

# Organska kemija II

1. Mehanizem kemijske reakcije.
2. Kinetika in termodinamika organskih reakcij.
3. Prehodno stanje.
4. Anioni in nukleofilne reakcije.
5. Kationi in elektrofilne reakcije.
6. Radikali.
7. Molekularne reakcije.
8. Repetitorij.

## Reakcijski mehanizem

je podroben opis pretvorbe reaktantov v produkte, s poznavanjem vezi, ki se cepijo in tvorijo, števila in hitrosti posameznih stopenj, identifikacijo intermediatov in opisom prehodnih stanj, preko katerih posamezne stopnje potekajo ter faktorjev, ki vplivajo na reaktivnost.

Mehanizma kemijske reakcije ne moremo neposredno izmeriti oziroma opazovati, zato ga na osnovi predznanja in osnovnih podatkov predlagamo in nato z eksperimenti poskušamo potrditi. Z eksperimenti potrjen mehanizem lahko nato razširimo na reakcije vseh spojin z istimi funkcionalnimi skupinami, ki pri reakciji sodelujejo. **Seveda z veliko mero nujno potrebnega znanstvenega dvoma!**

## Reakcijski mehanizem mora zadostiti nekaterim kriterijem:

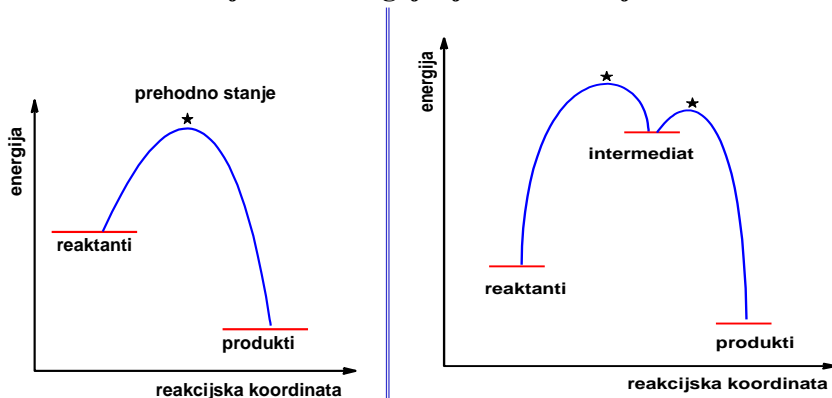
- Biti mora kar se da enostaven in upoštevati (ustrezati) vse eksperimentalne podatke.
- Na osnovi predlaganega mehanizma mora biti jasno, s kakšnimi eksperimenti ga lahko potrdimo.
- Posamezne stopnje v reakciji morajo biti eno oziroma bimolekularne. Verjetnost, da bo reakcija termolekularna oziroma celo večmolekularna je zanemarljiva (ali vedno res?).
- Veljati mora mikroskopska reverzibilnost: argumenti za vsako stopnjo morajo veljati tudi za pretvorbo v obratni smeri
- Mehanizem mora biti kemijsko in energijsko verjeten.

### Elementarne in stopenjske reakcije

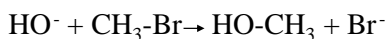
- Pri **elementarnih reakcijah** se reagirajoča molekula (ali molekule) pretvori neposredno v produkt (ali produkte), ne da bi nastal intermediat. Gibbsova prosta energija med reakcijo naraste do maksimuma in nato pade na vrednost, ki ustreza produktu (ali produktu). Stanju z največjo energijo rečemo **prehodno stanje**. Le-to je ključno za potek kemijskih pretvorb.
- **Stopenjske reakcije** vsaj en produkt prve elementarne reakcije reagira v naslednji elementarni reakciji. Molekuli, ki nastane v neki stopnji stopenjske reakcije in nato reagira v naslednji, rečemo **intermediat**. Stopenjsko reakcijo lahko razdelimo na najmanj dve, običajno pa več elementarnih reakcij.

Pomembno! Samo na osnovi strukture produkta ne moremo sklepati na mehanizem. Primer: Pretvorba haloalkanov v alkohole ( $S_N1$  vs.  $S_N2$ ).

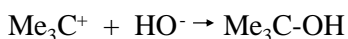
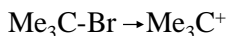
### Diagram spremembe proste energije pri (elementarni in stopenjski) reakciji odraža dogajanje med reakcijo



Elementarna reakcija



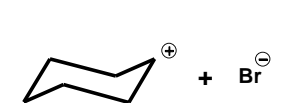
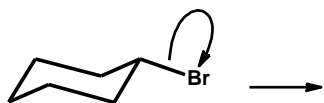
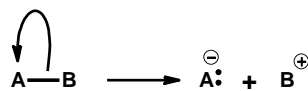
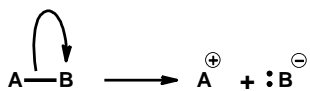
Stopenjska reakcija



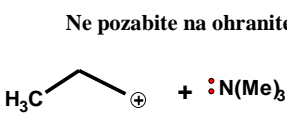
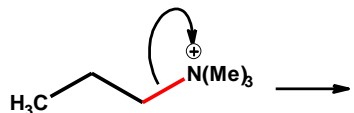
### Tvorba in cepitev vezi

Iz primerjave izhodnih spojin in produktov lahko sklepamo na to, katere vezi so bile med kemijsko pretvorbo pretrgane in katere vezi so bile tvorjene.

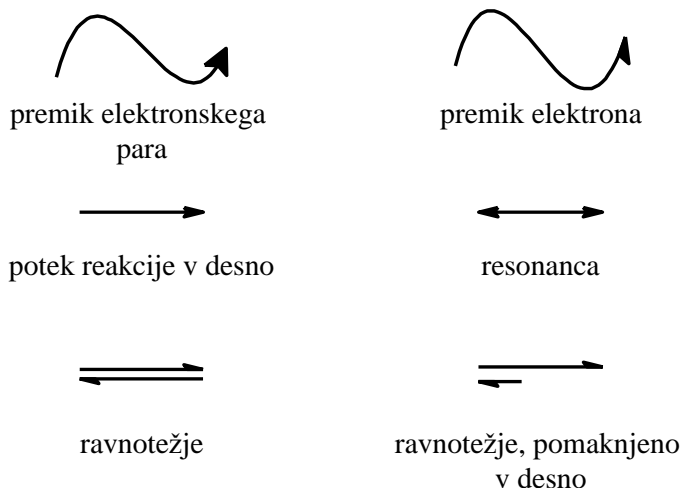
Prekinitev (cepitev) kovalentnih vezi pri kemijskih reakcijah lahko potečeta na dva načina – **heterolitski in homolitski**.



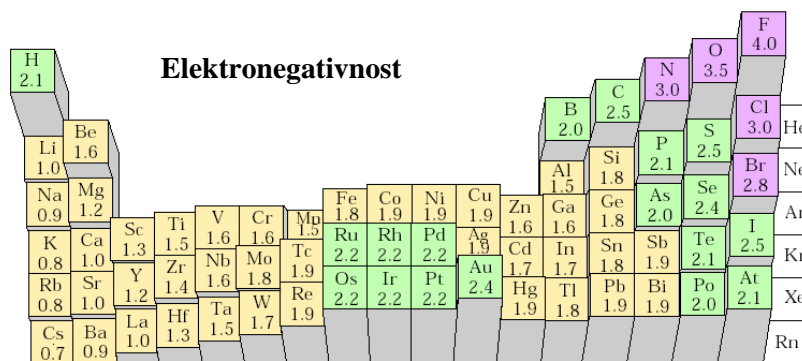
Ne pozabite na ohranitev naboja!



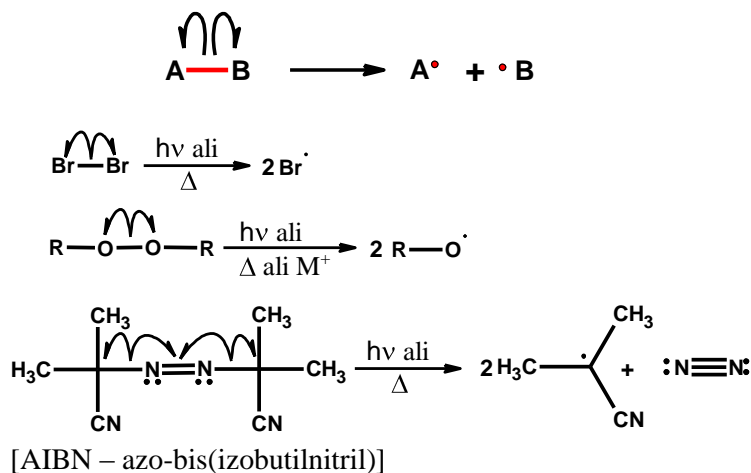
**Simboli, ki jih uporabljamo pri ponazoritvi kemijskih reakcij:**



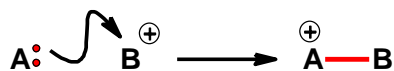
Heterolitska cepitev vezi je najverjetnejša, če je **polarizirana**. Prostorska porazdelitev elektronske gostote med dvema atomoma (vez) ni nujno simetrična, ampak je v večini primerov povečana v smeri proti enemu atomu – polarizirana – proti tistemu, ki elektrone močnejše privlači. Tak privlak imenujemo **elektronegativnost**.



**Homolitska cepitev vezi** poteče, če imamo opravka z nepolariziranimi vezmi. Verjetnost, da bo med reakcijo prišlo do homolitske cepitve vezi naraste, če je v molekuli šibkejša  $\sigma$ -vez:

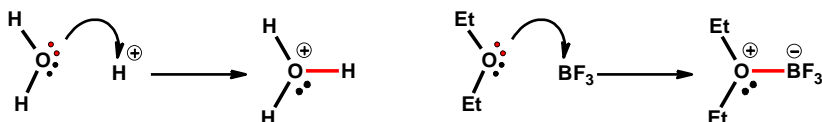


Tvorba vezi:



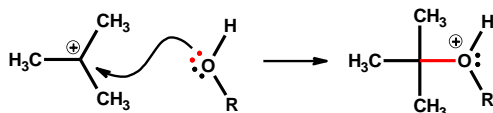
**Nukleofil** (Lewisova baza, donor) mora imeti na razpolago ne preveč trdno vezan elektronski par, običajno nevezni (**n**) ali  $\pi$ -elektronski. V nekaterih primerih kot Lewisove baze sodelujejo spojine, ki imajo šibko ali z elektroni bogato  $\sigma$ -vez (**organokovinske spojine**).

**Elektrofil** (Lewisova kislina, akceptor) mora imeti nenapolnjeno (prazno) orbitalo. Običajno je to valenčna orbitala (kationi), lahko pa tudi prazna protivezna orbitala ( $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ). Kot elektrofil reagirajo tudi spojine z atomi s sekstetom na zunanji lupini (B, Al...).

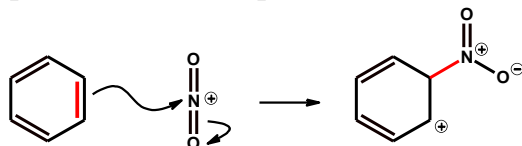


Ne pozabite na ohranitev naboja!

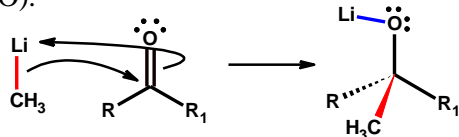
**Nevezni elektronski par na nukleofilu in prazna p orbitala na elektrofilu.**



**$\pi$  elektronski par na nukleofilu in prazna  $\pi^*$  orbitala na elektrofilu ( $NO_2^+$ ).**

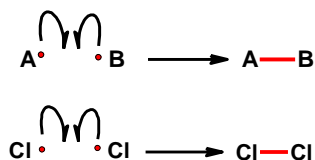


**Elektronski par  $\sigma$  vezi na nukleofilu in prazna  $\pi^*$  orbitala na elektrofilu ( $C=O$ ).**



Ne pozabite na ohranitev naboja!

**Homolitska tvorba vezi** – rekombinacija radikalov (reakcija v nasprotni smeri kot homolitski razcep vezi) poteče običajno brez aktivacijske bariere ( $E_a$ ) in s sproščanjem energije.





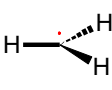
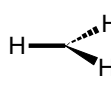
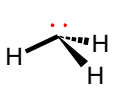









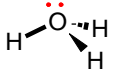
Če pri tvorbi vezi vsak atom prispeva po en elektron, ne pride do spremembe formalnega naboja.

### Formalni naboj in oktetno pravilo

Ogljik je električno nevtralen (brez naboja), če ima 4 elektrone v **valenčni lupini** (zunanjí obli). Molekula ali intermediat je najbolj stabilen, če imajo vsi težji atomi oktet **na zunanji lupini** oziroma duet v primeru vodika.

Ogljikov atom v metanu je obdan z osmimi elektroni (4 s-vezi) na zunanji lupini. V metanu ogljik "izpolnjuje" oktetno pravilo, vsakemu od vodikov pa prav tako pripadeta "zahtevana" dva elektrona (duet).

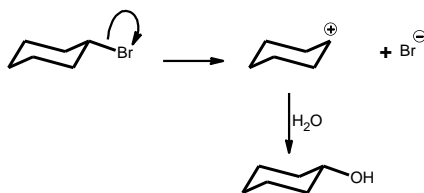
Formalni naboj določimo tako, da po en elektron veznega elektronskega para pripišemo vsakemu od atomov, ki sta s to vezjo povezana. V metanu torej ogljiku pripada 8/2 elektronov za nevtralizacijo naboja jedra, vsakemu vodiku pa 2/2. V karboanionu, npr. CH<sub>3</sub><sup>-</sup> poleg 6/2 elektronov, ogljiku pripada tudi celotni elektronski par, ki je ostal ogljiku po formalnem odcepu protona (vodikovega jedra) iz metana. Tako mu pripada 3+2 elektronov na zunanji lupini za nevtralizacijo naboja jedra in ima formalni naboj -1.

				
Štev. elektronov 4	8/2=4	6/2+1=4	6/2=3	6/2+2=5
Formalni naboj 0	0	0	+1	-1
				
Štev. elektronov 5	6/2+2=5	4/2+3=5	8/2=4	4/2+4=6
Formalni naboj 0	0	0	+1	-1
				
Štev. elektronov 6	4/2+4=6	2/2+5=6	2/2+6=7	6/2+2=5
Formalni naboj 0	0	0	-1	+1

### Zaporedje cepitve in tvorbe vezi

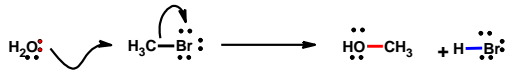
Pri hidrolizi haloalkanov pride do cepitve C-X in tvorbe C-O vezi. Pri heterolitskem načinu teh pretvorb so tri možna zaporedja cepitve in tvorbe vezi:

- Prva možnost** je, da najprej pride do prekinitve C-X vezi, nato pa se tvori vez med C in O:



Pri takšnem poteku je težava v tem, da je aktivacijska energija precej visoka. Dovesti je treba dovolj energije za cepitev vezi.

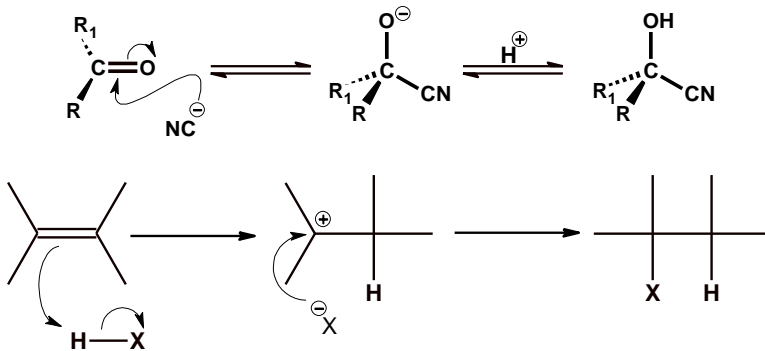
**2. Druga možnost** je, da cepitev in tvorba vezi potečeta istočasno – medtem ko se vez C-X cepi, se vez C-O tvori. Del energije, ki je potrebna za cepitev vezi prispeva proces tvorbe C-O vezi. Takšen simultani (sinhron) proces v angleščini imenujejo concerted.



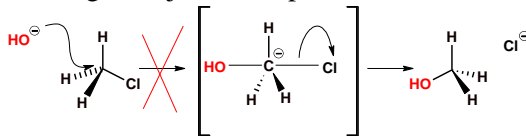
Ker elektronska gostota teče istočasno proti in stran od centralnega ogljikovega atoma, ne pride do znatne tvorbe naboja.

Sinhrono pretvorbe običajno potečejo z nižjo aktivacijsko energijo kot stopenjske, kjer pride najprej do cepitve in nato v naslednji stopnji do tvorbe vezi. Večino reakcij v bioloških sistemih, ki potekajo pri nizkih temperaturah (majhna termična energija), poteka s sinhronim premikom elektronske gostote (cepitve in tvorbe vezi).

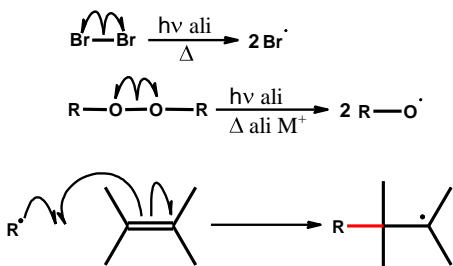
Tudi reakcija reagenta z nenasičenim delom molekule (multiplo vezjo) lahko poteče s sinhrono cepitvijo in tvorbo vezi, pri čemer sosednji atom pridobi naboj (anion ali kation) ali samski elektron (radikal).



**3. Tretja možnost** je, da najprej pride do tvorbe vezi in nato v drugi stopnji do cepitve vezi. Takšen potek je pri elementih prve periode nemogoč, saj ne more priti do razširitve okteta:

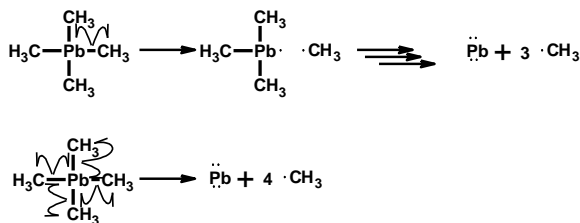


Tudi radikalne reakcije lahko potečejo s cepitvijo v prvi in tvorbo vezi v drugi stopnji ali sinhrono:



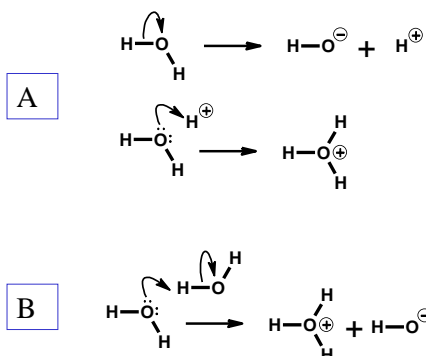
Pri predlaganju mehanizma najprej preiščemo možnosti, pri katerih potekajo sinhroni premiki elektronov, nato šele razmislimo o poteh, ki zahtevajo razcep ene vezi na začetku. Stopnje, v katerih naj bi prišlo do razcepa več kot ene vezi pred tvorbo nove vezi lahko običajno izključimo, saj bi tak proces zahteval prevelik energetski vložek.

Homolitski razcep tetrametilsvinca v svinec in štiri metilne radikale najverjetneje poteče postopno, ne pa v eni stopnji z istočasnim razcepom vseh štirih C-Pb vezi:



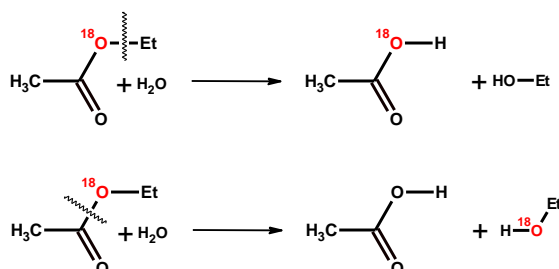
Primer:

V čisti vodi najdemo (v zelo nizki koncentraciji,  $10^{-7}$  M!) hidroksonijeve in hidroksidne ione, ki so posledica disociacije vode. Kateri od dveh možnih potekov disociacije vode je verjetnejši?

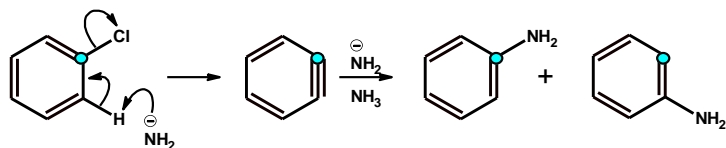


### Označevanje.

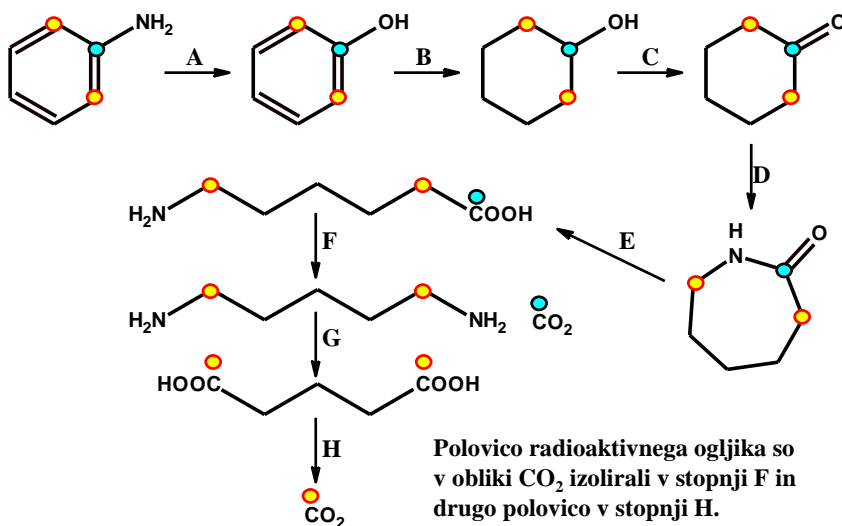
V nekaterih primerih na osnovi strukture izhodne spojine in produkta ne moremo sklepati na to, katera vez se je razcepila in katera se je med reakcijo tvorila. Na primer, pri hidrolizi estrov karboksilnih kislin lahko pride do razcepa vezo med alkilno skupino in kisikom ali pa med acilno skupino in kisikom. Z uporabo izotopa kisika  $^{18}\text{O}$  je možno ugotoviti katera pot je prava



Za izotopsko označevanje najpogosteje izberemo  $D$  ( $^2H$ ),  $^{13}C$  in  $^{18}O$ , ki omogočajo razlikovanje med produkti z MS,  $D$  in  $^{13}C$  pa tudi z NMR. V preteklosti so uporabljali tudi radioaktivna  $T$  ( $^3H$ ) in  $^{14}C$ , ki pa jih zaradi nevarnosti in uporabe modernih MS in NMR tehnik opuščamo (razen pri raziskavah bioloških procesov, kjer zaradi kompleksnosti zmesi ne moremo neposredno uporabiti modernih analiznih tehnik).

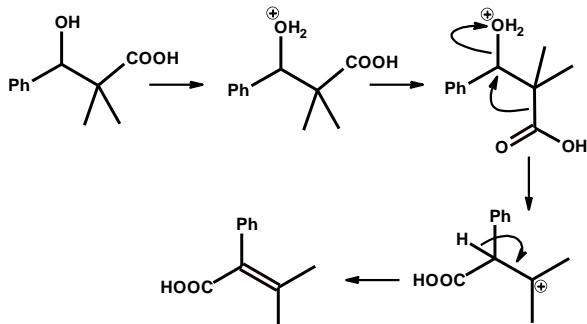


Leta 1953 so z uporabo s  $^{14}C$  označenega klorobenzena in zahtevnimi pretvorbami pri reakciji z natrijevim amidom v amoniaku nastalega anilina pridobili dokaze za benzinski mehanizem:



A:  $NaNO_2/HCl, H_2O$ ; B:  $H_2/kat.$ ; C:  $Cr(VI)$ ; D: Beckmannova premestitev; E: hidroliza; F: Curtiusova premestitev; G:  $MnO_2$ ; H: Curtiusova premestitev

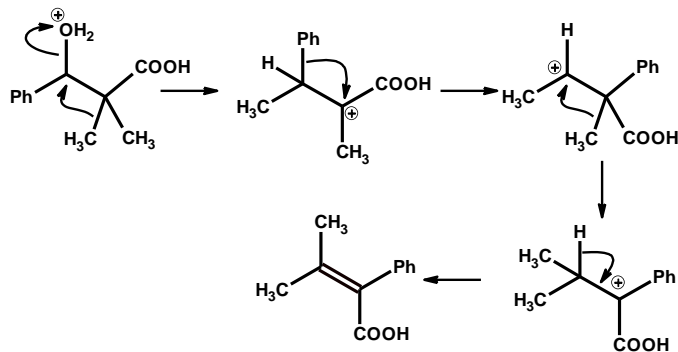
Uporaba dvojnega označevanja je v nekaterih primerih nujna.



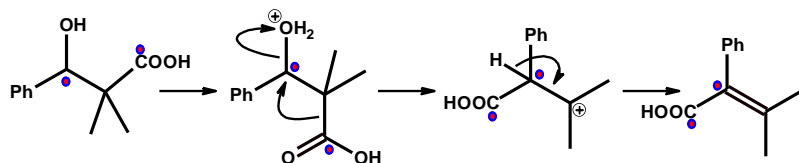
Predlagani mehanizem na prvi pogled kljub enostavni razlagi nastanka produkta, ni najbolj sprejemljiv. Predpostavlja namreč premestitev  $COOH$  skupine; pri kationskih premestitvah se običajno premesti tista skupina, ki najbolje stabilizira kation – pričakovali bi torej premestitev metilne skupin.



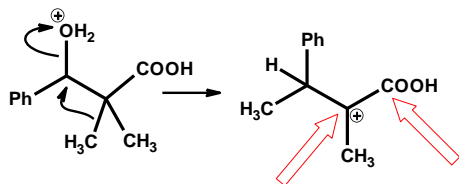
Gornjo premestitev lahko razložimo tudi z večkratno premestitvijo skupin – tistih, ki bi jim pripisali večjo možnost za premestitev – Me in Ph:



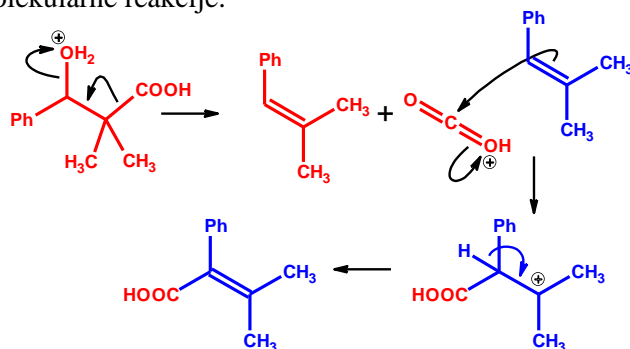
Pri premestitvi izhodne spojine, ki je vsebovala  $^{13}\text{C}$  na benzilnem mestu in v COOH skupini, so izolirali produkt, v katerega  $^{13}\text{C}$  NMR spektru sta se pojavila dubleta z  $^1J_{\text{C-C}} = 71 \text{ Hz}$  (ogljik v dvojni vezi in v COOH skupini):



Kako razložimo nepričakovano premestitev COOH skupine? Pri premestitvi COOH skupine nastane stabilen terciarni kation, pri premestitvi metilne skupine bi nastal nestabilen kation, kakršen še ni bil zaznan oziroma opisan:



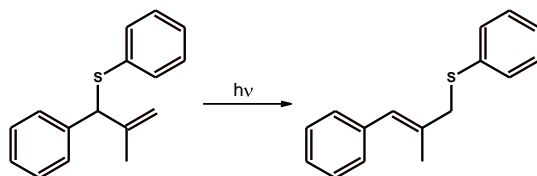
Vsi dvomi še niso pregnani. Izključiti moramo še možnost intermolekularne reakcije:



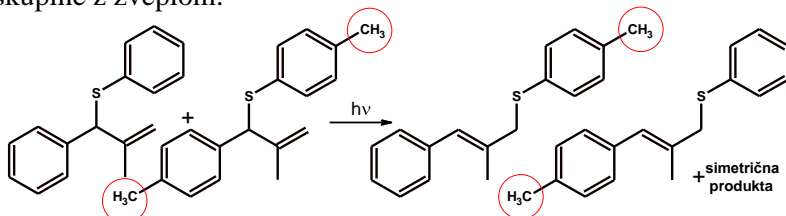
Če izvedemo križni poskus z zmesjo enakih delov dvojno označene in neoznačene izhodne spojine dobimo samo dvojno označene in neoznačene produkte. Produktov z enim samim  $^{13}\text{C}$  atomom ne dokažemo v reakcijski zmesi. **Intermolekularni mehanizem torej ni pravi!**

Križne poskuse lahko izvedemo tudi brez izotopske oznake.

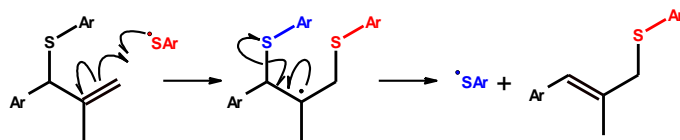
**Primer:** raziskava mehanizma premestitve tiofenolne skupine:



Na prvi pogled bi premestitev razložili kot 1,3-sigmatropno premestitev skupine z žveplom.



Križni eksperiment lahko razložimo samo, če predpostavimo, da se med reakcijo tiofenolna skupina odcepi. Najverjetneje reakcija poteče po veržnem radikalskem mehanizmu:

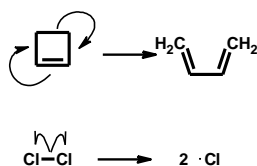


### Molekularnost.

Pri elementarnih reakcijah največkrat sodeluje ena ali največ dve molekuli. Takšne reakcije imenujemo **monomolekularne** in **bimolekularne**. Verjetnost za termolekularno ali celo večmolekularno reakcijo je izredno majhna. Ne pozabimo, da je pogoj za uspešno reakcijo poleg ustrezne energije reaktantov izredno pomembna in odločilna tudi orientacija molekul v trenutku reakcije. Le-ta pa je pri običajnih reakcijah prepuščena naključju!

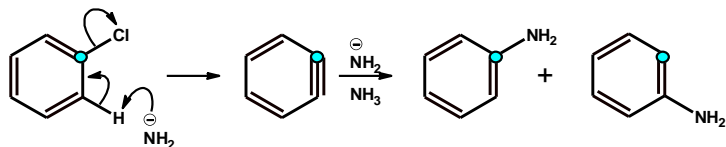
### Monomolekularne reakcije.

Monomolekularne reakcije lahko potečejo kot sinhrono z istočasno cepitvijo in tvorbo vezi ali pa tako, da pride do heterolitske ali homolitske cepitve vezi. Energijo, ki je potrebna za potek reakcije molekule dobijo v obliki toplote (višja temperatura, večja vsebnost energije, molekule doživljajo trke in s tem prenos energije) ali pa z absorpcijo fotonov vidne ali UV svetlobe.

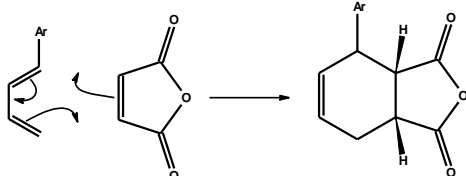


### Bimolekularne reakcije.

Pri bimolekularnih reakcijah morata za uspešen potek reakcije trčiti dve molekuli s primerno energijo v zahtevani medsebojni orientaciji. Premiki elektronov so običajno sinhroni. Pri reakciji lahko nastopajo nabite (ioni) ali nevtralne species.



Za razliko od prve stopnje v gornji reakciji je Diels-Alderjeva cikloadicija sinhron bimolekularen proces nevtralnih species:



### Termolekularne reakcije.

Statistično je zelo malo verjetno, da bi v prehodnem stanju elementarne reakcije hkrati trčile tri molekule, ki bi imele ravno prav energije (entalpija) in bile v pravi medsebojni orientaciji (entropija). Takšen potek reakcije v raztopini je zelo redek. Verjetnost termolekularne reakcije se poveča v primerih, ko orientacija molekul ni kritična (simetrične, običajno majhne molekule) in je koncentracija reaktantov dokaj velika. Pri splošni kislinski/bazni katalizi z uporabo kisline ali baze kot topila in encimatskih reakcijah, kjer z vezavo substrata v encimatski aktivni žep molekula in reagirajoče species (funkcionalne skupine) izgubijo prostostne stopnje (entropija!), so pogoji za termolekularen proces izpolnjeni.

Primer: Pri tvorbi molekule vodika iz atomov se sprosti veliko energije, ki se lahko porazdeli v vibracije novonastale molekule. Vzbujene vibracije bi bile tako močne, da bi molekula tkoj razpadla na vodikova atoma. Če je v trenutku reakcije (v prehodnem stanju) prisotna tretja molekula, ki lahko absorbira vsaj del energije, reakcija poteče in nastane molekula vodika.

### Mikroskopska reverzibilnost.

V principu so vse elementarne reakcije reverzibilne. Pri močno eksotermnih reakcijah je lahko reakcija v smer reaktantov nemerljivo počasna, pa mora kljub temu potekati po enaki poti, preko enakega prehodnega stanja. To zahtevo imenujemo **princip mikroskopske reverzibilnosti**. Glavna praktična uporabna vrednost tega principa je pri postavljanju mehanizma neke reakcije, da lahko izključimo vse elementarne reakcije, ki bi dale več kot tri molekule. Če bi nastalo več molekul bi to pomenilo, da bi bila reakcija v nasprotno smer ter ali celo večmolekularna, kar pa je ekstremno malo verjetno.

S temi argumenti izključimo mehanizem, ki predvideva istočasen razcep vseh štirih vezi v tetrametilsvincu:

