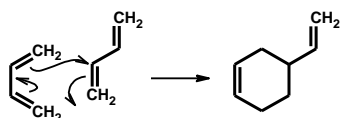


Organska kemija II

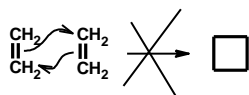
1. Mehanizem kemijske reakcije.
2. Kinetika in termodinamika organskih reakcij.
3. Prehodno stanje.
4. Anioni in nukleofilne reakcije.
5. Kationi in elektrofilne reakcije.
6. Radikali.
- 7. Molekularne reakcije.**
8. Repetitorij.

Pri nekaterih reakcijah ne moremo dokazati nastanka intermediatov. Med reakcijo ne nastanejo niti kationi, niti anioni, niti radikali. Potekajo v glavnem v parni fazi ali nepolarnih topilih, vpliv topila na hitrost reakcije je zanemarljiv, Hammettove ρ -vrednosti so majhne. Vse to pomeni, da se v prehodnem stanju ne spremeni gostota naboja. Butadien se ob segrevanju pretvori v 4-vinilcikloheksen:



Intermediatov pri tej reakciji ni, gre za ciklični premik elektronov. V prehodnem stanju pride do delne cepitve dvojnih in tvorbe enojnih vezi. Vpleteni atomi so razporejeni v obliki šesterokotnika. Reakcije s takšnim prehodnim stanjem imenujemo **periciklične reakcije**.

Eten termično **ne** dimerizira v ciklobutan, kljub temu, da lahko zapišemo ciklični premik vezi. Razlaga?



Molekularne reakcije najlažje razložimo z analizo interakcij med zunanji orbitalami. Pokaže se, da so za potek reakcije odločujoča najvišja zasedena orbitala (**Highest Occupied Molecular Orbital – HOMO**) prvega in najnižja nezasedena orbitala (**Lowest Unoccupied Molecular Orbital – LUMO**) drugega partnerja v reakciji. Te orbitale imenujemo čelne (**frontier orbitals**).

Analiza interakcij med HOMO in LUMO je možna ob poznavanju osnovnih dejstev s področja moderne teorije atomov in molekul. Orbitale, interakcije med njimi, hibridizacija, teorija valenčnih vezi (VB) in teorija molekularnih orbital (MO) so ključne besede, ki popisujejo področje. Dovolj je kvalitativno znanje o rezultatih teoretskih izračunov.

Lokalizirane kemijske vezi

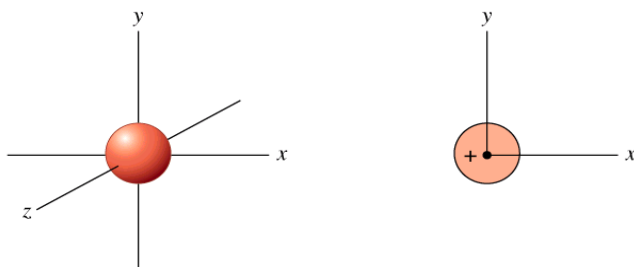
Kovalentne (in ionske) vezi

Pri kvantnomehanski obravnavi strukture atomov in molekul se opiramo na reševanje Schrödingerjeve enačbe, ki za enoelektronski primer izgleda takole:

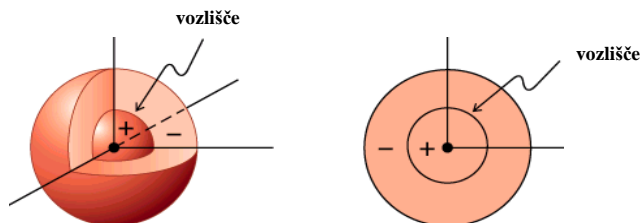
$$\frac{\delta^2 \psi}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 \psi}{\delta z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

m je masa elektrona, E skupna energija, V je potencialna energija, h je Planckova konstanta. Predstavlja kvadratni koren verjetnosti, da elektron nademo v točki s koordinatami x, y, z , pri čemer je atomsko jedro v izhodišču. Rešitve diferencialne enačbe so funkcije, ki jih lahko predstavimo v grafični obliki. To predstavitev poznamo kot **orbitale**. (+ in - znaka ne predstavljata naboja temveč fazo oziroma predznak funkcije!!)

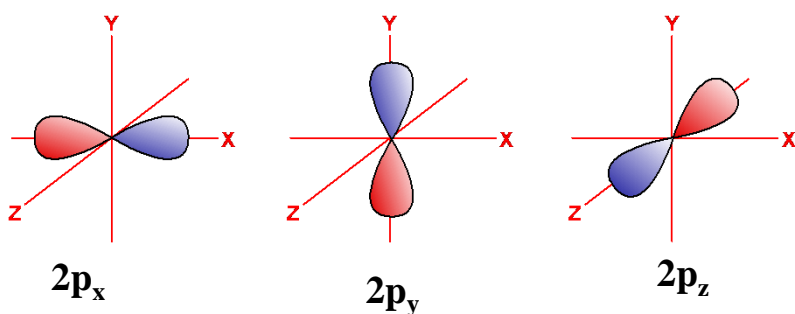
Slika 1s orbitale



Slika 2s orbitale



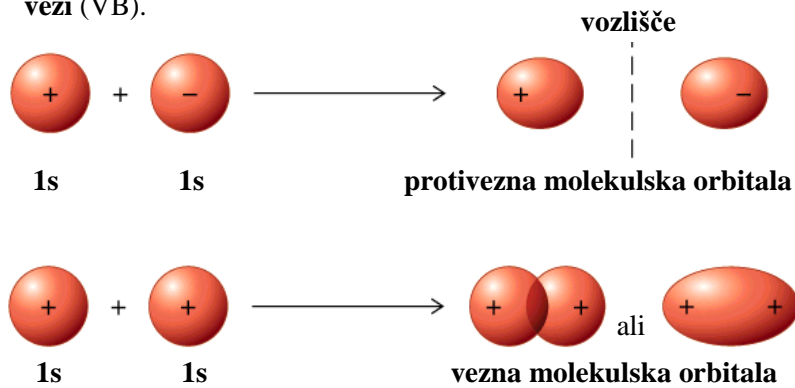
Slika treh 2p orbital



Približni polmeri orbital (90% elektronske gostote):

1s	1.4 Å
2s	3.9 Å
2p	4.2 Å
3p	9.75 Å

Žal je Schrödingerjeva enačba eksaktno rešljiva le za preproste primere, npr. vodikov atom. Za opis ostalih atomov in molekul moramo uporabiti približke. Najpogosteje sta v uporabi dve metodi približka: **metoda molekularnih orbital (MO)** in **metoda valenčnih vezi (VB)**.

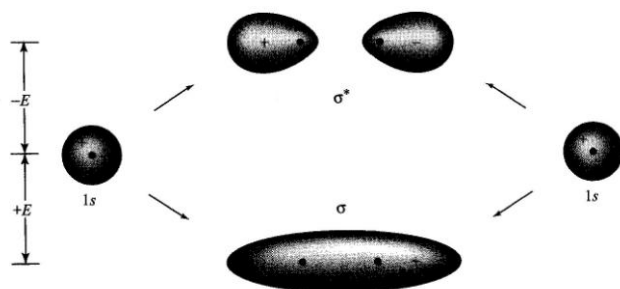


Pri MO metodi tvorbo vezi razložimo s prekrivanjem orbital oziroma

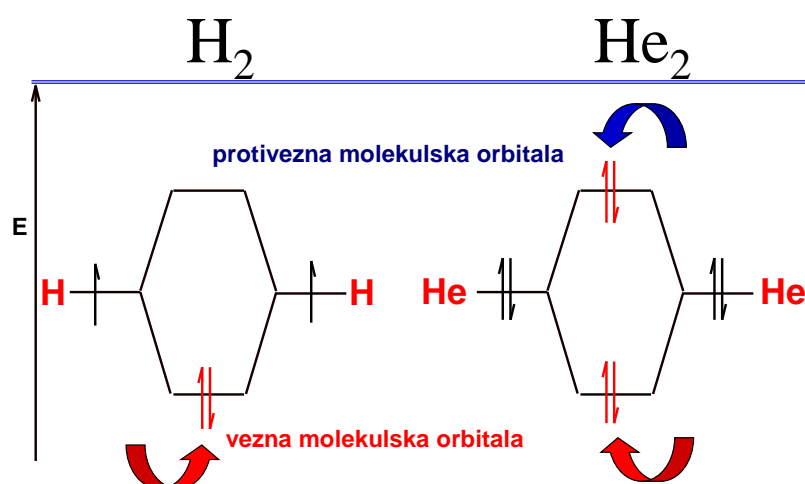
pri računskih operacijah konstruiramo valovno funkcijo kot linearno kombinacijo (vsoto ali razliko) atomskih orbital (LCAO):

$$\psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B \quad \text{Vezna MO}$$

$$\psi = c_A\psi_A - c_B\psi_B \quad \text{Protivezna MO}$$



Tvorba MO H₂ in He₂



Pri **VB** teoriji valovno funkcijo zapišemo kot kombinacijo vseh možnih valovnih funkcij, ki popisujejo možne elektronske strukture molekule (kanonske oblike). Vsaka valovna funkcija ima utež c_i , ki predstavlja prispevek posamezne strukture:

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

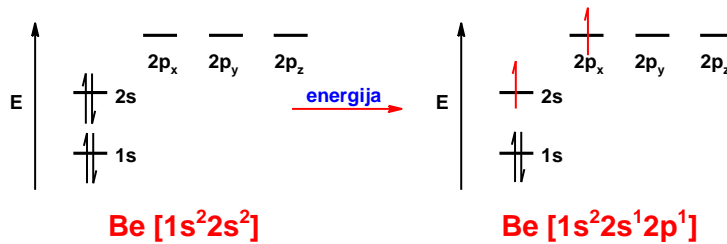
Na primer, za molekulo vodika uporabimo valovne funkcije, ki popisujejo naslednje možnosti:



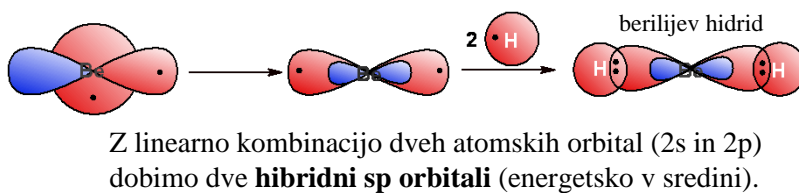
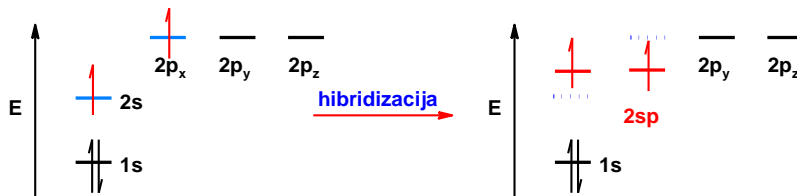
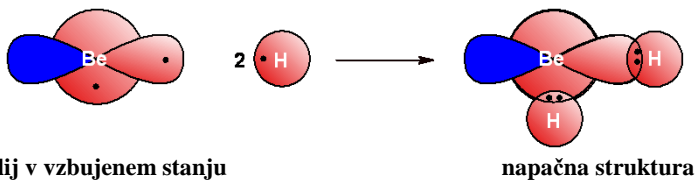
Pri obeh metodah, MO in VB, dobimo vrednosti c_i tako, da rešimo enačbo za različne vrednosti c in izberemo rešitev z najnižjo energijo.

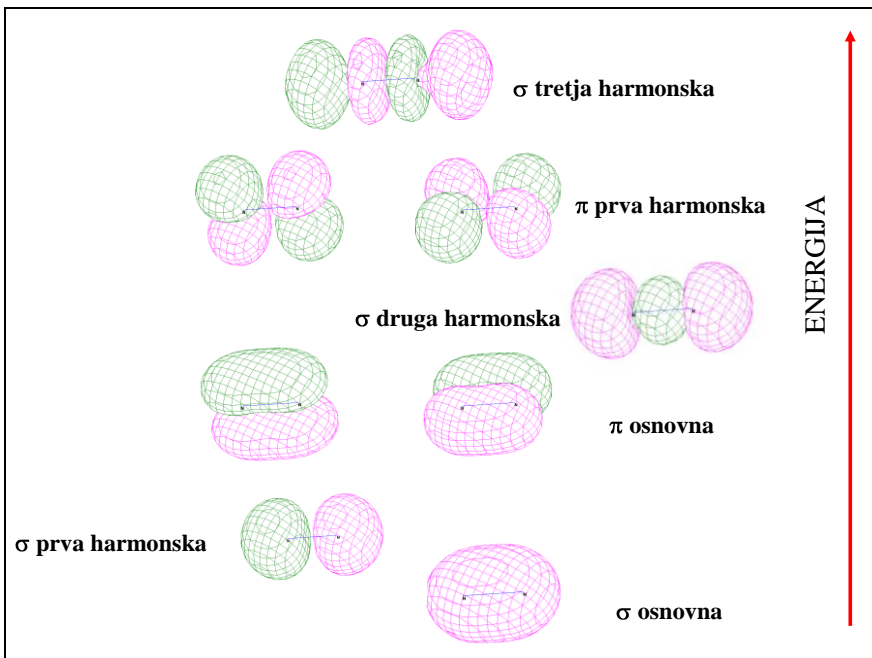
Hibridizacija

Tvorba molekule BeH_2 : tvorbe ne moremo razložiti z Be v osnovnem stanju, ker so vsi elektroni v parih:



Ob promociji 2s elektrona v 2p orbitalo Be razkrije svoj dvovalenti značaj. Kakšna razporeditev atomov v BeH_2 sledi iz gornje elektronske konfiguracije?





Fotoelektronska spektroskopija

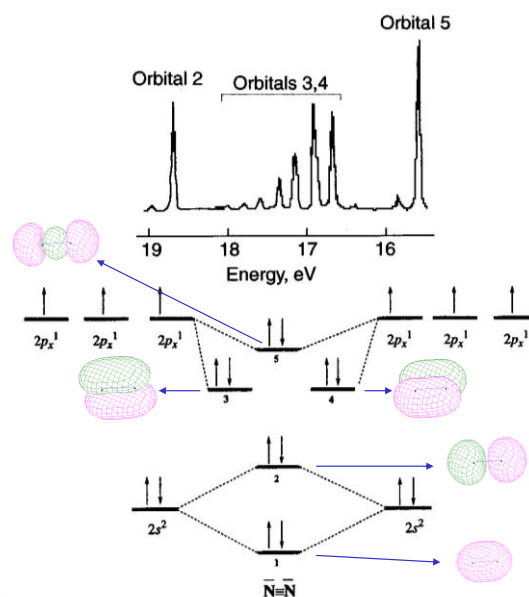
Ob osvetlitvi atomov oziroma molekul z UV svetlobo kratkih valovnih dolžin v vakuumu pride do izbitja elektronov. Energijo izbitih elektronov lahko izmerimo, razlika med energijo svetlobe in energijo elektrona je **ionizacijski potencial (IP)** za določen elektron.

Če uporabimo svetlobo z energijo, ki je večja od IP vseh elektronov v molekuli (atomu), dobimo fotoelektronski spekter. Široke trakove dajo močno vezani elektroni, ozke pa šibko vezani ali pa nevezni elektroni.

Primer: Fotoelektronski spekter molekule dušika.

Fotoelektronski spekter dušikove molekule.

Elektronska struktura dušikove molekule. Izpušeni so notranji elektroni (1s) in tri prazne protivezne orbitale.

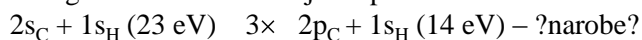


Širok trak v sredini spektra, ki je zaradi različnih vibracijskih nivojev razcepljen v več posameznih vrhov, ustreza štirim elektronom v degeneriranih orbitalah 3 in 4. Trakova, ki ustrežata orbitalama 2 in 5 sta ozka, torej ne preveč močno vezana – lahko ju imamo za nevezna elektronska para.

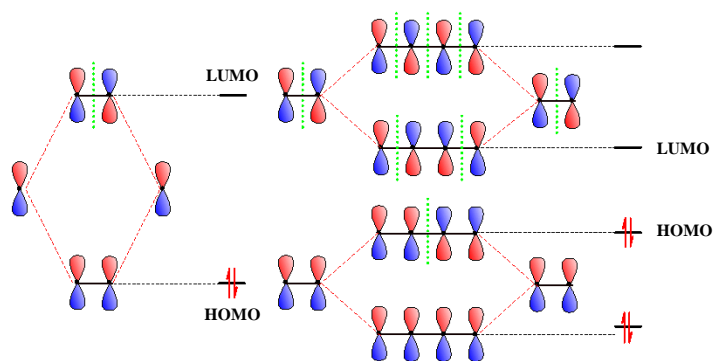
Izmerjeni podatki nam lahko dokažejo, da enostavne predstave o načinu tvorbe vezi ne držijo vedno.

Trojna vez v molekuli dušika ne nastane s prekrivanjem sp in p orbital in nevezna elektronska para nista v dveh sp orbitalah! Trojno vez tvorijo orbitala 1 (σ-vez) in orbitali 3 in 4 (dve π-vezi). Nevezna elektronska para sta v orbitalah 2 in 5.

Fotoelektronska spektroskopija metana pokaže, da vse štiri σ-vezi niso enakovredne, saj v spektru vidimo dva trakova: pri 23 in 14 eV. Torej z sp³ hibridizacijo molekule metana ne razložimo pravilno. Uporabiti moramo druge načine kombinacij s in p orbital!

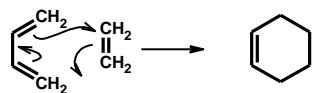


Molekularne orbitale etena in 1,3-butadiena.



Najnižje ležeča MO je vedno brez nodalnih ravnin, vsaka višje ležeča pa ima eno več od predhodne. To ima za posledico spreminjanje relativne faze na skrajnih koncih konjugiranih sistemov: simetrično – antisimetrično – simetrično – antisimetrično... oziroma enaka – nasprotna – enaka – nasprotna... faza.

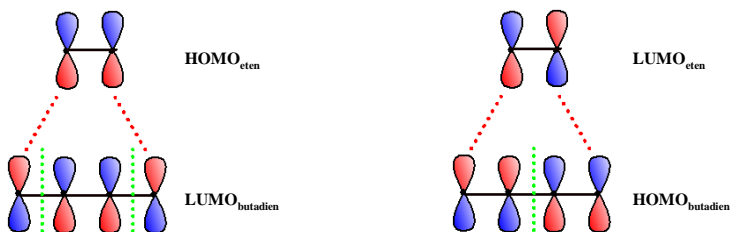
Diels-Alderjeva cikloadicija 1,3-butadiena in etena.



Zakaj ta reakcija poteče (čeprav ne s posebno visokim izkoristkom), dimerizacija etena pa ne?

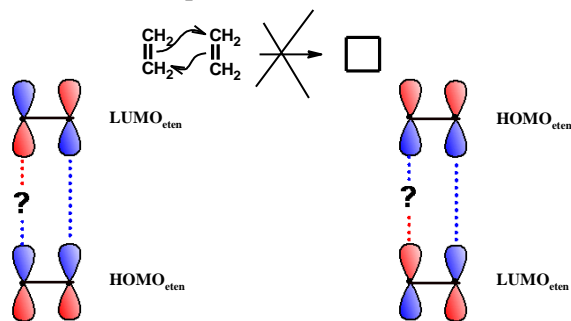
Interagirata čelni orbitali etena in butadiena:

HOMO_{eten} – LUMO_{butadien} ali LUMO_{eten} – HOMO_{butadien}:



Ob približanju reaktantov sta v obeh primerih konca LUMO in HOMO orbital v fazi – reakcija poteče.

Pri termični reakciji etena zaradi nasprotne faze končnih delov HOMO-LUMO orbital pride do destruktivne interference – vez se ne tvori.



Pri vseh termičnih cikloadicijah morata biti oba konca LUMO prvega in HOMO orbital drugega partnerja v fazi. Glede na to, število nodalnih ravnin in s tem relativna faza koncev orbital narašča od nič do $n-1$, pri čemer je n število interagirajočih dvovezí, vse možne kombinacije alkenov ne izpolnijo pogojev za uspešno termično reakcijo (primer dimerizacije etena).

Faze na koncih čelnih (frontier) orbital posameznega alkena

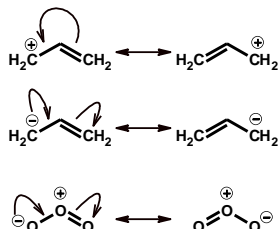
Čelna orbitala	$4n+2$ elektronov	$4n$ elektronov
HOMO	enaka faza (+...+)	nasprotna faza (+...-)
LUMO	nasprotna faza (+...-)	enaka faza (+...+)

Pogoj za uspešen potek termične reakcije (konca HOMO in LUMO orbital v fazi) je izpolnjen, če interagira liho število π -vezi ali drugače:

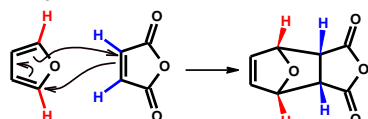
- Če **skupno število π -elektronov v čelnih orbitalah ustreza Hückelovemu izrazu $4n+2$** , reakcija poteče pod termičnimi pogoji.
- Če **skupno število π -elektronov v čelnih orbitalah ustreza izrazu $4n$** , reakcija pod termičnimi pogoji ne poteče.

Reakcije te vrste niso omejene samo na ogljikove in na nevtralne spojine. Alilni kation je partner z dvema π -elektronoma a alilni anion

s 4 π -elektroni. Ozon je izoelektronski z alilnim anionom:

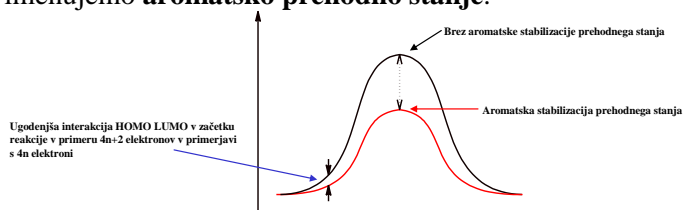


Za uspešen potek reakcije je najugodenje, če je π -elektronski sistem planaren z reaktivnimi konci konjugiranega sistema blizu skupaj (cisoidna razporeditev). Tvorba vezi na obeh koncih lahko teoretično poteče z iste strani ravnine (**suprafacialno**) ali po z nasprotne (**antarafacialno**). Skoraj vse znane termične cikloadicije potečejo suprafacialno.



Endo cikloadicije so prednostne!

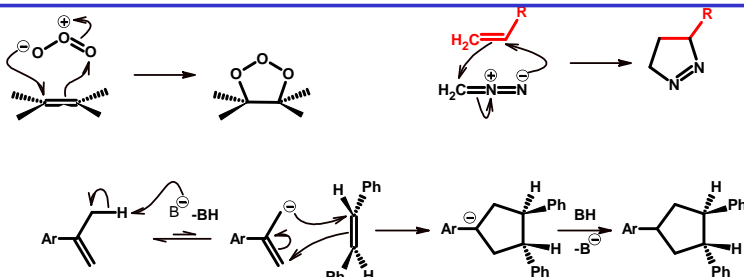
Simetrija HOMO in LUMO orbital omogoča napoved uspešnosti začetka reakcije, ne napove pa stabilnosti prehodnega stanja. Pri popolnoma suprafacialnem poteku cikloadicije pride v prehodnem stanju do prekrivanja atomskih orbital vezi (konjugacija?!), ki se cepijo in tvorijo. Po analogiji s cikličnimi konjugiranimi spojinami lahko pričakujemo večjo stabilizacijo, če je vključenih pravo število elektronov. Podobno, kot pri razlikovanju med aromatskimi in antiaromatskimi spojinami, tudi pri prehodnem stanju, v katerem se preliva $4n+2$ elektronov, opazimo nižjo energijo kot pri prehodnih stanjih z drugačnim številom elektronov in nepretrgano ciklično prekrivanje orbital brez spremembe faze. Takšno prehodno stanje imenujemo **aromatsko prehodno stanje**.



Termične periciklične reakcije.

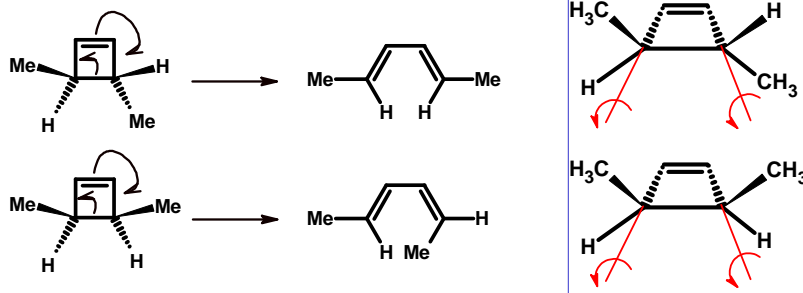
$4n+2$ cikloadicije.

Cikloadicija poteče **termično** popolnoma **suprafacialno**, če je v prehodnem stanju $4n+2$ elektronov in **antarafacialno**, če je v prehodnem stanju $4n$ elektronov. Najpogostejše so suprafacialne cikloadicije, saj so antarafacialne pretvorbe pri kratkih verigah sterično nemogoče.



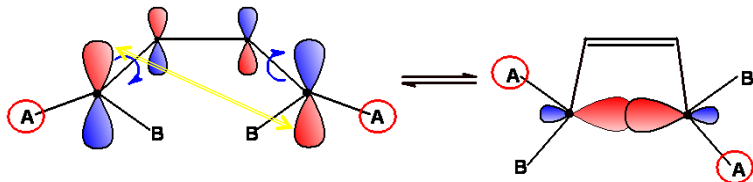
Elektrociklične reakcije.

Pri pericikličnih reakcijah lahko sodelujejo tudi σ -elektroni, ne samo π . Pri segrevanju 3,4-dimetilciklobutena pride do odprtja obroča in nastane 2,5-pentadien, 5,6-dimetil-1,3-cikloheksadien pa se pretvori v 2,3,5-oktatrien.



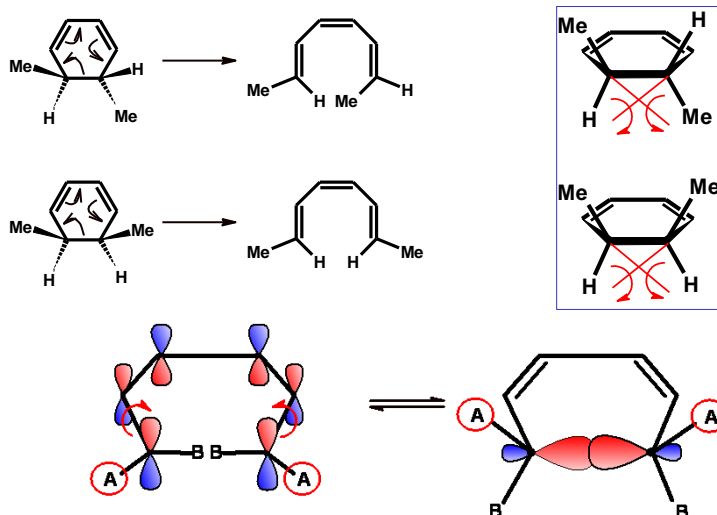
Ob spremembi hibridizacije iz sp^3 v sp^2 in tvorbi konjugiranega diena mora priti do rotacije skupin. Pri številu vpletenih elektronov

$4n$ je smer rotacije pri **termični** reakciji okoli obeh vezi enaka – odpiranje obroča poteče **konrotatorno**. Rotaciji v smeri urnega kazalca ali v nasprotni smeri sta v principu enakovredni. V primeru *trans*-3,4-dimetilciklobutena je prikazana rotacija v nasprotni smeri urnega kazalca prevladujoča, saj bi pri rotaciji v nasprotni smeri nastal serično manj ugoden *cis*, *cis* izomer. V primeru *cis*-3,4-dimetilciklobutena konrotatorna termična pretvorba v obeh možnih smereh vodi do enakega produkta.



Potek termične reakcije najlaže napovemo na osnovi simetrije HOMO orbitale aciklične spojine v ravnotežju. Pomik ravnotežja (smer reakcije v levo ali v desno) določa razlika ΔG° .

Pri številu vpletenih elektronov $4n+2$ je smer rotacije pri **termični** reakciji okoli vezi nasprotna – odpiranje obroča poteče **disrotatorno**.

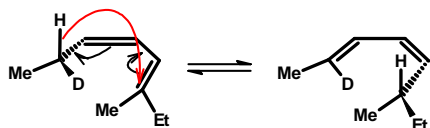


Elektrociklična reakcija poteče **termično** popolnoma **disrotatorno**, če je v prehodnem stanju $4n+2$ elektronov in **konrotatorno**, če je v prehodnem stanju $4n$ elektronov.

Sigmatropne premestitve.

Pri sigmatropnih premestitvah se sigma vez premakne po π -sistemu na drugo mesto. Običajno se premesti vodik, lahko pa tudi skupina, ki je na π -sistem vezana preko C ali heteroatoma (npr. O).

Za **sigmatropne premestitve** Woodward-Hoffmannova pravila napovedujejo potek **termične reakcije** popolnoma **suprafacialno**, če je v prehodnem stanju $4n+2$ elektronov in **antarafacialno**, če je v prehodnem stanju $4n$ elektronov.



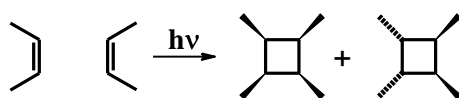
Suprafacialen termičen 1,5-premik vodika

1,3-premik protona pod termičnimi pogoji v alilnem sistemu ne poteče. Gre za $4n$ elektronski sistem (2σ in 2π), torej je dovoljen antarafacialni premik. Sterično je takšen premik neizvedljiv, saj bi se morala vodikova $1s$ orbital prekrivati s p orbitalama na atomih 1 in 3 na antarafacialen način (z nasprotnih strani π -sistema).

Pri skupinah, ki so na π -sistem vezane preko C ali drugega atoma, so razmere glede supra- in antarafacialnega premika drugačne. Vodik tvori vez z ogljikom π -sistema s popolnoma simetrično $1s$ orbitalo, ki ima cela isto fazo, ogljik in ostali atomi pa z npr. p orbitalo, ki ima dva dela z nasprotno fazo. Zato pri takšnih primerih **suprafacialen premik** skupine pomeni tvorbo vezi z **ohranitvijo razporeditve** skupin (konfiguracije), **antarafacialen premik** pa pomeni tvorbo vezi z **inverzijo razporeditve** skupin (konfiguracije). To pomeni, da skupina ostane na isti strani π -sistema, veže pa se inverzno, kjer ima vezavna orbitala nasprotno fazo - antarafacialno! To v primeru vodika ni možno in bi antarafacialen potek pomenil, da mora vodik preiti na drugo stran ravnine π -sistema.

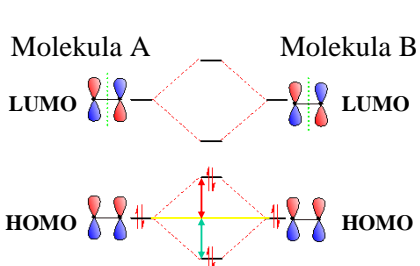
Fotokemične periciklične reakcije.

Termično prepovedano 2+2 ciklodimerizacijo alkenov lahko izvedemo, če energijo dovedemo v obliki svetlobe.



V termični reakciji je suprafacialna dimerizacija alkenov ($4n$ elektronov) prepovedana, dovoljena je le antarafacialen potek, ki pa je sterično neizvedljiv v sinhronem procesu. Uspešen potek gornje reakcije bi sicer lahko razložili kot dvostopenjski radikalski proces (adicija vzbujene molekule kot (bi)radikala na drugo in nato rekombinacija obeh radikalskih centrov) vendar poskusi kažejo, da pri tej reakciji ne nastopajo intermediati in da je enostopenjska – torej sinhrona (periciklična).

Potrebna je razširitev Woodward-Hoffmannovih pravil in analiza čelnih orbital za fotokemično sprožene procese.

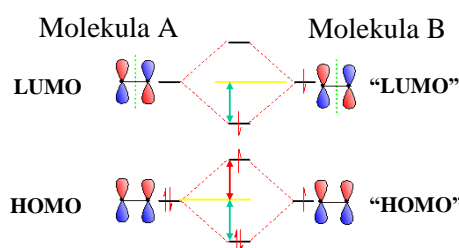


Termična reakcija

Simetrijsko je interakcija LUMO-HOMO pod termičnimi pogoji prepovedana. Interakcije zasedenih orbital HOMO-HOMO ne vodijo do stabilizacije (ni neto učinka)

Fotokemična reakcija

S prehodom elektrona ene molekule na višji nivo, se razmere dramatično spremenijo. HOMO in LUMO orbitali po ekscitaciji ostaneta praktično enaki, le da je "LUMO" sedaj zasedena z enim elektronom, "HOMO" pa prav tako. Simetrijsko in energijsko so sedaj interakcije med molekulama ugodne – reakcija poteče.

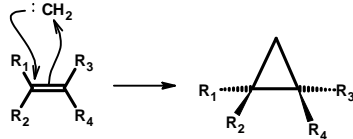


Woodward –Hoffmannova pravila:

Periciklična reakcija	termično		fotokemično	
	4n+2	4n	4n+2	4n
Cikloadicije	suprafacialno	(antarafacialno)	(antarafacialno)	suprafacialno
Elektrociklične r.	disrotatorno	konrotatorno	konrotatorno	disrotatorno
Sigmatropne p.	suprafacialno	antarafacialno	antarafacialno	suprafacialno

Molekularne reakcije z necikličnim prehodnim stanjem.

Na prvi pogled kaže, da reakcija karbenov z alkeni sodi med periciklične reakcije. Ker pri tej reakciji sodelujejo 4 elektroni, bi morala biti (edina možna) suprafacialna (2+2) reakcija termično prepovedana!



Gre za interakcijo treh orbital: π alkena in sp^2 ter p karbena, skupno so v njih 4 elektroni. Razmere so podobne periciklični reakciji vendar tu ne gre za ciklično prehodno stanje. sp^2 in p orbitale so **ortogonalne** – torej med njimi ni interakcije – konjugacija je prekinjena!

