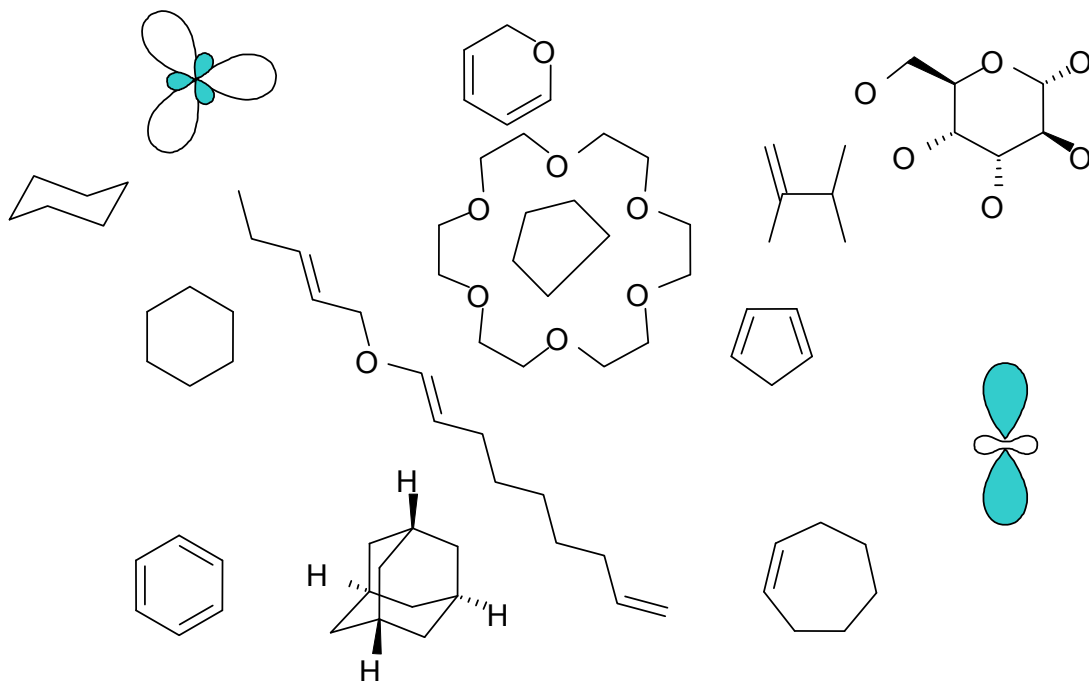


ORGANISK KEMI



FÖRELÄSNINGAR HT 06

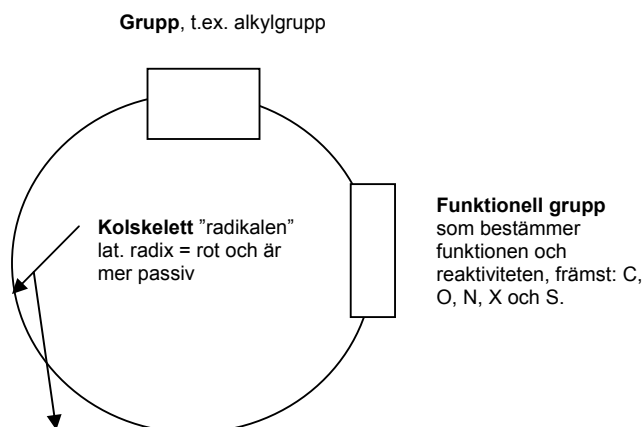
LARS ERIK ANDREAS EHNBOM

Organisk kemi - kolföreningarnas kemi

* kan framställas från organismer (1828)

* behövdes ingen livskraft

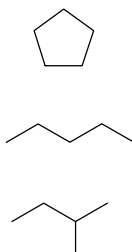
(1860) Kolföreningar består av ett kolskelett



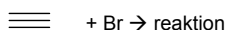
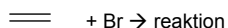
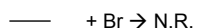
Strukturisomeri – kemiska bindningar

Valensteori – kol alltid fyrvärd och halogener alltid envärd

Kolskelettet



Omättade föreningar (för lite väte) reagerar lättare än mättade föreningar.



Lewis 1916

Kovalent (= sambruk, samvalent) bindning = elektronparbindning: C:C C::C C:::C och innebär att atomerna delar på elektronerna. Vad är en bindning? Elektriska krafter.

Bohrs atommodell 1913

Elektroner cirkulerar i banor med en viss konfiguration (K, L, M...) kring atomkärnan som består av protoner och neutroner.

Endast vissa banor tillåtna dvs. energin är kvantiserad enligt kvantvillkoret för Plancks konstant: $E_1 - E_2 = \Delta E = h\lambda$. De olika konfigurationerna "elektronskalerna" kallas kvanttal. Förändringsenergin är energin mellan de olika elektronskalerna.

Elektron kan både vara en partikel eller en våg, en dualism som verkar beroende på hur vi mäter.

Tunneeffekten dvs. partikel går igenom en dörr och när de kommer på andra sidan dörren blir partikeln en våg.

Foton = ljuskvantum

Ljusabsorbition – ljusemission genom excitation

Lägre till högre energi leder till att energi upptages (absorberas)

Högre till lägre energi leder till att ljus sänds ut (emitteras)

Elektroners energi beror på avståndet och formen på den rymd dem befinner sig i.

Schrödinger ekvation (1926) $H\psi = E\psi$

ψ = hamiltonoperator (psi), en funktion som

beskriver rymden där vi kan hitta elektroner

H = potentiell energi, hur långt från kärnan och

rörelseenergi

E = total energi

Förväntningsvärdet

E_1 (antalet energivärden som elektronen har) = ψ_1 , 3D-funktioner (3 koordinater) och mot varje energivärde svarar en funktion.

$E_2 = \psi_2$ vågfunktion = orbital

S-orbital

Energi: orbital:

H: \uparrow 1s

He: $\uparrow\downarrow$ 1s²

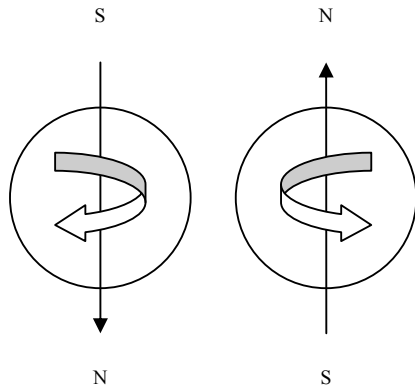
Detta resulterar i att helium inte är magnetiskt medan väte är magnetiskt. Väte har högre energi än helium därför blir helium mindre reaktivt. Ettan framför 1s är huvudkvanttalet.

Pauliprincipen (av Wolfgang Pauli) = när elektronerna är med motsatt spinn blir de icke-magnetiska och får således en lägre energi och blir mer stabila.

1s = sharp, en spektroskopiterm (sfärisk)

Elektronens eget spinn:

Ett klot av elektrisk laddning skapar ett magnetfält



Två teorier

1. Molekylorbitalteorin (MO-teorin)

2. Hybridisering

Φ = vågfunktion = orbital (orbit = omlopps bana)

	Energi, E	Φ
H:		1s
He:	*	1s



S-orbital, sannolikhet är 1 att hitta en elektron

*Naturen strävar efter så låg energi som möjligt enligt Pauliprincipen.

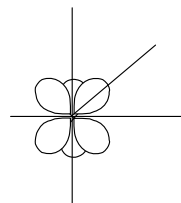
Li: \uparrow 2s
 $\uparrow\downarrow$ 1s²
2s Litium vill därför gärna bli en litiumjon med en avgiven elektron.

Koncentrisk = den lille ligger mitt i den store

Katjon = positivt laddad jon

Be (är giftig) $\uparrow\downarrow$ 2s² → Be²⁺
 $\uparrow\downarrow$ 1s²

B: \uparrow — 2p (p_x, p_y, p_z)
 $\uparrow\downarrow$ 2s²
 $\uparrow\downarrow$ 1s²



Mitt i en p-orbital är sannolikheten att elektronen ska finnas där 0. P-orbitalen har tre olika riktningar: x, y och z.

C: \uparrow \uparrow — 2p
 $\uparrow\downarrow$ 2s²
 $\uparrow\downarrow$ 1s²



Tunneffekt

Elektronen hoppar över kärnan och går över till den andra sidan utan att vara vid kärnan där sannolikheten att hitta en elektron är 0.

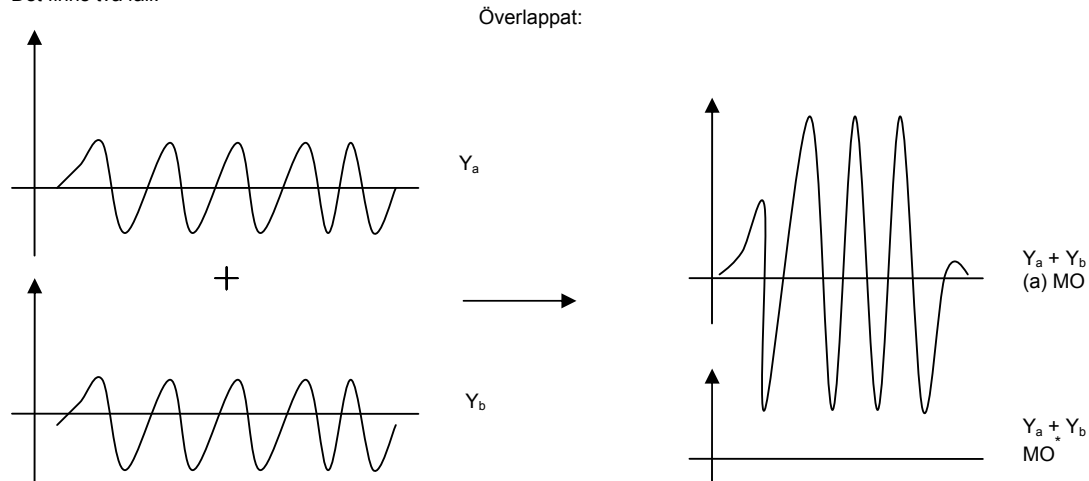
Hundts regel = när det finns två valenselektroner men 3 lediga orbitaler kommer elektronerna att sprida sig men har inte motsatt spin (oftast)

Vad tjänar MO-teorin för syfte?
För att beskriva bindningar.

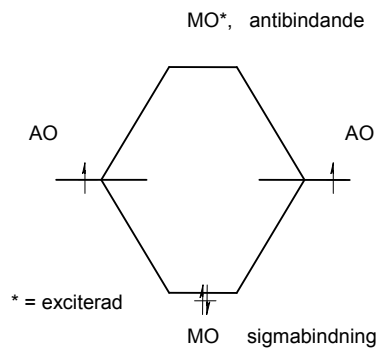
H: \uparrow 1s + H: \uparrow 1s \rightarrow H₂ (g): $\uparrow\downarrow$ [Y_a + Y_b] (a) denna molekyl har en lägre energi än ursprungsatomerna.
Kovalent bindning = en vågfunktion med lägre energi.

Vågfunktioner kommer att adderas vilket leder till större rymd/utsträckning eller utsträckning 0. Kärnorna är plusladdade vilket leder till repellering, alltså en ellipsoid. Laddningarna kommer att ha motsatt spinn.

Det finns två fall.



Molekylteorin



Tillför vi energi till MO kommer AO att bildas dvs. en bindning bryts.

Atomorbital (AO) – hög energi:
H samlade x
H samlade x

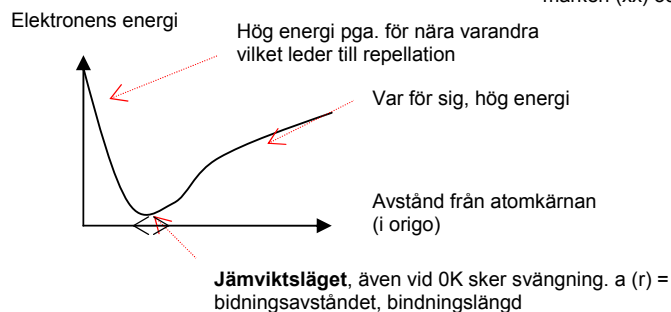
Molekylorbital (MO) – låg energi:
H – H = sigmabindning (σ-bindning, "frontalkrockat")
utspridda xx

Bindning = elektronerna har antagit en orbital där de har lägre energi

$$n_{AO} \rightarrow n_{MO}$$

n = antal

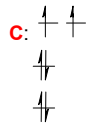
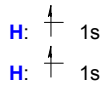
Analogi: Jämför ett högt glasrör fyllt med vatten (x) som ger ett oerhört tryck alltså en hög energi eller där vattnet ligger på marken (xx) och trycker endast lite, alltså en låg energi.



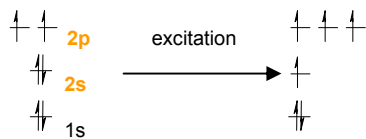
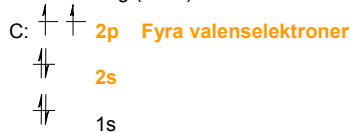
C – C Enkelbindning

I organisk kemi är vi t.ex. intresserade av följande bindningar:

C – H
C – C



Linus Pauling (1920)

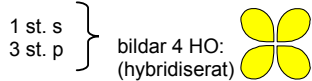


1 styck s och 3 stycken p-orbitaler har genererats, totalt 4 AO.

Men var kommer den energin ifrån?

Excitation = när vågfunktioner adderas och sigmabindningar bildas erhålles massor av energi.

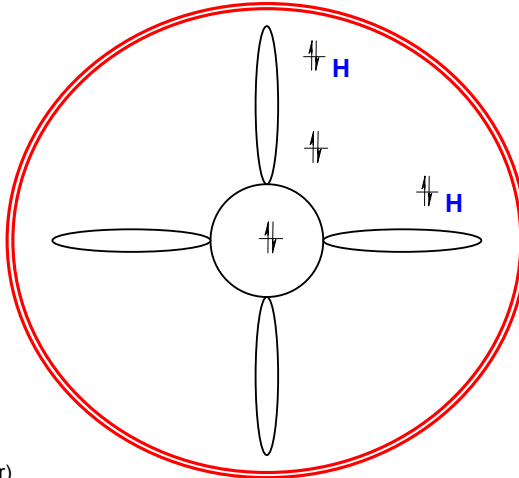
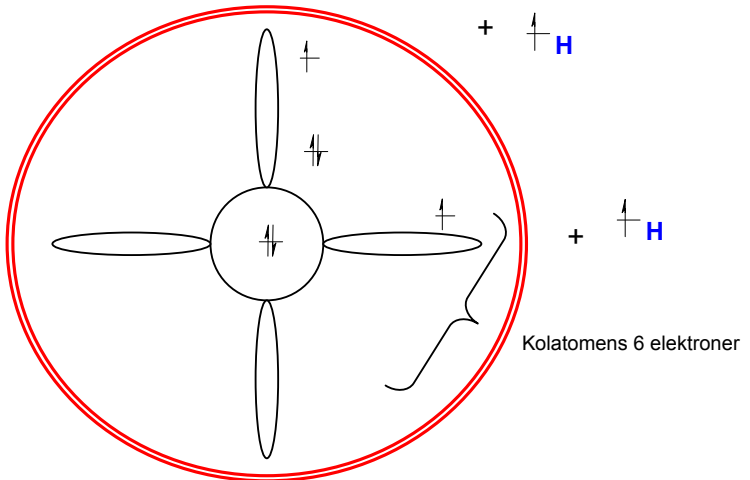
4 AO \rightarrow 4 HO (hybridorbitaler), 4 st. sp^3 (3 p-orbitaler)



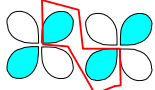
Elektronerna pekar som mot hörn i en tetraeder och elektronerna blir jämt fördelade i rummet.

Det är ett sp^3 -hybridiserat kol eftersom 3 st. p-orbitaler deltar samt 1 st. s-orbital. Vinkeln mellan orbitalerna är **109,5°** och då vätena bildar sigmabindningar till orbitalerna kallas kolet för ett sp^3 -hybridiserat kol. När en sigmabindning skapas leder det till sänkt energi och den energin är större jämfört med vad hybridiseringen kostade.

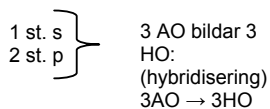
Molekylorbital:
dvs. metan



C = C Dubbelbindning



CH₃-CH₃ och etan kan bildas då en sigmabindning skapas mellan två orbitaler. (väte tas bort)



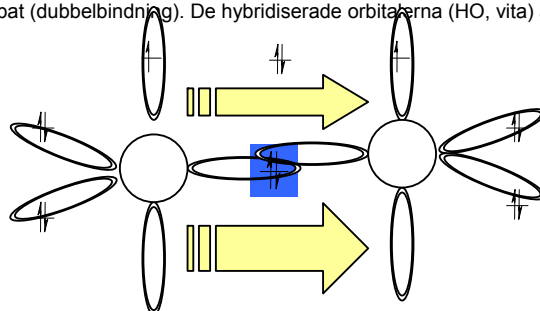
Alltså kan 3 sp^2 -hybridiserade orbitaler bildas.

Tre orbitaler ligger i ett plan(vitt) och den ohybridiserade orbitalen (blå) ligger vinkelrät mot planet.



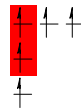
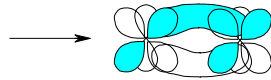
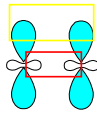
120° vinkel råder mellan de hybridiserade orbitalerna i planet. Det är alltså samma vågfunktion i π -bindningen och det är en lateral addition. **π -bindningen** är längre ut än **σ -bindningen** vilket leder till att den får en högre energi och är alltså mer instabil. Ett sp^2 -hybridiserat kol är skapat (dubbelbindning). De hybridiserade orbitalerna (HO, vita) är helt symmetriska och ligger i ett plan med 120 graders vinkel.

Ex. eten



C ≡ C Trippelbindning

1 st. s } Skapar 2 sp-
1 st. p } hybridiserade orbitaler.
2 AO → 2 HO



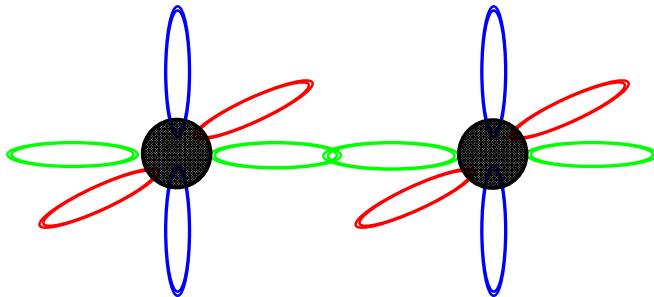
Gult indikerar att de två elektronerna samverkar för att skapa en π -bindning och det indikerar att de två elektronerna skapar en sigmabindning. Och de sista två orbitalerna (diagonala) verkar ortogonalt för att skapa π^2 -bindningen som är den minst stabila (högst energi).

Hybridisering

sp^3	C – C	C – H	C – Cl osv. skapas vid för mycket klor
sp^2	C = C	C = O	osv. skapas vid för lite väte
sp	C ≡ C		

$H_3C - CH_3$
 $H_2C = CH_2$ är symmetriska

ex. eytn (acetylen) $H - C \equiv C - H$



Blå: π 1-bindning
Röd: π 2-bindning
Grön: σ -bindningen

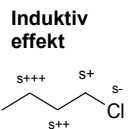
Elektronegativitet = vissa element (grundämnen) är mer elektronegativa än andra dvs. de har större förmåga att dra till sig elektroner och de får då 1 elektron till vilket leder till att de kan uppnå ädelgasstruktur.

C – Cl
⇔
C = O
⇔

Alltså är förskjutningen av elektroner mot det mest elektronegativa ämnet vilket leder till en **polarisering**: $\overset{\delta+}{C} = \overset{\delta-}{O}$
T.ex. är magnesium **elektropositivt** då det lätt avger elektroner.

C – Mg
⇔

C – Cl
 $\delta+ \delta-$
(litet delta)



Laddningsförskjutning

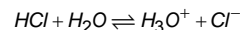
Kolatomen är här en elektrofil atom och kloratomen är en nukleofil atom

Nukleofil atom = elektronegativt

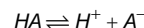
Elektrofil atom = elektropositivt

Na^+Cl^- jonbindning

H – Cl sigmabindning (15 – 20 % joniskt inslag)



proton + anjon

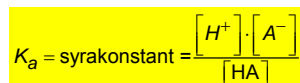


I organisk kemi kan många andra molekyler ta upp än vatten varför vatten ej skrivs ut, ex. alkohol.

Brönstedts definition:

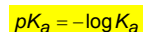
Syra = protongivare

Bas = prototagare



(odissocierad vilket är bra till t.ex. vattenlösningar)

En förskjutning åt höger (dvs. åt jonerna) leder till ett stort K_a .



Lewis definition:

Syra = upptar elektroner

Bas = avger elektroner

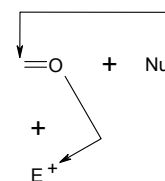
δ^+ δ^-

t.ex. katjoner, AlCl_3 (neutrala molekyler) och metalljoner, H^+

t.ex. kloridjon Cl^- eller eten (dubbelbindning), ammoniak, vatten...

Elektronfattigt: H^+ M^{n+} (metallkatjon)... = **elektrofil E^+**

Elektronrikt: OH^- , Cl^- , CN^- , H_2O , NH_3 , dubbelbindning... = **nukleofil Nu^-**



Alkaner – mättade kolväten (paraffinkolväten) är föga reaktionsbenägna. 13 C, 14 C samt 15 C ingår i diesel

Metan (metylalkohol = trävin, träsprit) CH_4

Etan (lat. aceta = ättiksyra) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$

Propan (grek. pro = första, lat. pion = syra, första fettsyran, propionsyra) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Butan* (butaröl, smörtsyra) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

*Det finns olika typer av butan, olika isomerer: **n**-butan (normalbutan), **isobutan**.

Isomer = alla molekyler med samma summaformel men liknande strukturformel. Fysikaliskt oerhört olika men lika kemiskt sett. ("samma del", samma atomsammansättning)

(efter grekiskans räkneord)

Pentan: n-pentan, iso-pentan, **neo-**

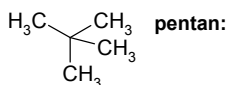
Hexan, giftig

Heptan, i bensin

Oktan, i bensin

Nonan

Dekan



Alkylgrupper (gammalt ord: "radikaler, R")

⇒ Betecknas stort **R**

⇒ Ändelse: **yl**

Metyl CH_3- (av metan CH_4), t.ex. CH_3-Cl (metylklorid)

Etyl CH_3-CH_2-

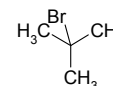
Propyl $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$

$\text{H}_3\text{C}-$ Primärt kol (ett C bundet till ett annat)

Sekundärt kol

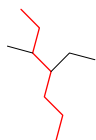
Tertiärt kol

Kvartärt kol



Ex. Tertiär butylbromid (**t(tert)-butylbromid**) och den har lägre kokpunkt än en rak kedja då den kemiska strukturen är stel.

Nomenklatur (namn)

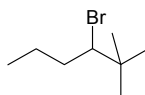


Prefix = gruppering av substituent (= ersatt annan atom, oftast väte med annan atom, så lågt nummer som möjligt och i bokstavsordning ex. alkyl, -OH..)

Stam = antal kol i längsta kolkedjan

Suffix = funktionalitet, alkohol, keton, aldehyd..., halogen, dubbelbindning

Längsta kolkedjan är 7 kol (= heptan).
Bokstavsordning: Exempel a) **4-etyl-3-metylheptan** = rationellt namn.
Exempel b) 3-brom-2,2-dimetylhexan:



International pure and apply chemistry (IPAC) står för namngivningsreglerna

Newmanprojektion

Maximal repulsion (eclipse, eclipsa) = högst energi, ett mycket ogynnsamt läge. Vid rumstemperatur för etan inget problem men vid mindre än -200°C avstannar rotationen pga. termisk energi inte räcker för att klara "backen".

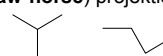


Minimal repulsion (staggered, spretig) = lägst energi



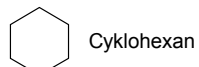
ex. mellan två kolatomen med enkelbindning.

Konformation = de olika lägena hos molekylerna som sker genom rotation och som hos läkemedel, signalsubstanser etc. spelar stor roll. Olika konformationer uppstår kring enkelbindningar. **Sågbock (Saw-horse)** projektion kallas den också.



Konfiguration = olika former (strukturer) obs ej detta fenomen ovan utan:

Cykloalkaner



Cyklohexan



Cyklopentan



Cykllobutan

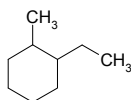


Cyklopropan

De vill egentligen ha $109,5^{\circ}$ vinkel men spänningar leder till en högre energi och lägre vinkel.

OBS! Cyklohexan är inte bensen men cyklohexan har vinkeln $109,5$ och därför kan den bildas ganska lätt eftersom den inte får någon extrem ringspänning. Förbränns cykloalkaner frigörs mer energi vilket tyder på att ringspänningen kräver mer energi och de är alltså mer högenergetiska.

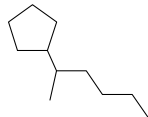
Nomenklatur



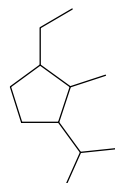
1-etyl-2-metyl-cyklohexan



En cyklopentylgrupp

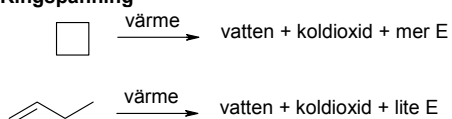


2-cyklopentylhexan



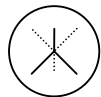
1-etyl-3-isopropyl-2-metylcyklopentan (cyklopentanen är en substituent eftersom den har lägre antal kol)

Ringspänning



Analogi: t.ex. klockstälkfjäder, där finns mycket pot. Energi i en fjäder men inte i en rak ståltråd
I en cyklohexan finns det dock ingen spänning!

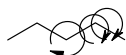
Konformation = geometri som uppträder runt kolbindningar



Staggered "spretiga"



Eclipse "ekliptika, förmörkad"



Kopplas samman till
cykliska föreningar



Dock endast teoretiskt

Alla de olika kolutomerna kan röra sig fritt kring varandra i pentanen.
 sp^3 -hybridiserade kol är inte plana vilket gör att de kan rotera och därför kan en cyklohexan uppstå.

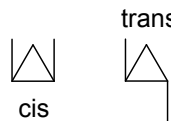
Cyklohexans konformationsförändring:



Det finns 12 H, 3 som pekar uppåt, 3 H som pekar nedåt och 6 H som pekar utåt, alltså:
6 **axiella** väte
6 **ekvatoriella** väte

När stolformen ändras till den andra stolformen skiftar dessa och de ekvatoriella omvandlas till axiella och axiella omvandlas till ekvatoriella. "**flip-flop**".

Obs! **Cis-trans-isomeri** är en annan isomer än **cis-trans-isomeri i dubbelbindning**.



Konformationen är här låst och två isomerer erhålles.
Förväxla dock inte med C = C cis-trans-isomeri vilket är en helt annan!

cis = på samma sida
trans = på andra sidan

Alkener – en eller flera dubbelbindningar

Eten, $H_2C = CH_2$

Propen

Buten...

Omättade föreningar

Paraffinerna är "föga reaktionsbenägna"

Ex.

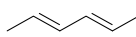
1-buten



2-buten



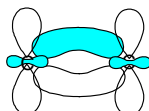
2,4-hexadien



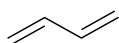
Cyklohexen



Bensen



sp^2 -hybridiserade kol med en σ -bindning och en π -bindning. Alkenerna har en låst rotation vilket leder till att en cis-trans-isomeri för alkener skapas. Två orbitalmoln med högre energi vilket gör att elektronerna blir enklare att avlägsna.

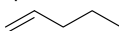


Dien = två dubbelbindningar

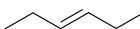
Trien = tre dubbelbindningar

Nomenklatur

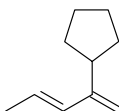
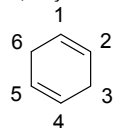
1-penten



3-hexen



1,4-cyklohexadien



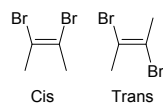
1. pent

2. dien

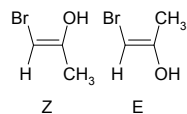
3. siffror 1,3

4. 2-cyklopentyl (en substituent) → 2-cyklopentyl-1,3-pentadien

Rotationen i en alken är låst vilket leder till att **cis-trans-isomeri** kan skapas.



E-Z-systemet



Cis-trans-isomeri fungerar ej här, man räknar de med högst atomnummer. Dock kallas isomerin fortfarande cis-trans-isomeri även om vi inte kan använda beteckningen cis respektive trans.

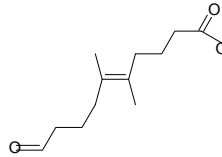
Z = tillsammans (samma)

E = olika sidor (ensamma)

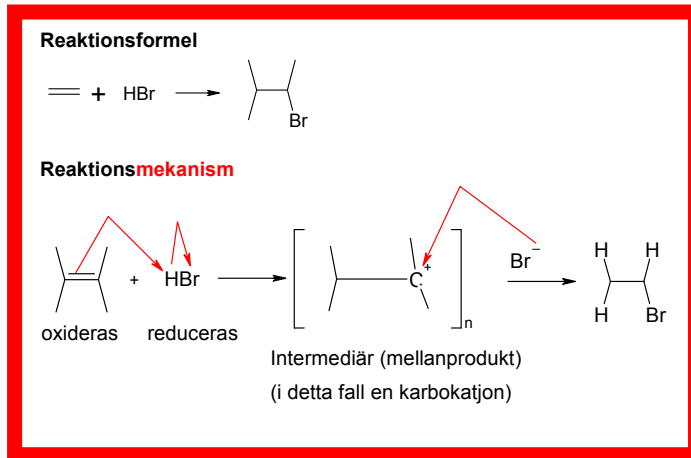
1-brom-2-hydroxi(E)1-propen

Om en atom är dubbelbunden räknas den två gånger:

Alltså blir den översta gruppen högre och molekylen E:



■ ELEKTROFIL (H-X) ADDITION TILL ALKEN

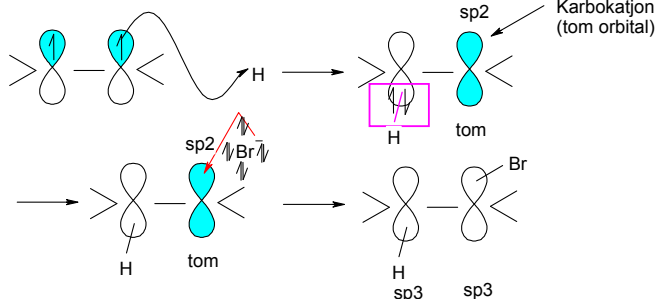


Väteatomen dissocieras till en vätejon = **elektrofil**
Bromatomen dissocieras till en bromidjon = **nukleofil**

Bromidjonen attackerar karbokationen som är en **intermediär**.
HBr har en jonisk karaktär om ca 20 %

Vad har hänt? En **σ -bindning** har skapats och en **π -bindning** har brutits.
Pilarna går alltid från elektronen till tomrum (positiv laddning)

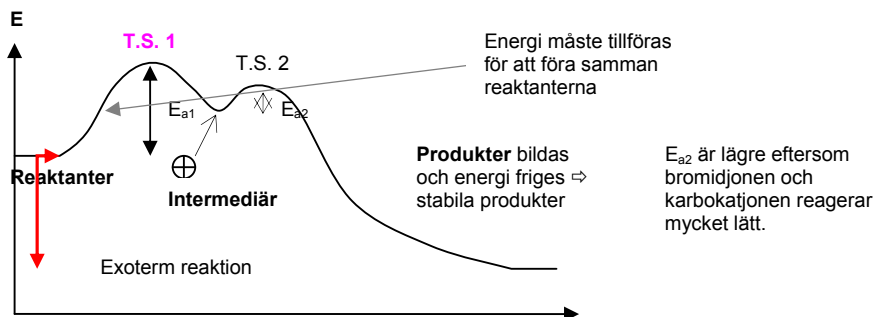
Molekylorbitalteori:



Karbokation = en tom p-orbital som alltid är alltid plan

T.S. = **transition state** = **övergångstillstånd** (precis vid gränsen när elektronen lämnat bindningen men inte kommit fram -----)

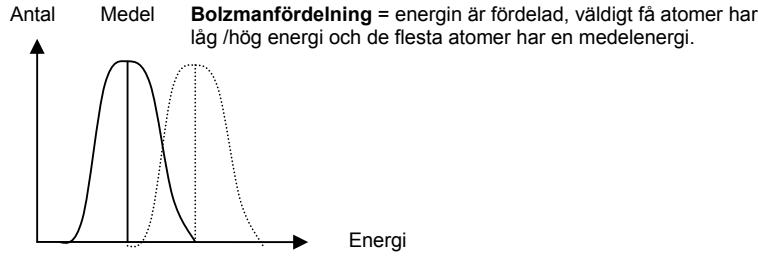
Energivådiagram



Termodynamisk energi talar om att reaktionen är tillåten. **Reaktanter** \Rightarrow **intermediär** \Rightarrow **produkter**.

Reaktionsväg, RV

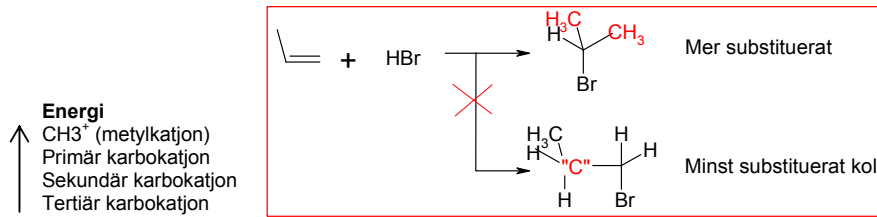
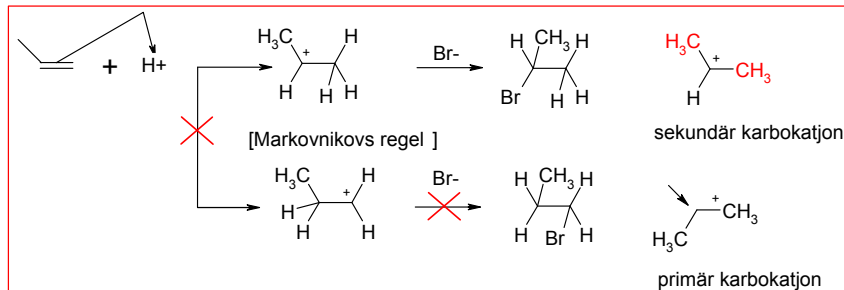
Om man kyler ned den går inte elektronerna över T.S. för de har för lite energi vilket leder till att reaktionen ej fullbordas.
 E_a = **aktiveringsenergi** = den energi det krävs för att reaktionen ska fungera relaterat till reaktionshastigheten.



Br⁻ = bromidjon
 Br• = bromatom
 Br – Br = brom
 Br⁺ = bromkation

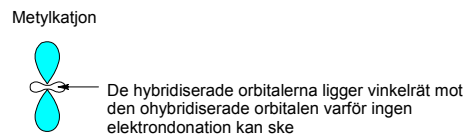
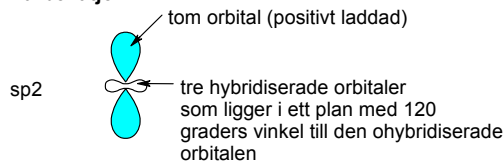
Det finns alltid ett litet antal molekyler som kan reagera då de kommer över E_a
 Ju högre E_a desto långsammare går reaktionen.

Markovnikovs regel = substituenten går till det kol som är mest substituerat:

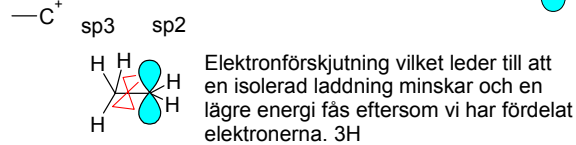


Hyperkonjugation – därför är vissa reaktioner (intermediärer) mer gynnade – att partiellt låna ut elektroner:
Hyperkonjugation = sättet att förklara den lägre energin

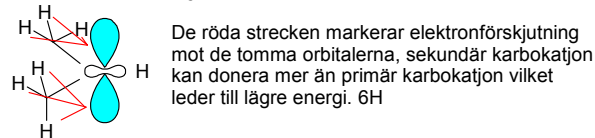
Karbokation



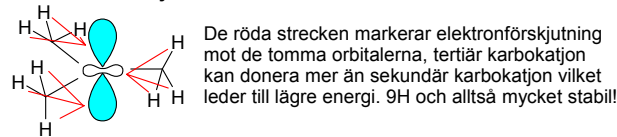
Primär karbokation



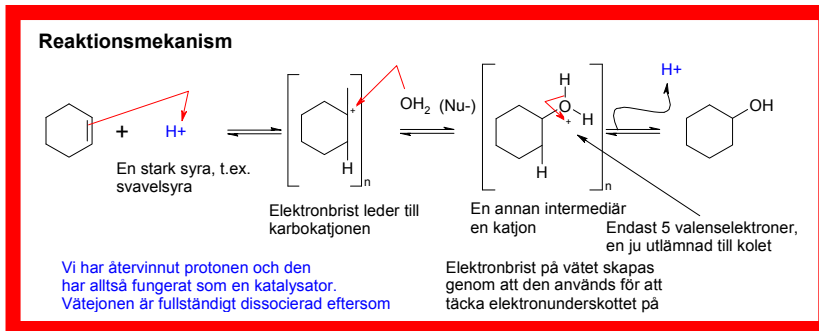
Sekundär karbokation



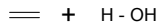
Tertiär karbokation



■ SURT KATALYSERAD ADDITION AV VATTEN TILL ALKEN



Väljer man fosforsyra kommer reaktionen att bli förskjuten åt vänster. Vatten är ej tillräckligt surt ($[H^+] = 10^{-7} M$).

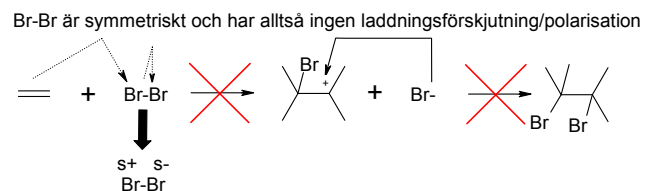
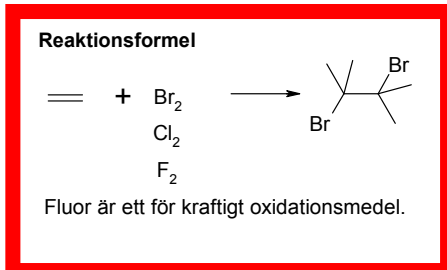
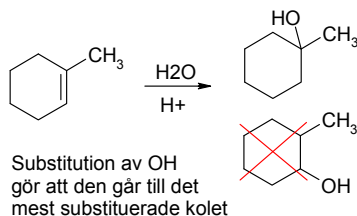


Inte tillräckligt med energi för att detta skall ske

Varför reagerar inte SO_4^{2-} ?

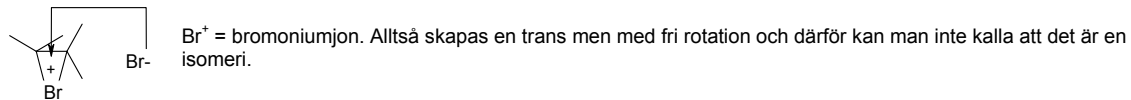
SO_4^{2-} är en mycket stabil **anjon** (= negativt laddad jon) vilket gör att den inte vill lämna ifrån sig elektroner och är alltså en dålig nukleofil (Nu^-).

Anjon + stark syra = mycket stabil
Anjon + svag syra = mindre stabil

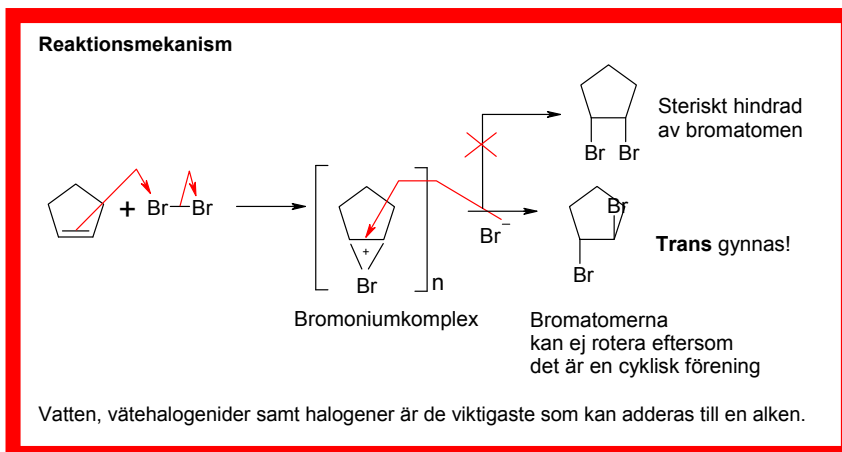


Men dubbelbindningen (alkenen) är elektronrik och således en nukleofil som påverkar bromen.

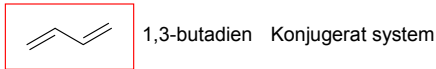
Men varför inte?



■ ELEKTROFIL (X_2) ADDITION AV ALKEN



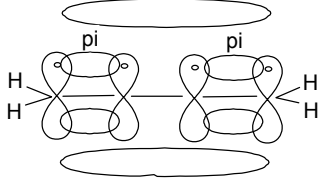
Diener



Vad är det för skillnad mellan de två föreningarna? Det bildas en överlappning.

Konjugerat system = "dubbel-enkel-dubbel" eller "dubbel-enkel-dubbel"

Dien = två stycken dubbelbindningar i en molekyl

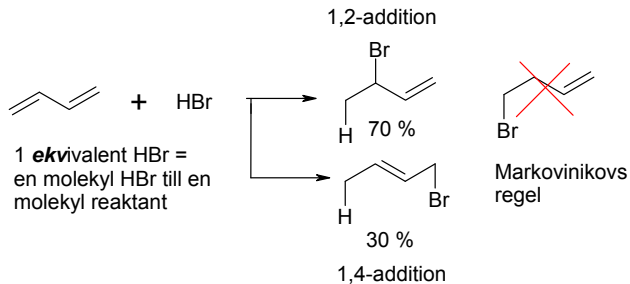


Elektronerna delokaliseras och får en mycket låg energi vilket leder till att det bildas ett stort elektronområde och molekylen blir oerhört stabil eftersom elektronerna är jämnt utspridda

Delokalisering = spridning av elektroner. Det blir alltså en lägre energi i ett konjugerat system än i ett okonjugerat system.

■ ELEKTROFIL (H – X) ADDITION TILL KONJUGERAD DIEN

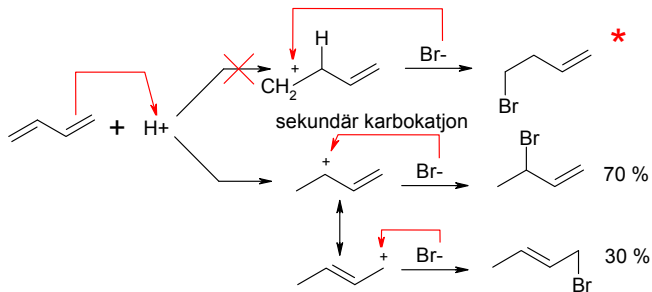
Reaktionsformel



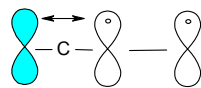
Dubbelbindningen flyttas dvs. en isomerisering sker.

1,2-addition är den förväntade produkten men vi får även ett **isomerat (1,4-addition)**

Reaktionsmekanism



* Det är för långt avstånd mellan den tomma orbitalen och den med elektroner och då kan ingen delokalisering ske. Det måste vara grannatomen som har en elektron till den tomma orbitalen för att en överlappning skall kunna ske.

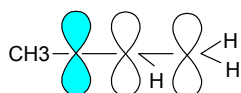


π -elektroner kan flyttas runt vilket ger upphov till resonans. Resonans innebär:

- inte bryta någon bindning
- inte flytta atomer

När vi beskriver resonans i MO-teorin talar vi om delokaliseringen.

Resonans



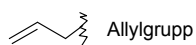
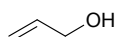
Alla väten ligger i ett plan och så här uttrycker man resonans. Vi kan här lätt delokalisera elektroner och få en sänkt energi



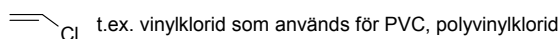
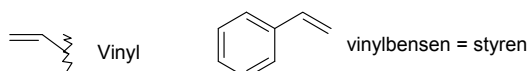
Resonans = ett gränsläge till ett annat ämne

De fyra byggstenarna i organisk kemi

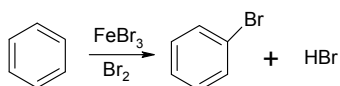
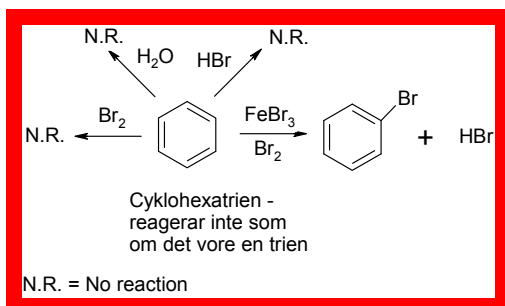
Molekylorbitalteorin
Polarisering
Energiminimalisering
Resonans



(vanligt i vitlök, lat. allium)

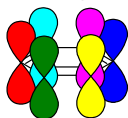


Arener och aromaticitet

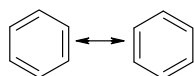


Extra stabil varför vi endast kunde substituera. (s. 141 i Mc Murry)

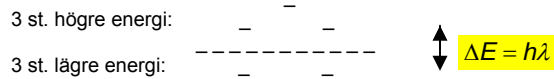
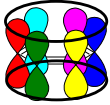
Alla kol sp^2 vilket gör att orbitalerna ligger i ett plan.



Vi kan alltså få en enda stor delokalisering av elektronerna eller:



Två stycken ringplan kommer att omge hela molekylen, underifrån och ovanifrån.
6 AO \rightarrow 6 MO (molekyl p-orbitaler)



De lägsta energinivåerna fås när orbitaler överlappar, vilket leder till sänkt energi för systemet. Mellan varannan av de sex orbitalerna på bilden ovan finns det en π -bindning som är konjugerad.

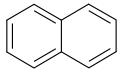
... vilket leder till att bensen absorberar ultraviolett ljus.

Aromaticitet

Alltså fås en lägre π -elektronenergi än om det skulle vara tre separabla dubbelbindningar. Denna extra låga energi hos π -elektroner (πe) inträffar när vi har ett aromatiskt system. Vad definierar ett aromatiskt system?

- ⇒ **Konjugerat system:** dubbel – enkel - dubbel
- ⇒ **Cykliskt system:** cykliskt
- ⇒ **Plant system:** föreningen är platt
- ⇒ **Hückels regel** = antalet πe måste uppfylla regeln: $4n + 2 \pi e$ där $n = 1, 2, 3, \dots$ dvs. om $n = 1$ fås 6 st πe

När ovanstående regler uppfylls fås en extra låg energi jämfört med en vanlig alken och ämnet är **aromatiskt**.



Naftalen

- * cyklisk
- * konjugerande
- * plan
- * 10 π elektroner (2 / bindning)

Aromatiskt

* utvinns ur nafta och är en bergolja-produkt

Ex. 2

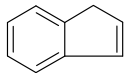


Cyklooktatraen

- * cyklisk
- * konjugerande
- * ej plan
- * 8 π elektroner - stämmer ej!

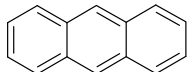
Ej aromatisk

Ex. 3



Ej aromatiskt

Ex. 4.



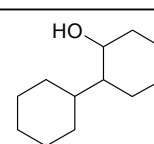
Antracen
Aromatisk

Ex. 5.

Laddningar ingår också i konjugation vilket leder till att följande system som innehåller en karbanjon är aromatiskt.



Arener = aromatiska föreningar (aromatisk + alken)

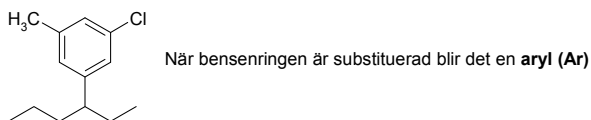
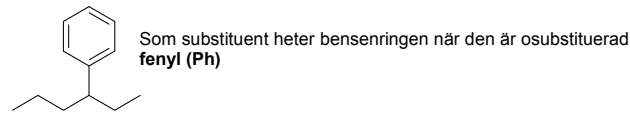
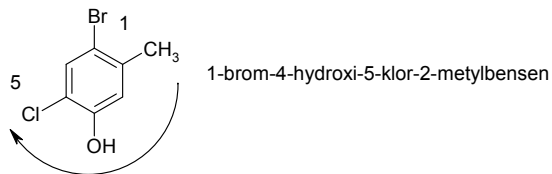
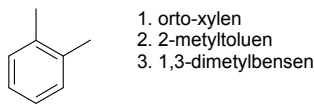


o-hydroxi-bifenyl

Vitt giftigt pulver som finns på apelsiner

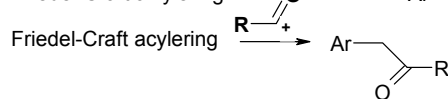
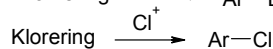
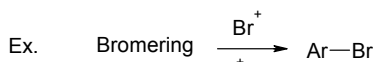
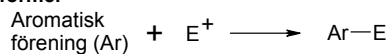
Nomenklatur

Tre sätt att namnge:



■ ELEKTROFIL AROMATISK SUBSTITUTION (E.A.S.)

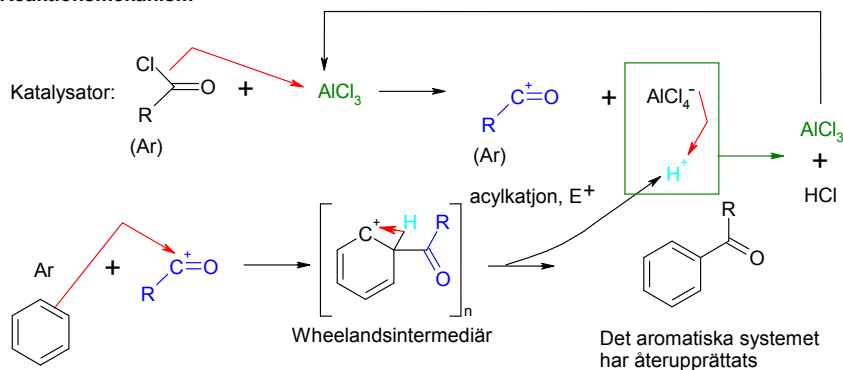
Reaktionsformel



Ar kan t.ex. vara en bensenring som kan omsättas med olika elektrofiler. I fallet med bensen som aromat kallas intermediären för cyklohexadienylkatjon. Wheelandsintermediären stabiliseras genom resonans.

Reaktionsmekanismen är densamma för ovanstående reaktioner men de kräver olika katalysatorer.

Reaktionsmekanism

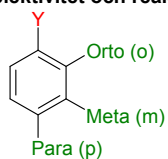


AlCl_3 fungerar här som katalysator

E^+	Katalysator
R-C(=O)^+	AlCl_3
Br^+	FeBr_3
Cl^+	AlCl_3
R^+	AlCl_3

Om vi har en eller flera substituenten och inte bara bensen, utan vad som helst för substituent (Y) så kan den påverka elektronerna i π -systemet att antingen dra till sig tre eller skjuta in tre. Det gör att ringen blir mer eller mindre reaktiv jämfört med en vanlig bensenring. Energinivådiagrammet har två toppar med en intermediär (Wheeland'sintermediären, den först toppen är högre än den andra).

Selektivitet och reaktivitet



De olika platserna o, m och p är ekvivalenta men ej identiska.

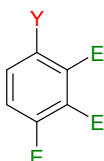
Reaktivitet?

Var sätter sig substituenten?

Selektivitet = orienteringen, där substituenterna väljer att sätta sig

De olika positionerna o, p och meta är mycket lika fysikaliskt (t.ex. lika fysikaliskt) men är kemiskt olika.

Y varierar
 E^+ kan vara:



- NH_3
- OH
- O-R (alkoxi, alkyl + syre)
- R (alkyl)

- Cl
- Br
- I
- (F)

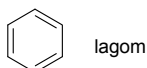
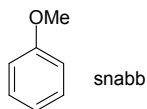
- NO_2 (nitro)
- CN (cyano)
- COOH (karb. syra)
- CHO (aldehyd)
- COR (keton)

Aktiverande = ökar reaktiviteten
Enklare att ta ut π
Avhängig på storlek på Y
o,p-styrande

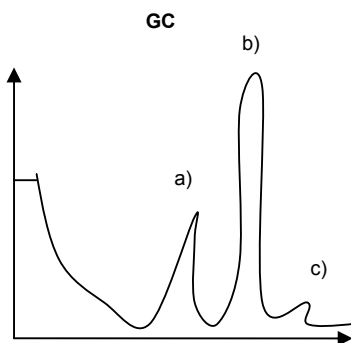
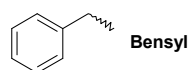
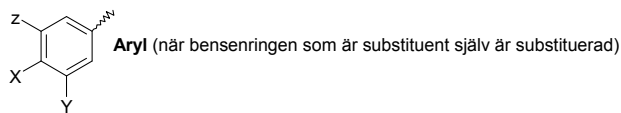
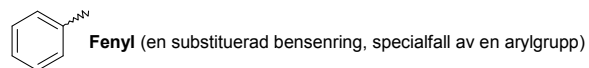
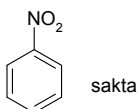
Deaktiverar = sänker reaktiviteten.
Elektronegativa element gör att ringen blir positivare och den reagerar alltså inte lika lätt med positiva element såsom elektrofiler (E^+).

Deaktiverar oerhört mycket = sänker reaktiviteten

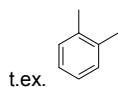
m-styrande



samtliga ämnen är elektrofiler, E^+

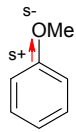


Tre sätt att namnge:



1. o-metyl-toluen
2. 2-metyl-toluen
3. 1,2-dimetyl-bensen (o-xylene)

Ex. 1 Aktiverande substituent i fenylmetyleter (metoxibensen, anisol och finns i anis och andra kryddor). Induktivt minskar elektrontätheten i ringen. "grundläggande tillståndet", ett enklare sätt att beskriva elektronens placering.

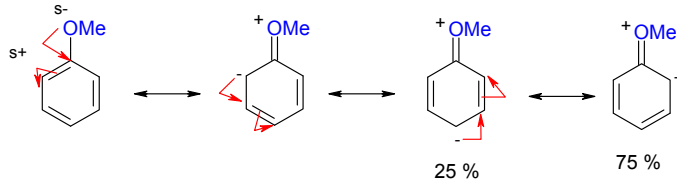


Molekylen påverkas av två effekter

- 1) **Induktiv verkan**
- 2) **Resonanseffekt**

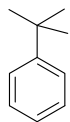
1) Induktiv verkan är att syret minskar elektrontätheten i ringen = sänkt reaktivitet

2) denna effekt dominerar i denna ring



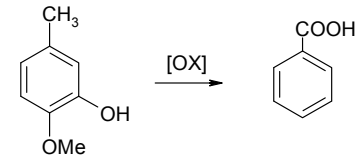
Elektronen (-) ger en högre elektrontäthet i ringen och elektrofilen (E+) sätter sig där
Elektronen kommer från syret och går in i ringen, den sätter sig även på syret men det leder ingen vart
Laddningstätheten är mindre i 2 ortoplatser, 1 paraplats men -CH₃ är ett hinder vilket gör att det inte blir så mycket i orto. T.ex. är fluor (F) så pass liten att den reagerar mer än t.ex. en alkyl (R).

Ex. 1



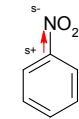
Tertiärbutylbensen (t-butylbensen)

Bromeras denna finns där steriska hinder i form av alkylar varför bromatomen troligen mest kommer att sättas på para (p)



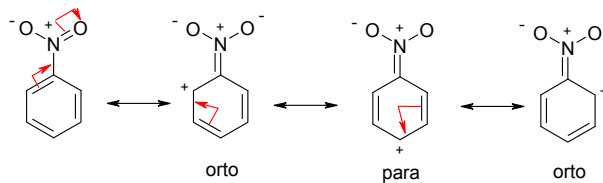
Vanillin (huvudämnet i vanilj) oxideras lätt och aktiverande, därför lämnar det kroppen rimligen lätt via urinen.

Ex. 2



1. **Induktivt** töms ringen på elektroner och elektrofiler (E+) kan attackera

2. **Resonanseffekten**

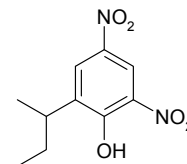


Elektrofilen (E+) sätter sig alltså *inte* på para eller orto utan går till meta. Den går inte heller till O- eftersom det blir instabilt.

Denna blir alltså mindre reaktiv = **deaktiverad**

Elektronerna har alltså tömts i ringen och förflyttats till syreatomerna.

En elektrofil/Lewis-syra/oxidationsmedel undviker att sätta sig där de positiva Laddningarna finns på bensenringen.

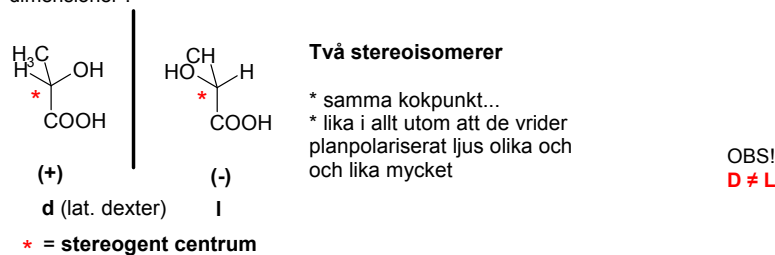


Energirikopplar, ytterst giftig och gör att man både febrar och magrar. Tillverkades vid Teckomatorp. Den drar elektroner och är mycket deaktiverad vilket gör att den stannar i kroppen.

Stereokemi – hur sitter olika grupperingar i förhållande till varandra i rymden

- **Konfigurativt** = hur sitter de bundna till varandra
- **Planpolariserat ljus** – dr. prof. Louis Pasteur Biof (1840)
- **3D**

En elektromagnetisk våg i alla riktningar innehåller dels elektrostatiska fält samt magnetfält som är vinkelräta mot varandra. Ljus från t.ex. ett stearinljus kan polariseras till en elektromagnetisk vektor. Pasteur tog en kristall av vinsyra som var olika sneda och löste upp dem och såg att de bröt ljus olika. 1874 kom **vant Hoff** och sade "vi får betrakta molekylerna i tre dimensioner".



d och l indikerar vridningens riktning, inget annat av polarisationsplanet!

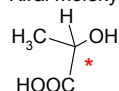
Stereogent centrum = en asymmetriskt kolatom

Enantiomer = spegelbildsisomerer, stereoisomerer (rymd) som är varandras spegelbilder. Enantiomerer har optisk aktivitet och enantiomerer är svåra att upptäcka då de är lika i nästan allt.

Racemat (racemisk blandning) = 50 % av vardera enantiomer vilket gör att det inte vrider planpolariserat ljus. (50 % d, 50 % l)

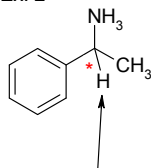
Kiral molekyl (kiral objekt) = är en molekyl med ett stereogent centrum och pga. asymmetrin blir elektronfördelningen sned vilket leder till att ju fler molekyler som finns i en lösning, desto mer vrids det planpolariserade ljuset.

Ex. 1
Kiral molekyl



Det finns ingen korrelation om hur molekylerna vrids planpolariserat ljus (d, l; +, -) och hur den ser ut i rymden (R, S)!

Ex. 2



Väte skrivs dock ofta inte ut

Ett kiral objekt då centrat är stereogent: $[\alpha]_D^T = \frac{[\alpha]_{observerat}}{l \cdot c \cdot \epsilon}$

Den specifika vridningen

D = våglängd 589 nm (Na) [dm]

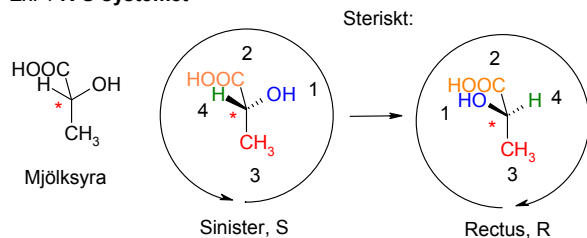
T = temperatur, 20°C [°C]

l = längden [dm]

c = koncentration [g/ml]

Den specifika vridningen $[\alpha]$ för molekylerna varierar med λ . Om det är en 50:50 blandning/lösning/ämne av de olika stereoisomererna (= racemat) blir lösningen optiskt inaktiv. Man kan aldrig ur det här säga vilket håll ämnet vrids planpolariserat ljus! Förväxla aldrig (+), (-) samt D och L!

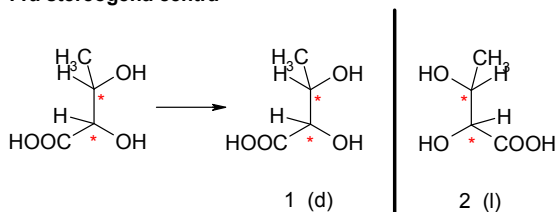
Ex. 1 **R-S-systemet**



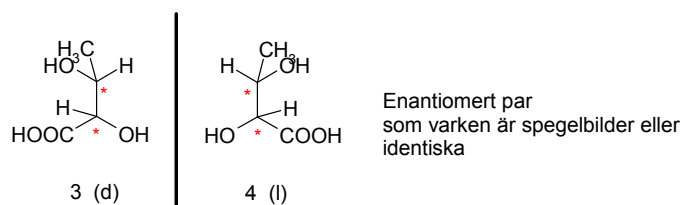
1. Titta på första atomen, prioritera efter atomnummer
 2. Prioritera, sätt ut siffror
 3. Dra pil från lägst nummer till högst
 4. Använd modell!
 5. Vänd sedan den med lägst prioritet mot dig
- S = sinister = vänster
R = rectus = höger

D respektive L betecknar kombinationen av vridning och absolutkonfiguration, t.ex. D-glukos, R(+), absolutkonfiguration R och som vrids planpolariserat ljus (+), kan också benämnas R(d) = D

Två stereogena centra



Stereoisomerer som är varandras spegelbilder Ett enantiomert par



Enantiomert par som varken är spegelbilder eller identiska

Ett enantiomert par

4 stycken stereoisomerer finns och de är parvis: (1)-(2) samt (3)-(4) och har lika fysikaliska egenskaper, dock ej paren! Sedan har racematet andra fysikaliska egenskaper.

Diastereomerer = stereoisomerer som inte är varandras spegelbilder (enantiomerer). 1 och 2 nedan har samma kemiska egenskaper samt 3 och 4 medan paren har olika fysikaliska egenskaper sinsemellan.

(1)-(3)

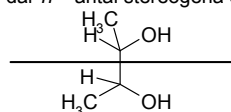
(2)-(4)

(2)-(3)

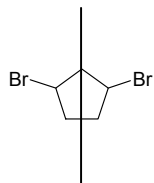
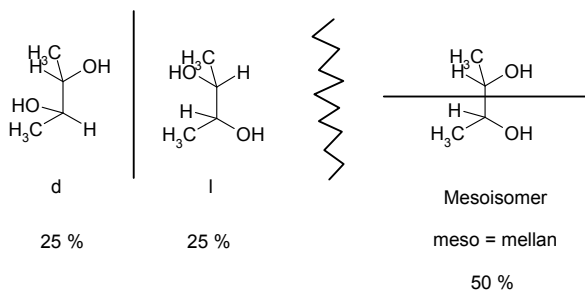
(1)-(4)

$$2^n = \text{antal stereoisomerer}$$

där n = antal stereogena centra, t.ex. $n = 4$ ger 8 enantiomera par och 16 stereoisomerer



När den funktionella grupperna är samma för de båda stereogena kolatomerna och molekylen har ett symmetriplan (streckad linje) vrider stereoisomererna inte planpolariserat ljus.

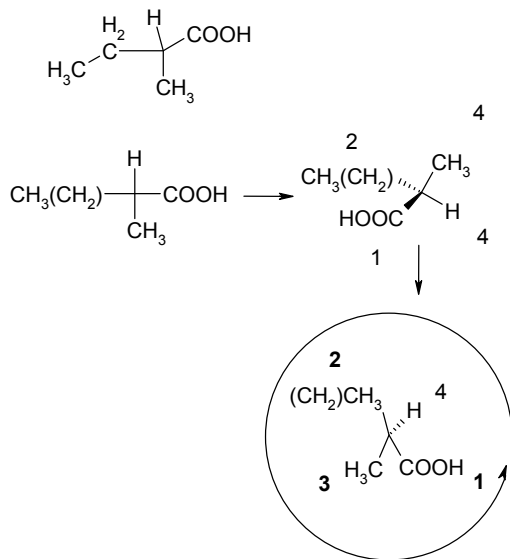


När ett symmetriplan finns minskar antalet stereoisomerer

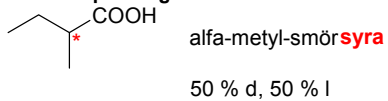
Lösningen mellan diastereoisomererna kan skilja sig radikalt: fysikaliskt, kemiskt och f.f.a. avviker lösligheten. **Mesoformen** får en helt annan smältpunkt. Mesoform innebär att de är diastereomerer till de andra två (ett enantiomert par), antalet stereoisomerer reduceras t.ex. från 4 till 3 då spegelbilden blir identisk.

Att rita stereokemi

Alfa-metyl-smörsyra,
att kunna bestämma R-S-konfiguration
utifrån modellen (#1) och tvärtom (#2)

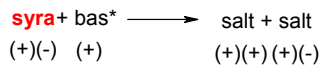


Racematspaltning

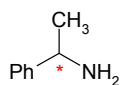


Hur kan stereoisomererna separeras? **Racematspaltning**

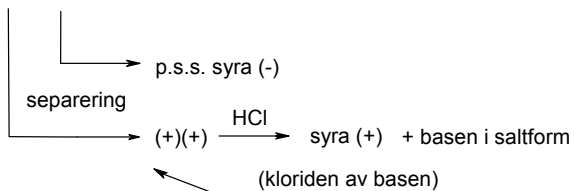
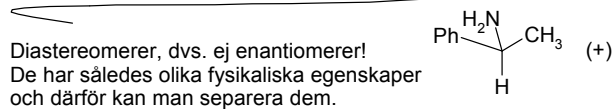
Stereoisomerer men inte varandras enantiomerer
= **diastereomerer**, alltså olika fysikaliska egenskaper.



Basen är en organisk
förening, aldrig ett
oorganiskt salt som
t.ex. NaOH.



* Basen skall vara organisk dvs. inte OH
t.ex. Lewisbas (avger elektroner, Brönstedbas, upptar protoner).
Den här basen finns i naturen som alkaloid: stryknin



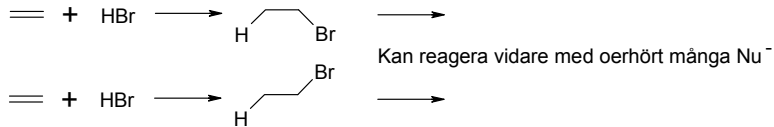
Alkylhalider

Det finns två sorters halider som skiljer sig markant i egenskaper:

- δ^+ δ^-
1) R - X, **alkylhalid** där X = (F), Cl, Br eller I
2) Ar - X, **arylhalid** ex. brombensen
* Högtoxiska

Preparation (= framställning)

Additionsreaktion till alken



■ NUKLEOFIL SUBSTITUTION PÅ ALKYLHALID (GÅR I ORGANISMER OCH LEDER TILL TOXISKA FÖRENINGAR)

Reaktioner som **alkylhalider** kan genomgå:

Reaktionsformel



(ett byte av nukleofiler)

= alifatiskt nukleofil substitution, ej Ar

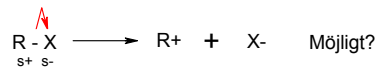
Följande reaktion fungerar ej på **arylhalider** (Ar - X)!

Nukleofiler (Nu⁻)

I ⁻	R - I
H ₂ O, OH ⁻	R - OH
R-OH, RO ⁻ (alkoxidjon), beroende om miljön innehåller mycket protoner eller ej	R - O - R (eter)
CN ⁻	R - CN (nitril)
OAc ⁻	R - OAc (ester, acetat är specialfall)
NH ₃	R - NH ₂ (amin)
SH (vätesulfid)	R - SH (tioler, lat. tio = svavel, merkaptaner (= kvicksilverfångare))

Substrat

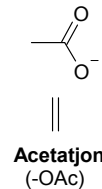
R - X (i naturen mer komplexa men de ingår samma reaktion)



Exempel på en R - X:



t-butylbromid



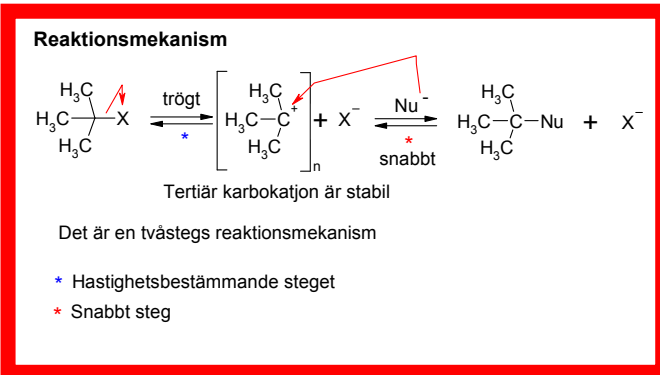
Acetatjon
(-OAc)

HOAc = ättiksyra
Ac = acetyl

S_N1

Experimentellt stöd 1 – kinetik

■ UNIMOLEKYLÄR NUKLEOFIL SUBSTITUTIONSREAKTION



Reaktionen är reversibel

Denna reaktion (S_N1) går med **tertiärt kol** eftersom det är stabilt men vi behöver fler bevis. Den första energitoppen i ett energinivådiagram är mycket hög och sedan kommer en intermediär följt av en mindre energitopp. Den första energitoppen utgör det hastighetsbestämmande steget (blå asterisk).

Badkarsmodellen = kranen styr flödet och alltså reaktionens hastighet (blå asterisk), det snabba steget (röd asterisk) utgör ett tunt konstant flöde med låg koncentration som rinner genom ett oändligt avlopp. En del av vattnet pumpas åter upp till kranen och är den reversibla reaktionen.

Kinetik (=reaktionshastighet)

$$Rate = \frac{dP}{dt} = k[R - X]^1$$

1 = första ordningens kinetik
 P innebär produkt
 R - X innebär halidkoncentration
 Ökas koncentrationen halid (X) kommer reaktionen att gå fortare.

Mycket **X⁻** ger att reaktionen avstannar (reversibel)
 Mycket **Nu⁻** ger ingen påverkan eftersom det första steget är hastighetsbestämmande

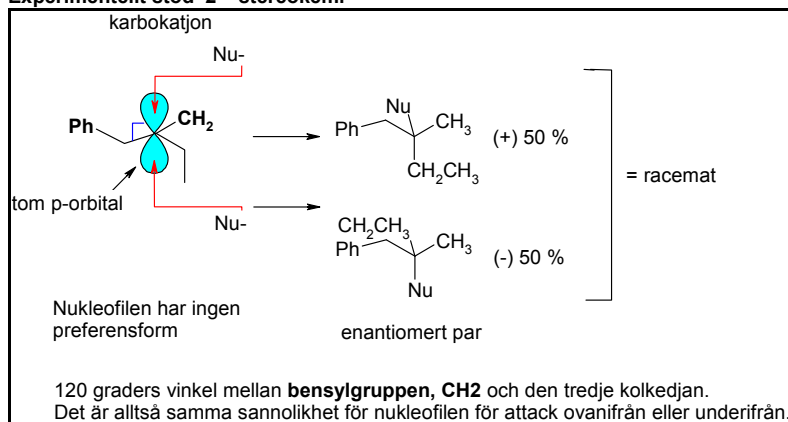
Bra nukleofiler?

Dålig:	Bra:
F ⁻	CN ⁻
FH	HCN

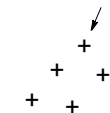
Anjoner från STARKA SYROR är DÅLIGA nukleofiler
 Anjoner från SVAGA SYROR är BRA nukleofiler

Unimolekylär = då hastigheten för en reaktion är endast beroende av en molekyl
 ⇒ S_N1 reaktion

Experimentellt stöd 2 – stereokemi

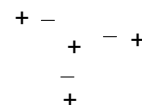


Opolärt medium



Detta leder till en hög energi i ett sånt system då det olika krafterna repellerar varandra

Utjämning av laddning i ett polärt system vilket leder till minskad energi:



Reaktant = optiskt aktiv

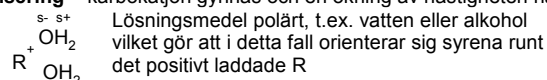
Produkt = optiskt inaktiv

Vi har fått en **racemicering** dvs. reaktionen går igenom karbokation (som är plan) och produkten blir optiskt inaktiv

Experimentellt stöd 3 – solvatisering

a) oberoende av nukleofilens egenskaper om reaktionen går via en karbokation

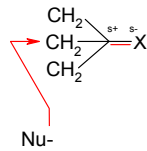
b) **Solvatisering** = karbokation gynnas och en ökning av hastigheten när vi kör reaktionen i lösningsmedel:



Aggrigatet blir positivt totalt sett dvs. en laddningsutjämning har skett vilket leder till ökad stabilitet

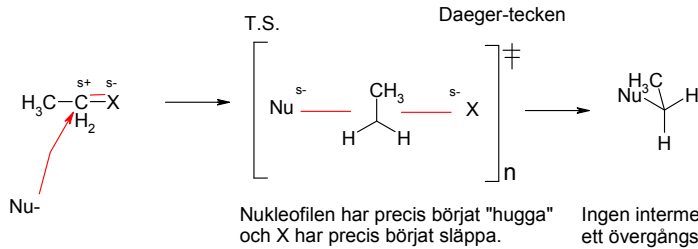
S_N2

Ex. 1



Alldeles för trångt för en S_N2-reaktion
Nukleofilen kan ej attackera från andra hållet där det är en negativ laddning och CH₂-grupperna utgör ett steriskt hinder.

Ex. 2



S_N2 har ingen intermediär i ett energinivådiagram utan endast en energitopp (transition state).

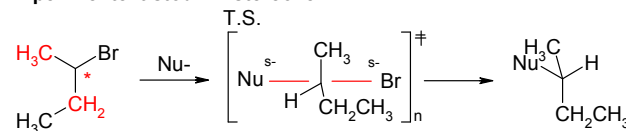
Experimentellt stöd 1 – kinetik

$$\text{Rate} = \frac{dP}{dt} = k[R-X]^1 \cdot [Nu^-]^1$$

2:a ordningens reaktion

Bimolekylär reaktion = hastigheten för reaktionen är beroende av två molekyler
= S_N2

Experimentellt stöd 2 – stereokemi



(+) eller (-) dvs. vridning efter = **inversion**
En av enantiomererna fås men man vet inte vilken.

Ett stöd för S_N2-reaktioner

Sekundärt kol = antalet bindingar till kolet är två, reaktionen fungerar inte på primärt kol utan endast till sekundärt

* Optiskt aktiv: d (+)

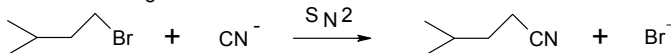
Reaktionen fungerar ungefär som om man vänder ett paraply i vinden.

Experimentellt stöd 3 – nukleofil

Tar vi en god nukleofil går reaktionen snabbare eftersom den är inblandad i det hastighetsbestämmande steget.

Experimentellt stöd 4 – lösningsmedelsberoende

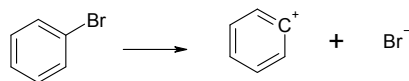
Lösningsmedelsberoende eftersom vi inte har någon karbokation, alltså inget intermediat. Lösningemedel har inget med mekanismen att göra:



Varför går inte arylhalider?

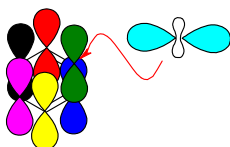
Ex. S_N-reaktioner... inget primärt eller tertiärt kol!

Nukleofilen går in i ringen och tränger ut bromiden. Rita i MO-teori! men det går inte för den är steriskt hindrad, för trångt helt enkelt!



Arylkation (vinyllisk jon)

En karbokation har ju ett 120-graders plan med tre hybridiserade orbitaler samt en ohybridiserad orbital. Att få in den i ringen är i princip omöjligt eftersom den till katjonen har helt fel geometri. Det går men krävs oerhörda mängder energi.



Alltså kan S_N1 även förkastas!

Sammanfattning

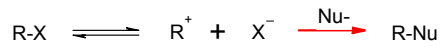
1. Tertiärt kol och möjlighet till att stabilisera karbokationer ger **S_N1-reaktion: 2 steg, karbokation**.

2. Sekundärt kol måste undersökas i fråga om t.ex. steriska hinder.

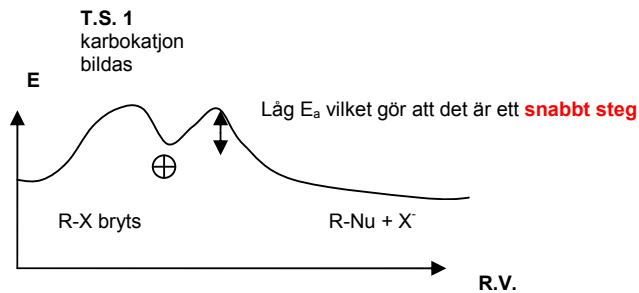
3. Primärt kol ger alldeles för instabila karbokationer och alltså sker en **S_N2-reaktion: 1 steg, ingen intermediär**.

S_N1

Välstabiliserade karbokationer

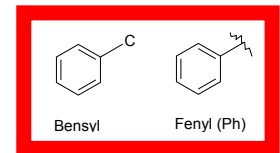
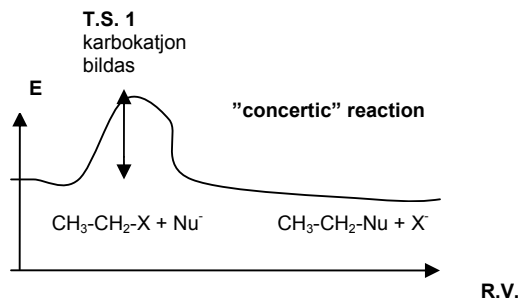
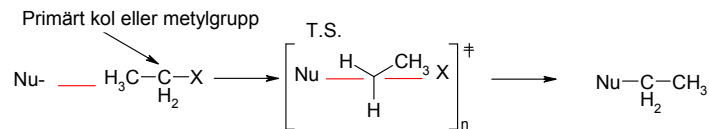


En attraktiv kraft, att separera två laddningar kräver energi



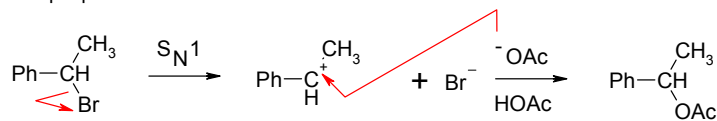
Påminner om elektrofil addition

S_N2



Sekundära kol är beroende av vilket lösningsmedel som tillsättes.

Exempel på nukleofil reaktion:



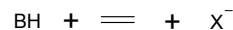
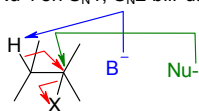
För trög för bimolekylär reaktion.

Den bensyiska karbokationen som uppstår kan stabiliseras.

eter bildad

Ättiksyra är ett polärt lösningsmedel.

Nu⁻ i en S_N1, S_N2 blir då en bas B⁻ men om den är identisk med en bas, t.ex. OH⁻ (Brönsteds baser) vill den ge sig på en proton.



Korresponderande syra samt en alken och en halogenidjon

Antiperiplan = väte och grannkolet ska ligga rakt motsatt X och i ett plan.

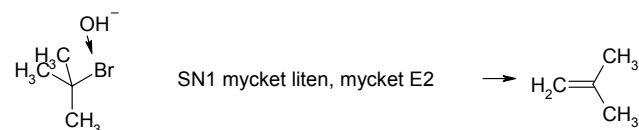
Anti kallas det och inte trans eftersom enkelbundna kol C – C kan rotera.

Energiprofilen påminner oss om S_N2-reaktioner dvs. Det är en bimolekylär reaktion och kallas:

E₂-elimination

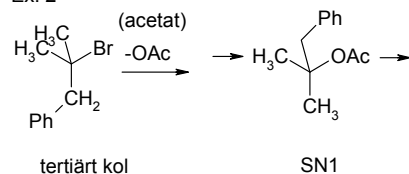
Har vi en S_N2 eller S_N1 reaktion finns **E₂-elimination** alltid om väte (H) finns på substanserna.

Ex. 1



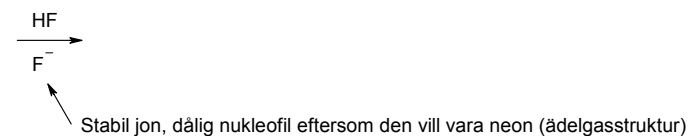
Stark bas som för ett väte

Ex. 2

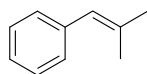
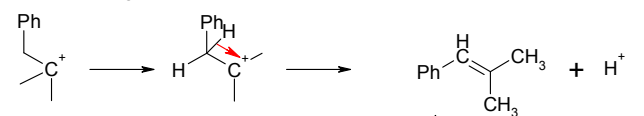


Ex. 3

Stark syra = dålig nukleofil

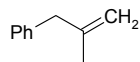


Proton slängs istället ut



Produktens dubbelbindning är i konjugation med dess fenylogrupp

Denna produkt bildas och därför bildas inte:



Elimination är en snabb process och en unimolekylär, E1-elimination:

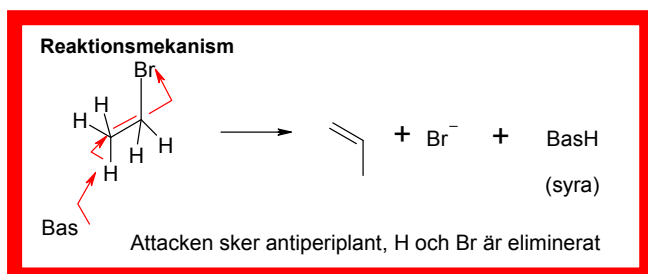
* sker i starkt sura lösningar

* dåliga nukleofiler, Nu⁻

Eliminationer

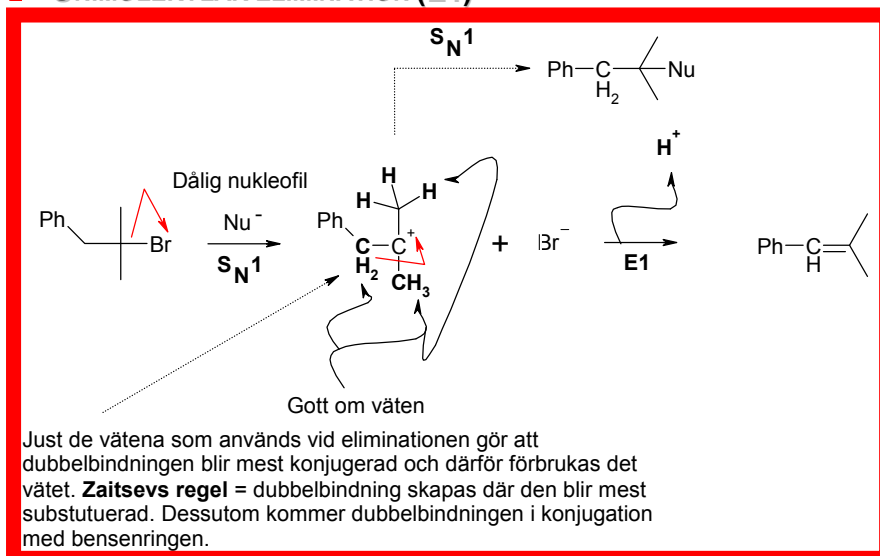
Om basen är tillräckligt stark kan den ta väten och då sker en elimination. Basen är en starkare bas än bromidjonen dvs. den ger lättare ifrån sig elektroner. Ju större skillnad mellan nukleofilen och bas desto bättre. Svavelsyrans anjoner är stabila, anjoner till en svag syra är dock mycket benägna att ge ifrån sig elektroner. Energidiagrammet för reaktionen liknar den bimolekylära substitutionsreaktionen med avsaknad på en intermediär och med endast en energitopp. Nukleofilen är en bas (elektronacceptor) så händer följande:

■ BIMOLEKYLÄR ELIMINATION (E2) – ANTIPERIPLAN



E1 är inte lika vanlig som E2 men den sker när vi har en riktigt dålig nukleofil. E1 sker i princip ej i primära kolatomer eftersom de inte har speciellt stabila karbokationer. Energiprofilen är densamma som för en unimolekylär substitutionsreaktion dvs. med en intermediär (karakotjon) och två energitoppar. Den första "reaktionen" är mycket långsam och begränsande medan den andra "delreaktionen" är snabb. Följande händer i en E1:

■ UNIMOLEKYLÄR ELIMINATION (E1)



Hydroxiföreningar



1. R – OH

Alkylgrupp + OH = **alkohol**
H – OH: substituerat vatten

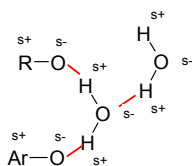
2. Ar – OH

Kalla ej aromatisk alkohol!
Aryl + OH = arylalkohol = **fenol**

Alkoholer och fenoler är två diametrala ämnen.

Likheter i egenskaper mellan: vatten – alkohol – fenol

”substituerat vatten”



Vätebindning vilket leder till att den är en dipol

Attraktionskraften gör att delta+laddade områden och delta-laddade dras samman vilket leder till sänkt energi, alltså:

- > Hög kokpunkt
- > Hög smältpunkt

(ju svårare att bryta loss, det kräver mer energi när vi har de attraktiva krafterna, gäller även fenol)

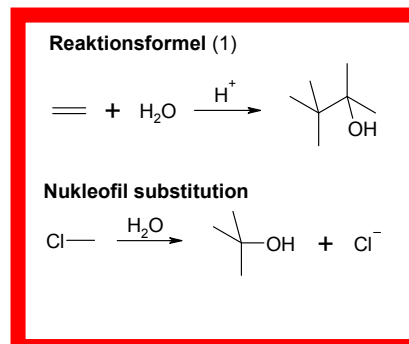
Utjämning av polarisationen leder till sänkt energi och kallas bindning, fenoler och alkoholer löser sig alltså i polära medium som t.ex. vatten. Eftersom dessa bindningar skapas leder det till att fenoler och alkoholer får relativt höga kokpunkter. Till skillnad från etrar (CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃ kokpunkt 35 C) eller en isomer av denna: CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-OH som har kokpunkt 115 C. Etrar kan inte skapa vätebindningar (det kräver att en elektronnegativ atom är bunden till ett väte).

- ⇒ Alkohol + vatten + fenol har vätebindningar och är fullständigt lösliga i vatten men har vi för långa kolkedjor blir det mer svårslösligt.
- ⇒ Oktan är opolärt och vatten är polärt varför det inte uppstår någon bindning vilket leder till att det inte blir stabilt. Vatten kan inte bilda vätebindningar till varandra och det stör systemet, oktan lägger sig därför uppe på ytan och vattnet längre ner. (nu lämnar vi fenolerna)

Alkoholer

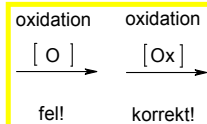
Preparation (= framställning)

- **MARKOVNIKOVADDITION (1) – SURT KATALYSERAD ADDITION AV VATTEN TILL ALKEN**
- **NUKLEOFIL SUBSTITUTION**



Reaktion

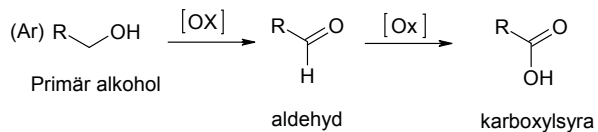
1. Elimination av vatten till alken
2. Oxidation:



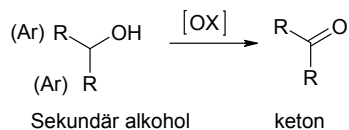
OXIDATION AV 1°, 2° SAMT 3°-ALKOHOL

Reaktionsformel

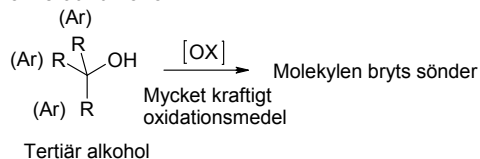
1. Primär alkohol



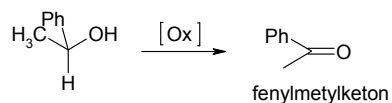
2. Sekundär alkohol



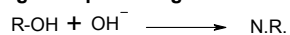
3. Tertiär alkohol



Ex. 1

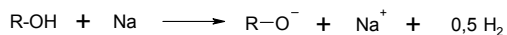
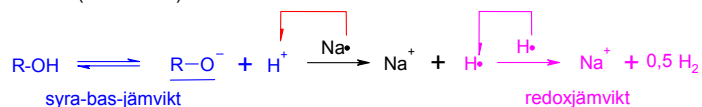
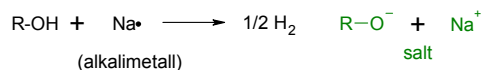


Egenskaper i övrigt



$K_w = 14$

Vatten är en svag syra och hydroxigruppen är inte tillräckligt stark bas



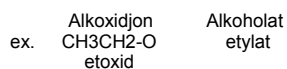
Alkoholer är något mindre sura än vatten

R-O^- är starkare än hydroxigruppen och kallas alkoxidjon (eller alkoholat)

Saltet kallas natriumalkoxid, t.ex. kallas etanols alkoxidjon, etoxid

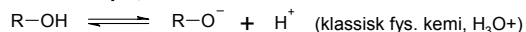
Jämviktskonstanten? $pK_a = 15 - 18$

Na är en mycket stark Lewisbas.



Ju större pK_a , ju svagare syra. Karboxylsyror pK_a är ca 5.

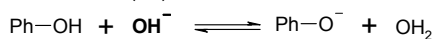
1. Alkohol $pK_a \approx 15$



alkoxidjon

2. Fenol $pK_a \approx 10$

(Na)



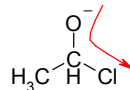
fenoxidjon
(fenylatjon)

natriumfenoxid

⇒ Fenolen är surare, reaktionen fungerar med OH^-

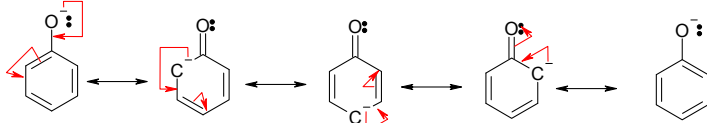
1. Stabiliteten hos en anjon leder till högre energi dvs. den vill inte tappa protonen och den blir inte sur (reaktionen åt höger missgynnas)

Man kan dock induktivt sprida laddningen genom att t.ex. addera en kloratom nära syreatomen. Då sprids elektronerna induktivt över fler element och ämnet blir mer stabilt, och även mer surt, t.ex.



Varför är fenolen mycket starkare än alkoholen?

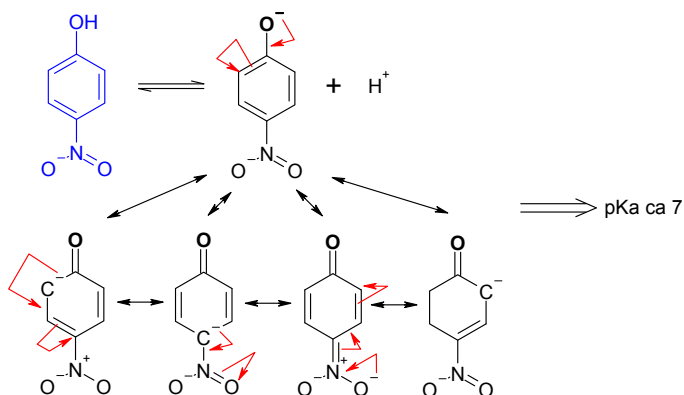
Fenolens elektroner kan **delokaliseras** vilket leder till en stabilare molekyl. Alkoxidjonens extra elektroner kan inte stabiliseras över alkygruppen. Dåligt



Laddningen är delokaliserad och inte lokaliserad till just syret. Alltså blir fenoxidjonen mer gynnad och rammas lättare av väte vilket leder till en förskjuten jämvikt åt höger och en starkare syra (högre pK_a) vilket är anledningen att fenol och alkohol kallas för två olika substituer.

För att kontrollera surhet tittar man på ämnets **anjons** stabilitet!

t.ex. p-nitrofenol



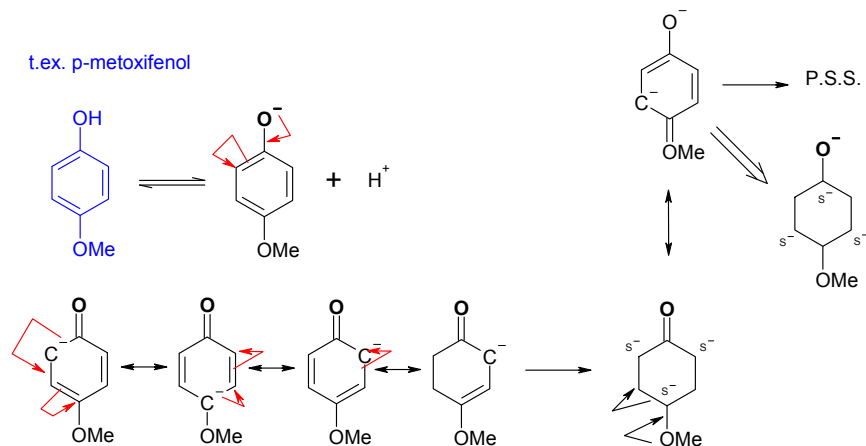
Reaktionen är mer förskjuten åt höger vilket leder till att den är mer sur än fenol själv!

Elektrondragande och induktivt dragande samt resonansmässigt tänkande i beräkning om ämnet är surt! Sättes nitrogruppen i metaposition blir det endast den induktiva verkan.

Elektronstjutande grupper minskar surhet (t.ex. NH_2)

Elektrondragande grupper ökar surheten

t.ex. p-metoxifenol

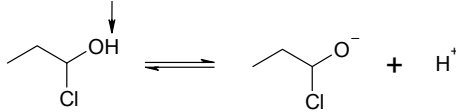


Metoxigruppen vill trycka in fler elektroner i systemet

⇒ Där är redan negativ laddningen vilket leder till att det blir svårare med en reaktion än om det hade varit fenol själv. Jämvikten är ej åt höger dvs. inte mycket protoner, alltså blir inte p-metoxifenol lika surt som fenol själv, pK_a ca 11 - 12.

Alkohol (A.)

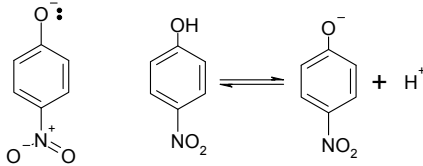
Vätet hoppar lättare av vilket leder till ett lägre pKa



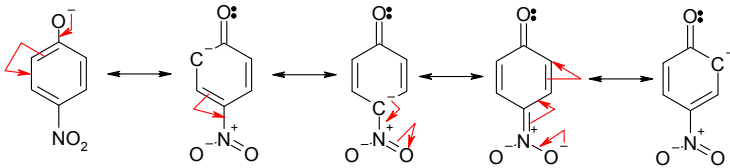
Induktiviteten gör att alkoxidjonen kan stabiliseras

Utan klor: 16
Med klor: 15,2

Fenol (B.)

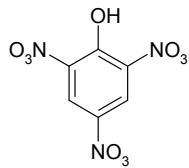


p-nitrofenol



Samma möjlighet till resonansstabilisering vilket med nitrogruppen ger ett lägre pKa, ca 7. Eftersom nitrogruppen är elektron dragande blir det resonansstabiliserat samt induktivt stabiliserande. Analogt gäller för elektron dragande gruppen samma: halogener, cyanid, karboxylsyror, aldehyder...

(C.)

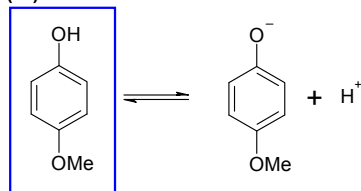


Våldsamt stabilisering som salpetersyra, pKa = 1 då NO₃ är så **resonansstabiliserande** och **induktiv verkan** (drar i elektroner). Syror och kväve gör att kolskelettet förbränns till kvävgas och koldioxid som en explosion.

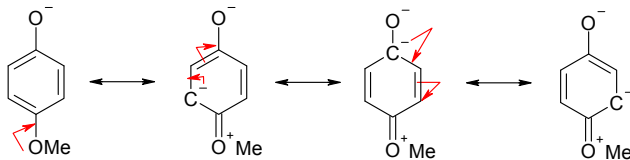
Pikrinsyra
2,4,6-nitrofenol

*stark syra
* farlig - explosiv vid torka

(D.)



mindre sur



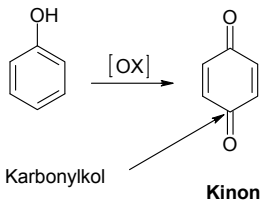
Elektronpar i ringen men om där redan finns elektroner i ringen sker en repulsion dvs. Benägenheten blir mindre. Svårare att resonansstabilisera ju fler elektroner det finns i ringen.

Parametoxifenol är mindre stabil, högre energi än för fenolatjonen själv vilket leder till att väte H inte släpper lika lätt dvs. den blir mindre sur och pKa ökar till ca 12.

När man sätter på fler **elektron donerare** (t.ex. OMe) minskar surheten.
(sitter i meta, liten resonanseffekt)

En nitrogrupp i meta ger att resonanseffekten praktiskt taget blir obefintlig men det sker en stor induktiv verkan.

Kan fenoler oxideras? Ja



Karbonylgrupper samtidigt som är aromatiska förstörs

Det är ett konjugerat system men är inte cykliskt vilket leder till att aromaticiteten har gått förlorad

a-b-omättad-karbonylförening

Kinoner kan vara andra, t.ex. o-bensokinon



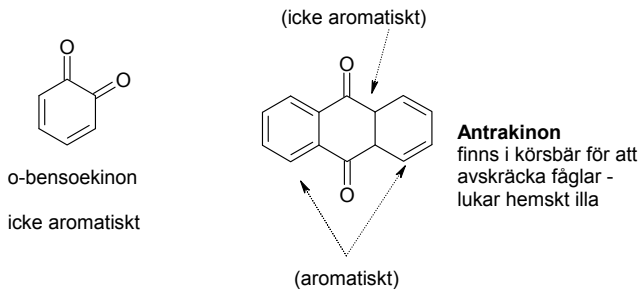
OXIDATION AV HYDROKINON (EN FENOL)

Hydrokinon är en aromatisk förening (1,4-dihydroxibensen) (parahydroxifenol)

Kinon

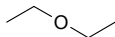
Hydrokinon

Jämvikten är viktig i naturen, t.ex. mellan NADH och FAD som är kinoida system som ingår i kroppen, dock med kväve istället för syreatomer. Även i vitamin E finns kinoner. Kommer kinoner in i kroppen konkurrerar de ofta med kroppens egna kinoner vilket gör att främmande kinoner ofta är högtoxiska. Att framställa fenoler är svårt.

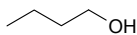


Etrar

1. Dialkyleter R - O - R



Dietyleter (C₄H₁₀O) kokar vid 35C



(C₄H₁₀O) högre kokpunkt pga- vätebindningen eftersom den får en lägre energi

2. Alkylaryleter Ar - O - R

3. Diaryleter Ar - O - Ar: framställning är komplex

1. Dialkyleters framställning på två sätt (Williamssons etersyntes):

WILLIAMSSONS ETERSYNTES

Reaktionsformel

$$R-OH \xrightarrow{Na} R-O^- + Na^+ + 1/2 H_2$$

(alkoxid är en god nukleofil)

Reaktionsmekanism

Primärt kol \rightleftharpoons **Sn2**

Reaktionsformel

$$R'-C(OH)(H_2) + Na \longrightarrow R'-C(O^-)(H_2) + Na^+ + 1/2 H_2$$

$$R'-C(O^-)(H_2) + R''-C(H_2)-X \xrightarrow{S_N2} R'-C(O-C(H_2)-R'')(H_2) + X^-$$

= R

= R'-C(O-R'')(H_2)

Miljögifter

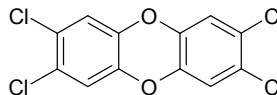
Furan är aromatiskt



Tetrahydrofuran är nära besläktat med furan. Den har 4 väten och dubbelbindningarna har blivit mättade.



Dioxan och tetrahydrofuran är mycket bra lösningsmedel, likaså tetraklordioxan (dioxin) men alla är mycket starkt carcinogena.



Ofta är följande grupper carcinogena:

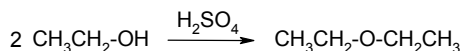
Aromatiska ämnen (ofta lätta att gå in i major/minor groove i DNA)

Heterocykliska ämnen (ofta kroppslika, f.f.a. de innehållande kväve)

Alfa-beta-omättade karbonyler (Michael-acceptorer)

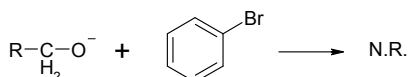
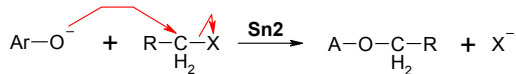
Amider (ofta kroppslika)

Även sättet att göra följande eter på är cancerframkallande (som används i många läroböcker):



FRAMSTÄLLNING AV ALKYLARYLETER

Reaktionsformel

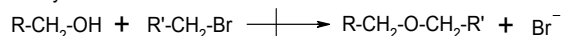


alkylkol

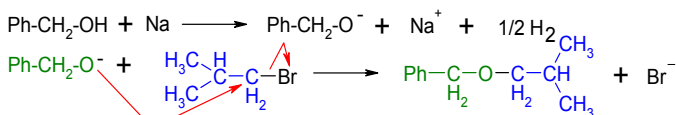
Arylhalid går ej!

Det går alltså inte att framställa diaryletrar genom S_NX

Dialkyletrar kan köras från två håll



Alkylaryletrar går endast från ett håll, t.ex:



Trots att det sitter en bensen blir det ingen aryl, utan endast när aromatsittar direkt på syret.

Cykliska etrar



tetrahydrofuran



aromatisk



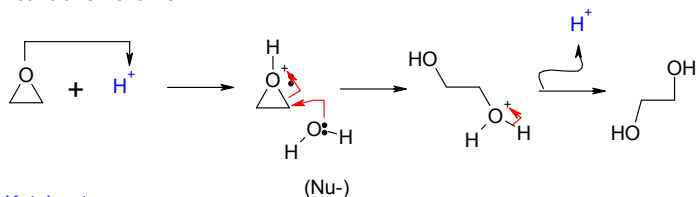
Etenoxid (etylenoxid)

Epoxid = treringar med en syreatom, högtoxiska

Oxiraner "det rätta namnet"

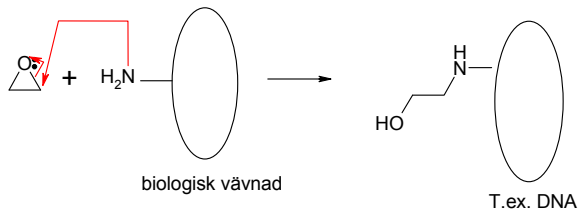
SURT KATALYSERAD RINGÖPPNARE

Reaktionsmekanism

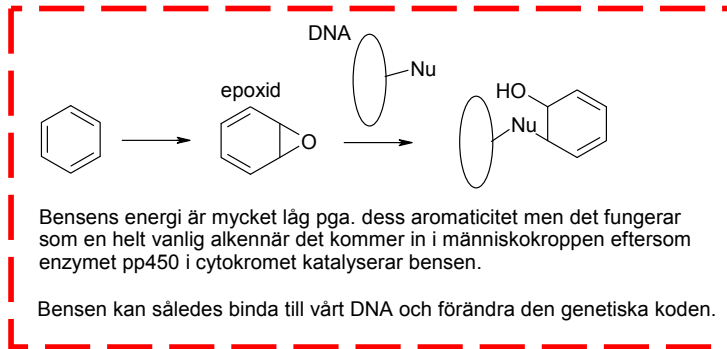


Katalysator

Generell mekanism för surt katalyserad ringöppnare:

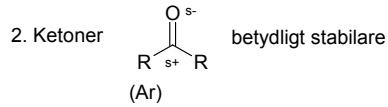
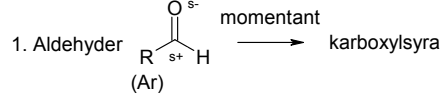
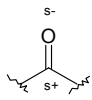


s. 250 Liksom bensoe[alfa]pyren som lätt bildas vid dålig förbränning bildar den annulerande ringar likt bensen

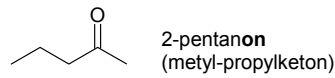
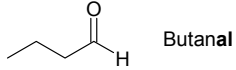


Karbylföreningar

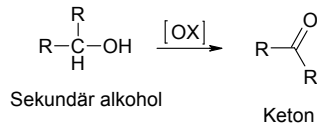
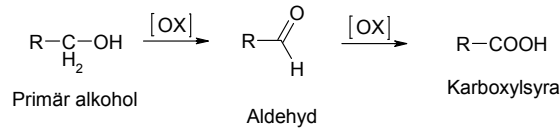
Många ämnen räknas hit men i inskränkt mening menas:



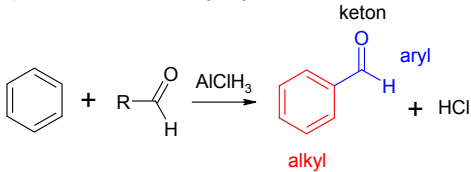
Nomenklatur



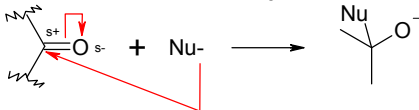
Preparation



Speciell metod för alkylarylketon – Friedel Craft Acylering



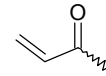
Nukleofil addition till karbonyl



(nukleofilt karbonylsyre)

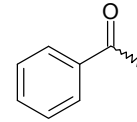
- | | | |
|---|---|-----------------------------------|
| Nukleofiler | Katalysator | Produkt |
| 1. H_2O | (a) H^+ , OH^- (b) H^+ | Gemdiol (tvillingdiol) |
| 2. $\text{R}-\text{OH}$ | | (d) Acetal, hemiacetal (c) |
| 3. $\text{R}-\text{NH}_2$ (primär amin) pH opt. 5 - 6 | | Imin |
| 4. Hydroxylamin pH opt. 5 - 6 | | Oxim |
| 5. Hydridjon (H^-) | | Alkohol |

Reaktant: Karbonyler



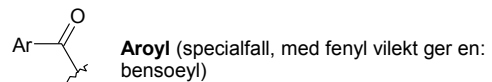
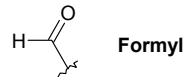
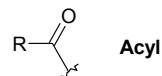
Akrolyl

Bensoyl



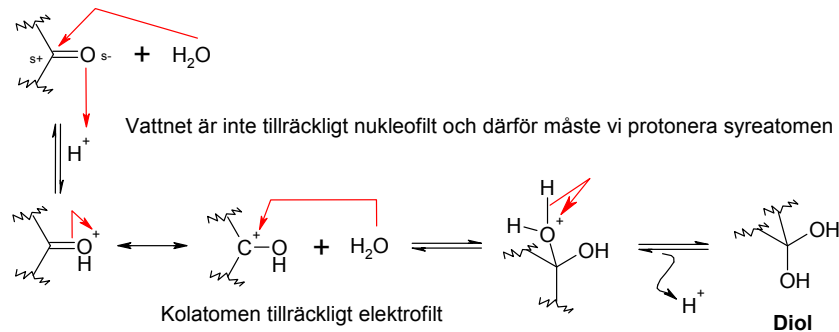
Acetyl

Viktiga substituer!



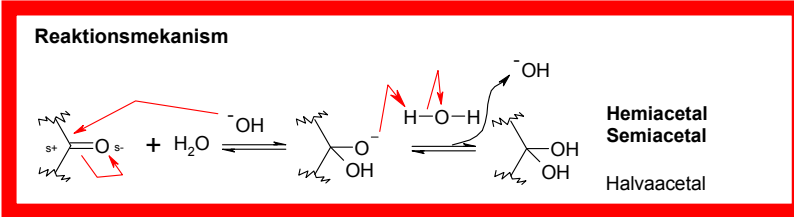
1(A) SURT KATALYSERAD GEMINAL DIOL BILDNING (H^+)

Reaktionsmekanism

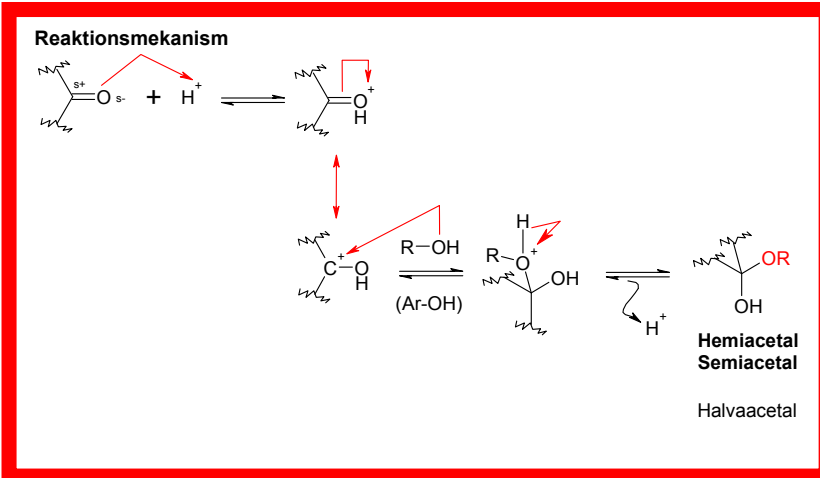


1(B) BASISKT

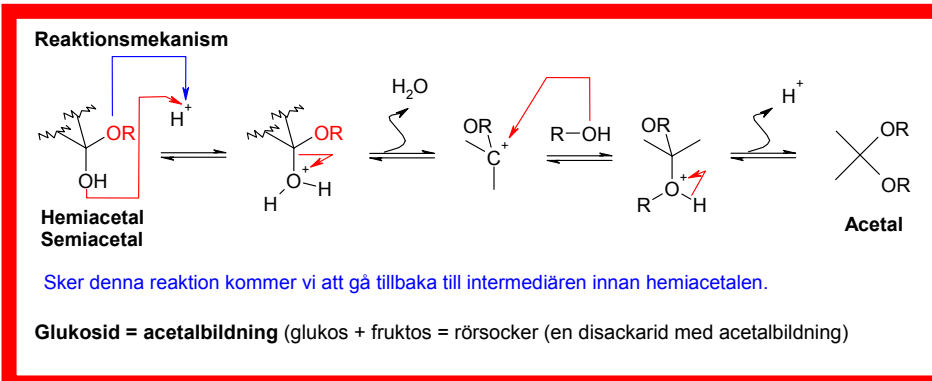
KATALYSERAD GEMINAL DIOLBILDNING (OH⁻)



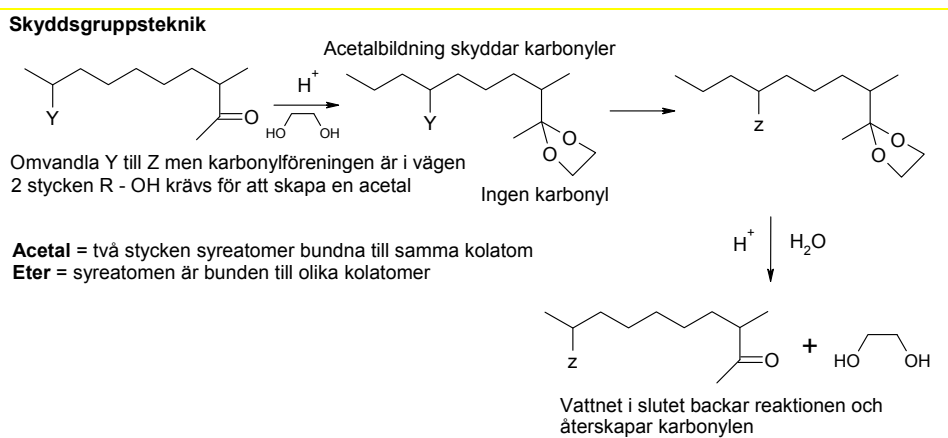
2(C) HEMIACETALBILDNING – EKVIMOLÄR MÄNGD ALKOHOL

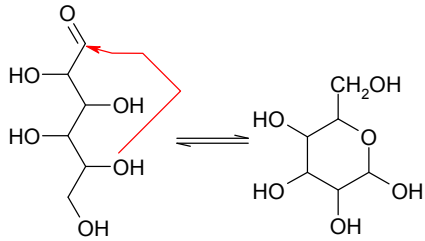


2(D) ACETALBILDNING – ALKOHOL I ÖVERSKOTT



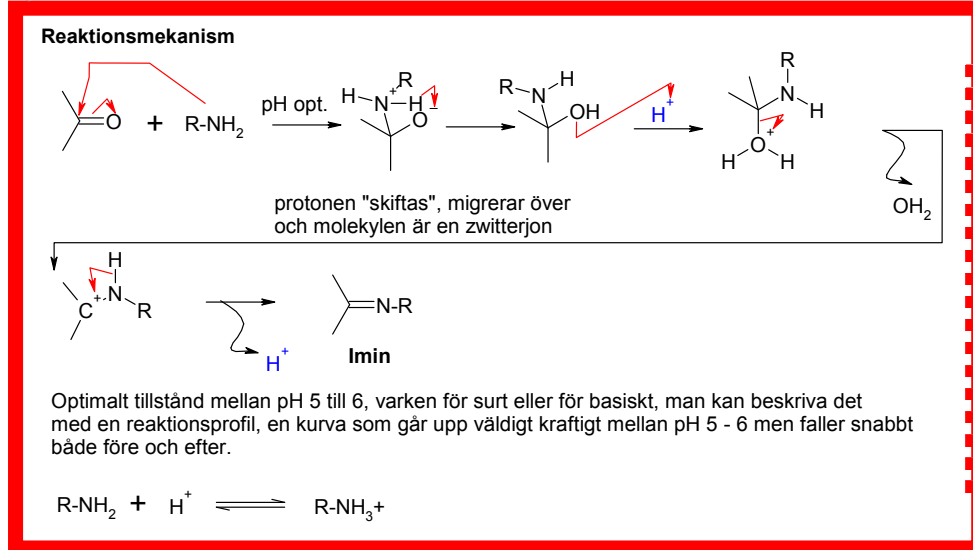
Ex. cellulosa + koncentrerad svavelsyra skapar glukos



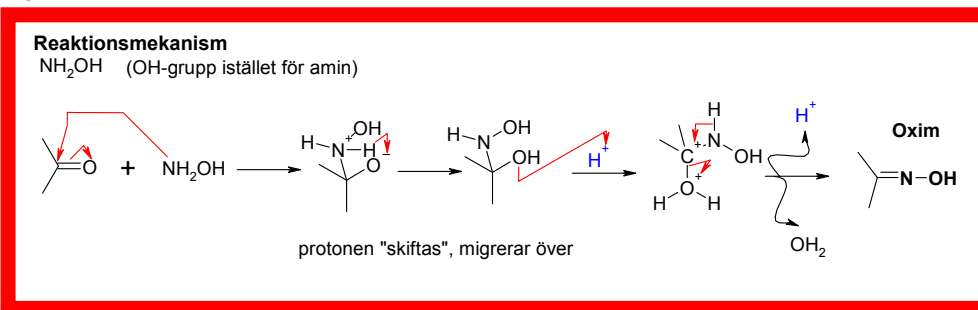


Acetalbildning sker här, 6-ringen har lägre energi, däremot är inte en femring energetiskt gynnad.

3) IMINBILDNING



4) OXIMBILDNING



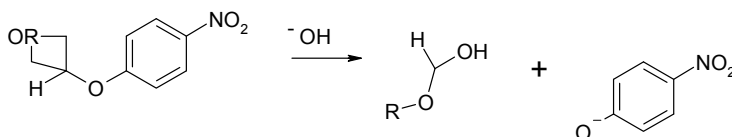
Acetal

karbonylkol + alkohol $\xrightarrow{H^+}$ acetal



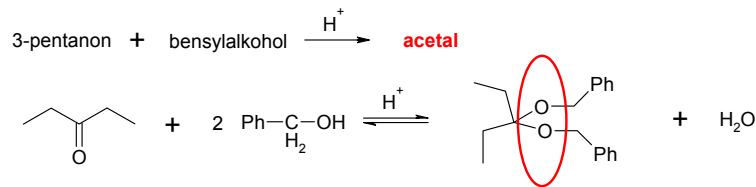
Goda lämnande grupper gör att vi har en hydroxidjon när vi spjälkar acetalen. Hade vi haft alkyler istället hade det inte gått eftersom alkoxydjonen är en starkare bas än hydroxidjonen.

Glöm ej: En stark bas kommer från en svagare syra än vatten, nämligen en alkohol. En stark bas driver ut en svag bas. En stark syra driver ut en svag syra.

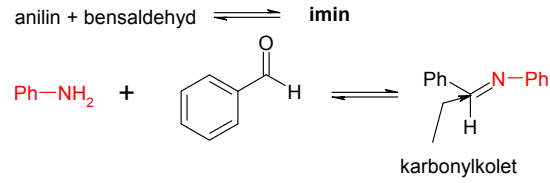


Svagare bas än hydroxidjonen, stabil tack vare delokaliseringen av elektroner

Ex. 1. Acetal



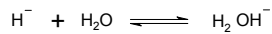
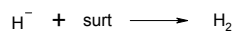
Ex. 2. Imin



Väteatom – vätekatjon – vätehydrid



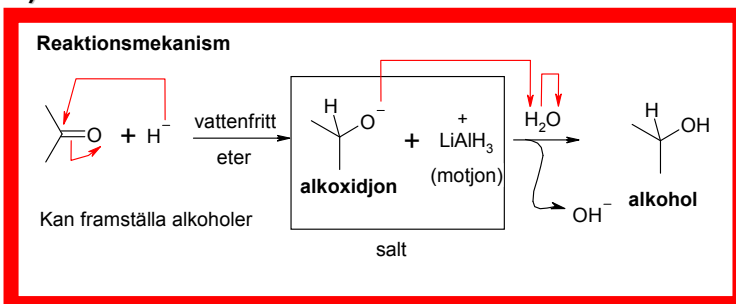
Litiumaluminiumhydrid $LiAlH_4$ är ett grått pulver som är oerhört reaktivt
Natriumbariumhydrid $NaBH_4$ är även mycket reaktivt



(stark bas)

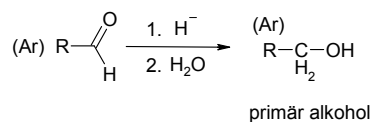
(svag bas)

5) REDUKTION – NUKLEOFIL ADDITION TILL KARBONYL

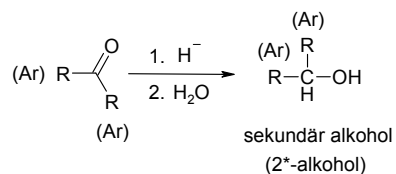


Omvändningen till en oxidation är en reduktion

1. Aldehyd till en primär alkohol

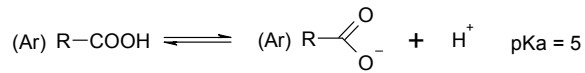
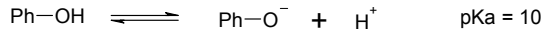
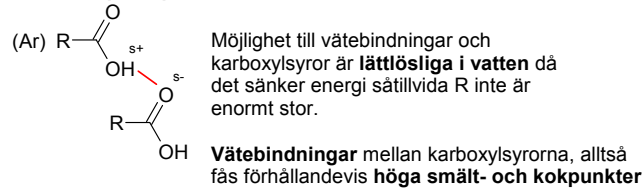


2. Keton till en sekundär alkohol

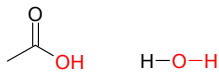


Karboxylsyror

Allmänna principer

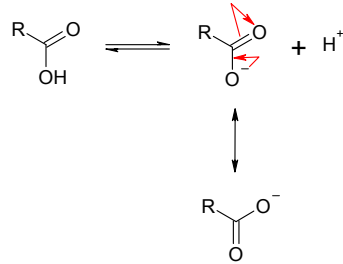


Intermolekylär dimer bildas ofta med karboxylsyror och innebär att två karboxylsyror trivs tillsammans. Det leder till låg energi och höga kokpunkter, det krävs energi för att bryta de bindningar som skapas. Karboxylsyror är som substituerat vatten:



Karboxylsyror räknas inte till karbonyler eftersom karboxylsyrens väteatomer lätt "ramlar av" och en karboxylatanjon bildas.

Resonansstabilisering leder till att karboxylsyror blir surare dvs. får ett lägre pK_a.



Det finns två resonansformer men varför är det så surt, fenoxidjonen har ju fyra olika resonansformer?

Den negativa laddningen förflyttas mellan samma atomer i karboxylsyran, från syreatomer till syreatomer (dvs. samma strukturella enhet, energinivån blir densamma), medan den förflyttas från kol till syreatomer i fenoxidjonen. Alltså förändras energin och **karboxylatanjonen** blir 100 000 ggr mer stabil än fenoxidjonen.

Analogi: Att köra fartyg med 10 ton last på havets konstanta vatten eller köra buss genom Sverige.

Monokarboxylsyror

Formel

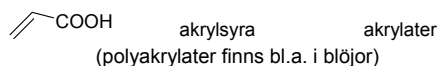
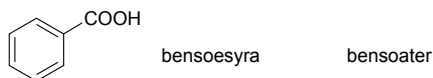
H – COOH
CH₃ – COOH
CH₃CH₂ – COOH
CH₃CH₂CH₂ – COOH
CH₃CH₂CH₂CH₂ – COOH

Trivialnamn

myrsyra
ättiksyra
propion
smörsyra
valeriansyra
kapronsyra (6 kolatomer)
kaprylsyra (8 kolatomer)
kaprinsyra (10 kolatomer)

Salter & estrar (anjoner av karboxylatet)

formiater (lat. formica = myra)
acetater (lat. aceto = vinäger)
propiater (grek. pro = första, pion = fett)
butyrater (butter)
valeriater (valeriana officinalis – lugnande)
de tre sista används i danska ostar (kommer av namnet get)



Dikarboxylsyror



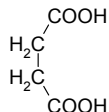
Oxalsyra
(oxalis = harsyra)

oxalater
bildar svårslösliga föreningar med kalcium
dessutom stör oxalater koaguleringsförmågan i kroppen



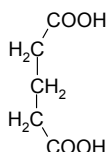
Malonsyra
(lat. māvus = äpple)

malonater
förväxla ej med **malater** i t.ex. citronsyrcykeln
(äpplesyrans salt)



Bärnstensyra
(succinid acid)

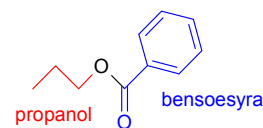
succinater



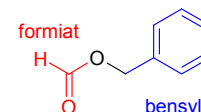
Glutarsyra

glutarater

Övningsexempel

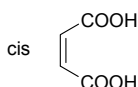


propylbensoat



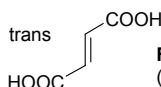
bensylformiat

Biologiska sammanhang



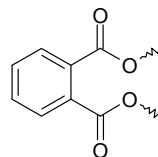
Maleinsyra

maleinater
(förväxla ej med marinater)

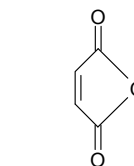


Fumarsyra

fumarater

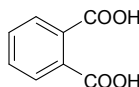


Ftalat, reproduktionsstörande
och carcinogen



maleinsyraanhydrid,
fumarsyraanhydrid finns inte eftersom
fumarsyra sitter trans.

Miljö kemi



Ftalsyra

(kommer ur naftalen)

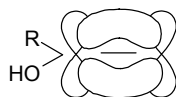
ftalater

Karboxylsyra derivat

– substanser som kan härledas från karboxylsyran



Denna grupp byts ut



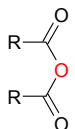
Det finns fyra huvudderivat:



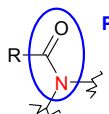
Syrahalogenid
(där X = F, Cl, Br eller I)



Ester

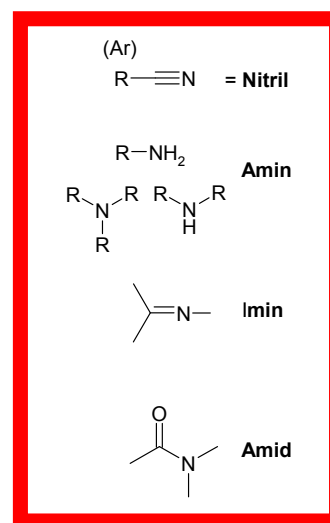


Anhydrid
(finns även cykliska)

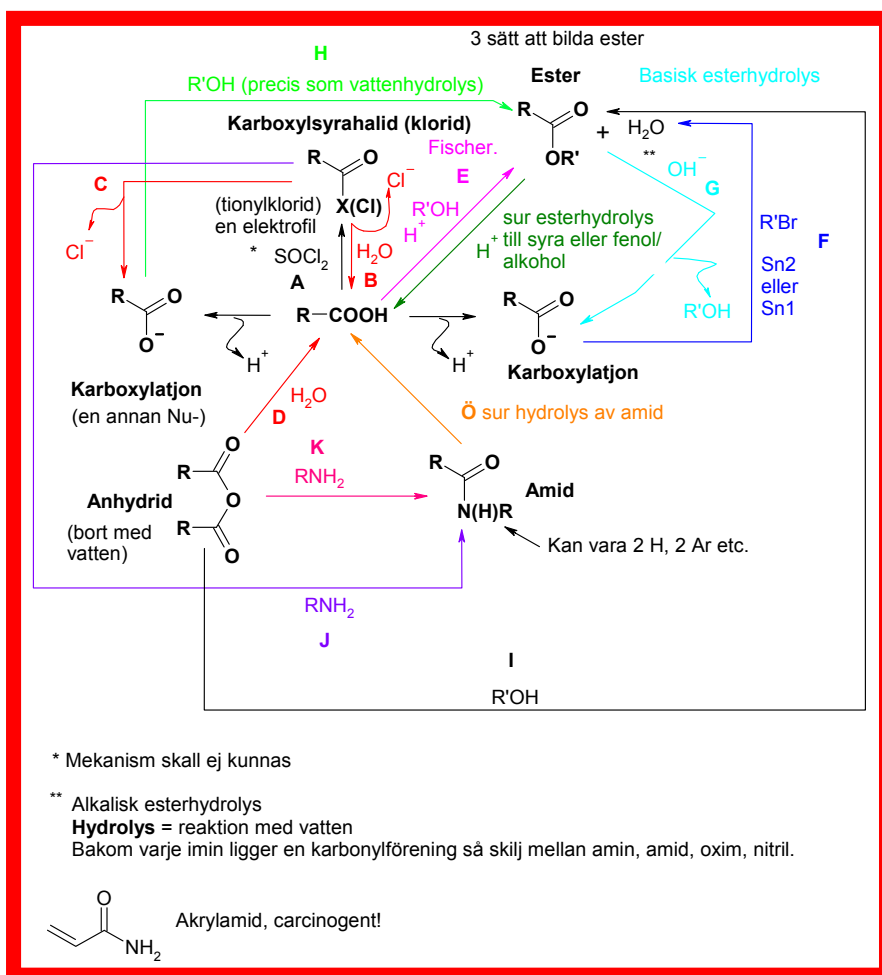


Peptid

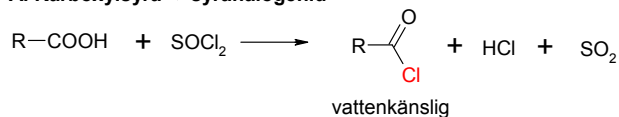
Amid
(kvävet kan binda: R, Ar eller H)



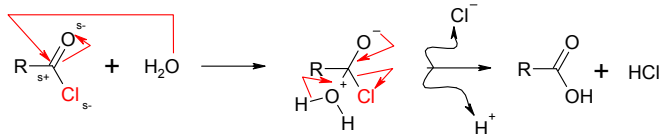
Karboxylsyroras reaktionsvägar



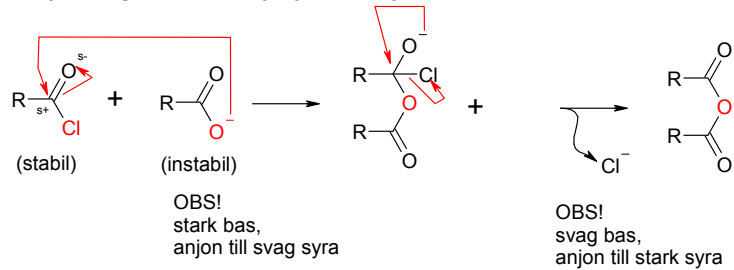
A. Karboxylsyra ⇌ syrahalogenid



B. Syrahalogenid ⇌ karboxylsyra (hydrolys av syrahalid)

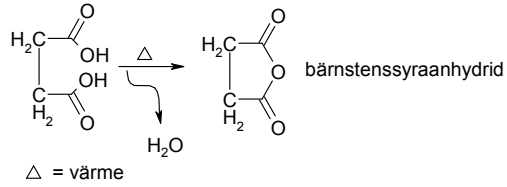


C. Syrahalogenid + karboxylatjon ⇌ anhydrid

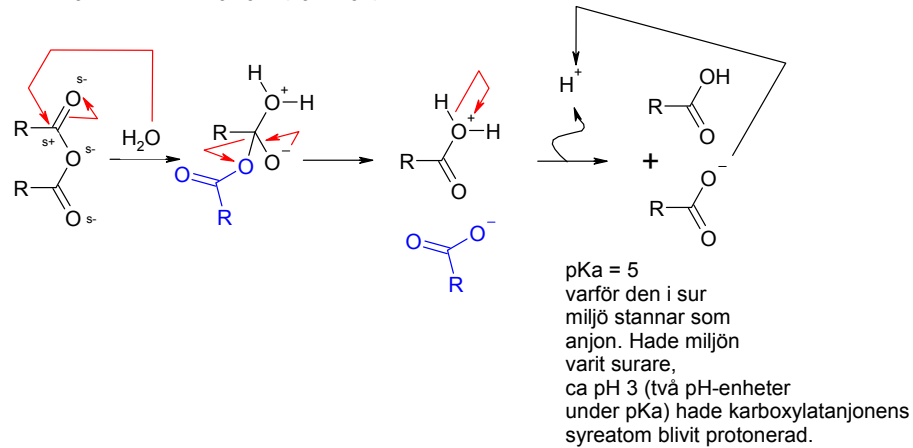


Vid intramolekylär anhydridbindning gäller (undantag):

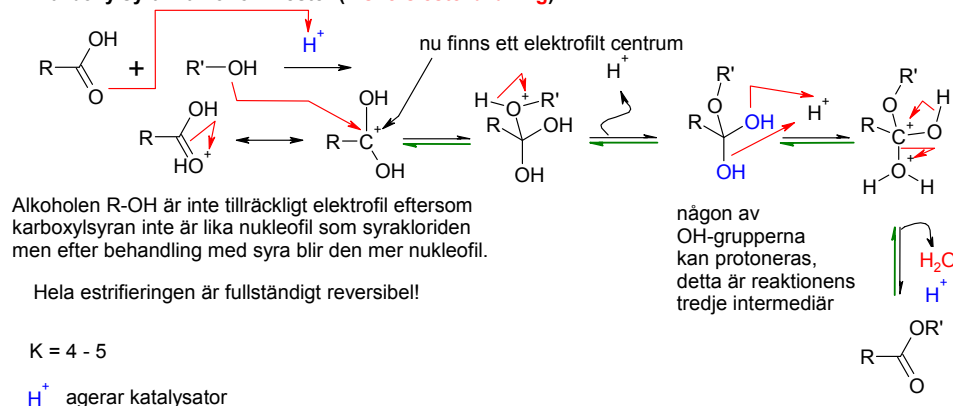
bärnstenssyra



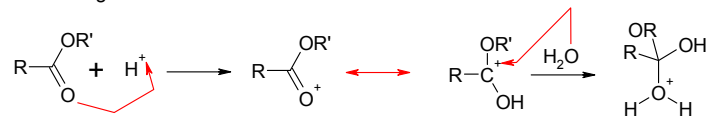
D. Anhydrid \rightleftharpoons karboxylsyra (hydrolys)



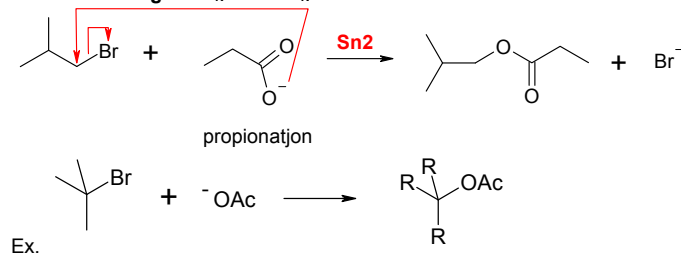
E. Karboxylsyra + alkohol \rightleftharpoons ester (Fishers esterbildning)



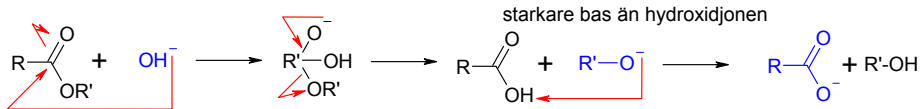
Baklänges – bara lite förskjuten åt esterhållet då $K \approx 4 - 5$. Man tar bort vatten i slutändan vilket leder till en jämvikt förskjuten mer åt höger.



F. Esterbildning via S_N1 eller S_N2 .



G. Ester + bas \rightleftharpoons karboxylsyra + alkohol (alkalisk esterhydrolys)

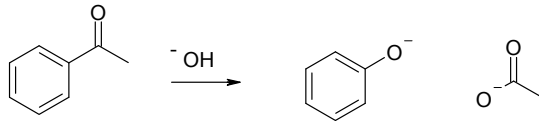


Svagare bas än alkoxidjonen. Karboxylatjonen är svagare än hydroxidjonen.

karboxylatjon
svagare bas

Ex.

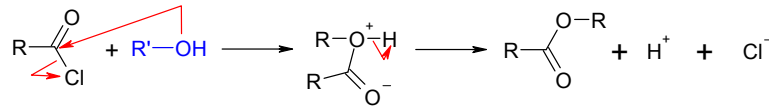
Fett är estrar, de gamla egyptierna gjorde tvål på dem genom att kasta lut på fett.



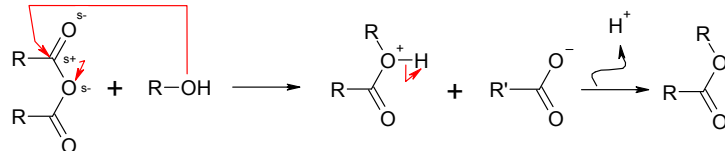
fenylacetat

fenolen blir deprotonerad i basisk miljö

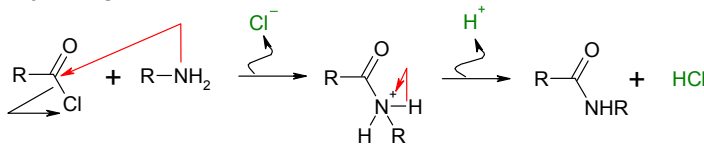
H. Syrahalogenid + alkohol ⇒ ester



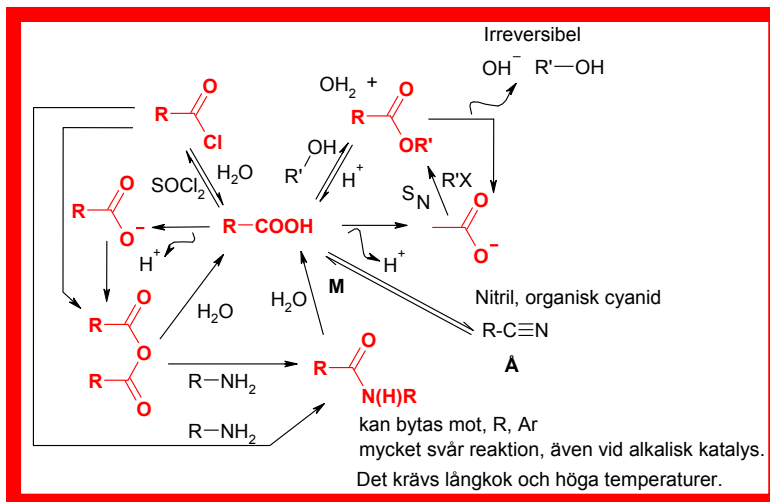
I. Anhydrid + alkohol ⇒ ester



J. Syrahalogenid + amin ⇒ amid



Amider är stabila, det är därför som det används i vår kropp. Många amider är därför också skadliga då de inte bryts ned. Estrar används för nervöverföringsteknik, sen bryts de ned, snabb bildning och nedbrytning.

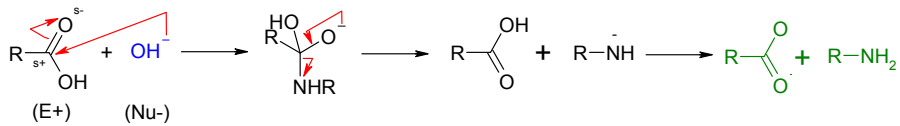


K är samma mekanism som J, elektrofilt substrat.

Nitril (N): R - C ≡ N

Nitrilen har inget normalt strukturelement

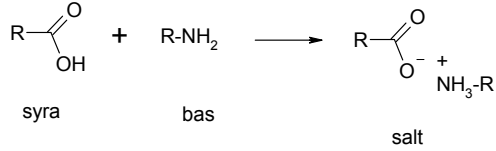
M. Amid + bas ⇒ amin



Amider är stabila i vatten (fläsk + vatten = 1000 år)
fläsk + magen = fortare med enzymer

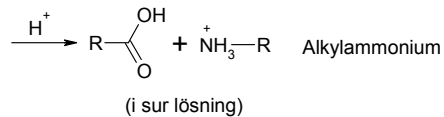
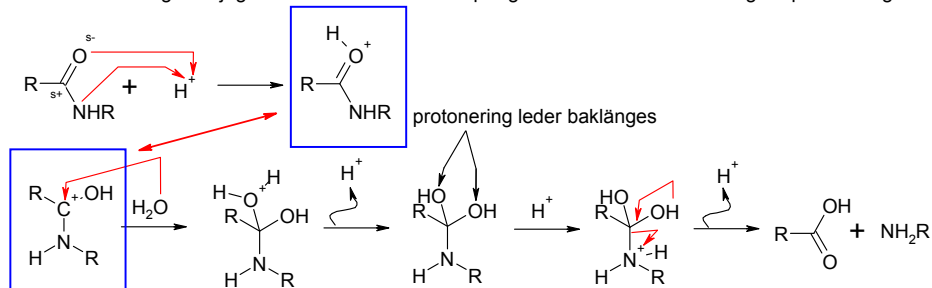
Obs! Reaktionen slutar inte vid R-NH då den är en stark bas. R-NH₂ är svagare än OH⁻ varför reaktionen sker.

Ex.

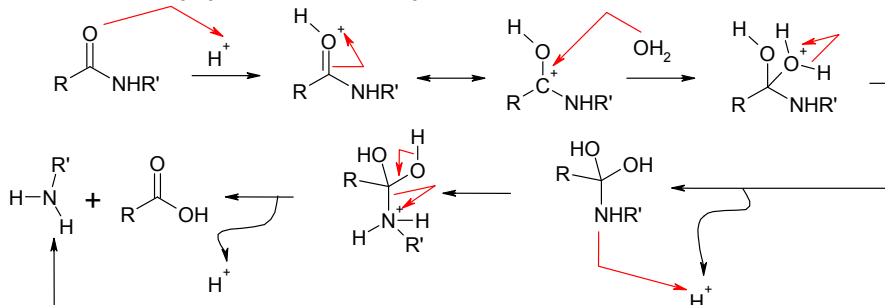


R = CH₃ ex. metylammoniumacetat

O. Dubbelbindning i konjugation med ett fritt elektronpar gör inte reaktionen tillräcklig för protonering.



L. Amid till karboxylsyra och amin i sur miljö.

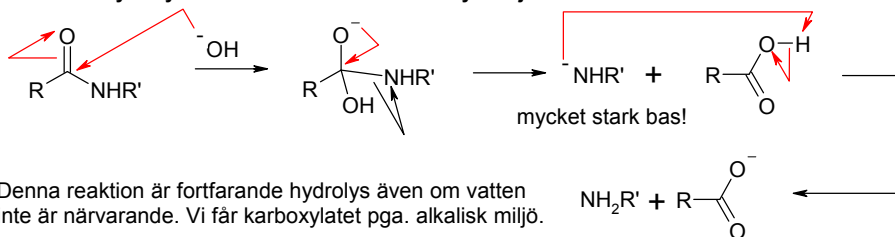


Eftersom vi har en karboxylsyra och vi är i sur miljö kommer aminen att protoneras och bli en alkylammoniumjon.

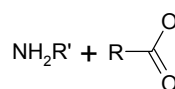


Protonen används direkt efter den en gång används som katalysator.

Ö. Alkalisk hydrolys av amid till amin och karboxylatanjon.

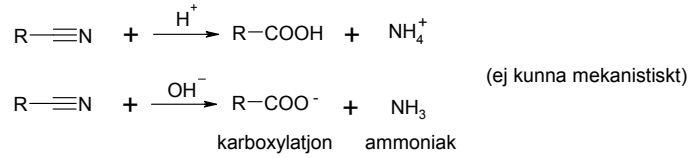


Denna reaktion är fortfarande hydrolys även om vatten inte är närvarande. Vi får karboxylatet pga. alkalisk miljö.

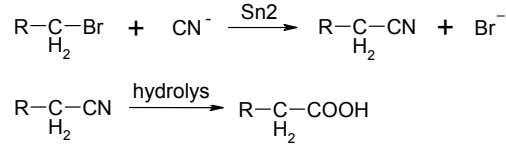


N. Nitril + vatten ⇌ karboxylsyra [hydrolys (sur eller alkalisk)]

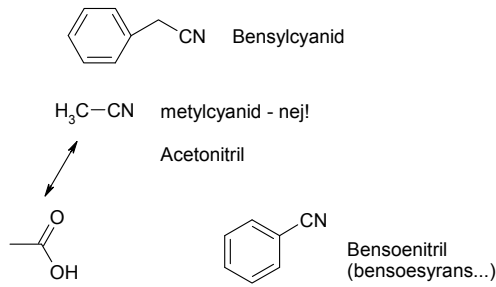
* Det är så naturen gör aminosyror



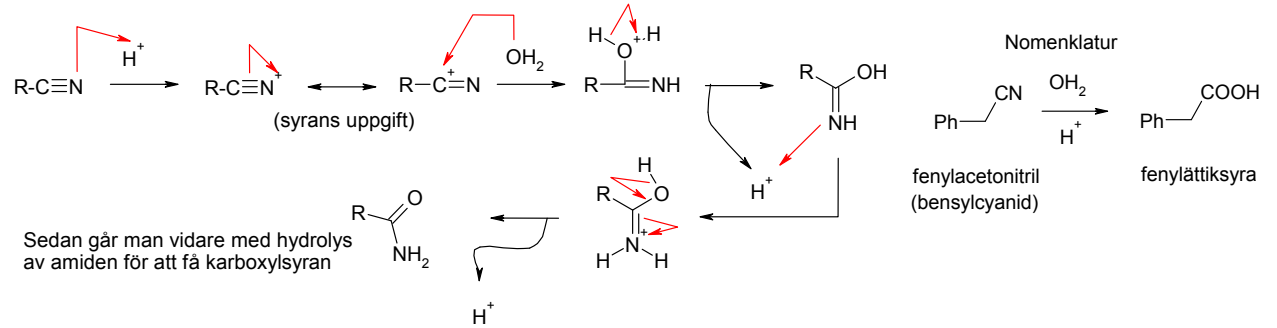
Ex. 1



Nomenklatur



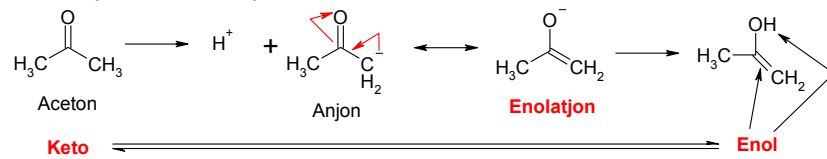
A. Surt katalyserad reaktion av nitril ⇌ amid



Karbyl-α-substitution och kondensationsreaktioner

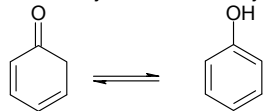
Keto-enol-jämvikt

Ex. 1 där jämvikten är förskjuten åt ketohållet



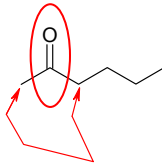
Tautomeri = tvåfaldighet

Ex. 2. Där jämvikten är förskjuten åt enolhället



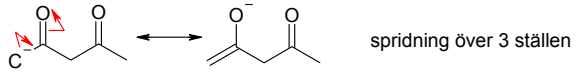
Vid α-kolet sitter sura α-väten som kan vara mer eller mindre sura på grund av resonans i fenolatjonen

Karbynylkol



alfakol med alfaväten

Ex. 2.



s. 351 i Mc Murry

Ex. 3.



enol

keto

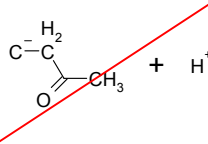
Högt pKa leder till en oerhört stor bas/anjon.

Ex. 4.



Den extra negativa laddningen kolet får gör ej att resonansstabilisera vilket gör att jämvikten inte är förskjuten åt höger dvs. ämnet är inte speciellt surt.

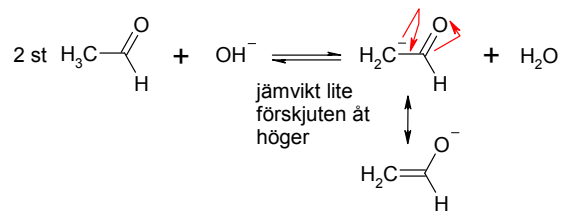
Ex. 5.



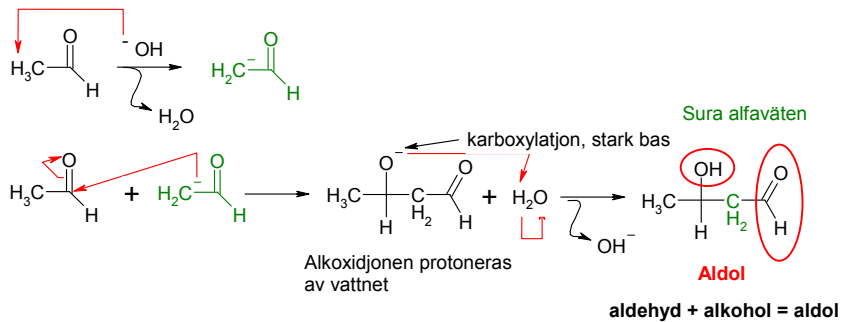
Väten närmast karbynylen är alfaväten dvs. är sura väten som kan "lossna". Väteatomer som är belägna på kolatomer längre bort från karbynylgruppen är inte sura och kan inte lossna, som på bilden där väten från betakolet tagits bort.

Aldolkondensation med basisk elimination

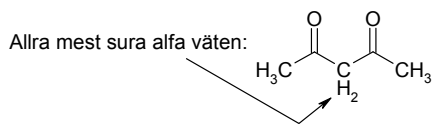
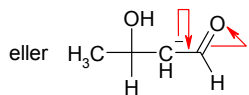
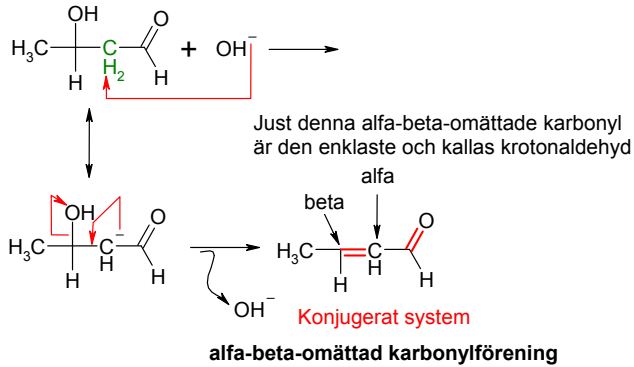
Acetaldehyd



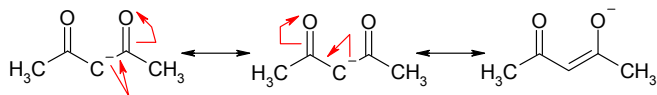
Anjonen kan resonansstabiliseras och nukleofilen kan attackera vatten men då går reaktionen tillbaka, däremot kan nukleofilen attackera karbynylkolet.



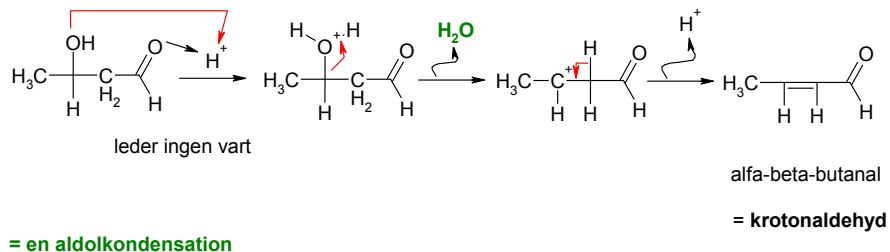
Fler sura väten kan tas med mer befintlig bas tillgänglig



Detta pga. den induktiva effekt som ges av båda karbonylgrupper.
 pKa för de vätena blir ca 9. Laddningen kan spridas över fem element:



Aldolkondensation med sur elimination

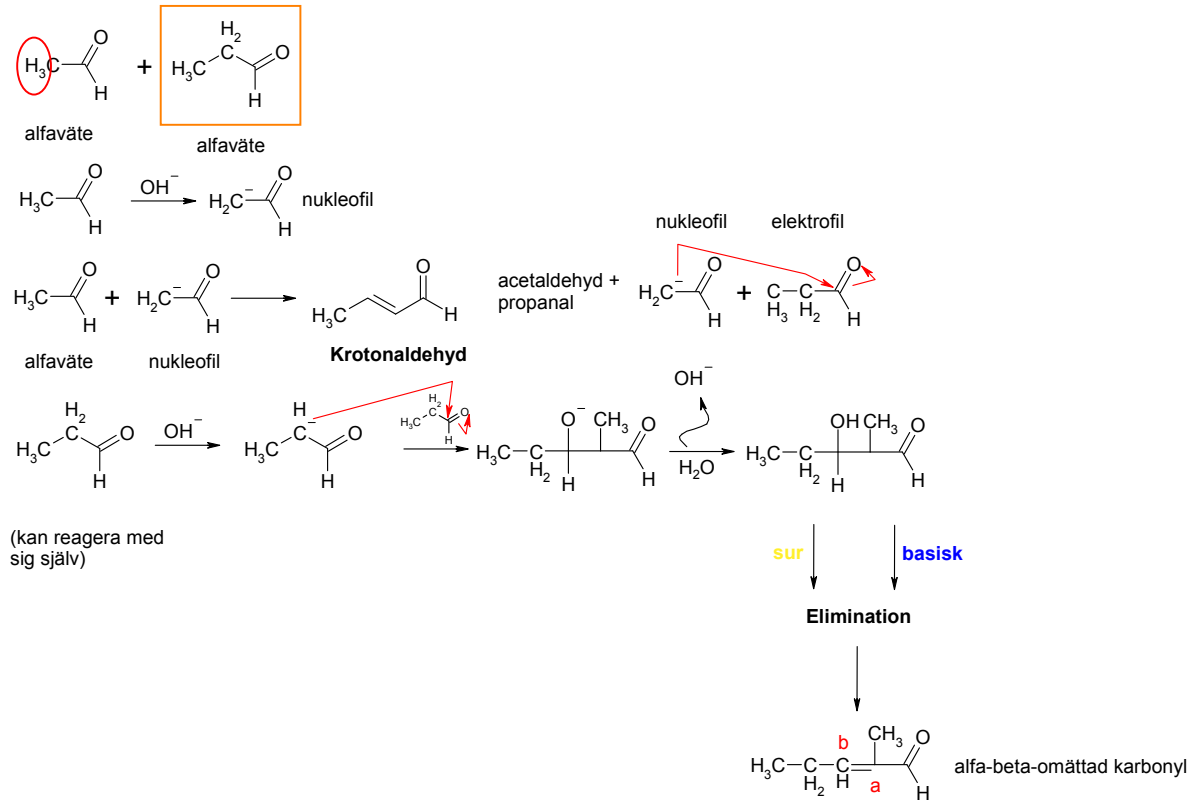


■ **ALDOLKONDENSATION** ($A + B \rightarrow C + H_2O$)

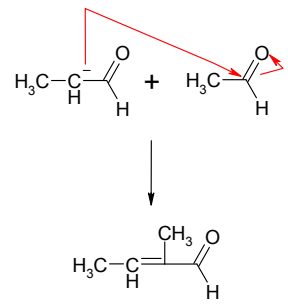
A, B = karbonyler

Blandade aldolkondensationer: karbonyl A måste inte vara identisk karbonyl B, är de olika kallas det för en blandad aldolkondensation.

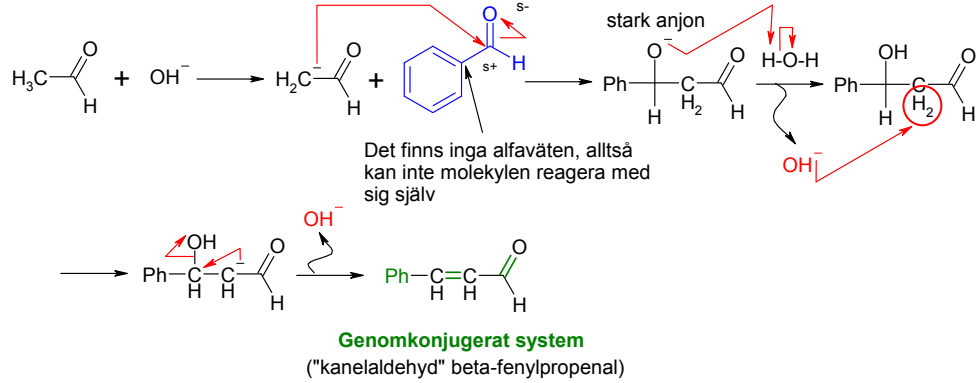
α -väten kan resonansstabiliseras, det kan inte **β -väten** och de är inte sura.



... med acetaldehyd och på samma sätt som innan

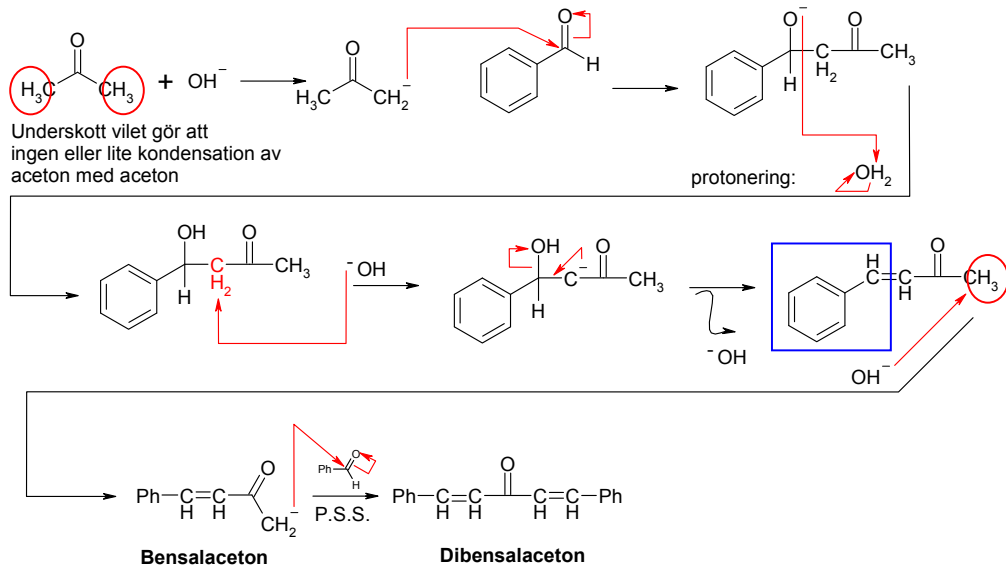


Exempel på blandad aldolkondensation med en annan elektrofil än karbonylen självt (acetaldehyd i detta fall):



Elektrofilen, utan alfaväten vilket minskar reaktionsprodukter

Dibensalacetone



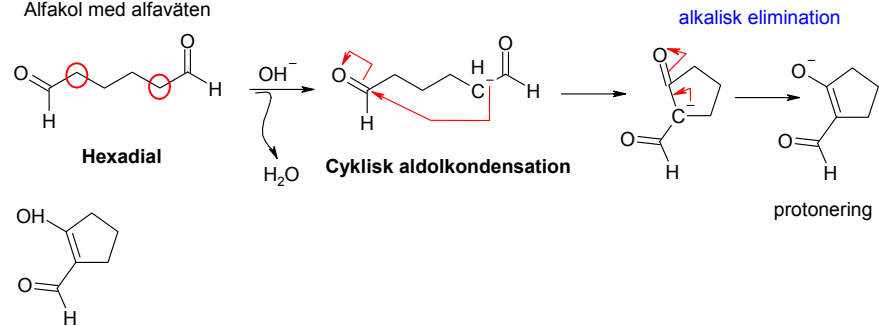
Bensal (ett väte på kolet)
bensyl (två väten på kolet)

- en blandad aldolkondensatjon

Dibensalacetone absorberar allt ljus utom det gula, absorptjonen sker i dubbelbindningarna.

Cyklisk aldolkondensatjon

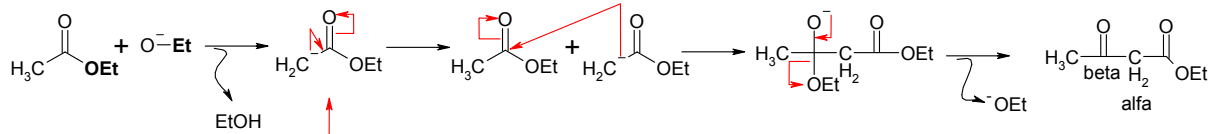
Alfakol med alfaväten



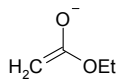
Mindre antal kol vilket gör det svårare att skapa goda ringar pga. ringspänning.

■ **CLAISENKONDENSATION** (två estrar samt en stark bas bildar beta-ketoester)

Ex. 1

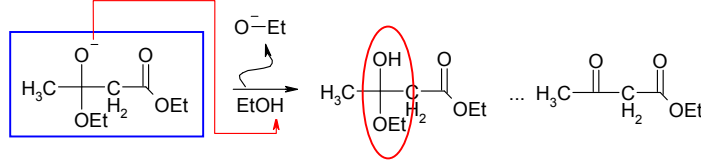


Ej hydroxidjon!
Ha alltid den **alkoxiden** till gruppen som sitter på **estern**.



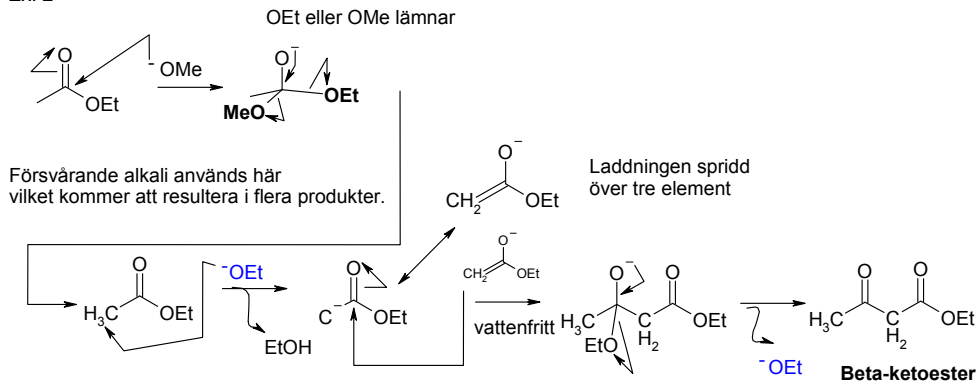
Ketogrupp + ester = **beta-ketoester**

Protonering...



Hemiacetal

Ex. 2

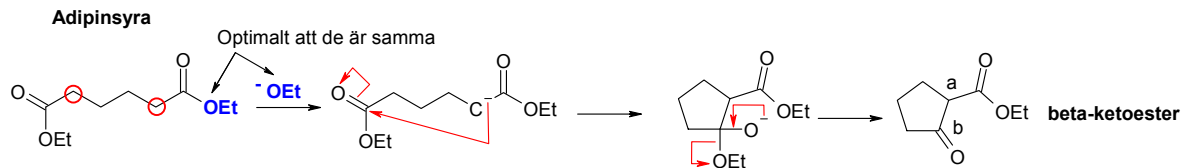


Men om alkoxiden kan också protoneras.

2 estrar. Vi har fått ut alkohol och vi har katalyserat med passande katalysatorer.

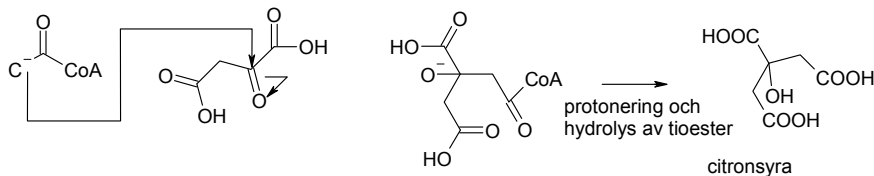
Sedan kan samma reaktion göras men istället för OEt används OMe och fler produkter fås enligt ovanstående mekanism.

Ex. 3.

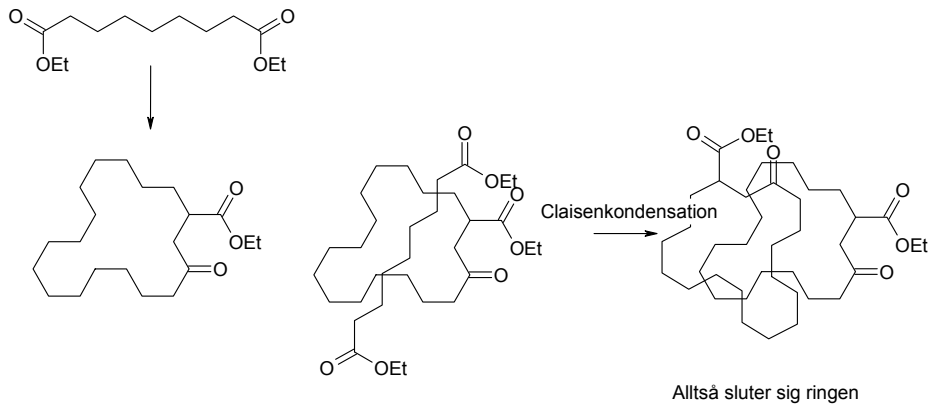


Biologisk tillämpning

Acetyl-CoA går in i citronsyracykeln och man får ut energi.
Aldolkondensation skapar oxalättiksyra. Acetyl-CoA får en anjon som kan stabiliseras så bra att vi kan ha den i vattenlösning vid 37 grader C.
Det behövs inga hydroxidjoner för att skapa anjonen (ta bort sura alfaväten).

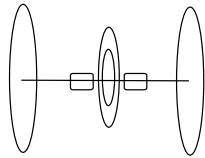


Catenater



Lat. catena = kedja

Rotaxaner



Stoddar kom på idén

Tioler

Lat. tio = svavel

- * Merkaptaner (= kvicksilverfångare)
- * luktar ruttet ägg
- * svagt sura
- * oerhört oxidationskänsliga

Tioler (sulfhydrider):

R – SH
Ar – SH

Sulfid:

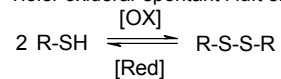
R – S – R

Vårt luktsinne uppfattar t.ex. CH₃ – SH 1/40 000 mg/m³ och den används inom pappersmassaindustrin. Tiolerna är värre ju större molekylerna är, även lösningsmedelslika lukten ökar med molekylvikten.

Selenid (telenid):

R – SeH är 10 000 x giftigare än Ph – SH (tiolfenol som bildas när man spinner med hjul vid race, bränt gummi)
Många är inte farliga men t.ex. Ph – CH₂ – SH är cancerframkallande

Tioler oxiderar spontant i luft enligt:



Tioler används ofta i kroppen för att t.ex. hålla samman olika protein via disulfidbryggor (SS-bryggor, cysteinbryggor) där:

