nam  
uspeha ENANTIOSELEKTIVNOST.

z njimi lahko  
pripravimo 2  
enantiomera  
selektivno

Pasteur je KRISTALIZIRAL racemat - kristali so izpadli kot KONGLOMERAT.

Zmes enantiomerov je potrebno prevesti neko reakcijo v zmes diastereoizomerov; te glede na različne lastnosti lahko ločimo (npr. s kristalizacijo). Te diast. ločimo, jih ponovno razgradimo na enantiomere in jih ločimo.





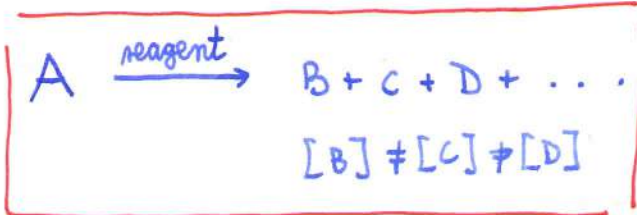
Encim reagira le s prvim enantiomerom → 2 različni spojini lahko ločimo.

Uz. natančneje: encim z enim enant.

HITREJE reagira s t  
r drugim.

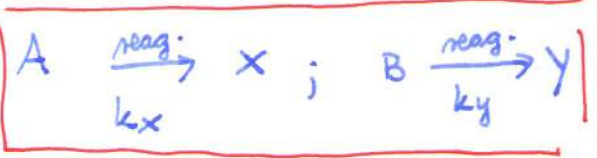
↓  
reakcija je potrebno ob pravem času prebiti

↓  
bazira na hitrosti - KINETIČNA RESOLUCIJA



govorimo o  
PRODUKTNO SELEKTIVNI  
REAKCIJI

Če so produkti stereoisomeri, govorimo o PRODUKTNO STEREOSELEKTIVNI REAKCIJI.



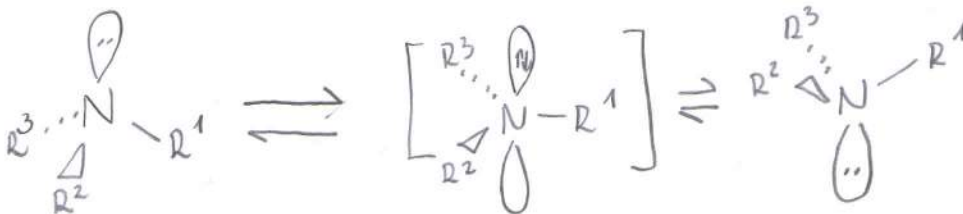
$k_x \neq k_y$  - konst. reak. hitrosti

govorimo o SUBSTRATNO SELEKTIVNI REAKCIJI - KEMOSELEKTIVNI REAKCIJI;  
pri stereoisomerih o SUBSTRATNO STEREOSELEKTIVNI REAKCIJI

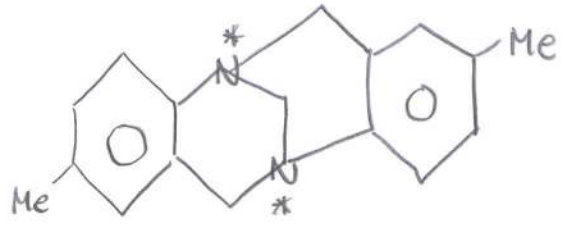
STEREOSPECIFIČNE reakc. so tiste reakcije, ko iz nedvoumno stereoisomernega substrata izključno en jano stereoisomerno definiran produkt.

↓  
nastane

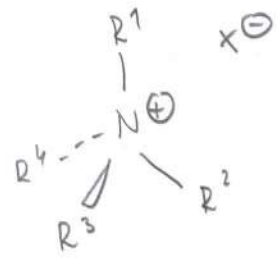
Lahko govorimo tudi o DINAMIČNI KEMII.



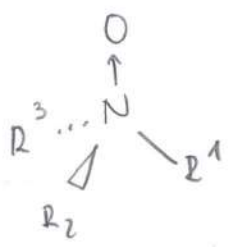
Racemizacija brez prebinitve vezi : primer je TUNELIRANJE.



Trojčjeva baza

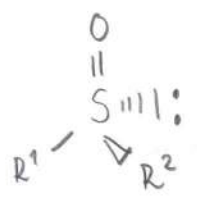


KIRALNE MOLEKULE DUŠIKA

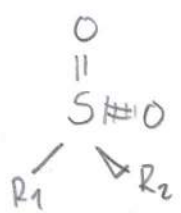


N-oksid

ŽVEPLO :

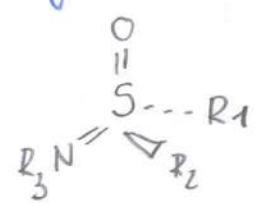


SULFOKSID - kiralni

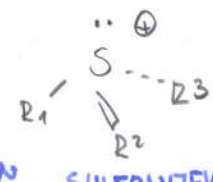


SULFONI - akiralni

KIRALNA MOLEKULA ŽVEPLA



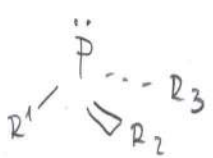
SULFOKSIIMIN - kiralni



SULFONIJEVA SOL - kiralni

ni solnih T ne pride do TUNELIRANJA  
 ↓  
 kiralne molekule

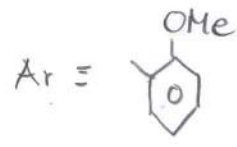
FOSFOR :



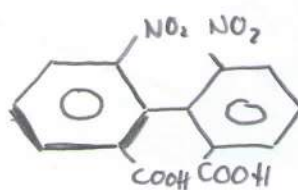
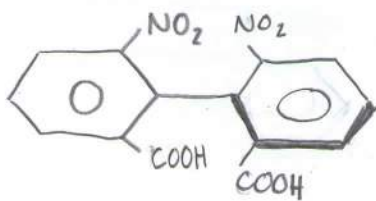
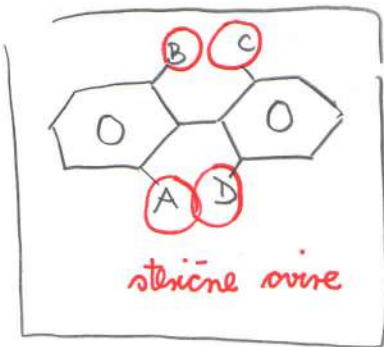
FOSFIN - kiralni



(-)-DIPAMP odlični ligand

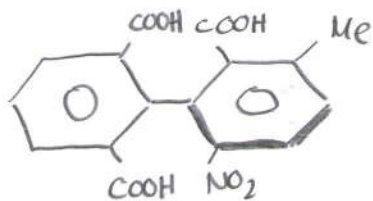


**Aksialno kiralne spojine**

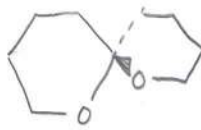


spojina je KIRALNA

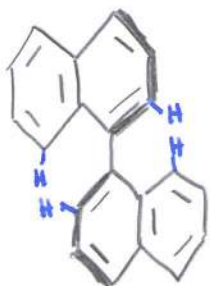
**ATROPIZOMERI**



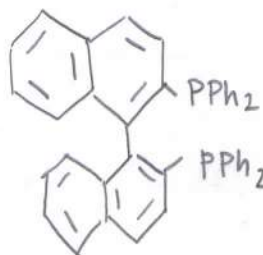
ni kiralna, saj ima realno simetrijo



spojina je KIRALNA

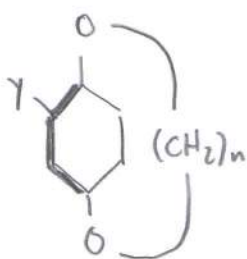


$E_a = 92 \text{ kJ/mol}$   
~ lahko pri sobni T

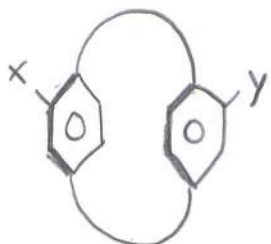


(Knowles)  
Nobelova nag. 2001

R-BINAP  
S-BINAP

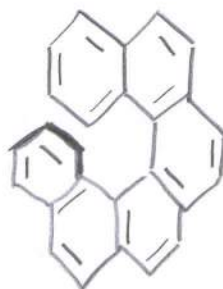


ANSA SP.



PARACIKLOFANI

kiralne molekule



HEKSAHELICEN

$[\alpha]_D^{20} = +3000^\circ$



$$\text{OPTIČNA ČISTOST} = \frac{[\alpha]_{\text{izm}}}{[\alpha]_{\text{čist en.}}} \times 100 = \frac{[\alpha]}{[\alpha]} \times 100$$

$$\text{ENANTIOMERNI PRESEŽEK oz. e.e.} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100 = \%R - \%S$$

Ločimo jih lahko: - naredimo stereocentre in pomamemo z NMR

- uporaba **SHIFT REAGENTOV**

↓  
kvasinajo na redkih zemljah (europij...) ki so koordinirani z nebinimi ligandi v enantiomerno čiste komplekse <sup>biralnimi</sup>

- pomamemo NMR zmesi; v to zmes dodamo SH. REAG., ki se vsedejo na polarne skupine, s tem da tvorijo prednostne komplekse z enim enantiomerom - nastanejo diastereomerni pari, ki se razlikujejo v svoj enem signalu v spektru; iz razmerja signalov določimo PRVOTNO RAZMERJE ENANTIOMEROV

# Termodinamika in kinetika

Dem. termodinamika se ukvarja s spremembanimi energije tokom dem. reakcije. Je spremembe kontrolirajo naše reakcije - govorimo o tem, ali bo reakcija rada potekala ali ne.

Proces je spontan, če je

$$\Delta G = G_{PR} - G_{REAK} < 0$$

Reakcije teoretično lahko vodimo v obe smeri.

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

H ... entalpija

S ... entropija

T ... abs. temperatura

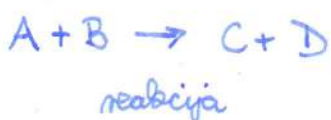
$$\Delta H = H_{PR} - H_{REAK}$$

$$\Delta S = S_{PR} - S_{REAK}$$

Če se ustanejo energije vezi, ki se prekinejo, in odstejemo energije, ki se v vezeh vzpostavijo; upoštevamo še resonančno, stično-napetostno, solvacijsko energijo in druge energije, ki niso nebrovane v sami energiji vezi.

Če so nastale vezi, močnejše od tistih, ki se prekinejo, je  $\Delta H$  NEGATIVNA - reakcija je **EKSOTERMNA**. Če se prekinejo močnejše vezi in nastanejo šibkeje, je reakcija **ENDOTERMNA**.

Entropija je mero za UREJENOST o. NEUREJENOST (govorimo o vibracijskih, rotacijskih in translacijskih svobodah). Čedalje bolj, ko je spojina gibljiva, več svobodnih E ima - ima višjo entropijo. Iz tega sklepamo, da je entropija v plinu največja, v trdnini manjša (najmanjša). Če iz tekočih reakt. nastanejo plinasti prod., je ta reakcija iz entropijskega vidika **TERMODINAMSKO** ugodna.



entropijske spremembe  
kdo tu  
minimalne, pod pogojem, da se  
ne spremeni ag. stanje

$A \rightarrow B + C$  reakcija } red se je povečal,  
entropija se poveča =>  
termodinamsko ugodna (glede na entropijo)

aciklična sp.



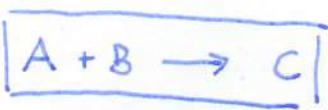
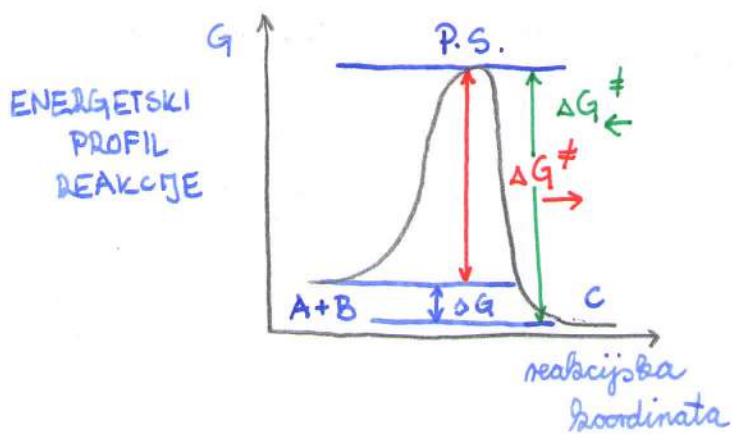
ciklična sp.



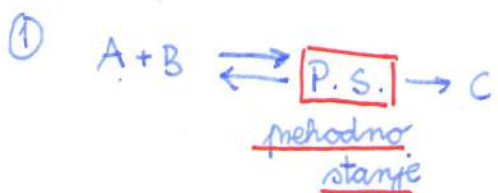
} red se je povečal,  
entropija se zmanjša =>  
termodinamsko neugodna (glede na entropijo)

Pri višji T je prispevek entropije VEČJI.

V reagirajočih sistemih ENTROPIJA narasča, ENTALPIJA pada.



$\Delta G^\ddagger$  - prsta energija AKTIVACIJE



$E_a$  - ARRHENIUSOVA energija aktivacije

Prehodno stanje ima definirano energijo in porazdelitev naboja, vendar nima časovno opredeljene eksistence.

$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$   
 $E_a = \Delta G^\ddagger$

Včasih imenujemo P.S. **AKTIVIRAN KOMPLEKS.**

Po teoriji P.S.-ja so izhodne spojine v ravnovesju s P.S. in to lahko izrazimo s konstanto ravnovesja.

$K^\ddagger = \frac{[\text{P.S.}]}{[A][B]}$  ;  $\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$

$$k^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

HITROST RAZPADA P.S.:

koliko molekule preide vrh groma

$$\Delta G^\ddagger = G_{P.S.}^\ddagger - G_{REAK}^\ddagger$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$\frac{k_T \cdot k_B \cdot T}{h} =$$

$k_T$  ... transmisijski koeficient (privzamemo, da je 1)

$k_B$  ... Boltzmannova konst.

$h$  ... Planckova konst.

$$= \underline{\underline{6 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}}}$$

$$k^\ddagger = \frac{[P.S.]}{[A][B]} \Rightarrow [P.S.] = k^\ddagger [A][B]$$

hitrost reakcije:  $\frac{k_T \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot [P.S.]$

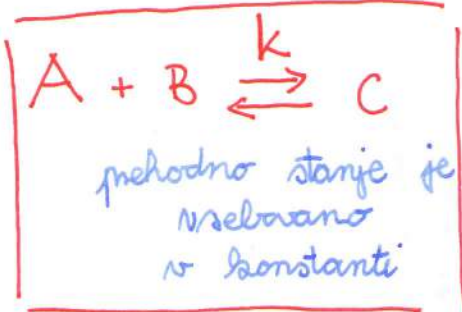
$$\text{HITROST REAKCIJE} = \frac{k_T \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \cdot [A][B] = k [A][B]$$

$k$  ... KONSTANTA REAKCIJSKE HITROSTI

Konstanto reakc. hitrosti se dá izmeriti - ta podatek nam pove oz. je merilo KINETIKE REAKCIJE.

Opomba: ne, kar je brez  $\neq \Rightarrow$  MERILO TERMODINAMIKE

$\neq \Rightarrow$  MERILO KINETIKE



Ta reakcija je BIMOLEKULARNA (molekularnost je 2).



$$v = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A][B]$$

RED REAKCIJE: 2, saj je  $[A]^1[B]^1 \rightarrow 2$

MOLEKULARNOST: po definiciji to predstavlja število delcev, ki sestavlja prehodno stanje v najbolj počasni stopnji reakcije

2  
1  
A in B

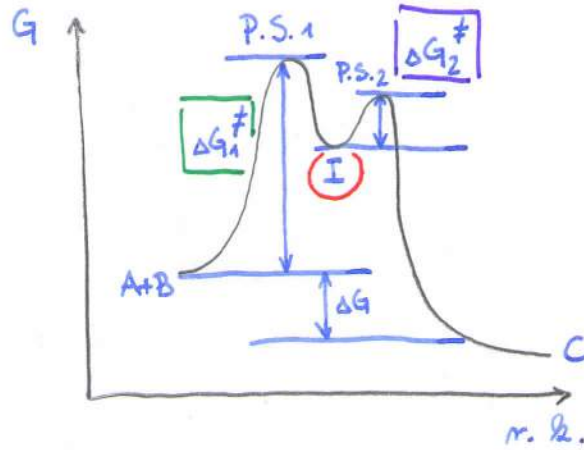
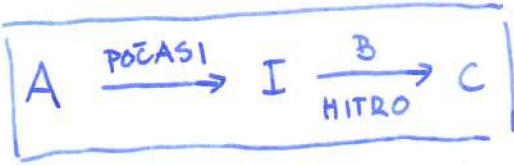


1000 B ~ 999 C  
topilo

REAKCIJE  
PSEUDO 1. REDA

red reakcije :  $\frac{d[C]}{dt} = -k[A][B] = -k'[A]$   
1  
konst.

molekularnost :  
2



$$\frac{d[C]}{dt} = -k[A]$$

I ... intermediat

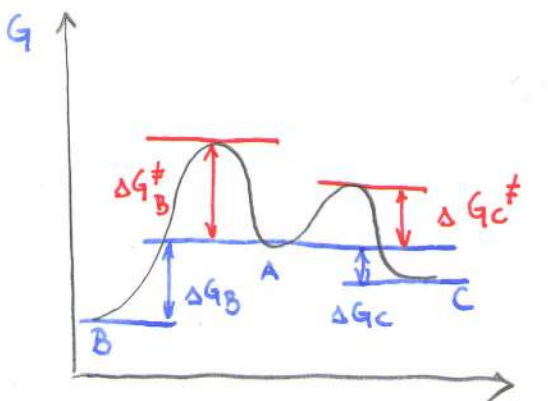
red : 1

mol : 1

gledamo samo  
1. stopnjo, ki  
je počasna

Druge stopnja ne vpliva na hitrost reakcije, saj je hitrost pri  $\Delta G_2^\ddagger$  zelo velika.

ko govorimo o stabilnosti, je to predmet TERMODINAMIKE;  
ko o hitrosti, predmet KINETIKE.



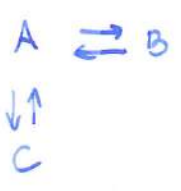
Reakciji nista reverzibilni.

Produkt C je KINETIČNO KONTROLIRAN produkt.

Največ nastane produkta

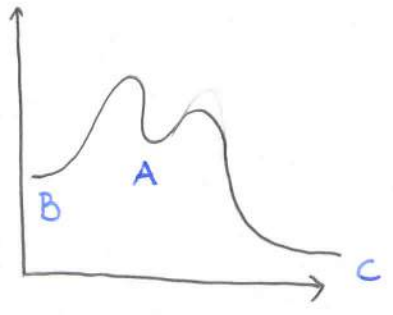
C

Reakciji sta reverzibilni.



Po kratkem času bo C glavni produkt (hitra reakcija);  
 po vzpostavitvi ravnotežja je glavni produkt B  $\rightarrow$  prehajanje  
 Bja v A je zelo počasno, zato se ta lupiči.  
 B je tu TERMODINAMSKO KONTROLIRAN.

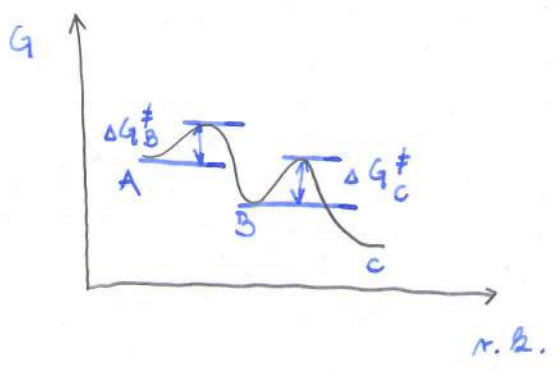
B ima <sup>maj</sup> močnejše vezi, ker je energetsko najnižje.



Glavni produkt bo C; tako po hitrem času kot po vzpostavitvi ravnotežja.

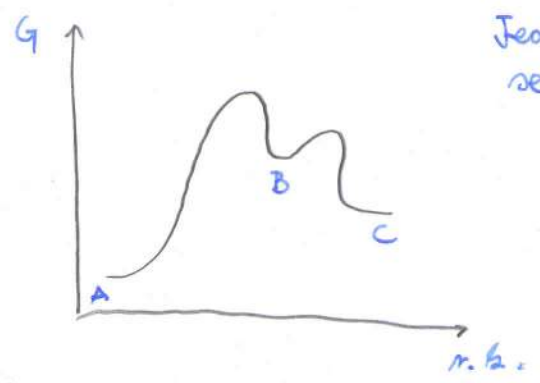
Nariši diagram  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ;  $k_1 > k_2$ !

energije:  $A > B > C$



Za pretvorbo v B (izolacija Bja) moramo  
 KINETIČNO KONTROLIRATI pogoje.  
 Za pretvorbo v C moramo kontrolirati  
 pogoje tako, da bo B v C premagal  
 $\Delta G^\ddagger_C$ .

Nariši diagram  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$   
 $k_2 \gg k_1$



Kinetično ne moremo izolirati Bja, saj  
 se B takoj pretvori v C.

INTERMEDIATI v OK so delci iz meke življenjske dobe, ki je daljša od časa vibracije molekule. Ji lahko preidejo nazaj v reakt. ali naprej v produkte.

čas vibracije molekule =  $10^{-13}$  sek

Pod določenimi pogoji se jih da izolirati ali uloviti na kakš reagent. Študiramo jih s spektroskopskimi, UV, IR ali NMR ter ESR (elektronsko spinsko resonanco) metodami. Intermediati nastanejo pri HETEROLITSKI ali HOMOLITSKI cepitvi vezi.

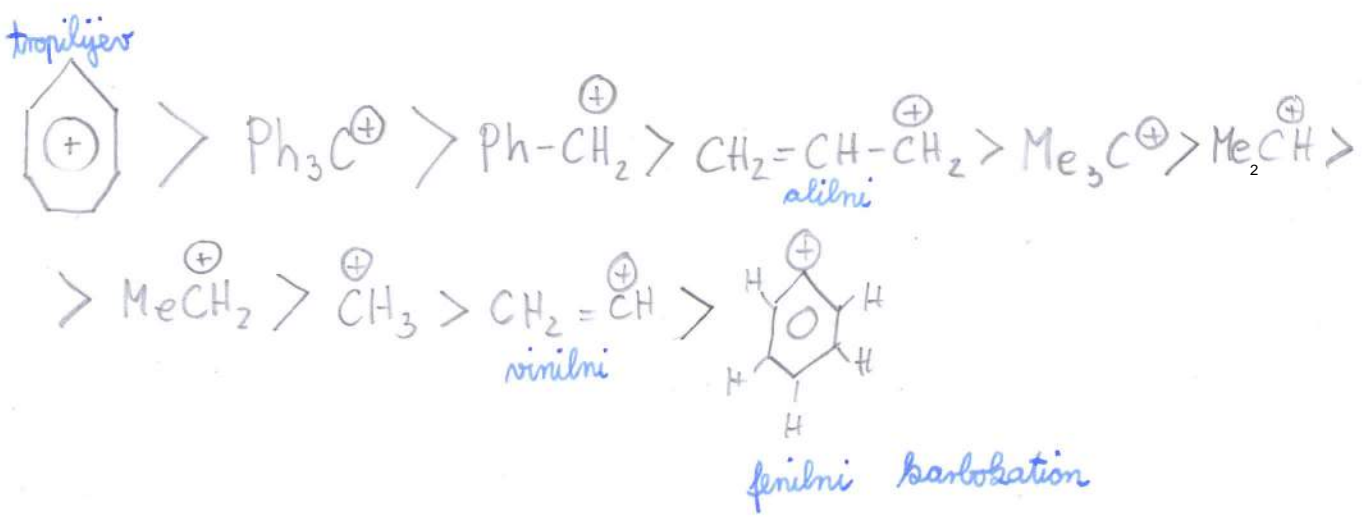
Uglejmo si ogljikove:

- KARBOKATIONE
- KARBANIONE
- OGLJIKOVE RADIKALE

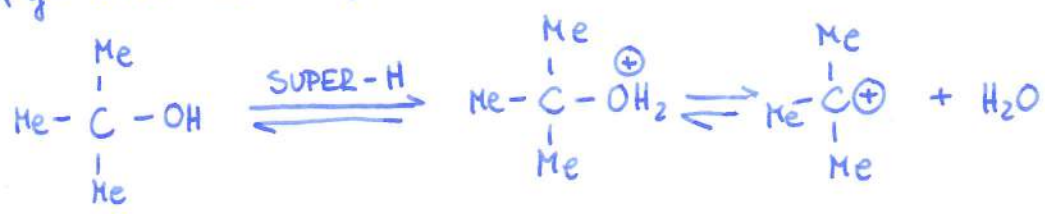
Karbokationi:

- pozitivno nabiti ogljikovi ioni
  - nastanejo iz IONIZACIJO ali s pomočjo ADICIJE
- $$R-X \rightarrow R^{\oplus} + X^{\ominus} \quad >C = \ddot{Z} : \xrightarrow{H^{\oplus}} [ >C = ZH ] \leftrightarrow >C^{\oplus} - ZH$$
- Z ... EN element
- ker je to nabiti delec, lažje nastane v pol. topilih kot nepolarnih ali plinski fazi
  - imajo različne stabilnosti, ki so odvisne od tipa karbokationa in njegovih substituent ter topila
  - na stabilnost vplivajo stereoelektronski efekti substituentov (induktivni, resonančni, sterični efekt)

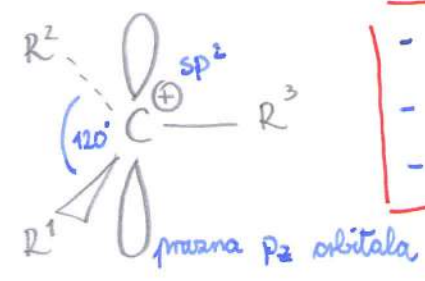
SH-49-12011



Studirati se jih da s pomočjo SUPERKISLIN ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ,  $\text{FSO}_3\text{H} + \text{SbF}_5$ ,  $\text{SbF}_5 + \text{SO}_2$ ,  $\text{SbF}_5 + \text{HF}$ ).  
 (Ej. Olah - ubelovec)

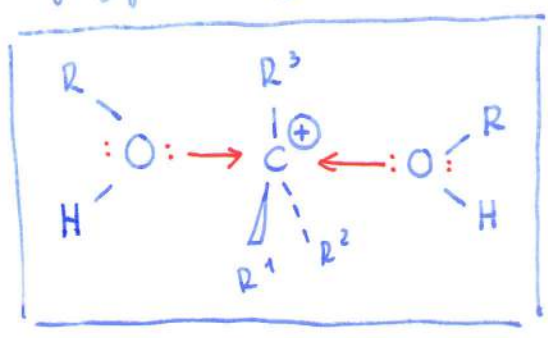


STRUKTURA KARBOKATIONA:

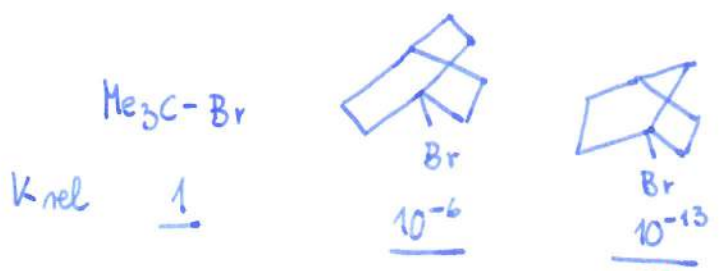


- $sp^2$  hibridizacija
- koti  $120^\circ$
- struktura je PLANARNA

Substituenti, ki dajejo  $e^-$ , stabilizirajo KARBOKATION, ker centralnemu atomu zmanjšujejo naboj in ga porazdelijo po njegovi površini.



neutralizacija in posledično stabilizacija KARBOKATIONA



slabše oz. v manjši meri nastane

- težje nastopi PLANARNOST!

Krel - konstanta relativne hitrosti nastanka



## Karbanioni:

- negativno nabito ogljikovi ioni
- nastanejo z IONIZACIJO ali s pomočjo ADICIJE



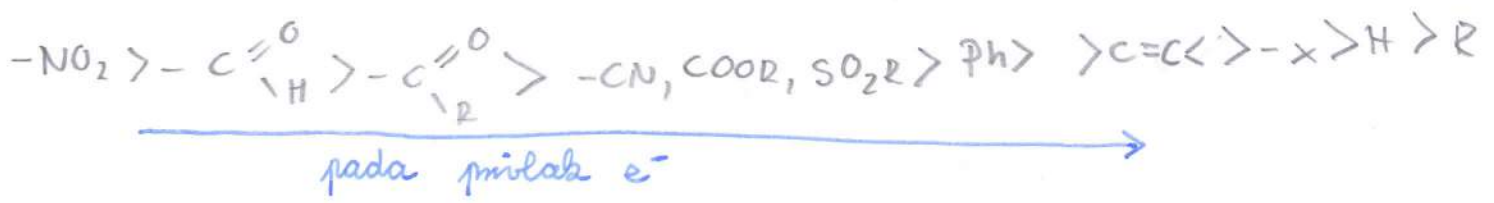
- uporabljajo se topila DMSO ( $\text{Me}_2\text{S} \rightarrow \text{O}$ ), C1CCN1 - odvisno od željene uporabe
- gledamo tudi KINETIČNO KISLOST

## STRUKTURA KARBANIONA:

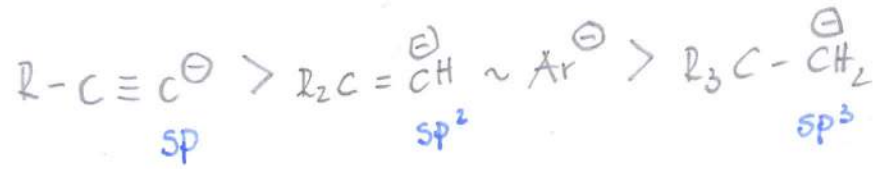


- $\text{sp}^3$  hibridizacija
- $109,5^\circ$
- struktura je PIRAMIDALNA

Substituenti, ki odzemajo  $e^-$ , stabilizirajo KARBANION, ker centralnemu atomu povečujejo naboj in ga porazdelijo po vsej površini.

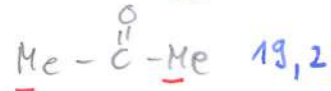
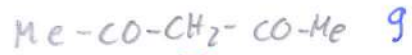
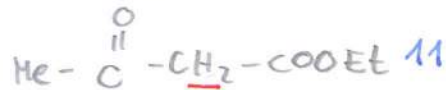
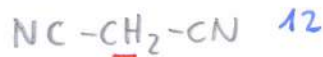
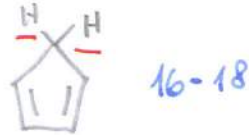
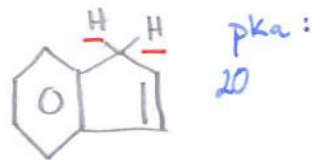
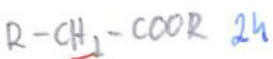
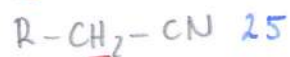
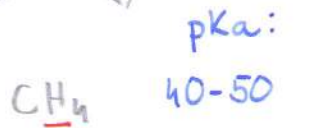
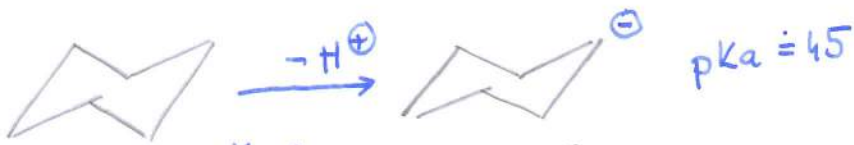


STABILNOST



- prevladuje način  $\text{sp}$ ; elektroni so bližje centralnemu atomu  $\Rightarrow$  večja prilobnost  $e^-$

• bolj hial je karbanion, bolj stabilen je !!

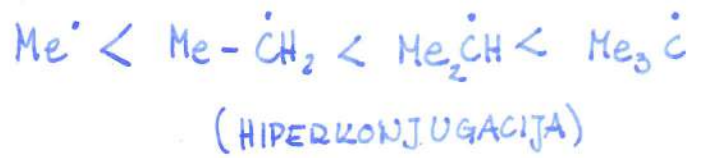


- težnja po  
 odcepitvi; najbolj  
 kisli H

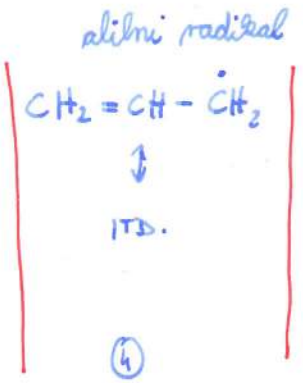
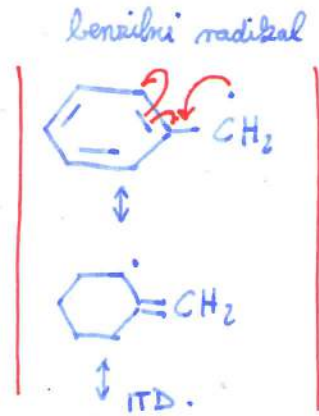
	$n \text{ H}_2\text{O}$	$n \text{ DMSO}$
H-O-H	15,7	31,4
MeOH	15,5	29,0
EtOH	15,9	29,8
	16,7	

**Radikali:**

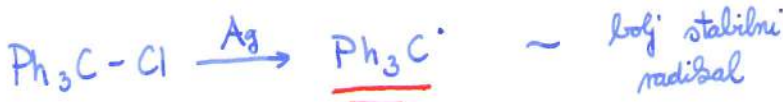
Radikali nastanejo pri HOMOLITSKI cepitvi vezi. To so delci, ki imajo nesparjen ali prost  $e^-$  in so PARAMAGNETNI. So brez naloga, zato so slabo stabilizirani z INDUKTIVNIM, dobro pa z RESONANČNIM efektom.



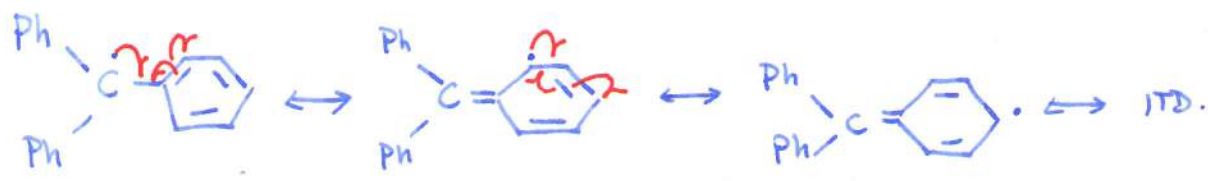
stabilnost  
alkilnih radikalov



} karatka  
 razloženja  
 določa



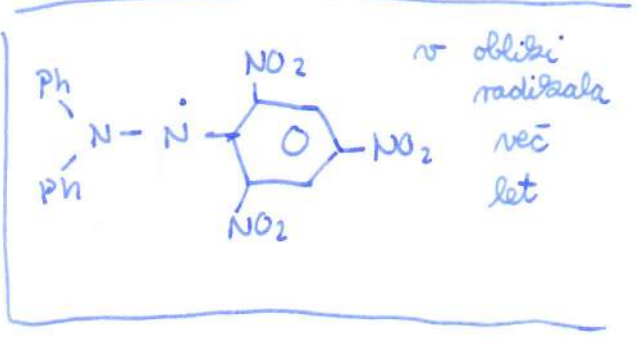
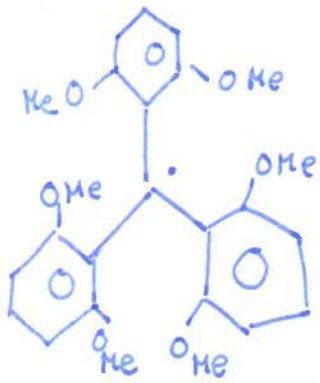
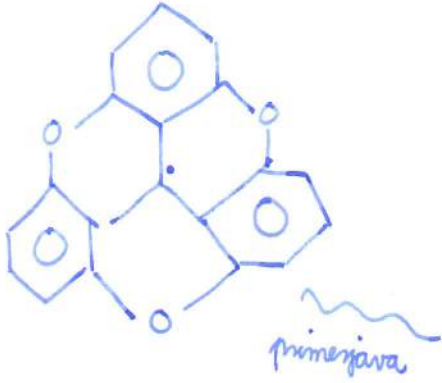
ta oblika KONSISTIRA v rastopinah  
v DIMERNO OBLIKO



Njegova stabilnost izhaja iz steričnih ovir.

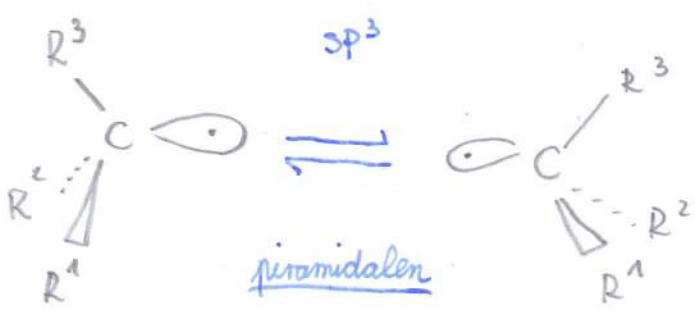
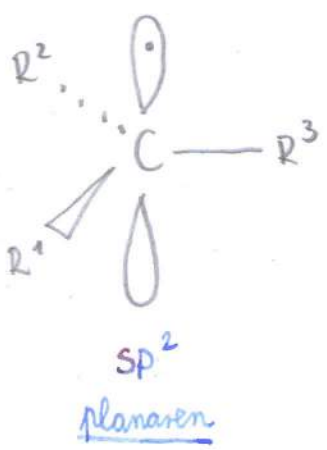


**DIMER**

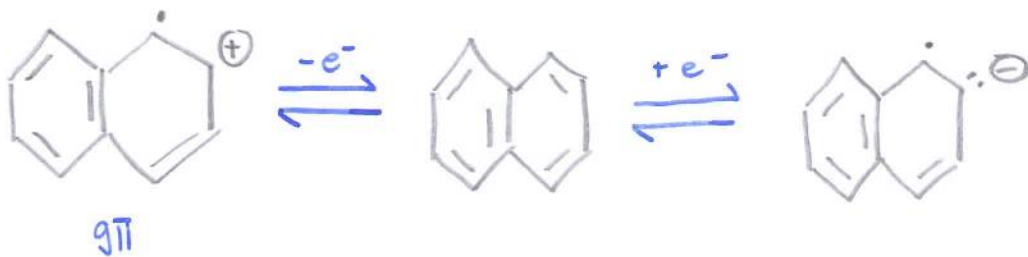


slabše resonančno stabiliziran zaradi neplanarnosti  
posledica prevelikih steričnih ovir

STRUKTURA RADIKALOV:

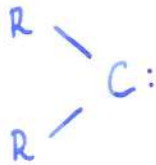


energetične razlike niso velike med  $\text{sp}^2$  in  $\text{sp}^3$  RADIKALI



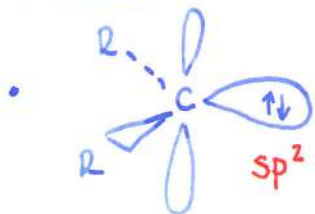
Obstajajo še drugi INTERMEDIATI:

karbeni



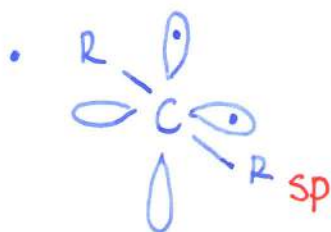
- imajo le 6 e<sup>-</sup> na zunanjih obli
- imajo lahko en spazjen e<sup>-</sup> par oz. 2 nesparjena e<sup>-</sup>

STRUKTURA:



SINGLETNI KARBEN

- diamagnetno stanje
- kot ~ 103°, me ~ 120°

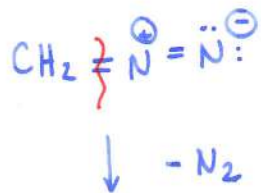


e<sup>-</sup> sta ločena v p-orbitalah

- paramagnetno stanje
- kot ni 180°

TRIPLETNI KARBEN

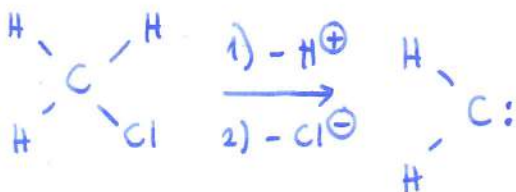
Če lahko navedimo karbene?

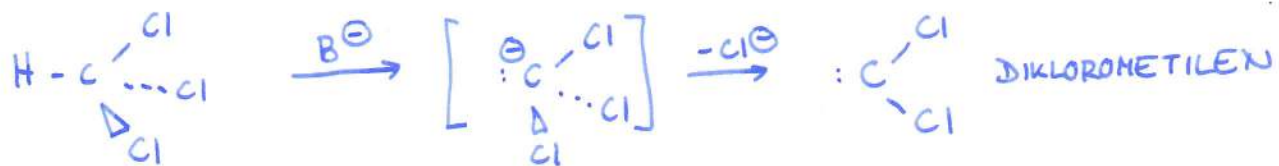


- DIAZOMETAN

(velo strupen plin), lep vir za METILEN

H<sub>2</sub>C: - METILEN



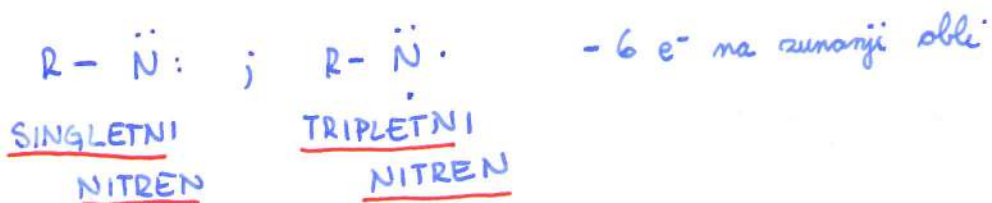


$\text{B}^\ominus$  ... močna baza (npr. NaOH)

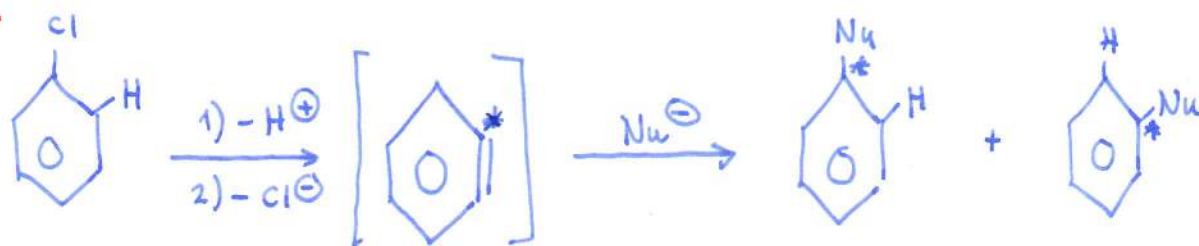
Jo so zelo reaktivni **INTERMEDIATI**; njame se jih z neko REAKCIJO.

Adirajo se radi na = vez, rajejo se med - vez.

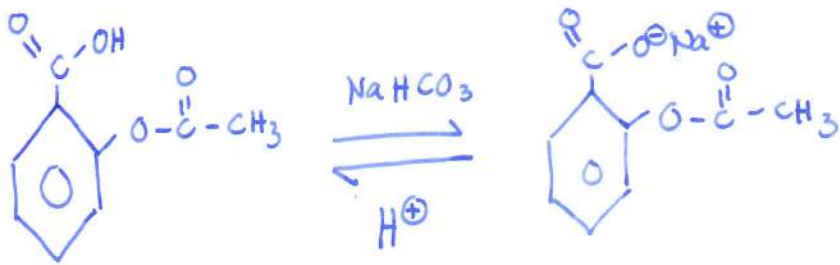
### NITRENI:



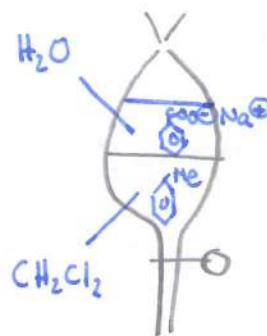
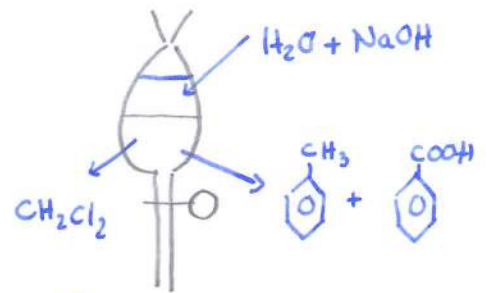
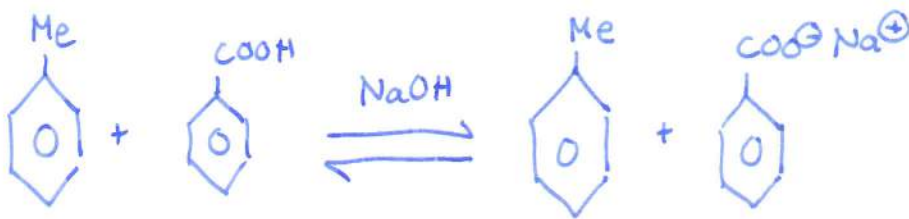
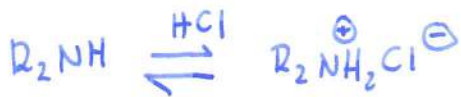
### ARINI:



BENZEN s TROJNO VEZJO - zelo napet  
(več pi OK 2)

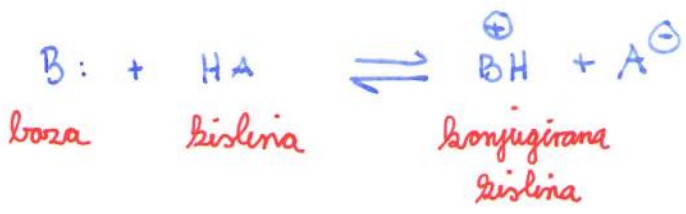
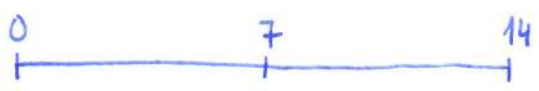
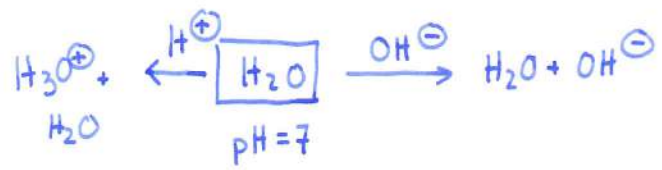
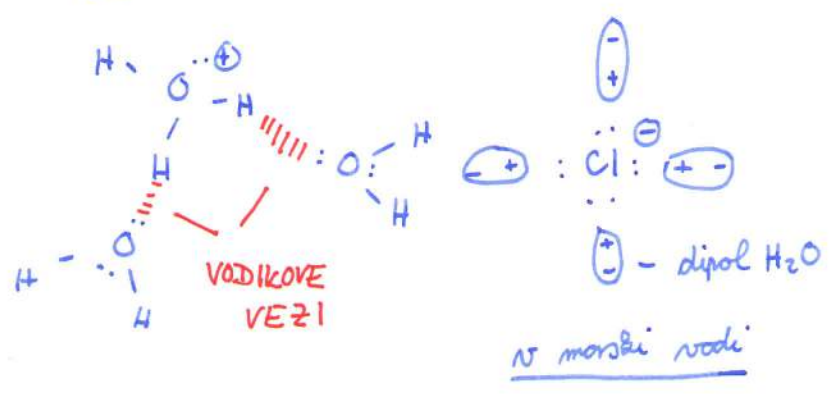
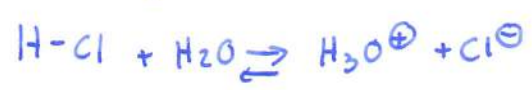


KISLINE lahko so BAZAMI pretvorimo v SOLI in jih naredimo VODOTOPNE.



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zgoraj in  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{COOH})$  odparimo pri nizki T;  
 $\text{H}_2\text{O}$  z  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{COO}^-\text{Na}^+)$  nabiramo (npr. z  $\text{HCl}$ ) in odničiramo izpadli  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me})(\text{COOH})$ .

$pH = -\log [H_3O^+]$  ;



Ravnotežje je pomaknjeno v levo - reaktanti so bolj stabilni.

$K = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[H_2O][CH_3COOH]} \Rightarrow K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_a$   
 55,5 mol/L  
 H<sub>2</sub>O je v prebitku  
 K<sub>a</sub> = 1,74 · 10<sup>-5</sup>  
 pK<sub>a</sub> = 4,76 } za CH<sub>3</sub>COOH



$pH(z.H_2O) = -\log [H_3O^+] = 7$

pKa je tista pH, pri kateri kislina POLOVIŠNO DISOCIIRA.



$$K = \frac{[H_3O^{\oplus}][A^{\ominus}]}{[H_2O][HA]} \Rightarrow K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^{\oplus}][A^{\ominus}]}{[HA]}$$

$$pK_a = -\log \frac{[H_3O^{\oplus}][A^{\ominus}]}{[HA]} = -\log [H_3O^{\oplus}] = pH$$

pKa je tista vrednost pH, ko je  $[A^{\ominus}] = [HA]$

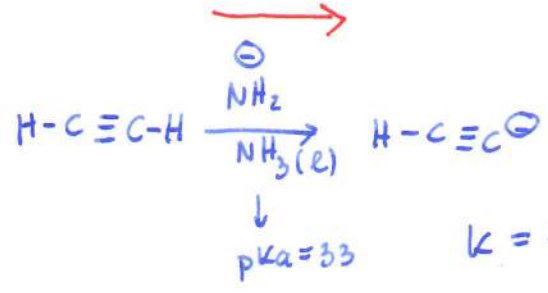
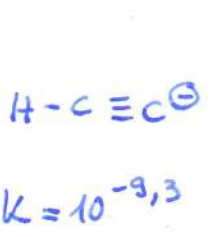
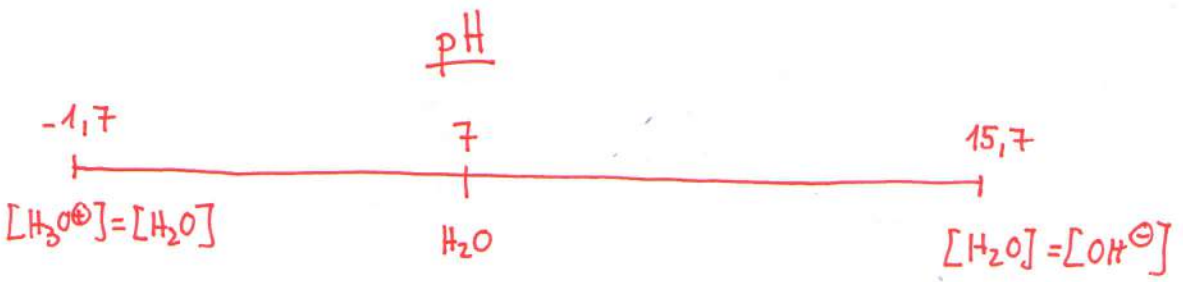


$$K_a = K \cdot [H_2O] = \frac{[H_3O^{\oplus}][OH^{\ominus}]}{[H_2O]} = \frac{K_w}{55,5} = \frac{10^{-14}}{55,5} = 2 \cdot 10^{-16} \Rightarrow$$

$$pK_a = 15,7$$

$pK_a + pK_b = 14$

Razpon pKa-ja  $H_2O$  je od -1,7 do 15,7.



$$K = \frac{10^{-25}}{10^{-33}} = 10^8$$

Za tvorbo aniona potrebujemo različno pKa-ja od 7.



Kislina, močnejše od  $H_3O^+$  v vodi, ne bodo EKZISTIRALE v vodi.



Bogato se določa KINETIČNA KISLOST. Tu gledamo, katere kislina bolj protonira drugo.

KISLINA	KONJ. BAZA	pKa
HI	$I^-$	-10
HCl	$Cl^-$	-7
$H_3O^+$	$H_2O$	-1,7
$H_2O$	$OH^-$	15,7
$NH_4^+$	$NH_3$	9,2
$NH_3$	$NH_2^-$	33
$CH_4$	$CH_3^-$	~48

Močnejša kot je kislina HA, šibkejša je njena konj. baza  $A^-$ .

Močnejša kot je baza  $A^-$ , šibkejša je njena konj. kislina HA.

pKa vrednosti spojin izven dosega vode (-1,7 do 15,7) se ne morejo določati v vodi, ampak v drugih topilih, in se potem EKSTRAPOLIRAJO v vodi  $\Rightarrow$  tako dobimo RELATIVNO pKa skalo.

Kislota-bazično ravnotežje je definirano s stabilnostjo obeh komponent v reakciji. Ravnotežje je pomaknjeno v tisto smer, kjer imamo stabilnejše komponente.

## Vpliv substituentov na ravnotežje in hitrost kem. reakcij

Substituenti lahko vplivajo na ravnotežja, na nastanek intermediev in na hitrost reakcij; posledično pa različnimi vplivi:

- ① INDUKTIVNI IN RESONANENI EFEKT
- ② STERIČNI EFEKT
- ③ VPLIV MEDIJA

- ④ VODIKOVA VEZ
- ⑤ HIBRIDIZACIJA

## VPLIV SUBSTITUENTOV NA KISLOST:



$$K_a = \frac{[RCOO^{\ominus}][H_3O^{\oplus}]}{[R-COOH]}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_a = -2,3RT \log K_a = \underline{2,3RT pK_a}$$

Gibbsova prosta energija je odvisna od ravnotežja

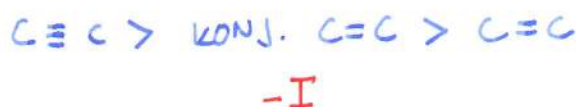
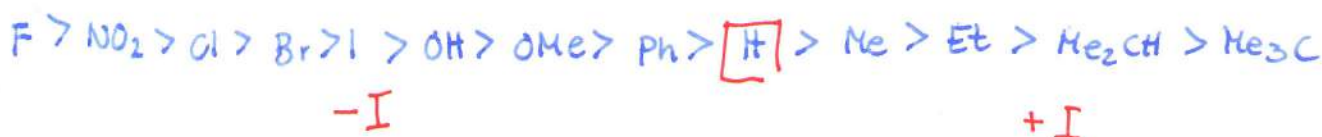
Ravnotežje je odvisno od stabilnosti posameznih "species", ki nastopajo v enačbi za  $K_a$ .

Stabilnost posameznih komponent pa je odvisna od SUBSTITUENT na njih.

$K_a$	$10^{-10}$	$10^{-1}$	1	$10^2$
$pK_a$	10	1	0	-2

→  
KISLOST RASTE

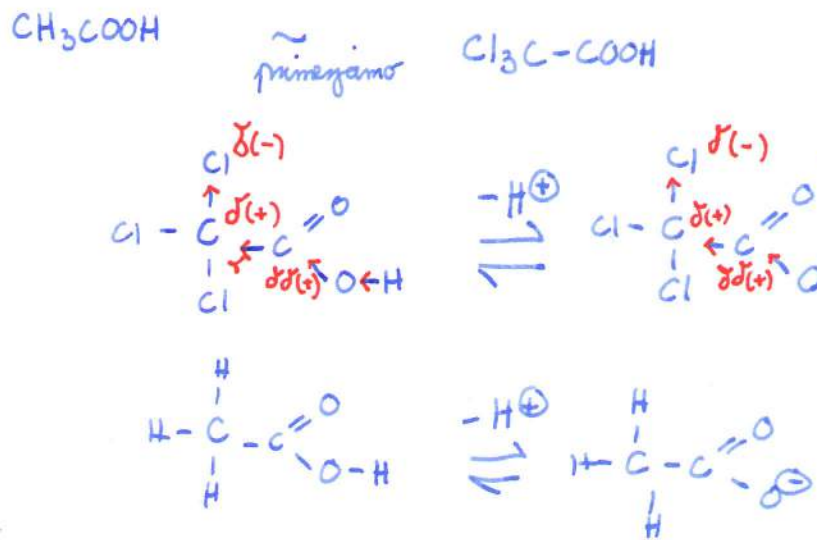
## SKALA ELEKTRONEGATIVNOSTI SUBSTITUENT:



	pKa (v vodi)
CH <sub>3</sub> COOH	4,74
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,78
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,82
MeO-CH <sub>2</sub> COOH	3,54
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -COOH	4,35
HC≡C-CH <sub>2</sub> -COOH	3,32
Br-CH <sub>2</sub> COOH	2,90
Cl-CH <sub>2</sub> COOH	2,86
F-CH <sub>2</sub> -COOH	2,59
Me-CH <sub>2</sub> -CH(Cl)-COOH	2,86
Me-CH(Cl)-CH <sub>2</sub> -COOH	4,05
Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4,52

	pKa (v vodi)
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,26
Cl <sub>3</sub> C-COOH	0,64
F <sub>3</sub> C-COOH	0,23

- R-COOH imajo podobno kislost ( neodvisno od R )
- vpliv na kislost imajo substituenti zgolj zaradi svojega induktivnega efekta ( X-CH<sub>2</sub>COOH )
- induktivni efekt deluje na kratke razdalje ( Cl-α > Cl-β > Cl-γ )



DELOKALIZACIJE zaradi negativnega naloga je ta razporejen po celotni spojini

KISLOST NARAŠČA ↑

kinetični efekt zaradi EN Cl

INDUKTIVNI EFEKT SKUPINE v Cl<sub>3</sub>C-COOH povzroči večjo tendenco po deprotoniranju kot pri CH<sub>3</sub>-COOH

**VPLIV AMINOV NA KISLOST, BAZIČNOST**

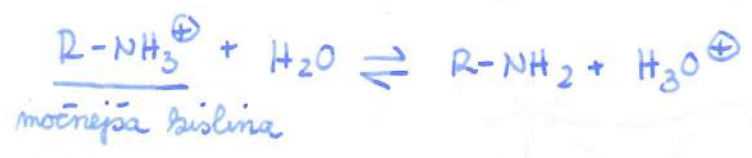
**SOLVATACIJA** poveča STABILNOST spojin oz. pomakne kem. reakcije v smer solvatacije.



Voda je močnejša kislina od  $R-NH_2$ , zato ga protonira.

Definiramo lahko  $K_b$ , iz nje  $pK_b = -\log K_b$

Zanima nas bazičnost aminov glede na kislkost  $R-NH_3^{\oplus}$  oz. iz njeno  $pK_a$ .



Definiramo lahko  $K_a$ , iz nje  $pK_a = -\log K_a$

zveza med  $pK_a$  &  $pK_b \Rightarrow$   **$pK_a + pK_b = 14$**

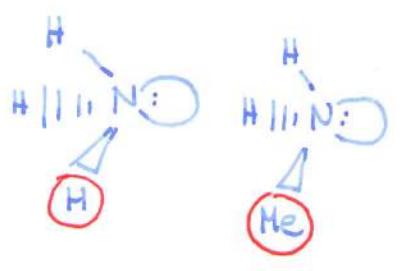
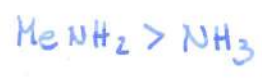
**TABELA:**

SPOJINA	$pK_b$	SPOJINA (KONJ. PAR)	$pK_a$
$NH_3$	4,76	$NH_4^{\oplus}$	9,24
$MeNH_2$	3,38	$MeNH_3^{\oplus}$	10,62
$MeCH_2NH_2$	3,36	$MeCH_2NH_3^{\oplus}$	10,64
$Me_2NH$	3,27	$Me_2NH_2^{\oplus}$	10,73
$Et_2NH$	3,06	$Et_2NH_2^{\oplus}$	10,94
$Me_3N$	4,21	$Me_3NH^{\oplus}$	9,79
$Et_3N$	3,25	$Et_3NH^{\oplus}$	10,75

↓ KISLOST  
PADA  
BAZIČNOST  
NARAŠČA

↑ KISLOST  
NARAŠČA  
BAZIČNOST  
PADA

Primerjava:



metilna skupine (Me) daje  $e^- \rightarrow$  gostota  $e^-$  para na  $NH_3$  se pri  $MeNH_2$  poveča, zato se proton lažje veže na  $MeNH_2$

Alkilne skupine povečajo BAZIČNOST z donornim + I efektom.

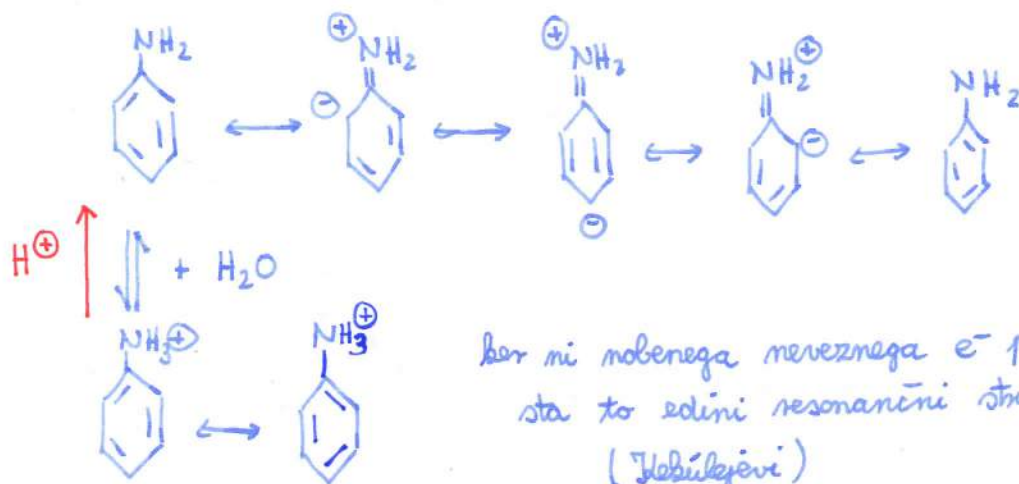


$pK_b = 9,40$

• induktivni efekt fenila, ki je -I (močen), tega ne poznamo, saj šibko privlači  $e^-$



resonančne strukture anilina in njegovega kationa:



ker ni nobenega neveznega  $e^-$  para, sta to edini resonančni strukturi (Kekuléjevi)

RESONANČNI EFEKT, zato šibka baza  
↓  
favorizacija preoblike (neionske), ker je več res. struktur ⇒ manjša težnja po protoniranju kot  $NH_3$

•  $NO_2 > COR > CN > COOR > Ph > CH_2=CH-$   
-M EFEKT (mezoмери o. resonančni) } stabilen kation +M  
-M ali +M EFEKT, ki je odvisen od oblike

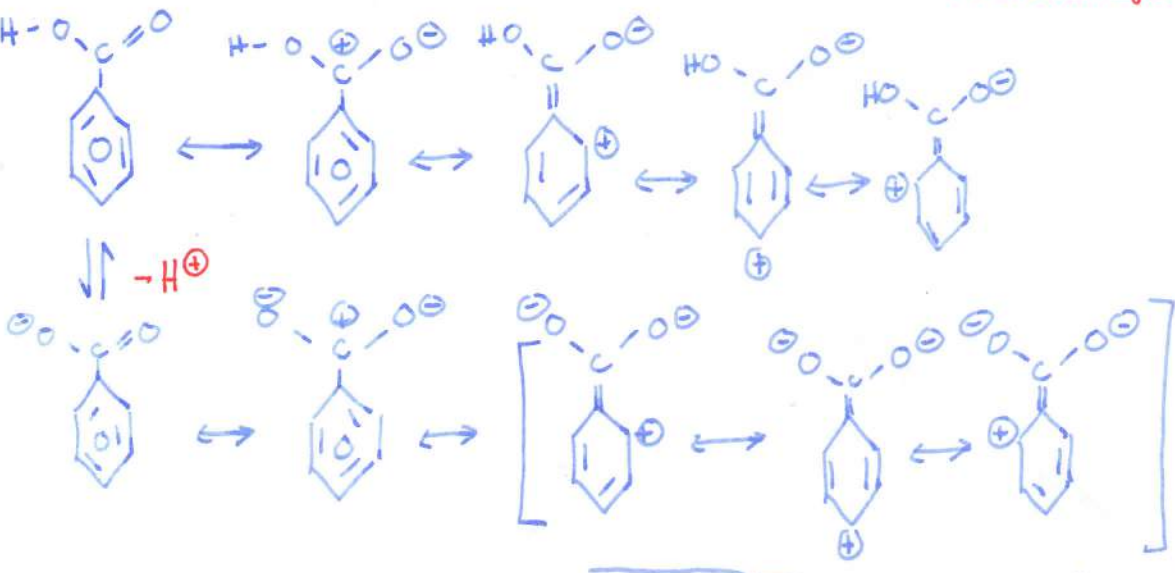
•  $F > Cl > Br > I$  +M - saj en  $e^-$  par, ki ga lahko pripevajo

Halogeni imajo -I, zato privlačijo  $e^-$  (so EN). Imajo pozitiven res. efekt, po katerem dajejo  $e^-$  na razpolago.

$F^-$  ima največji -I in največji +M

•  $R_2N > OR$  po -I bolj privlači O, ker je bolj EN  
po +M bolj daje  $e^-$  N

<u>SPOJINA</u>	<u>pKa</u>		<u>kislost</u>
<chem>CH3COOH</chem>	4,74	1	} 2 > 1, ker fenil daje -I efekt 3 > 2, ker je fenil direktno vezan na COOH, pri <chem>c1ccccc1CH2COOH</chem> pa daleč od nje => 2 bi morala biti bolj kisla, vendar je tu vpliv <u>rezonančnega efekta</u>
<chem>c1ccccc1CH2COOH</chem>	4,31	2	
<chem>c1ccccc1COOH</chem>	4,20	3	



protonirana oblika je bolj favorizirana → manjša kislost; deluje nasproti -I, ki povečuje kislost

neugodno zaradi prevelike e<sup>-</sup> gostote pri COO<sup>2-</sup>

Primerjava:



Kako vpliva substituenta Y na kislost spojine? Jisker, str. 102 in 103.

F in Cl => F bolj poveča kislost, saj ima močnejši -I efekt

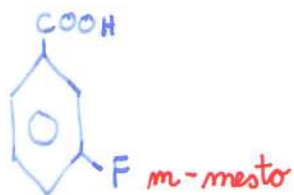
Me in Et => +I efekt; manjša kislost

Kesta pri fenilu:

- na meta mestu velja bolj enake zakonitosti kot pri acetni kislini
- edino na meta substituentih velja LINEARNA POVEZAVA, ker tu deluje praktično le INDUKTIVNI EFEKT (velo majhen resonančni)
- IND. EFEKT pada 12 razdalja od -COOH skupine

- RES. EFEKT je na orto in para mestu približno enak, na meta mestu neznačen, saj ne moremo prikazati res. struktur, bi bi pokazale, da substituent na m mestu kakorkoli prispeva k res. strukturi

Če bi bil res. efekt na m mestu nič  $\Rightarrow$  med F, Cl in I bi bila s F spojina najmočnejša kislina.



$+M \Rightarrow$  na jedru poveča  $e^-$  gostoto, predvsem na  $\sigma$ -in  $p$ -mestih

Tipi resonančnih efektov:

- $+M$  in  $+I$  (Me, Et, Pr)
- $+M$  in  $-I$  ( $CH_3COO$ ,  $CH_3CONH$ ,  $NH_2F$ , Cl, Br, OH, OMe, OR, Ph)
- $-M$  in  $-I$  ( $CH_3CO$ , CN,  $NO_2$ ,  $CF_3$ ,  $Me_3N^{\oplus}$ )

Substituenti, ki privlačijo  $e^-$  iz COOH zmanjšujejo  $e^-$  gostoto na skupini  $\Rightarrow$

$H^{\oplus}$  se lažje odcepi - večja KISLOST  
kot pri povečani  $e^-$  gostoti

$e^-$  privlačna skupina bolj stabilizira anion kot nevtralno molekulo, donorska skupina pa bolj nevtralno molekulo kot anion.

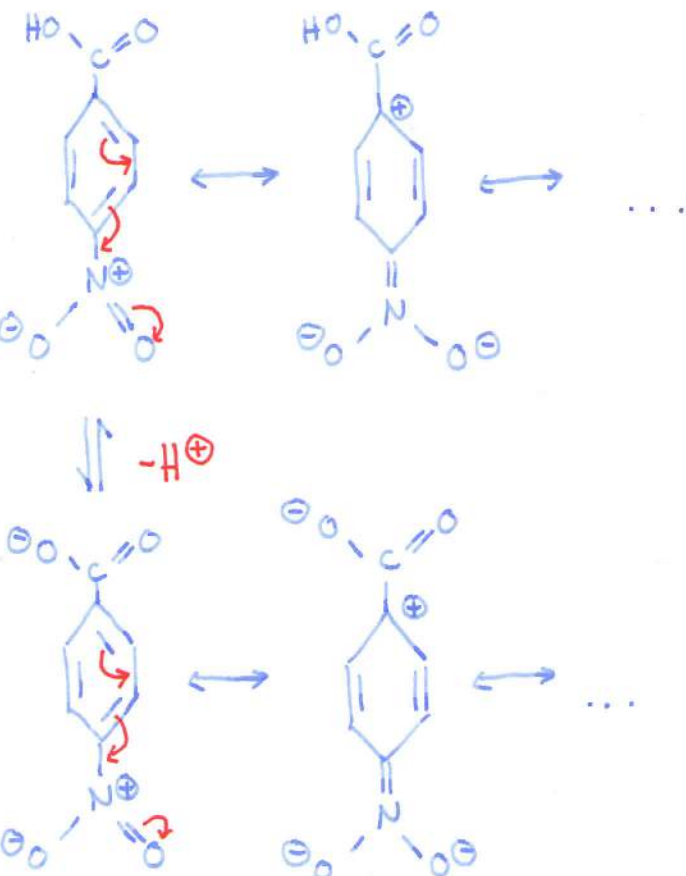
Kislota fendlov v odvisnosti od substituentov: Jisler, str. 105

- $\sigma$ -in  $p$ -mesti imata samo M efekt, m-mesto le I efekt
- na orto-mestu lahko nastopijo STERIČNE OVIRE - STERIČNI EFEKT

Tabela na str. 102:

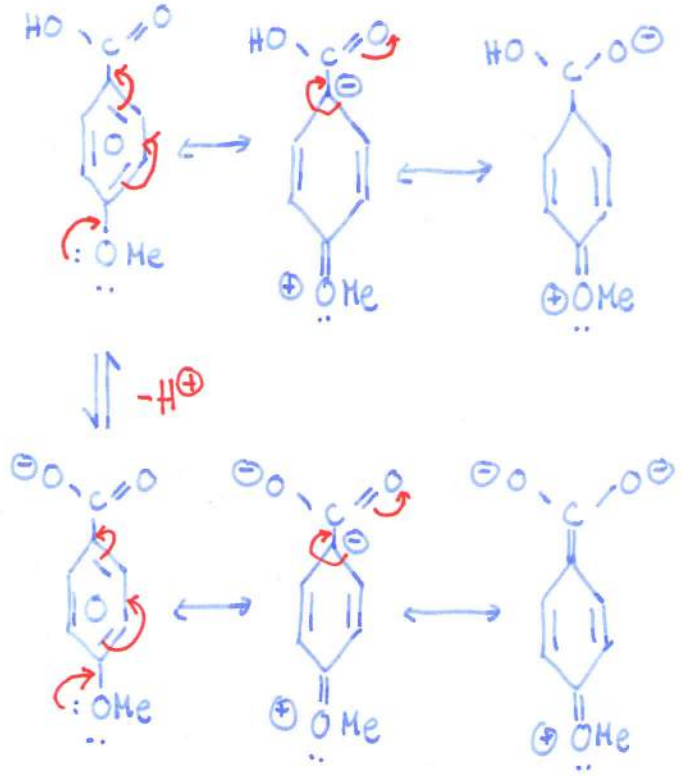
- $NO_2$  na m-mestu  $\Rightarrow$  zaradi močnega  $-I$  destabilizira spojino, namotrajše pomaknjeno v desno
- $NO_2$  na  $\sigma$ -mestu  $\Rightarrow$  zelo kislota, vpliv treh efektov: I na tem mestu najmočnejši, M v primerjavi s  $p$ -mestom je enak

Katera oblika najbolj odraža vpliv NO<sub>2</sub> skupine? Možnih je veliko RESONANČNIH STRUKTUR.



- NO<sub>2</sub> stabilizira ANION => poveča KISLOST, saj nastane najše anion
- ⊖ in ⊕ se delno NEVTRALIZIRATA

Ali je 4-metoksibenzojska kislina močnejša kislina od benzojske?



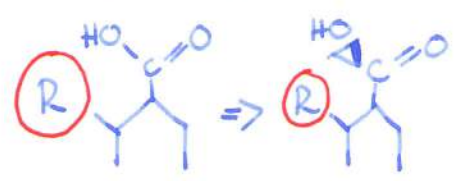
- RES. EFEKT:**
- 4-metoksibenzojska kislina:
- anionska oblika je manj verjetna, saj ima razščen ⊖ naboj zgoraj => ODBOJ
  - OMe skupina stabilizira kislino => šibkejša kislina, ker daje e<sup>-</sup> in povečuje e<sup>-</sup> gostoto na -OH
- IND. EFEKT:**
- OMe: -I privlači e<sup>-</sup>, m > σ > p;  
 povečuje kisloto, ker privlači e<sup>-</sup> tudi iz -OH => proton se lažje odcepi

Praviloma prevlada RES. EFEKT nad IND. EFEKTOM, če lahko vpletemo obe skupini pri RES. EFEKTU. Iz tabele v našem primeru prevladuje RES. EFEKT.

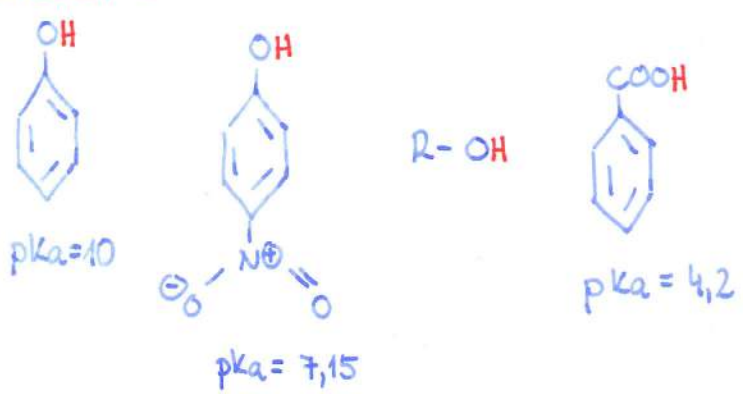


da orto- in para- mestih prevlada IIND. EFEKT, na orto- mestu še bolj STERIČNI EFEKT.

Velika skupina na  $\sigma$ - mestu preprečuje RESONANCO  $\Rightarrow$  ta je zmanjšana zaradi steričnih ovir; te pa potiskajo  $-OH$  izven ravnine

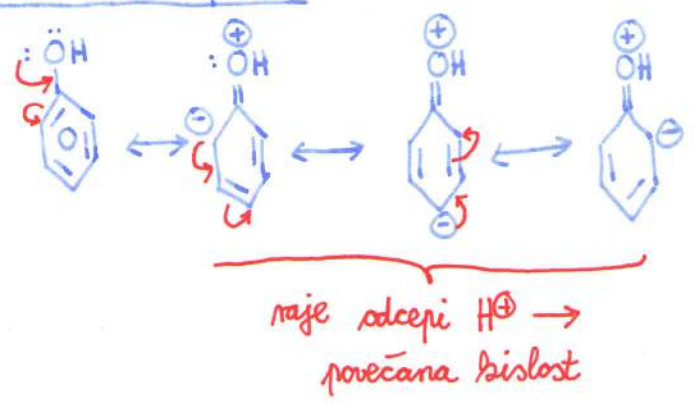


**FENOLI :**



pKa alkoholov  $\approx 16$ ;  
 najbolj kiseli: benzojska kislina  
fenol je bolj kiseli od alkohola:  
 I poveča kislost, RES. E. poveča kislost

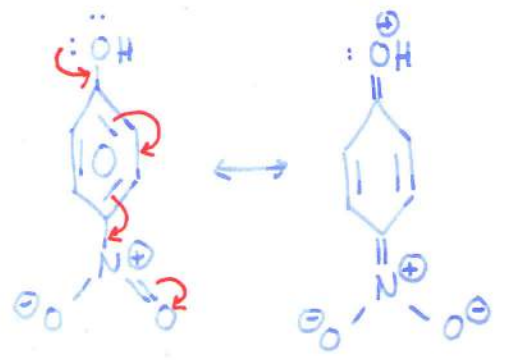
razlogi kislosti fenola:



iz  $\oplus$  pride na nevtralnno  $\Rightarrow$  na kisiku je zmanjšana gostota  $e^-$  zaradi  $H^+$ , zato se ta lažje odcepi

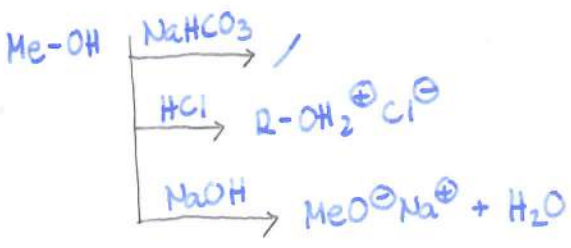
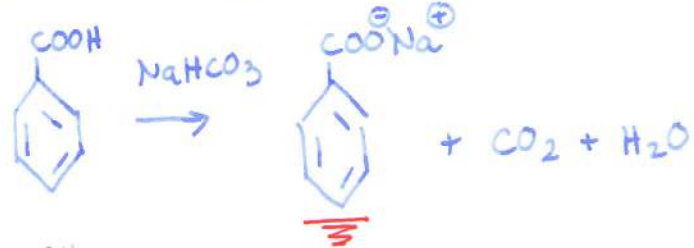
razlogi kislosti p-nitrofenola:

p-nitro poveča kislost fe; poveča jo bolj kot pri p-nitrobenzojski kislini, ker je  $OH^-$  skupina bližje kot pri  $COOH$  (vmes je še atom ogljika)



povečanje kislosti:  
 $H^+$  zmanjšuje  $e^-$  gostoto, zato se lažje odcepi

U nastetini spojini dodamo  $\text{NaHCO}_3$ :



ravnotežje na medii  $\Rightarrow$  slab izkoristek,  
 $\text{pKa}$  alkohola  $\sim$   $\text{pKa}$   $\text{H}_2\text{O}$

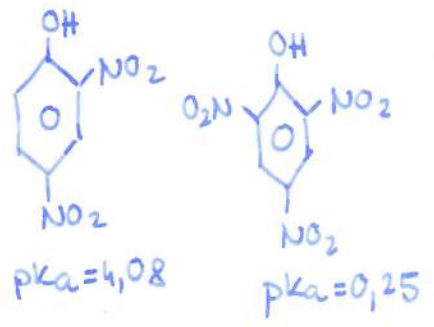


Razlika v  $\text{pKa}$ -jih mora biti vsaj 6 do 7, da je ravnotežje pomaknjeno v desno.

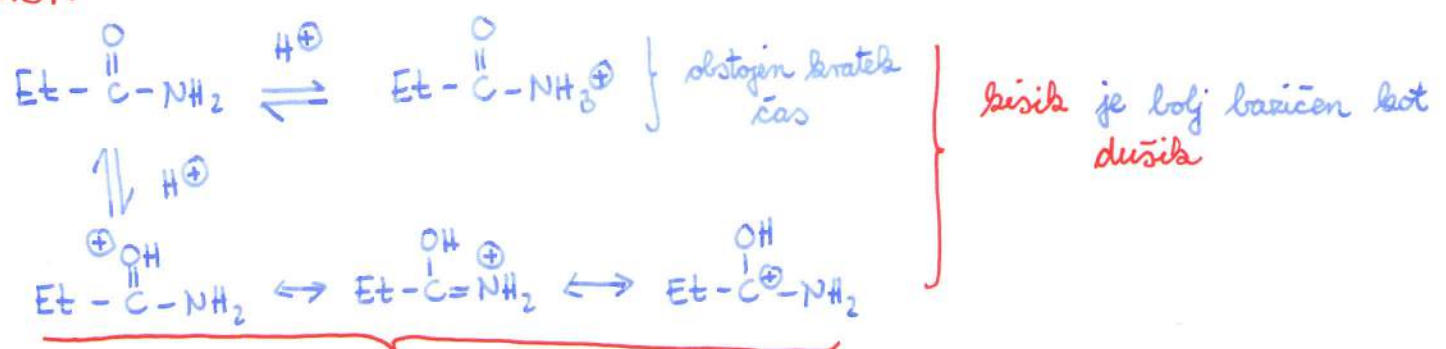
**SPLOŠNO PRAVILO**

Kam naj vezemo  $\text{NO}_2$ , da se p-nitrofenolu najbolj poveča kislost?

na  $\sigma$ -mestu:  $-\text{I}$  in  $-\text{M}$



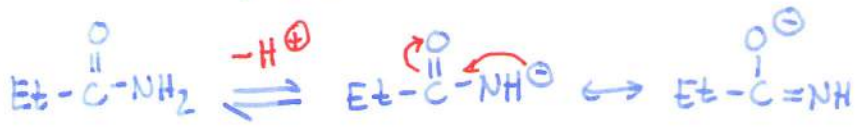
**AMIDI:**



kisik je bolj bazičen kot dušik

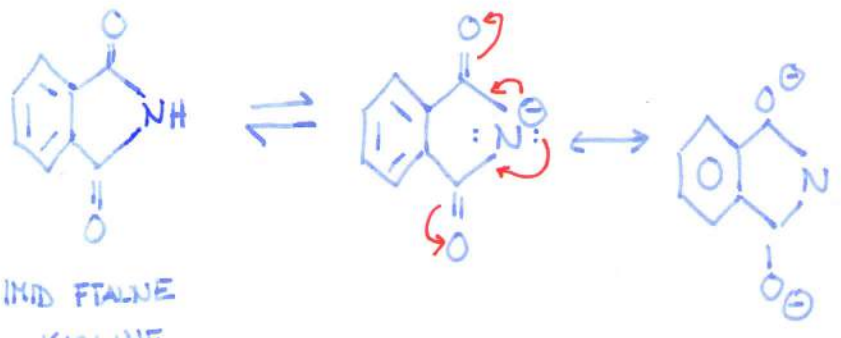
3 res. oblike => ugodno stanje kationa

pKa amidov ≈ 15-17



na stanje resonančno stabiliziranega aniona → hitra reakcija

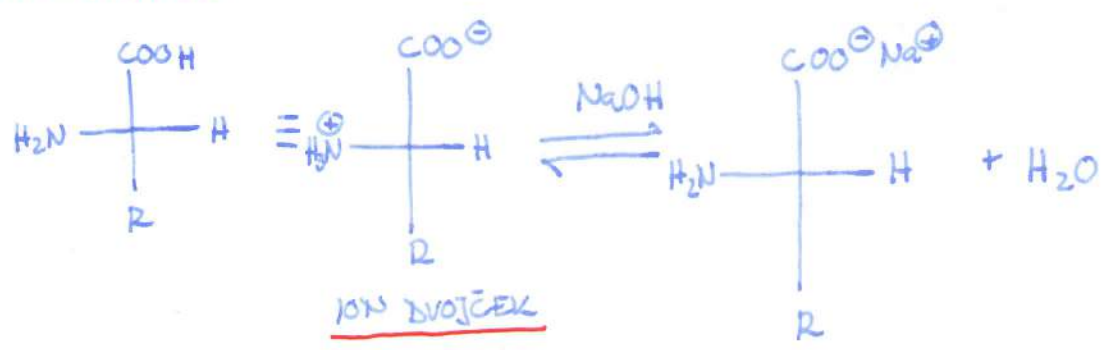
**IMIDI:**



INDOLNE KISLINE

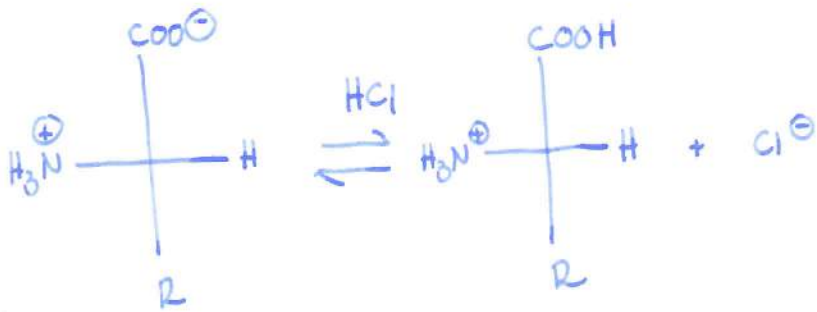
pKa = 8,3 → bolj bizičen od AMIDA zaradi DVOJNE RESONANCE (2 kisika)

**AMINOKISLINE:**



SPOJINA	pKa
CH <sub>3</sub> COOH	4,74
MeNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10,62

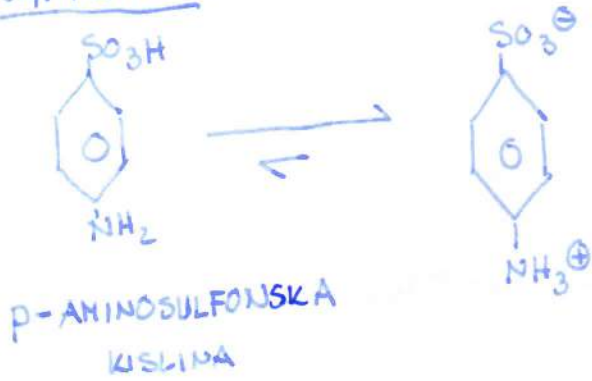
močna kislina in močna baza => razlika ≈ 6 => navsez bolj pomembno



izoelektrična točka

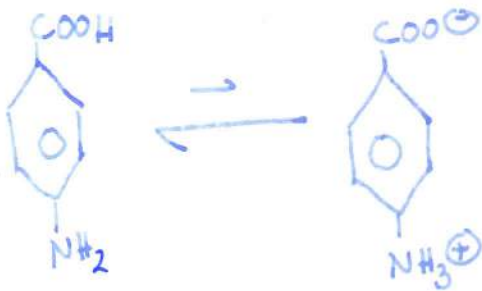
tisti pH, kjer je AK  
ION DVOJČEK

DRUGI PRIMERI:



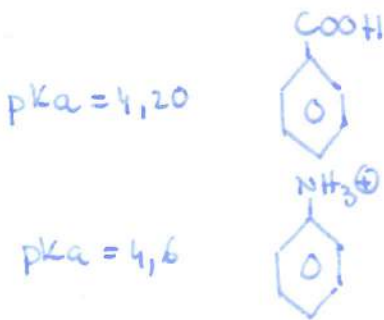
močna K in B ⇒

ION DVOJČEK prevlada



• NH<sub>2</sub> zmanjšuje kislost, ker je  
DONOR e<sup>-</sup>: slabši I efekt

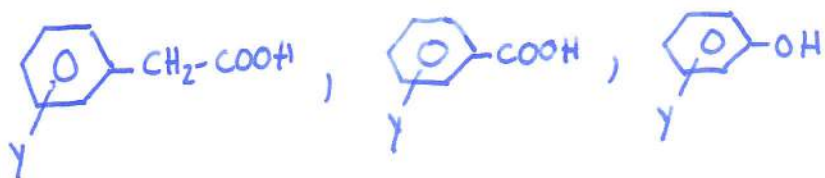
• COOH privlači e<sup>-</sup>: zmanjša  
BAZIČNOST



pKa približno skupaj:

ni IONA DVOJČKA

Hammitt: vrednoti vpliv substituent na ravnovesje kem. reakcije



Ugotovil je, da obstaja neka zveza vplivov substituentov na kislosti substituiranih fenolov, fenil oetnih kislin in benzojskih kislin.

Ja zveza je najbolj očitna pri meta > para > orto substituentov.

$$\log K_{Ar-OH} = \rho \cdot \log K_{Ar-COOH} + C \text{ (konst.)}$$

(-)

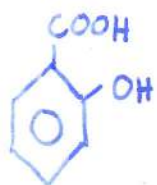
$$\log K_0 Ar-OH = \rho \cdot \log K_0 Ar-COOH + C$$

$$\log \frac{K_{Ar-OH}}{K_0 Ar-OH} = \rho \cdot \log \frac{K_{Ar-COOH}}{K_0 Ar-COOH} = \rho \cdot \sigma \text{ (sigma)}$$

$\rho$  ... občutljivost ravnovesja ene spojine glede na drugo

$\sigma$  ... karakteristika vpliva substituentov

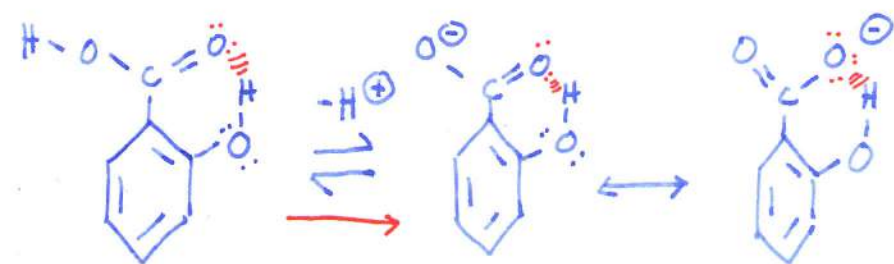
Primer: salicilna kislina je bolj kislota kot vzhleda po strukturi:



iz preglednice str. 102 v Jistlerju:

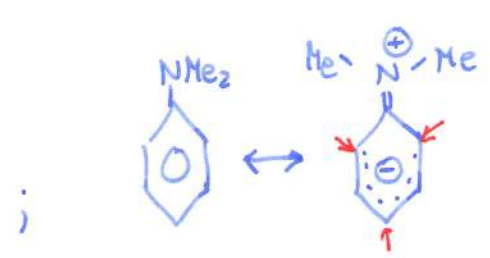
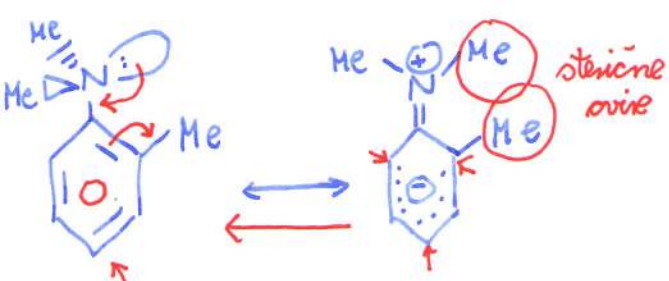


SALICILNA  
KISLINA



-OH skupina favorizira anion, zato je kislost sal. kisl. večja od pričakovane

kjer je  $\bar{x}$



moćnija baza, saj ni resonance - na N je veća gostota e<sup>-</sup>, zato je  
 bazičnost mnogo veća od

