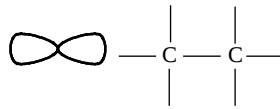
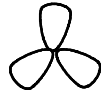
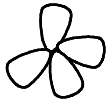


ORGANSKA



KEMIJA

2.1. Splošno

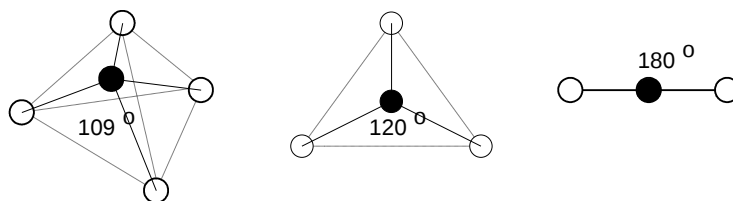
Organske molekule vsebujejo praviloma malo elementov : ogljik, vodik, kisik, dušik, žveplo, halogene in fosfor. Razen žlahtnih plinov lahko v organskih spojinah nastopajo tudi drugi elementi. Bistven element za vse organske spojine pa je ogljik.

Elementi s katerimi se ogljik najpogosteje veže se nahajajo v 1. in 2. periodi (H, O, N) in deloma še v tretji periodi (Cl, S, P in Si), torej pri vrhu periodnega sistema. Ogljik se nahaja v 2. periodi 4. skupine, ravno na sredi med litijem in fluorom, ki sta izrazita tvorca ionov; litij je močno elektropozitiven, fluor pa izredno močno elektronegativen. Zaradi tega so tudi neionogene litijeve in fluorove spojine izredno nestabilne in tako tudi reaktivne. Ogljik je tudi enako oddaljen od obeh zgornjih žlahtnih plinov, helija in neona. Za poseben značaj organskih spojin je treba iskati razlog v silah in vezeh, ki povezujejo posamezne atome v teh spojinah.

Atomi so v organskih spojinah povezani večinoma s kovalentno (atomsko) vezjo. Pogosto je ta vez polarna. Pri organskih solih pa so atomi povezani z ionsko vezjo. Atomska vez, kovalenco, si predstavljamo kot skupen elektronski par, ki se nahaja med C-atomoma. Takšno vez pišemo kot črtico :

V organskih spojinah je ogljik vedno štirivalenten. V primeru enojnih vezi stoji ogljikov atom v središču pravilnega tetraedra, sp^3 hibridizirane orbitale so usmerjene v oglišča tetraedra. Pri dvojni vezi nastopi sp^2 hibridizacija, sp^2 hibridizirane orbitale ležijo v ravnini in so usmerjene v oglišča trikotnika. Pri trojni vezi nastopi sp hibridizacija (sp hibridizirane orbitale), oblika molekule je linearna.

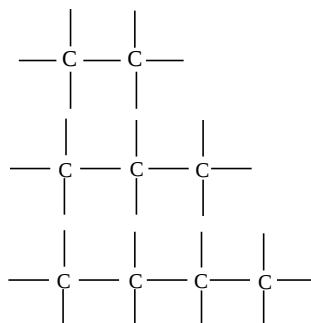
Slika 2.1 : sp^3 , sp^2 in sp hibridizirane orbitale



Slika 2.2 : Oblika molekul pri sp^3 , sp^2 in sp hibridizaciji

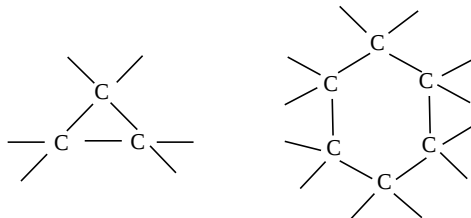
Z atomsko vezjo med istovrstnimi atomi je omogočena silna pestrost in številnost spojin. Ogljikovi atomi se lahko povezujejo med seboj na številne načine.

Lahko se povezujejo v različno dolge verige :



Verige so lahko razvejane :

lahko so zaprte ali sklenjene v obroče oziroma cikle :



ali kombinacija odprtih verig in obročev :

Spojine, ki se med seboj ločijo za $-(CH_2)-$ skupino ali mnogokratnik od $-(CH_2)-$, imenujemo **homologne spojine**.

V obroču lahko eno ali več mest nadomestijo atomi kisika, žvepla ali dušik. V tem primeru obroči spremenijo svoj značaj in dobimo čisto nove spojine :

Na proste valence ogljikovih atomov so v prvi vrsti vezani vodikovi atomi. Vodik lahko namreč prav tako kot ogljikov atom tvori stabilne in nereaktivne atomske vezi. Razen vodika se pogosto na proste ogljikove valence veže kisik, dušik in tudi žveplo. Vezi C-H so lene in nereaktivne.

Ko zamenjamo posamezne vodikove atome z aktivnimi skupinami, ki ustvarjajo polarne atomske vezi, ki so bistveno reaktivnejše, dobimo prave organske spojine.

Takšne aktivne skupine imenujemo **funkcionalne skupine** (atomi halogenov, -OH, -COOH, -SH, -CN ...).

2.2. Razdelitev organskih spojin

Po načinu vezav med ogljikovimi atomi v osnovnem ogrodju ogljika delimo organske spojine v :

1. **aciklične** (alifatske) **spojine**, ki jih ponekod imenujejo tudi **metanovi derivati**. To so spojine z odprto verigo ogljikovih atomov. Alifatske, kar pomeni maščobne, imenujemo te spojine zato, ker spadajo maščobe, katerih sestava je že dolgo znana, v to vrsto spojin.
1. **ciklične spojine**, kamor prištevamo vse spojine, ki imajo v obroč sklenjene verige C-atomov in tudi kombinacije obročev z odprtimi verigami. Ciklične spojine delimo v :
 - 1* karbociklične spojine, katerih obroč ali obroči so v celoti zgrajeni iz C-atomov, le-te so lahko :
 - aliciklične spojine (nearomatski obroči brez heteroatomov)
 - aromatske spojine (obroči benzenskega tipa in podobni)
 - 2* heterociklične spojine, pri katerih se v obroču ali v obročih poleg C-atomov nahajajo še O, S ali N-atomi.

2.3. Izomerija

Izomerija je pojav, ko imajo spojine z enako bruto formulo različno molekulsko zgradbo. Spojine se lahko razlikujejo po strukturi ali po prostorski razporeditvi atomov. V tem primeru imajo tudi različne fizikalne in kemijske lastnosti. Ločimo torej strukturalno in prostorsko izomerijo (stereoizomerijo).

Strukturalna izomerija :

- verižna izomerija

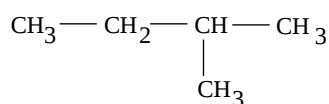
nerazvejana veriga

razvejana veriga

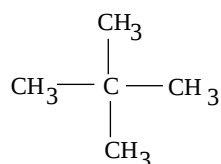
Spojine z enostavno razpotegnjeno verigo C-atomov imenujemo normalne, tiste spojine, ki vsebujejo manj ali bolj razvejano verigo C-atomov pa izo-spojine oziroma neo-spojine.

Primer :

n-pentan



izo-pentan



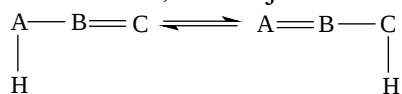
neo-pentan

- položajna izomerija

označuje položaj vezave substituentov na ogljikovem skeletu.

- tautomerija

Izomerijo, ki obsega sočasno premestitev vodikovega atoma in dvojne vezi v sklopu treh atomov, označujemo kot tautomerijo in posamezne izomere kot tautomere.



Značilni primer tautomernih sistemov je keto-enol ravnotežje :

keto enol

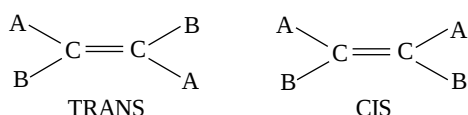
Hitrost medsebojnega pretvarjanja je relativno velika. Čeprav je mnogokrat odstotek ene tautomerne oblike v reakcijski zmesi zelo majhen, je to lahko odločilno za potek reakcij.

Prostorska izomerija :

Prostorska izomerija opisuje različno prostorsko razporeditev substituentov okoli določenega C-atoma.

- konfiguracionjska izomerija (geometrična izomerija)

Konfiguracionjsko izomerijo imamo lahko pri spojinah z dvojnimi vezmi, pri cikloalkanih oziroma pri spojinah, kjer je vrtljivost okoli enojne vezi omejena. Primer :



O trans obliki govorimo, ko obravnavana substituenta ležita na nasprotni strani ravnine dvojne vezi. O cis obliki govorimo takrat, ko substituenta ležita na isti strani ravnine dvojne vezi.

Ko so si vsi substituenti različni, določimo konfiguracijo na sledeč način : tisto konfiguracijo, kjer sta dve skupini z višjo prioriteto na isti strani ravnine v kateri leži dvojna vez, označimo s cis, če sta na nasprotni strani pa z trans. Primer :

- optična izomerija

Optična izomerija je značilna za spojine, ki imajo asimetrični ogljikov atom, **kiralni atom** (atom na katerega so vezani štirje različni substituenti). Molekule, ki vsebujejo asimetrične ogljikove atome, so optično aktivne. To pomeni, da raztopine teh snovi sukajo ravnino v kateri niha vektor jakosti električnega polja linearno polarizirane svetlobe. Sučnost označujemo s predznakom (+) ali (-) za desnosučne oziroma levosučne spojine in jo izmerimo s polarimetrom. Desnosučna je tista izomera, ki povzroči zasuk ravnine polarizirane svetlobe v smeri pomika urinega kazalca. Ne glede na smer zasuka ravnine polarizirane svetlobe, so za razlikovanje optičnih izomer sprejeli kot osnovo izomerni molekuli gliceraldehida. Primer :

Vse ostale kiralne molekule so dobile označbo svoje konfiguracije glede na ta standard (relativne konfiguracije).

2.4. Pregled reakcij

Pri kemijski reakciji se lahko kemijske vezi prekinejo na dva načina :

- 3* vezni elektronski par med dvema atomoma se razcepi in dobimo nevtralne radikale - homolitska prekinitev vezi
- 4* vezni elektronski par ostane na enem od obeh atomov in dobimo ione - heterolitska prekinitev vezi.

Atomi, molekule, ioni pa tudi posamezni deli molekul imajo lahko nukleofilne ali elektrofilne lastnosti. Nukleofilni delec lahko zaradi prebitka elektronov ponudi elektronski par za tvorbo kovalentne vezi. Elektrofilni delec lahko zaradi primankljaja elektronov sprejme tuj elektronski par pri tvorbi kovalentne vezi.

Nekaj primerov nukleofilov : $N_2O, NH_3, OH^-, Br^-, NH_2, multiple\ vezi$.

Nekaj primerov elektrofilov : $AlCl_3, BF_3, H^+, Br^+, J^+$.

Pri organskih reakcijah pogosto razlikujemo med substratom in reagentom. Substrat je praviloma večja molekula, reagent pa manjša, bolj gibljiva molekula. Reakcije označujemo vedno po reagentu. Izraz nukleofilna reakcija pomeni, da ima nukleofilni reagent in elektrofilni substrat. Elektrofilna reakcija pomeni elektrofilni reagent in nukleofilni substrat. Nukleofilni partner torej ponudi elektronski par elektrofilnemu partnerju, da bi tvorila skupno vez.

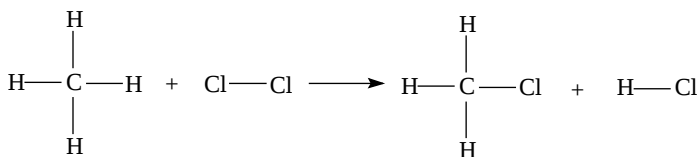
Pozname tri najvažnejše vrste reakcij : **substitucije (S)**, **adicije (A)**, **eliminacije (E)**.

Vsaka lahko poteka radikalno (S_R, A_R, E_R), elektrofilno (S_E, A_E, E_E) ali nukleofilno (S_N, A_N, E_N).

2.4.1. Substitucija (S)

Reakcije substitucije potekajo, ko neka atomska skupina ali atom nadomesti oziroma zamenja določeno atomsko skupino ali atom v molekuli. Pri takih reakcijah vedno nastaneta dva produkta.

Primer :



V primeru gre za substitucijsko halogeniranje, kajti prišlo je do zamenjave vodikovega atoma iz molekule metana z atomom halogena (F, Cl, Br, J).

Substitucija, pri kateri se odcepijo manjše molekule se imenuje **kondenzacija** (S_N).

Primer :

2.4.2. Adicija (A)

Reakcije adicije potekajo, ko se neka organska ali anorganska molekula pripoji na nenasičeno organsko spojino. Pri tem se odpre dvojna ali trojna nenasičena vez in nastane enojna ali dvojna vez.

- **Hidrogeniranje** (A_N) : *katalitična adicija vodika*

Primer :

- **Hidrohalogeniranje** (A_E) : *adicija vodikovega halogenida*

Primer :

Po Markovnikovem pravilu se halogen veže na tisti ogljikov atom, ki ima vezanih najmanj vodikovih atomov.

- **Polimerizacija** (A_R ali A_E)

Polimerizacija je proces pri katerem se spajajo spojine z dvojnimi ali trojnimi vezmi. Majhne molekule se vežejo druga poleg druge v verigo, pri tem se cepijo nenasičene vezi. Na ta način nastajajo spojine z velikimi molekulami, ki jih imenujemo polimere. Spajanje enakih molekul se imenuje **homopolimerizacija**, spajanje različnih molekul se imenuje **kopolimerizacija**.

Primer : *homopolimerizacija*

Primer : *kopolimerizacija*

2.4.3. Eliminacija (E)

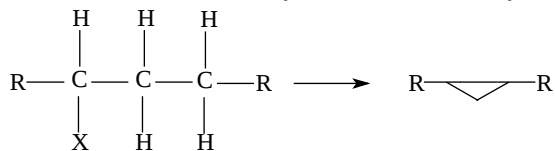
Eliminacija je izstop atomov, atomskih skupin ali manjših molekul iz organske spojine. Poteče lahko tako, da nastanejo karbeni, multiple vezi ali ciklične spojine.

Primer : *1,1 eliminacija (obe skupini izstopata iz istega C-atoma)*

Izstop obeh skupin iz istega C-atoma povzroči nastanek karbenov, dvovalentnih radikalov.

Primer : *1,2 eliminacija*

Primer : *1,3 eliminacija (cikloeliminacija)*



2.4.4. Vpliv substituentov

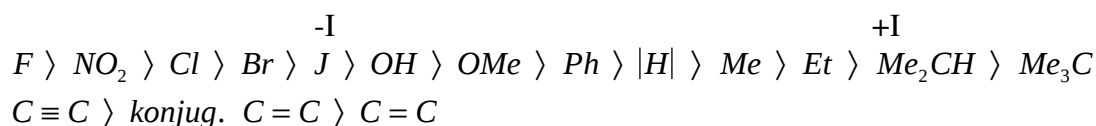
Iz ogljikovega atoma, na katerega je substituent neposredno vezan, se vpliv le-tega prenaša na vse druge vezane skupine in po teh, vse šibkejše, naprej po glavni ogljikovi verigi in tudi na druge substituentne. Vse to vpliva na reaktivnost ogljikovih atomov in funkcionalnih skupin v molekuli.

Substituenti, ki so bolj elektronegativni kot ogljik, delujejo na ogljikov atom tako, da pritegnejo elektrone. Zaradi tega pride do delnega pozitivnega naboja na ogljikovem atomu in ta zopet inducira še manjši pozitivni naboj na sosednjem atomu (zaradi pozitivnega naboja privlači vezne elektrone na sosednjem atomu). Substituenti, ki privlačijo elektrone povzročajo **negativni induktivni efekt (-I)**.

Substituenti, ki so manj elektronegativni kot ogljik pa odbijajo elektrone proti drugemu koncu molekule. Nanje vezan C-atom postane tako bolj negativen in inducira manjši negativni naboj na sosednjem atomu. Substituenti s takimi lastnostmi povzročajo **pozitivni induktivni efekt (+I)**.

Slika 2.4.4.1 : Vpliv substituenta z -I efektom in +I efektom

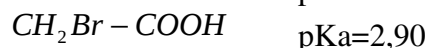
Po jakosti učinka substituentov, skupine ali atome z induktivnim efektom razporedimo v vrsto :



Primer : *vpliv induktivnega efekta na kislost karboksilnih kislin*

Čim lažje odda karboksilna kislina RCOOH ion H^+ , toliko močnejša je. H^+ ion odda tem lažje, čim manj je kisikov atom skupine OH negativen (čim večji je negativni induktivni efekt okolice).

Kislina je tem močnejša, čim večji je -I efekt substituenta :



(pKa je merilo za jakost kislin. Manjša je pKa vrednost, močnejša je kislina, poglavje 1.9.3.1. - stran 15)

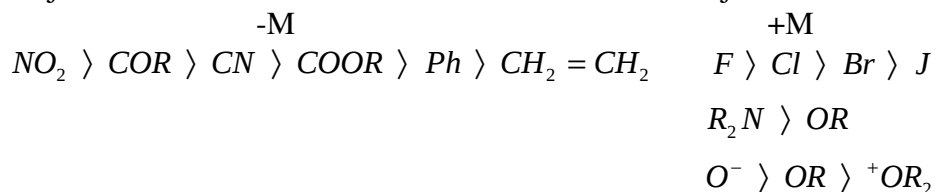
Bližje, ko je substituent z -I efektom karboksilni skupini, močnejša je kislina. Ravno tako je močnejša, če vsebuje več substituentov z -I efektom. Substituenti, ki imajo +I efekt pa zmanjšujejo jakost kisline.

Pri atomih ali skupinah atomov (različne elektronegativnosti od C-atoma) vezanih na C-atom z multiplo vezjo, pride do dodatnega efekta. Eden izmed elektronskih parov v multipli vezi se delokalizira, se preseli na substituent kjer postane nevezni elektronski par. Substituent postane zato negativno nabit. Po preostalem sistemu vezi pa istočasno poteka še premik elektronov, na tistih mestih kjer je prišlo do zmanjšanja elektronske gostote. Primer :

Dobimo več resonančnih struktur, efekt pa se imenuje resonančni ali **mezomerni efekt**. Substituenti, ki postanejo po delokalizaciji elektronov iz multiple vezi negativno nabiti in povzročijo nadaljnji premik elektronov zaradi zmanjšanja elektronske gostote, imajo **negativni mezomerni efekt (-M)**.

Substituenti z neveznim elektronskim parom se vključujejo v mezomerni sistem tako, da se nevezni elektronski par delokalizira. Le-ti postanejo zato bolj pozitivni. V mezomernem sistemu je tako presežek elektronov, elektronska gostota se poveča. Taki substituenti imajo **pozitivni mezomerni efekt (+M)**. Primer :

Po jakosti učinka substituentov z mezomernim efektom jih razvrstimo takole :



Kadar ima substituent oba vpliva (I in M) delujeta tadva, glede na predznak, v istem ali nasprotnem smislu. Če sta istega predznaka se seštevata, če sta nasprotnega predznaka se izničujeta.

Primer : Atomi halogenih elementov zaradi izrazite elektronegativnosti močno privlačijo elektrone (-I efekt), kadar pa sodelujejo v mezomernih strukturah, pa dajejo elektrone (+M efekt).

Tabela 2.4.4.1 : Razdelitev substituentov glede na njihove vplive

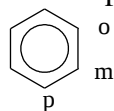
+M, +I	+M, -I	-M, -I
<i>Me, Et, Me₃C</i>	<i>CH₃CONH</i> <i>Br</i> <i>OH</i> <i>CH₃COO</i> <i>Cl</i> <i>MeO</i> <i>NH₂</i> <i>F</i> <i>Ph</i>	<i>CH₃CO</i> <i>CN</i> <i>NO₂</i> <i>CF₃</i>

Mezomerija nastopa pri spojinah s konjugiranimi multiplimi vezmi. Take zelo pomembne spojine so aromatske spojine. Kot primer bomo obravnavali cikloheksatrien (benzen), ki je osnovna struktura za vse aromatske spojine.

6p elektronov konjugiranih dvojnih vezi benzena ni vezanih izključno na C-atoma, ki ju povezuje dvojna vez. 6p elektronov se ob izdatnem oddajanju energije (energija mezomerije) enakomerno porazdeli po celotnem obročnem sistemu, zato je sistem energijsko reven in temu primerno stabilen.

Slika 2.4.4.2 : Porazdelitev 6p elektronov benzena po celotnem obroču, resnična struktura je nekje vmes, med strukturama 1 in 2.

Že v prejšnjem stoletju so spoznali, da substituenti vezani na benzenovem obroču usmerjajo potek substitucije, bodisi na orto in para položaj ali pa na meta položaj.



Slika 2.4.4.3 : Oznaka orto, meta in para položaja na benzenovem obroču

Aromatske substitucije disubstituiranih benzenov so glede usmerjanja bolj zapletene, zlasti kadar imata vezana substituenta različen učinek usmerjanja. Vedno nastane produkt glede na substituent, ki ima močnejši učinek usmerjanja. Če oba substituenta

usmerjata na isti položaj, dobimo v glavnem enoten produkt, če pa na različne položaje, dobimo zmes produktov.

Tabela 2.4.4.2 : Razvrstitev substituent glede na njihovo usmerjanje in jakosti njihovega vpliva na usmerjanje

<i>jakost substituent</i>	<i>orto in para usmerjajoče</i>	<i>meta usmerjajoče</i>
močne	NH_2, NHR, NR_2, OH, O^-	$NO_2, ^+NH_3, ^+NR_3, CF_3$
srednje	$OR, NHCOMe$	CN, SO_3H, SO_2R
šibke	$alkil, Ph, F, Cl, Br, J$	$CHO, COR, COOR$

Primeri :

a) b) c)

V primeru a) je OMe srednje močna o- in p- usmerjujoča substituenta in Br šibek o- in p- usmerjujoč substituent. Zato nastane produkt glede na OMe substituento, ker ima močnejši učinek usmerjanja. Substitucija bo potekla samo na o- položaj kajti na p- položaju (glede na OMe) je že vezan Br.

V primeru b) imata oba substituenta enako močen učinek usmerjanja na o- in p- položaj. Potekla bo substitucija na o- položaj glede na Me substituento in na o- položaj glede na Br substituent. Substituenta sta vezana na benzenov obroč drug drugemu na p- položaj, zato substitucija na p- položaj ne more poteči.

V primeru c) je Me skupina šibko o- in p- usmerjujoča substituenta in NO_2 skupina močno m- usmerjujoča substituenta. Zato nastane m- substituiran produkt glede na NO_2 substituento, ker ima močnejši učinek usmerjanja.