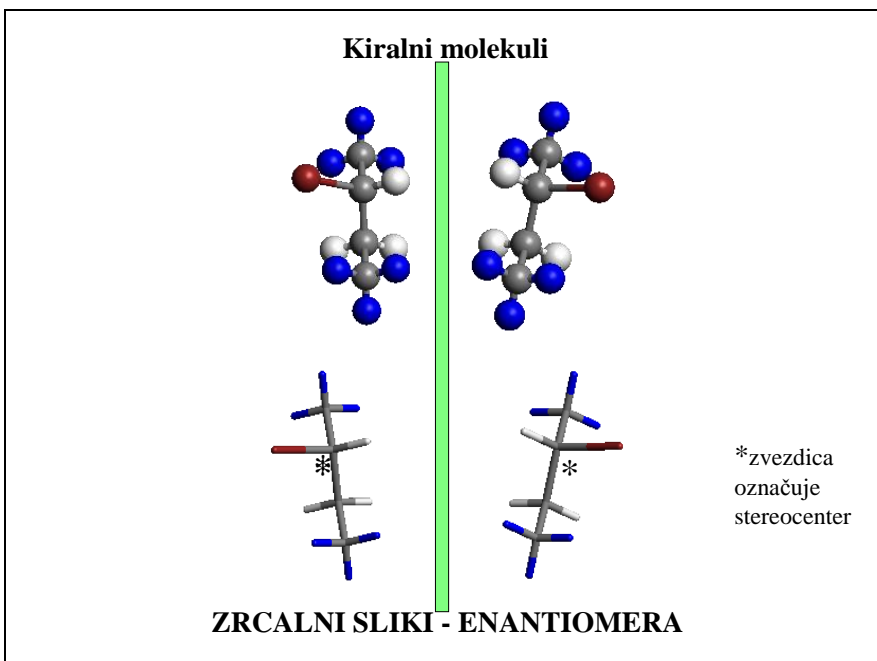
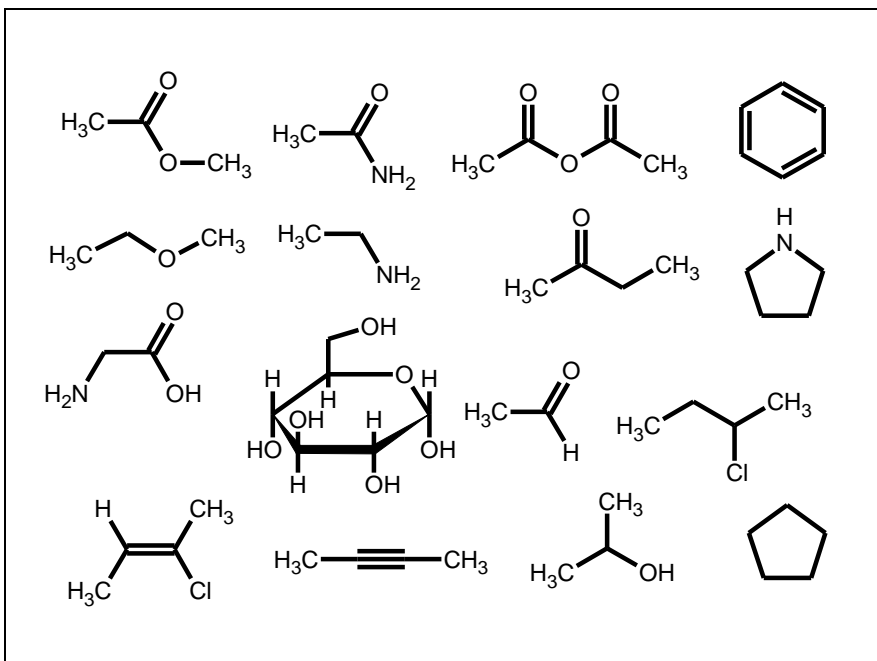
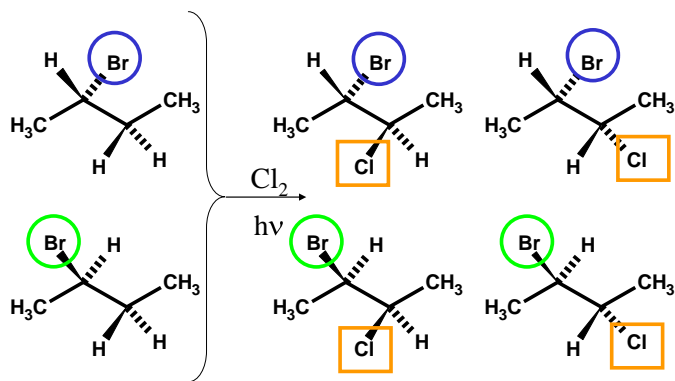


Organska kemija – repetitorij

Nomenklatura in stereokemija

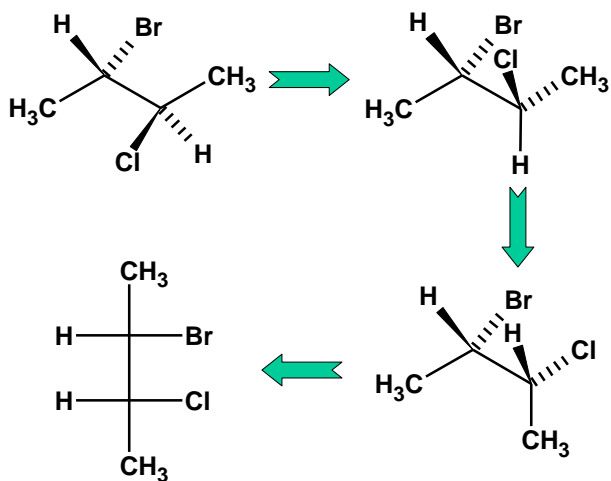


Molekule z več stereocentri: enantiomeri in diastereomeri

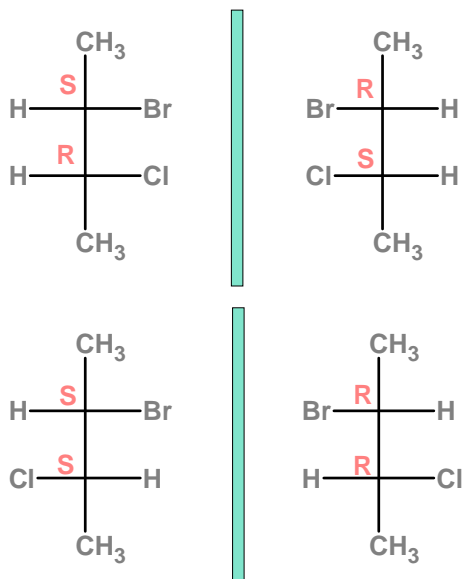


Vse produkte, ki med ostalimi nastanejo pri reakciji racemnega 3-bromobutana, imenujemo 2-bromo-3-klorobutan

Pretvorba projekcijske formule v Fischerjevo



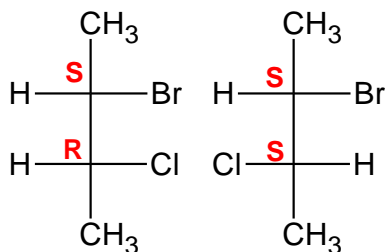
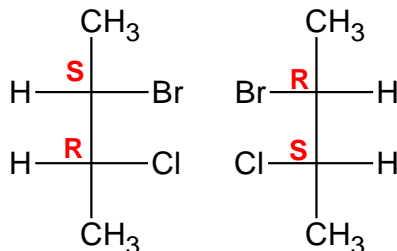
Simetrijska zveze med izomeri z dvema kiralnima centroma



Stereoizomerna para:

R,S - S,R
in
S,S - R,R

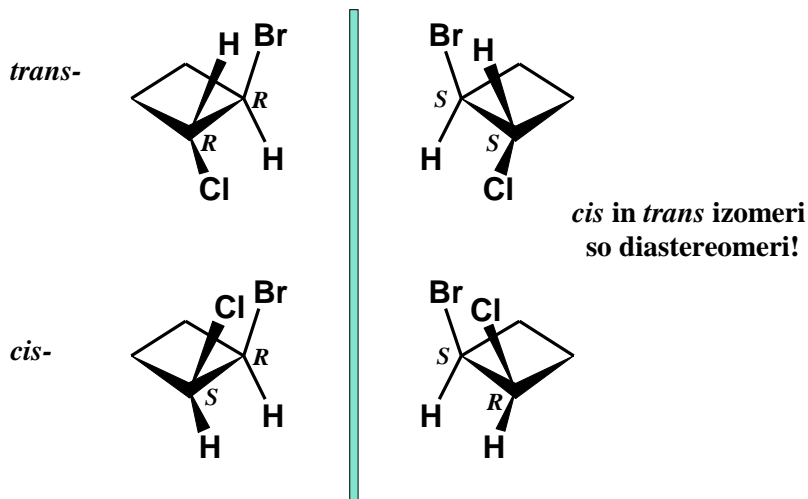
sta zrcalni sliki -
sta **enantiomera**



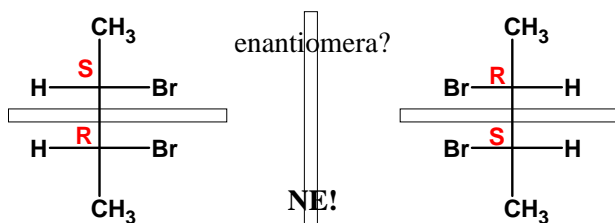
Stereoizomeri, ki niso
zrcalne slike, so
diastereomeri

R,S - S,S
R,S - R,R
S,R - S,S
S,R - R,R

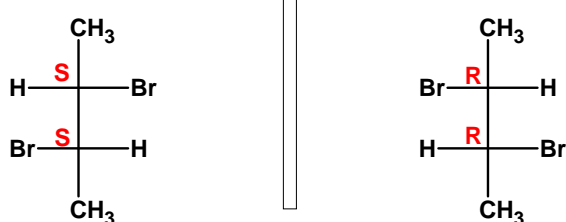
1-bromo-2-klorociklobutan - *cis* in *trans* izomera



Bromiranje 2-bromobutana bi, med drugim, vodilo do
2,3-dibromobutana:



Identični strukturi, optično nista aktivni - MEZO



Določanje konfiguracije pri 2-bromobutanu

(R)-2-bromobutan (S)-2-bromobutan

Pravila za določanje prioritete skupin

1. Pravilo. Najprej primerjamo vrstna števila atomov, ki so vezani neposredno na stereocenter. Atomi z **višjim vrstnim številom** dobijo višjo prioriteto. V primeru izotopov, izotop z višjim masnim številom dobi višjo prioriteto.

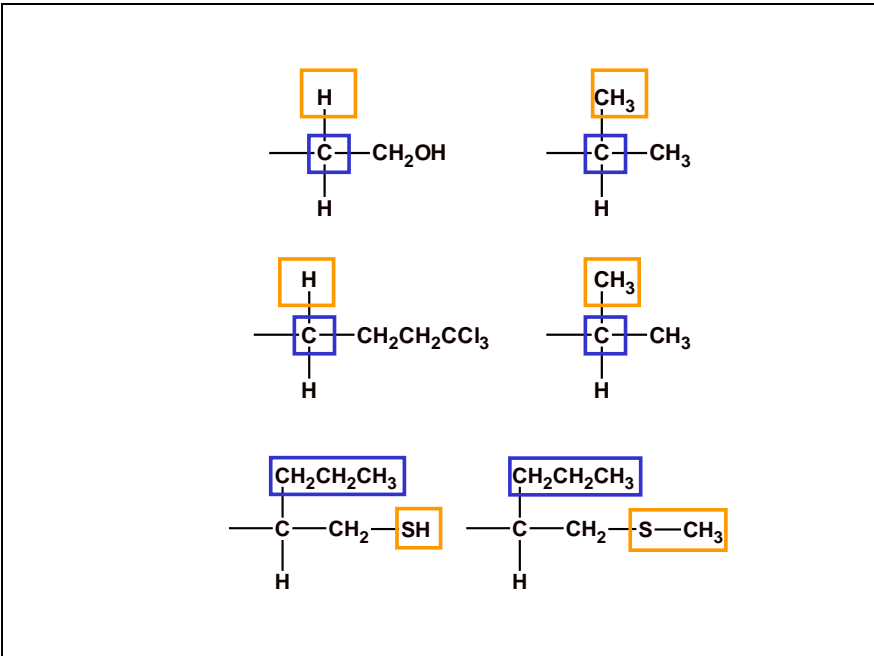
$I > Br > C > H$

1 2 3 4

2. Pravilo. Če imata dva ali več atomov, ki so vezani neposredno na stereocenter enako prioriteto, nadaljujemo s primerjanjem prioritete naslednjih atomov v verigi. To nadaljujemo do prve razlike.

Me < Et

□ razlika
 □ enako



3. Pravilo. Dvojne in trojne vezi obravnavamo tako, kot da bi bile enojne, atome na koncu vezi podvojimo ali potrojimo z atomi na drugi strani vezi.

Expansion of double and triple bonds:

- Double bond expansion: $C=C \rightarrow C(O)C(O)$
- Triple bond expansion: $C \equiv C \rightarrow C(C)(C)C(C)(C)$
- Carbonyl group expansion: $C=O \rightarrow C(O)O$
- Carboxylic acid expansion: $C(=O)OH \rightarrow C(O)(O)OH$

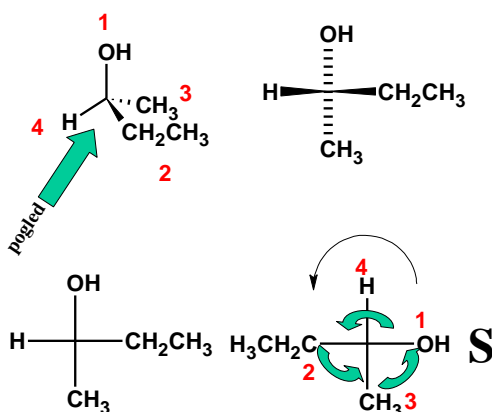
Projekcijske formule (S)-2-bromobutan

Definicija Fischerjeve projekcije

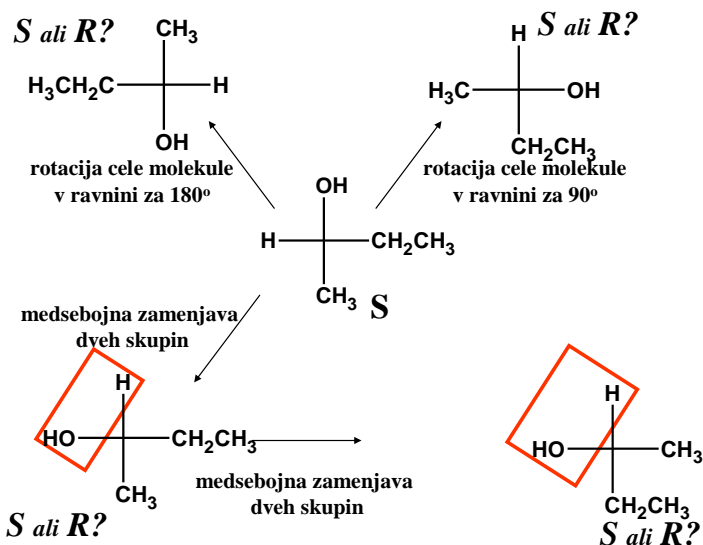
Fischer projection representation:

$$\left[\begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ | \end{array} \right] \equiv \text{---} \begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ | \end{array} \text{---}$$

Pretvorba iz projekcijske v Fischerjevo formulo in določanje konfiguracije



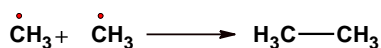
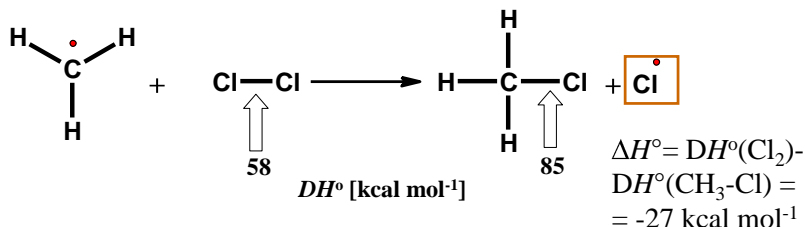
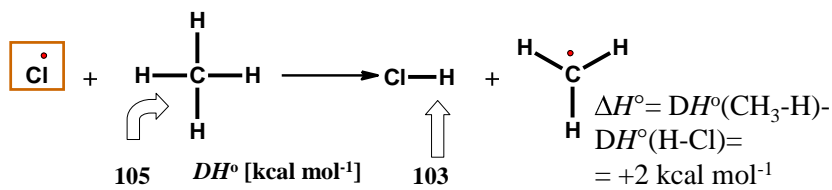
Posledice spreminjanja Fischerjeve projekcije



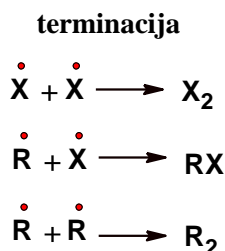
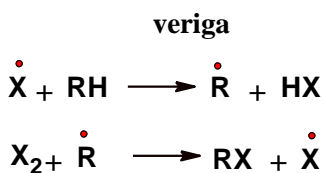
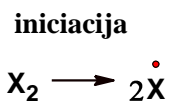
Organska kemija – repetitorij

Radikalno halogeniranje alkanov – verižna radikalna reakcija

Mehanizem verižne radikalne reakcije



Mehanizem radikalnega halogeniranja



Primerjava reakcije metana s Cl₂ in ostalimi halogeni (F₂, Br₂, I₂)

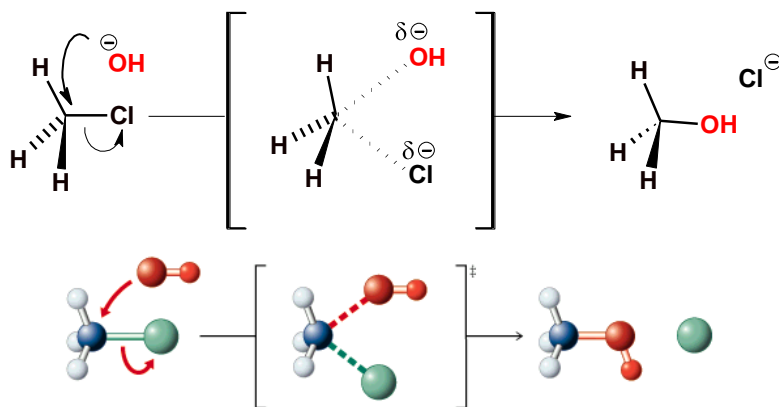
Reakcija	ΔH° [kcal mol ⁻¹]			
	F	Cl	Br	I
$:\ddot{\text{X}}-\ddot{\text{X}}: \longrightarrow :\ddot{\text{X}}^{\bullet} \cdot \ddot{\text{X}}^{\bullet}$	37	58	46	36
$:\ddot{\text{X}}^{\bullet} + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}-\ddot{\text{X}}:$	-30	+2	+18	+34
$\cdot\text{CH}_3 + :\ddot{\text{X}}-\ddot{\text{X}}: \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\ddot{\text{X}} + :\ddot{\text{X}}^{\bullet}$	-73	-27	-25	-21
$\text{CH}_4 + :\ddot{\text{X}}-\ddot{\text{X}}: \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\ddot{\text{X}} + \text{H}-\ddot{\text{X}}:$	-103	-25	-7	+13

Relativne hitrosti halogeniranja:
F>Cl>Br jodiranje?

Organska kemija – repetitorij

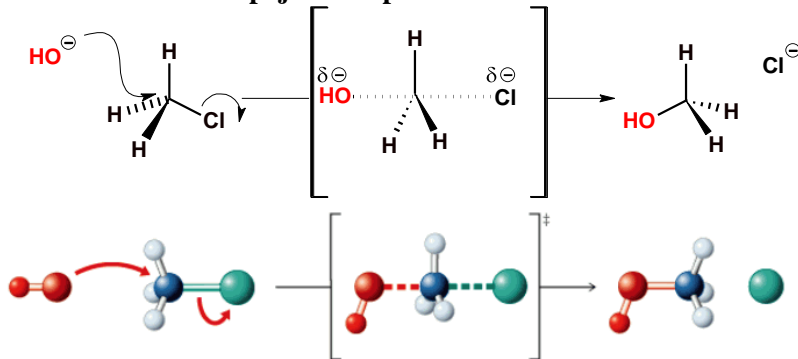
Nukleofilna substitucija na nasičenem ogljiku

S_N2: 1. možnost: Napad nukleofila z iste strani, kot je vezana izstopajoča skupina



POZOR! Gornja možnost je zaradi bližine negativno nabitih delcev v prehodnem stanju manj verjetna. Glej 2. možnost!

S_N2: 2. možnost: Napad nukleofila z nasprotne strani, kot je vezana izstopajoča skupina

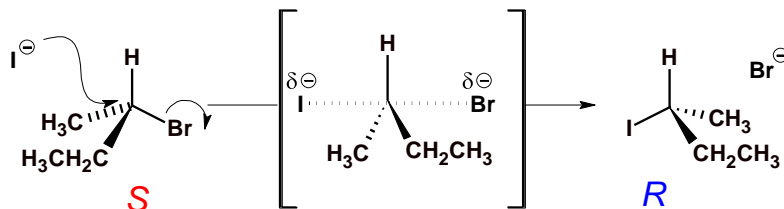


Med obema mehanizmoma ne moremo razlikovati samo na osnovi podatkov o reakcijskih hitrostih! Pri obeh poteka istočasno pretrganje vezi med izstopajočo skupino in ogljikom ter tvorba nove vezi med nukleofilom in ogljikom

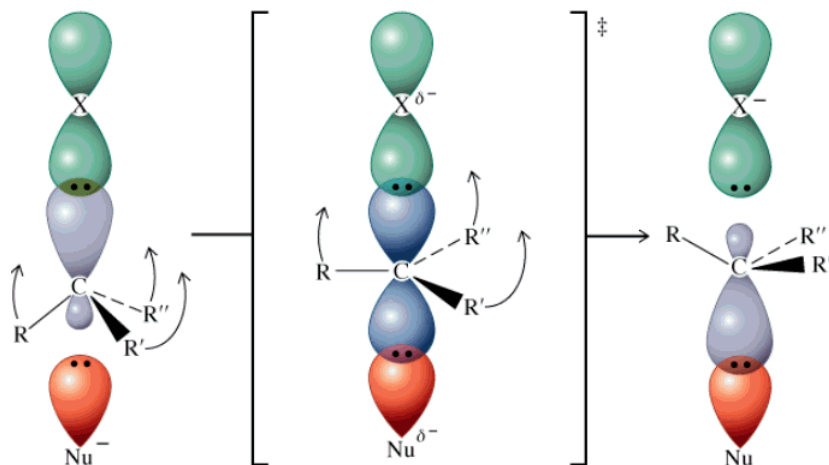
Odgovor je v stereokemični posledici S_N2 reakcije

Pri reakciji *S* enantiomera 2-bromobutana z jodidom nastane (*R*)-2-jodobutan - prišlo je do inverzije konfiguracije.

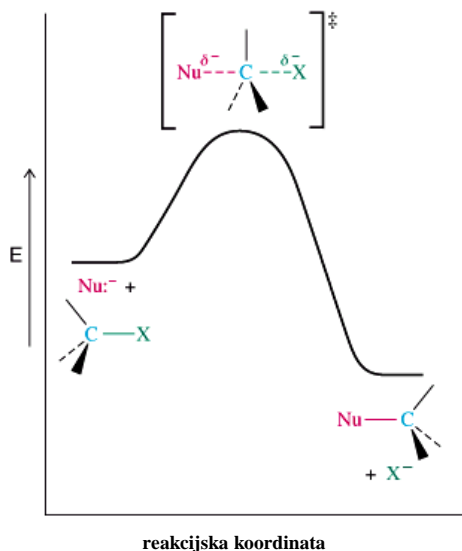
Do inverzije konfiguracije lahko pride le z napadom nukleofila z nasprotni strani, kot je vezana izstopajoča skupina.



Prikaz poteka S_N2 reakcije z orbitalami

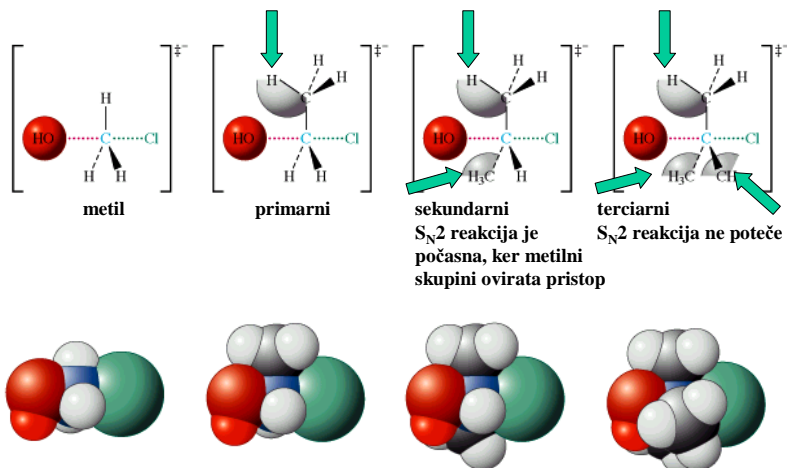


Energetski profil S_N2 reakcije

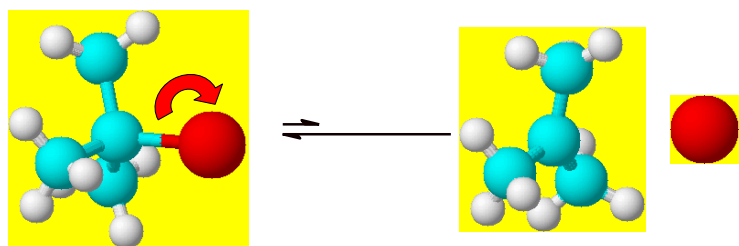
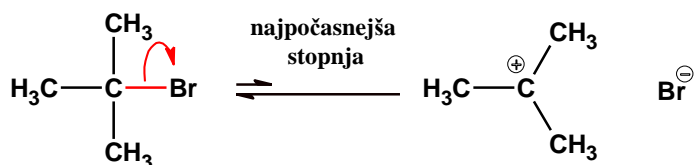


Sterične ovire so pomembne v prehodnem stanju.

Vpliv razvejnosti na ogljiku, ki nosi izstopajočo skupino

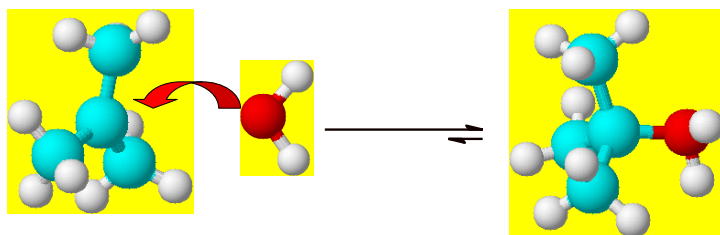
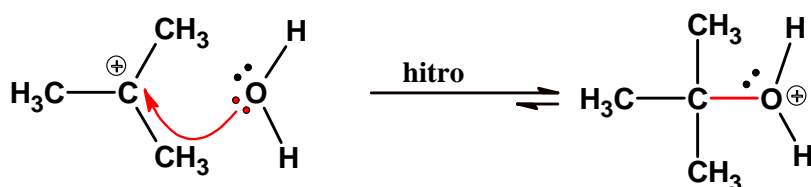


S_N1 reakcija: nastanek karbokationa



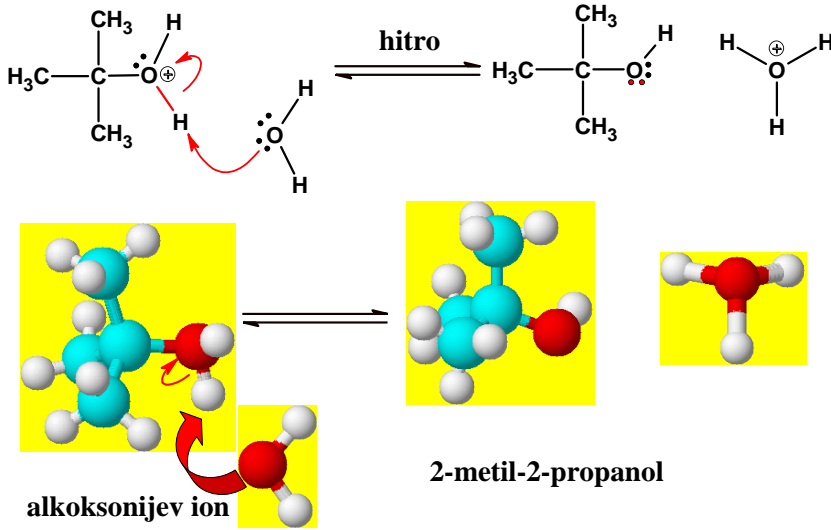
1,1-dimetiltilni kation (intermediat)

S_N1 reakcija: napad nukleofila

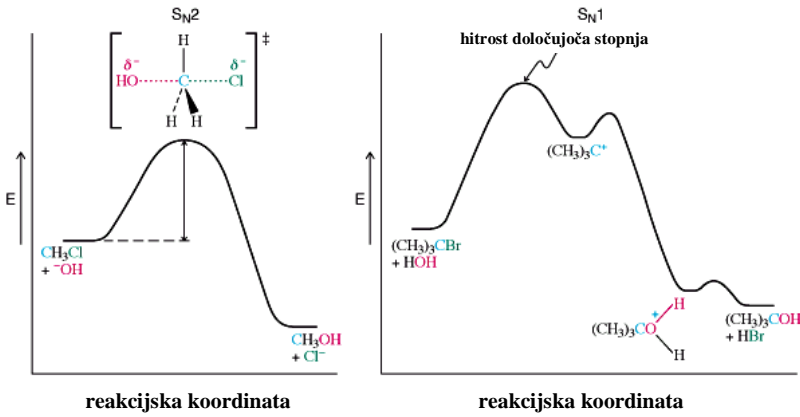


alkoksonijev ion

S_N1 reakcija: deprotonacija

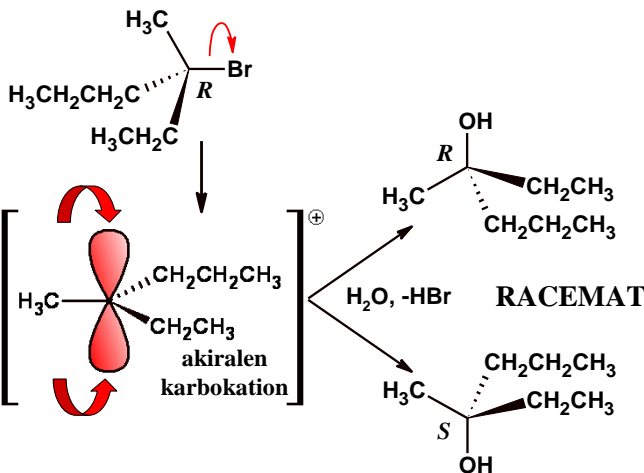


Primerjava energijskih profilov S_N2 in S_N1 reakcij

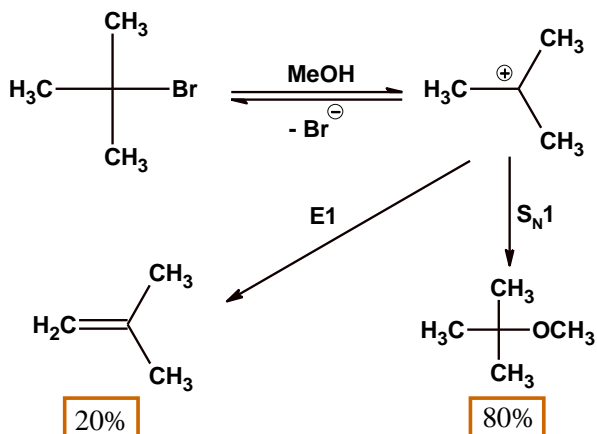


Stereokemične posledice S_N1 reakcije

Če S_N1 reakcija res poteka tako, kot smo opisali, lahko napovemo stereokemične posledice: poteči mora racemizacija



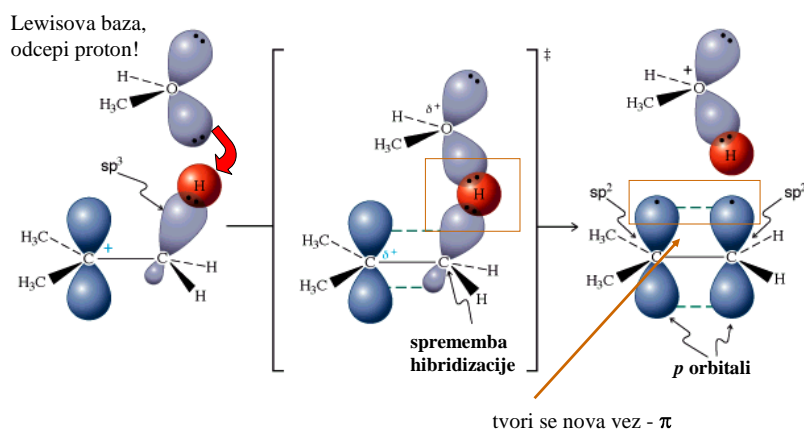
Pri reakciji 2-bromo-2-metilpropana z metanolom nastane poleg glavnega, pričakovanega produkta S_N1 reakcije 2-metoksi-2-metilpropana, tudi 2-metilpropen. Izhodna spojina je pri pretvorbi v stranski produkt formalno izgubila molekulo HBr. Takšno reakcijo imenujemo **eliminacija**.



Organska kemija – repetitorij

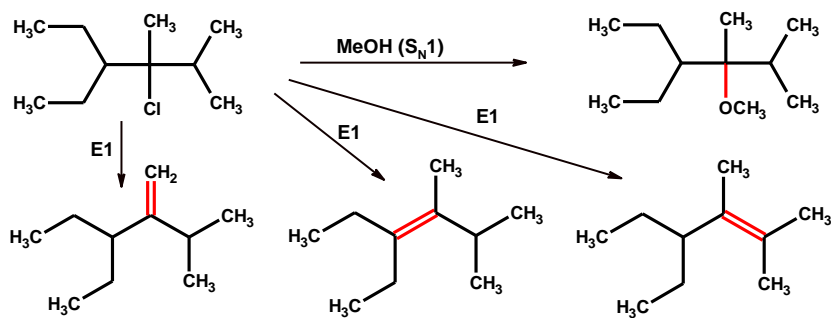
Eliminacije

Potek monomolekularne eliminacije (E1)

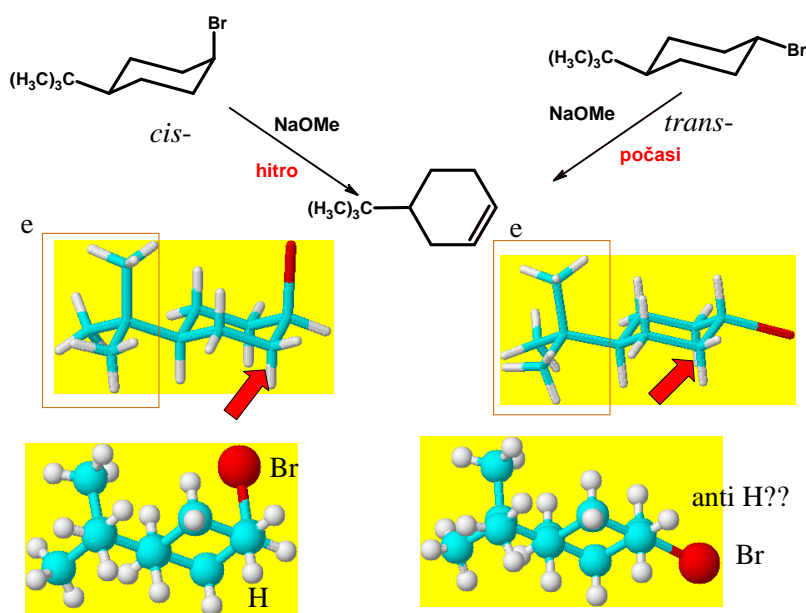
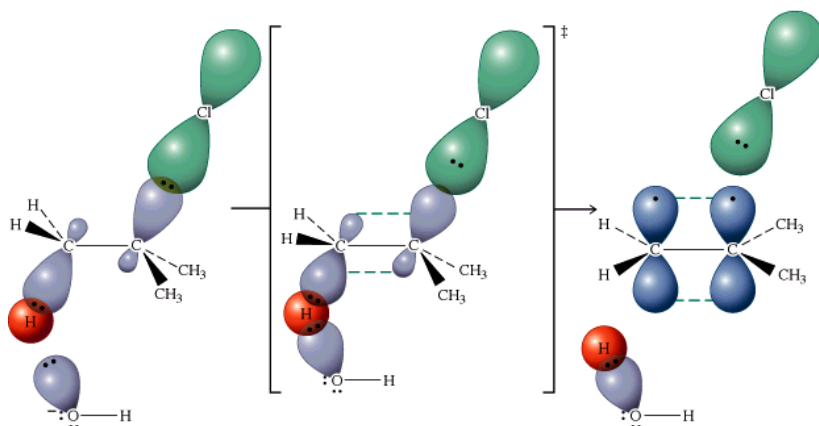


MeOH reagira istočasno kot nukleofil in kot Lewisova baza!!!

E1 reakcija lahko vodi do zmesi produktov:



Potek enostopenjske eliminacije E2



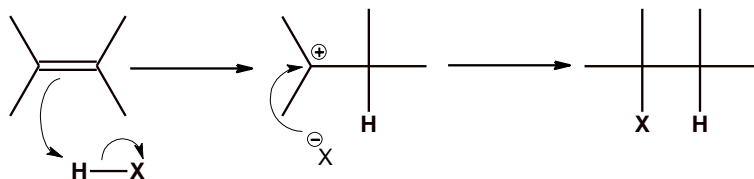
Organska kemija – repetitorij

Elektrofilne in radikalske adicije na C=C

Elektrofilna adicija na C=C

π -elektronski oblak daje alkenom **nukleofilen značaj** in s tem reaktivnost z elektrofilni:

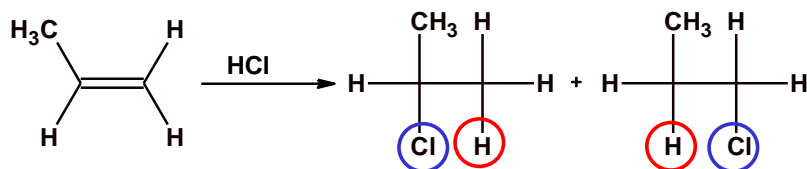
PRIMER: reakcija s HX



Reakcijo imenujemo **elektrofilna** zato, ker se v prvi stopnji veže **elektrofil**.

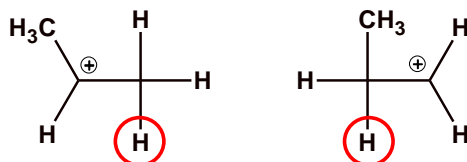
Elektrofilne adicije potekajo regioselektivno

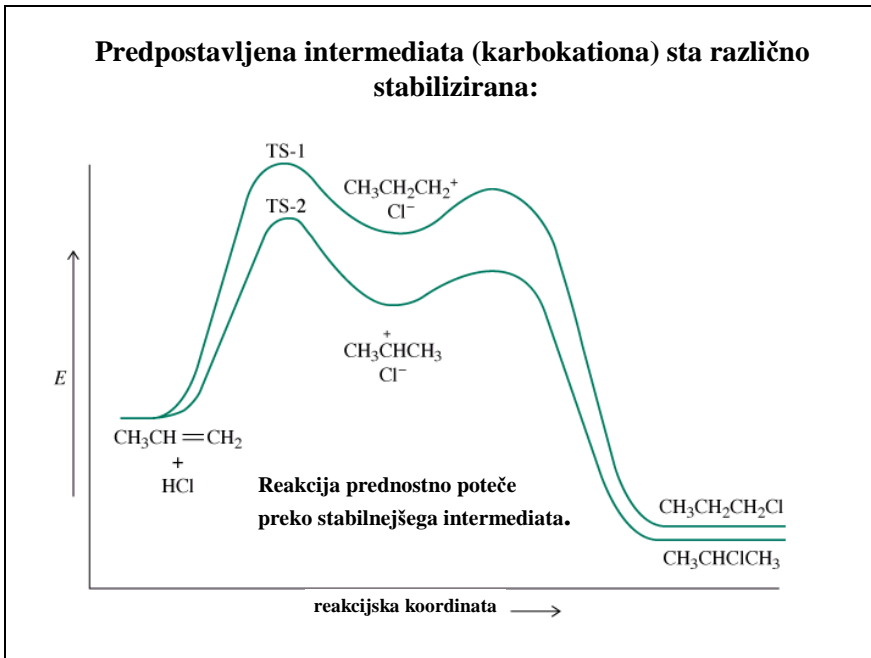
PRIMER: adicija HCl na propen

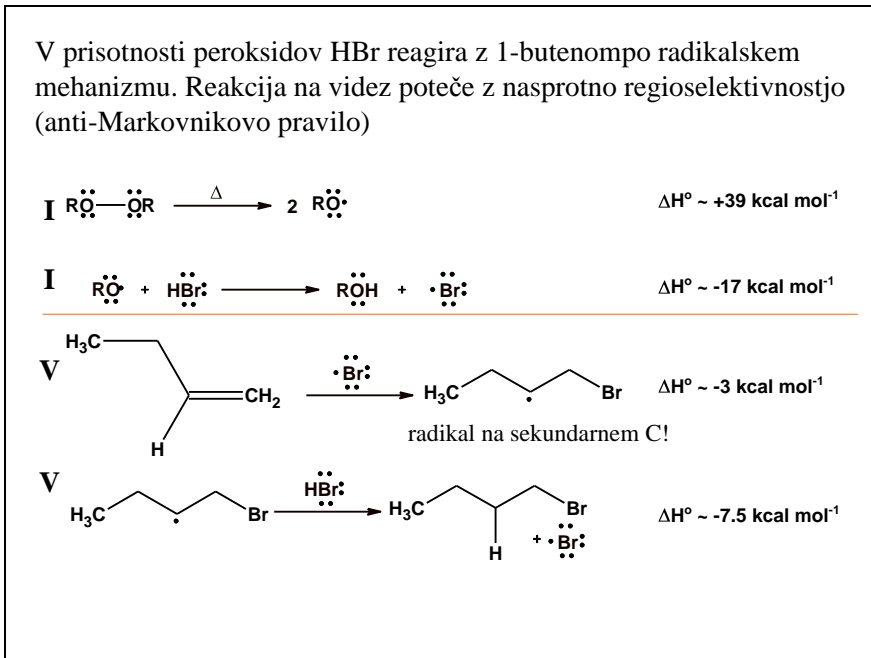


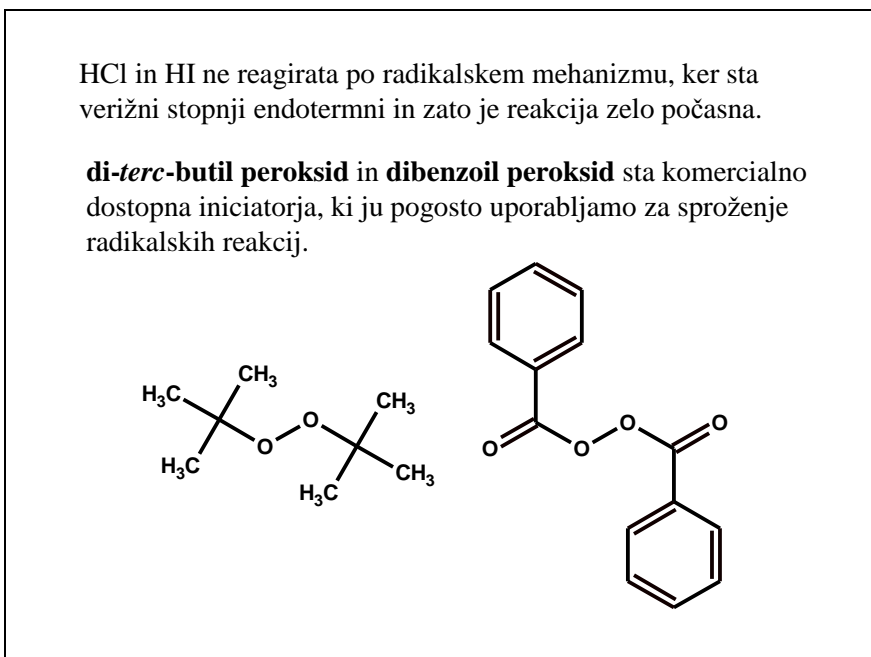
Od obeh možnih produktov nastane le 2-kloropropan. **Zakaj?**

Adicija elektrofila (protonacija) lahko poteče na C-1 ali C-2:

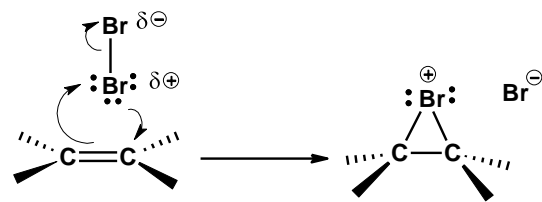




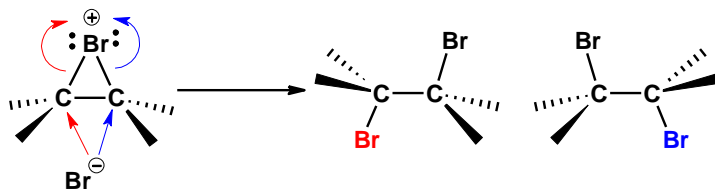




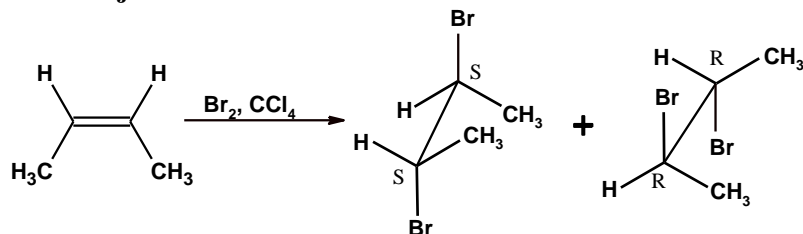
Reakcija alkenov s halogeni poteče kot **anti elektrofilna adicija**:
 V primeru bromiranja se v prvi stopnji tvori ciklični bromonijev ion:



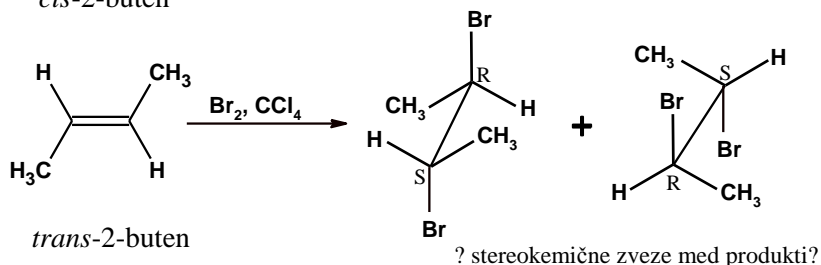
* V drugi stopnji se veže nukleofil (bromidni ion) z nasprotne strani (tako kot pri S_N2 reakciji)



Stereokemija elektrofilne adicije na C=C vez:
Bromiranje *cis*- in *trans*-2-butena



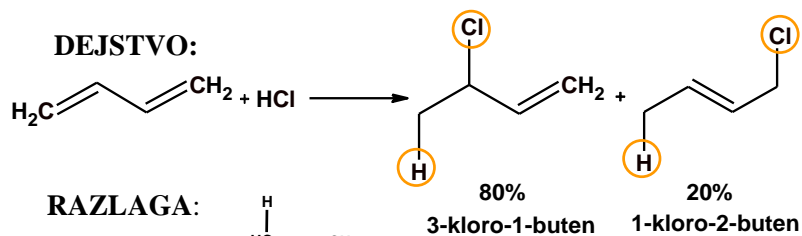
cis-2-buten



trans-2-buten

? stereokemične zveze med produkti?

Elektrofilne adicije na konjugirane diene



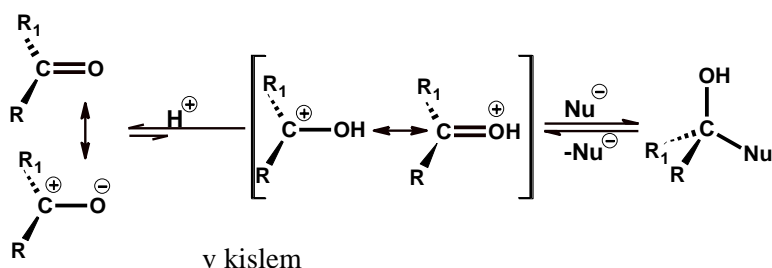
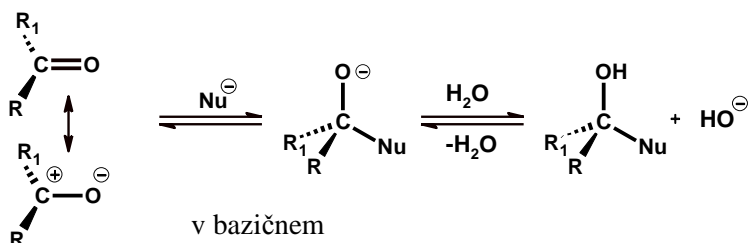
1,2-adicija

1,4-adicija

Organska kemija – repetitorij

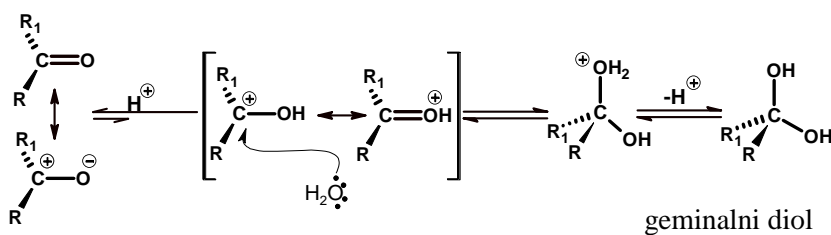
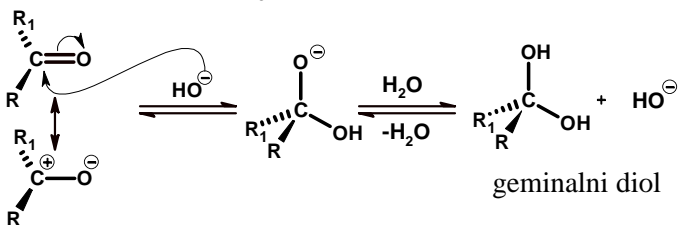
Ionske adicije na C=X

Ionske adicije na karbonilno skupino

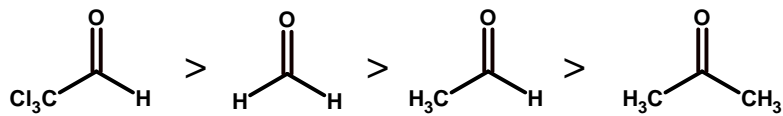
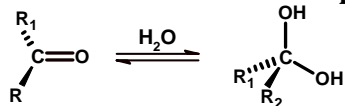


Ionske adicije na karbonilno skupino

1. Adicija vode - hidracija



Zaporedje reaktivnosti za adicijo na karbonilno skupino razložimo z elektronskimi efekti skupin.



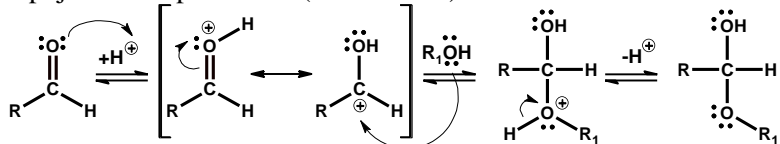
$K > 10^4 \quad > 10^3 \quad \sim 1 \quad < 10^{-2}$

Elektronakceptorske skupine (-I, -R) zmanjšajo elektronsko gostoto na karbonilnem C in s tem povečajo reaktivnost za adicijo nukleofila.

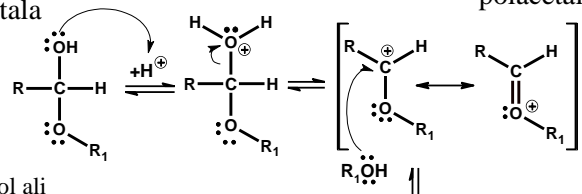
Elektrondonorske skupine (+I, +R) povečajo elektronsko gostoto na karbonilnem C - zmanjšajo elektrofilitnost le-tega in s tem tudi reaktivnost za adicijo nukleofila.

2. Adicija alkoholov - tvorba polacetalov (polketalov) in acetalov (ketalov)

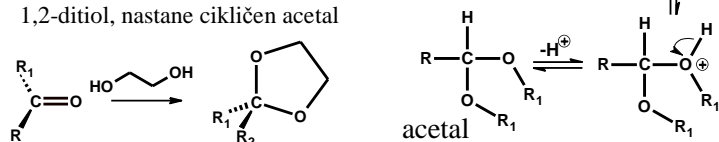
1. stopnja: tvorba polacetala (hemiacetala)



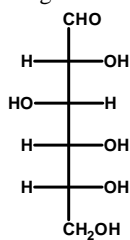
2. stopnja: tvorba acetala



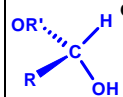
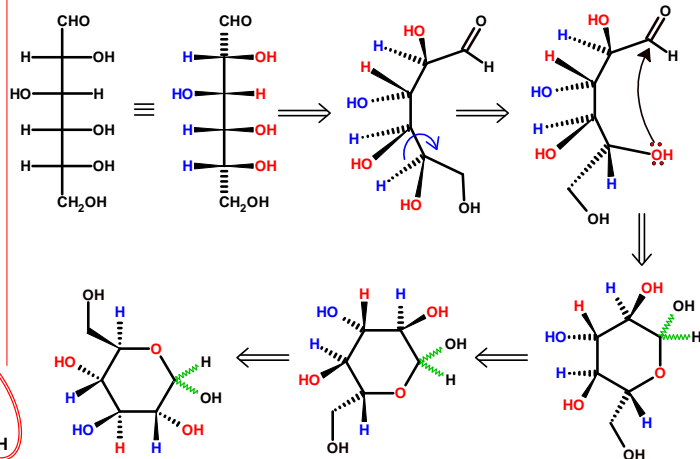
Če uporabimo 1,2-diol ali 1,2-ditiol, nastane ciklični acetal



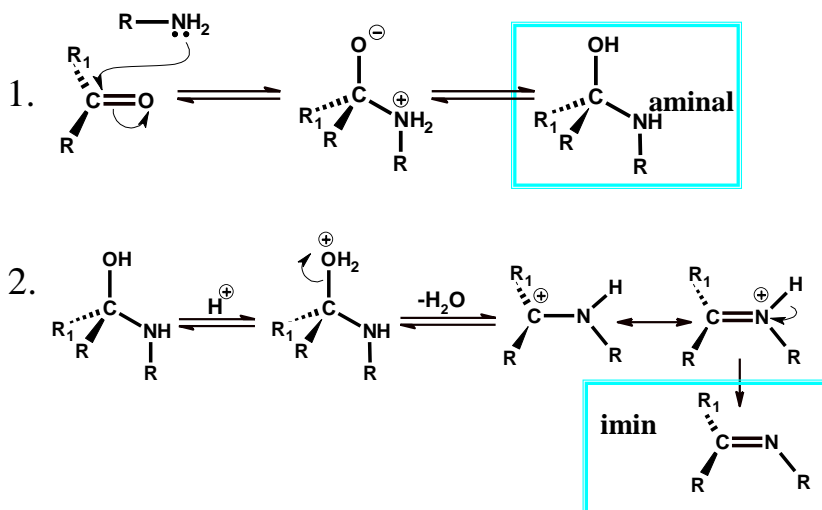
D-glukoza



Biolško pomembni polacetali: sladkorji

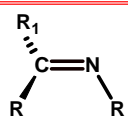
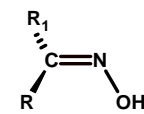
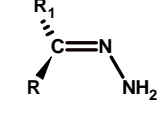
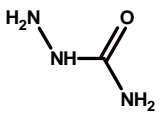
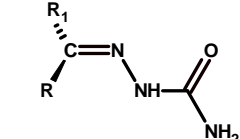


3. Adicija amoniaka in derivatov - imini, oksimi, hidrazoni...

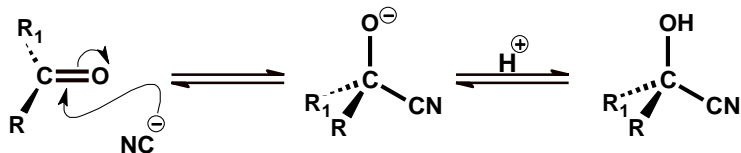


Derivat amoniaka

Produkt

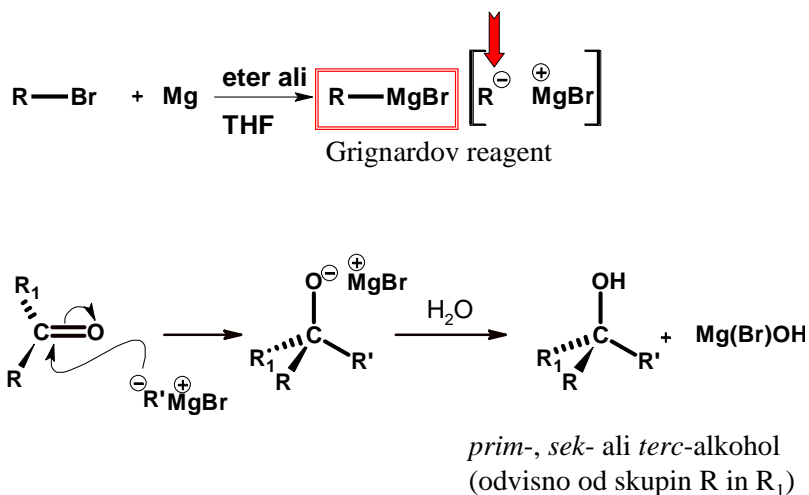
$R-NH_2$ amin		imin (Schiffova baza)
$HO-NH_2$ hidroksilamin		oksim
H_2N-NH_2 hidrazin		hidrazon
 semikarbazid		semikarbazon

4. Adicija HCN - tvorba cianhidrinov



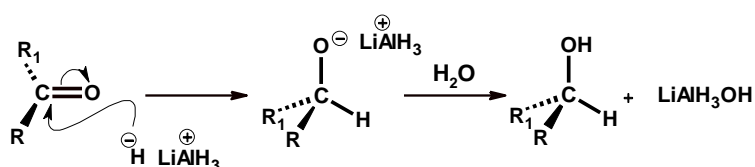
Priprava cianhidrinov je pomembna pri določanju strukture naravnih spojin sladkorjev - tvorba novega asimetričnega centra in C-C vezi (podaljšanje verige za 1 C-atom).

5. Adicija C-nukleofilov - adicija Grignardovih reagentov.



6. Adicija "hidrida" - redukcija

Kompleksni hidridi (LiAlH₄, NaBH₄) reagirajo s spojinami s karbonilno skupino



7. Oksidacija - Fehlingova in Tollensova reakcija

Aldehidi so reducenti in reducirajo bakrove oziroma srebrove ione. To je osnova barvnih dokaznih reakcij za dokaz aldehydne skupine po Fehlingu in Tollensu (naslednji enačbi nista urejeni!):

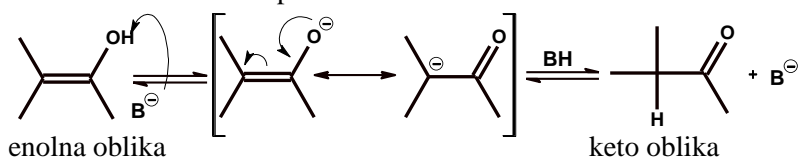


Organska kemija – repetitorij

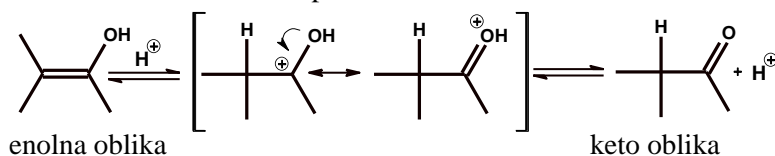
Keto-enol tautomerija in reakcije enolatov

Keto-enol tautomerija

A - bazno katalizirana pretvorba

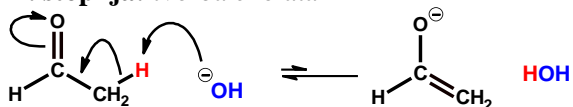


B - kislinsko katalizirana pretvorba

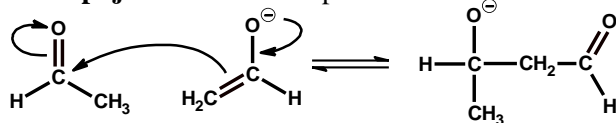


Enolat kot nukleofil v nukleofilni adiciji na karbonilno skupino - aldolna kondenzacija

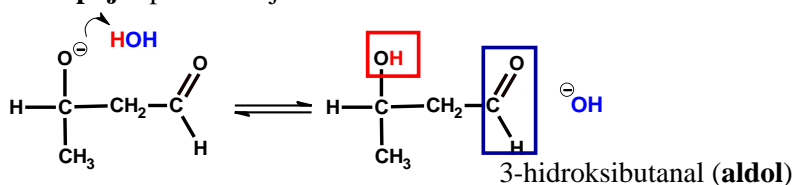
1. stopnja: tvorba enolata



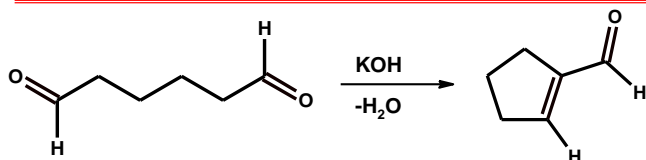
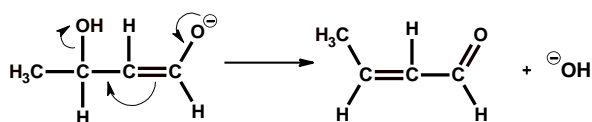
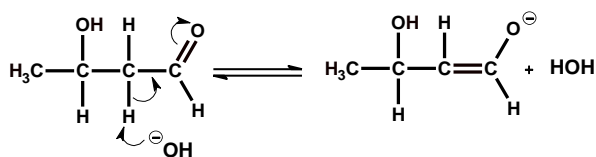
2. stopnja: nukleofilni napad na C=O



3. stopnja: protoniranje

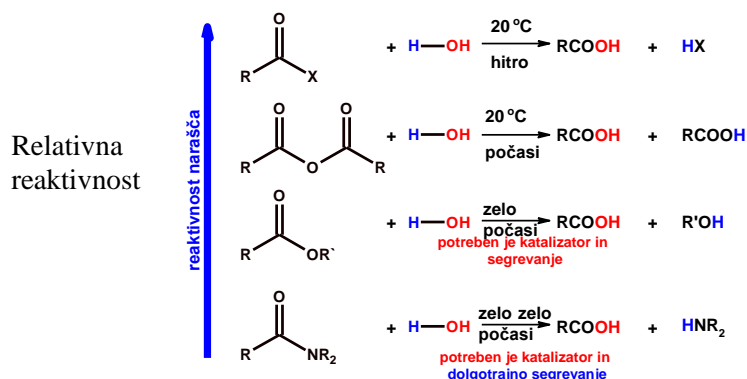
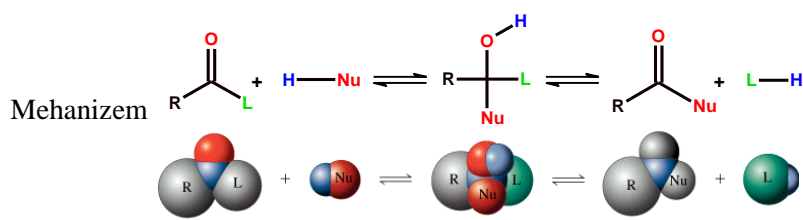


Aldoli niso vedno končni produkti. Mnogokrat poteče dehidracija v α,β -nenasičene aldehide:

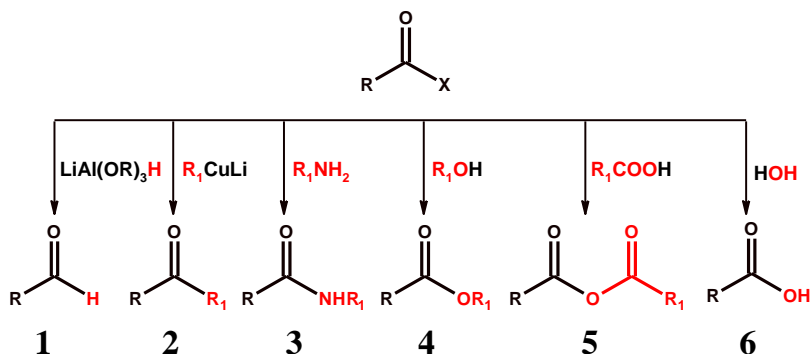


Organska kemija – repetitorij

Reakcije derivatov karboksilnih kislin



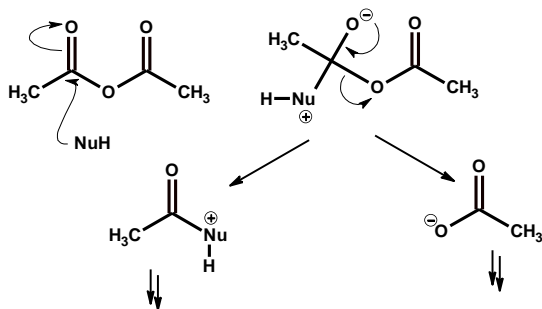
1. Pretvorbe alkanoil halidov (halidov karboksilnih kislin)



- 1 - s hidridom - aldehyd
- 2 - z organokovinskimi reagenti - keton
- 3 - z amini - amid
- 4 - z alkoholi - ester
- 5 - s karboksilati - anhidrid
- 6 - z vodo - karboksilna kislina (hidroliza)

2. Pretvorbe anhidridov karboksilnih kislin

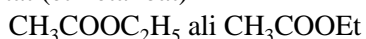
Reakcije anhidridov z nukleofilnimi reagenti so zelo podobne reakcijam alkanoil halogenidov le, da so manj burne. Izstopajoča skupina je karboksilatni ion RCOO^- .



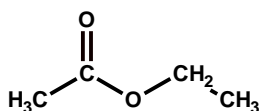
Pripravimo lahko estre, amide, karboksilne kisline, hidrazide...

3. Pretvorbe estrov karboksilnih kislin

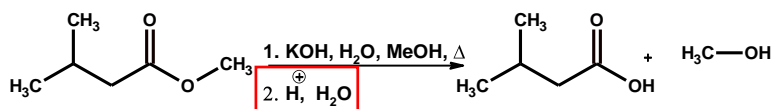
Estre lahko poimenujemo kot alkil alkanooate:
etil acetat (etil etanoat)



ali kot estre karboksilnih kislin:
etilni ester oetne kisline



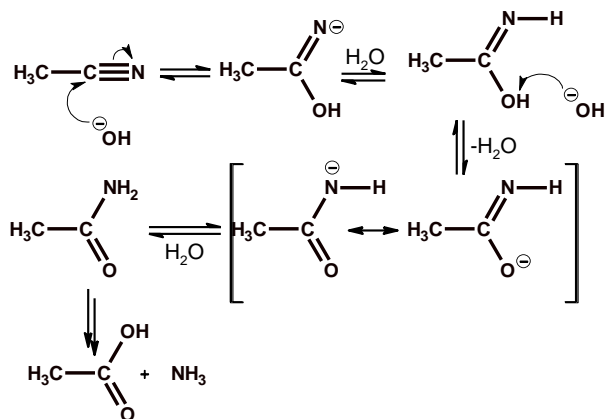
Estre z vodo v prisotnosti baze (ali kisline) hidroliziramo - umilimo do soli karboksilne kisline:



metil 3-metilbutanoat

3-metilbutanojska
kislina

Mehanizem bazno katalizirane hidrolize nitrila v amid in karboksilno kislino

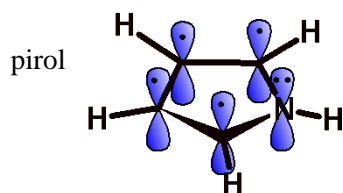
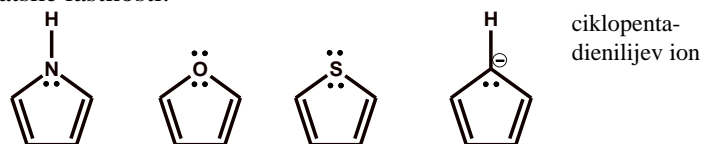


Organska kemija – repetitorij

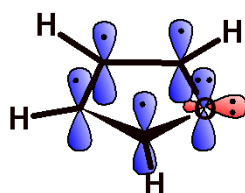
Aromatski značaj, elektrofilna in nukleofilna aromatska substitucija

Struktura in lastnosti heterociklopentadienov

Petčlenski nenasičeni heterocikli pirol, furan in tiofen kažejo aromatske lastnosti.



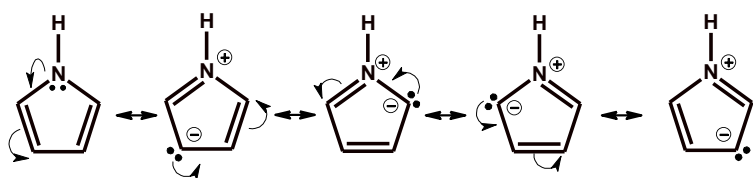
pirol



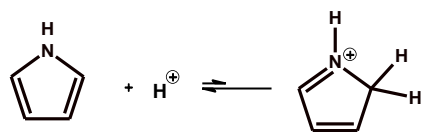
furan, tiofen

Vsi so ciklični, planarni, konjugirane dvojne vezi, 6 π -elektronov.

Resonančne oblike pirola



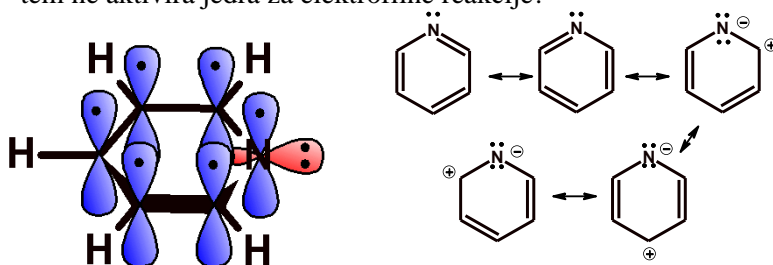
Iz resonančnih struktur sledi, da je na dušiku elektronska gostota sorazmerno majhna, na ogljikih pa povečana. To se odraža v bazičnosti in reaktivnosti:



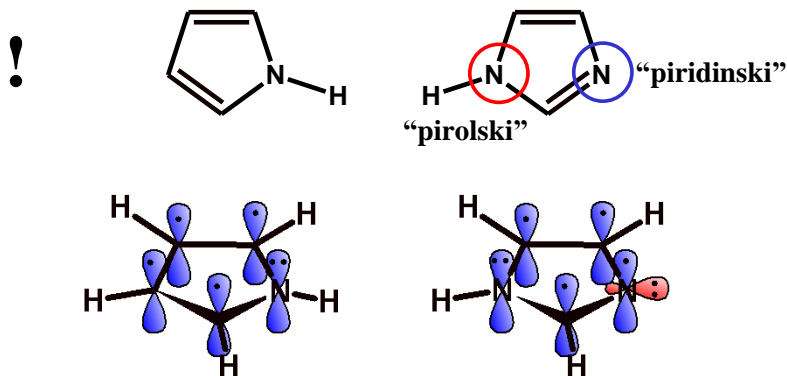
$pK_a = -4.4$ RAZLOG?

Protonacija ne poteče na dušiku temveč na C-2!

Piridin (azabenzen) je po strukturi podoben benzenu. Zaradi bolj elektronegativnega dušika v obroču je π -elektronski oblak deformiran. **Dušik** je tako, kot v iminih, **sp^2 hibridiziran**. Za razliko od pirola, **nevezni elektronski par na dušiku ni del aromatskega seksteta** temveč je v ravnini obroča. To ima za posledico **večjo bazičnost** in dejstvo, da **dušik ne prispeva neveznega elektronskega para k π -elektronskemu oblaku** in s tem ne aktivira jedra za elektrofilne reakcije!



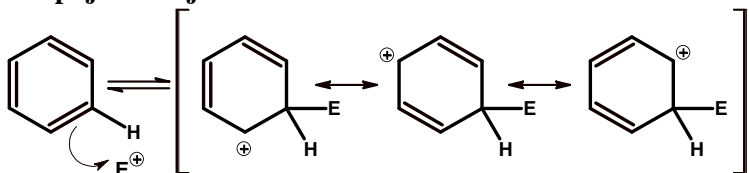
Primerjava pirola in imidazola



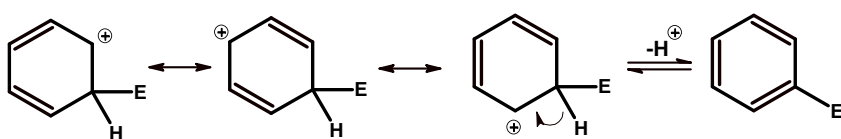
Imidazolski obroč najdemo v peptidih (histidin) in nukleinskih kislinah (del adenina in gvanina)!

Mehanizem elektrofilne aromatske substitucije

1. stopnja: adicija elektrofila

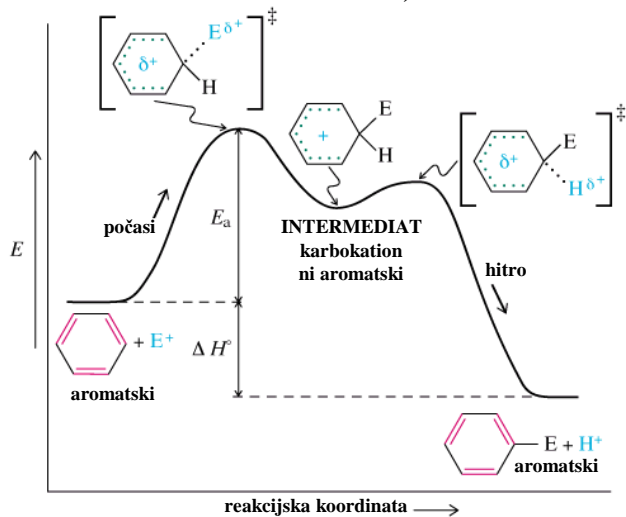


2. stopnja: odcep protona

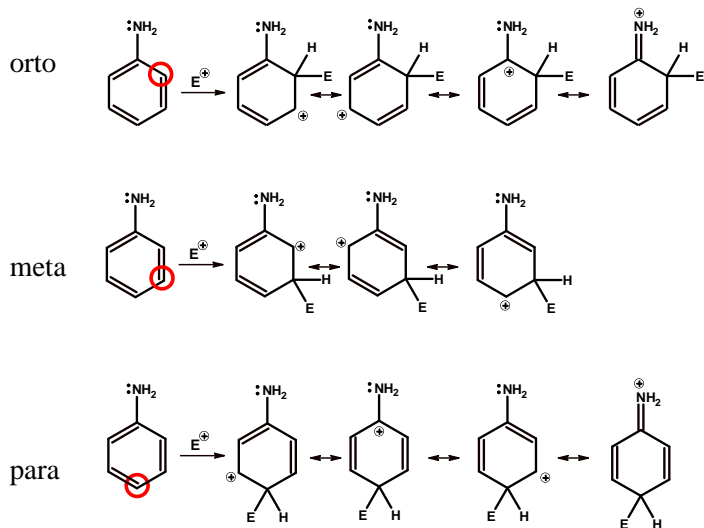


Za razliko od elektrofilne adicije na $C=C$ v drugi stopnji ne pride do adicije nukleofila! (porušila bi se aromatičnost)

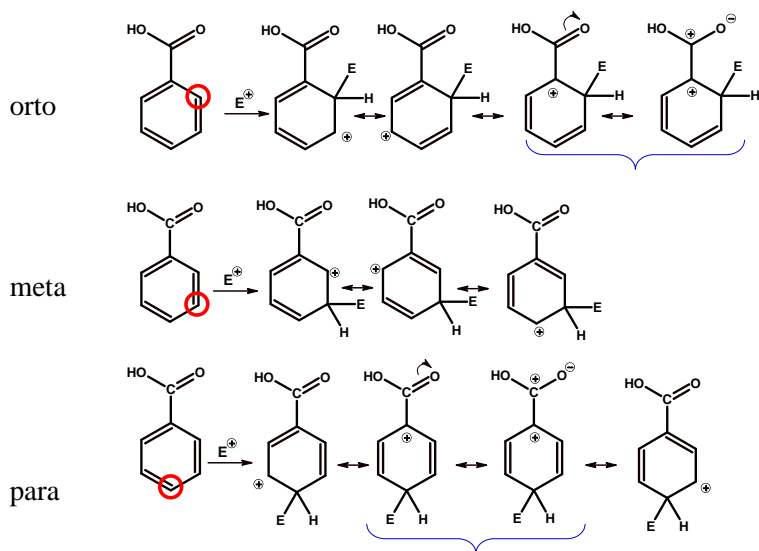
Energetski profil elektrofilne aromatske substitucije. Prva stopnja, tvorba intermedija, določa hitrost reakcije (začasna izguba aromatičnosti)



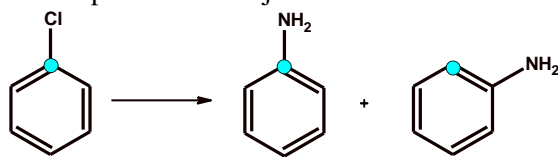
Razlaga orto, para usmerjanja aminske skupine



Razlaga meta usmerjanja karboksilne skupine

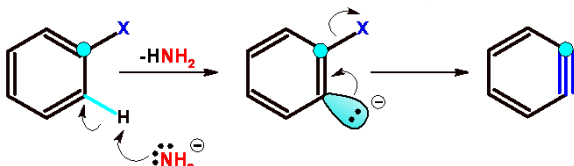


Z uporabo izotopsko označenega klorobenzena (C-1) v reakciji s kalijevim amidom so izolirali dva različna anilina: enega z amsinsko skupino na izotopsko označenem mestu (C-1) in enega z amsinsko skupino na sosednjem mestu.

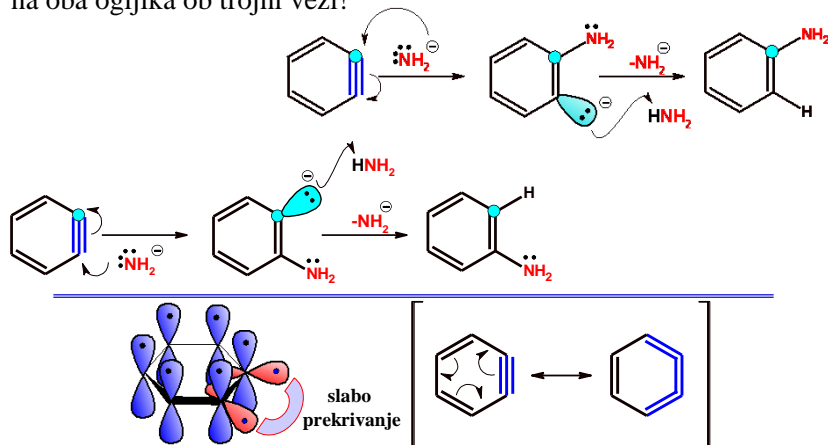


Mehanizem: Najprej pride do odcepa protona na sosednjem mestu, ki mu sledi izstop izstopajoče skupine.

Nastane intermediat - benzin (**arin**)



Reakcija se konča z adicijo nukleofila na trojno vez intermedjata in končno protonacijo. Adicija nukleofila lahko poteče enakovredno na oba ogljika ob trojni vezi!



Slabo prekrivanje orbital, ki tvorita π vez v ravnini obroča ima za posledico veliko reaktivnost arinov.

Sinteza fenolov: hidroliza arendiazonijevih soli

