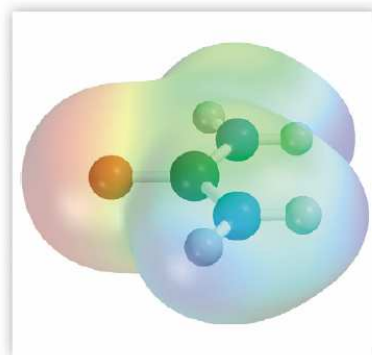


Osnove organske kemije - nastavni tekst

(1. dio)

(za stručni studij)



Pripremio: Dr.sc. Igor Jerković, izv. prof.

Sadržaj:

1. Uvod u organsku kemiju

1.1. Kratki povijesni pregled.....	5
1.2. Suvremena organska kemija.....	7

2. Vezanje atoma u organskim molekulama

2.2. Rane teorije vezanja atoma.....	8
2.3. Kvantna mehanika i atomske orbitale.....	10
2.4. Elektronska konfiguracija.....	13
2.5. Molekulske orbitale i vezanje.....	14
2.6. Hibridne atomske orbitale.....	16
2.7. Primjeri jednostavnih organskih molekula s jednostrukom, dvostrukom i trostrukom vezom (orbitalna slika).....	20
2.8. Vezni kutovi.....	24

3. Struktura i svojstva organskih spojeva

3.1. Strukturne formule.....	25
3.2. Rezonancija.....	26
3.3. Optička aktivnost i kiralnost.....	28
3.3.1. Apsolutna konfiguracija.....	33
3.3.1.1. Fischerove projekcijske formule.....	34
3.4. Pregled osnovnih vrsta izomerije.....	37
3.5. Fizička svojstva i molekulska struktura.....	41
3.6. Kiselo-bazna svojstva.....	45
3.6.1. Utjecaj strukture na kiselost i bazičnost.....	47

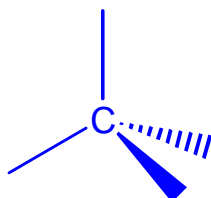
4. Vrste reakcija u organskoj kemiji

5. Podjela i nomenklatura organskih spojeva

5.1. Nomenklatura	51
5.1.1. Učestale organske funkcijske skupine.....	52
5.1.1.1. Alkani.....	55
5.1.1.2. Alkeni.....	56
5.1.1.3. Alkini.....	57
5.1.1.4. Aromatski ugljikovodici.....	57
5.1.1.5. Alkoholi i fenoli.....	58
5.1.1.6. Eteri.....	59
5.1.1.7. Amini.....	59
5.1.1.8. Aldehidi i ketoni.....	60
5.1.1.9. Karboksilne kiseline.....	61
5.1.1.10. Derivati karboksilnih kiselina.....	62

1. UVOD U ORGANSKU KEMIJU

- kemija spojeva s C i H, a često i O, N, P, S ili X (halogen)
- 2005. god. poznato preko 25 000 000 organskih spojeva
(godišnji prirast ~ 2 000 000)
- ugljik je četverovalentan:

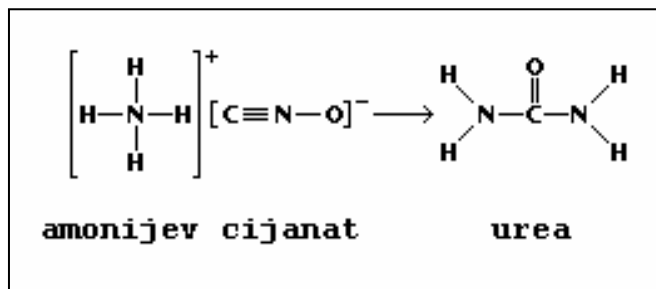


- ▶ iznad ravnine
- ⋯ ispod ravnine
- u ravnini

1.1. Kratki povijesni pregled

- organski spojevi se koriste od davnina
- XVIII-XIX. st. - (svi organski spojevi potjecali su iz živih organizama, te je postojalo uvjerenje kako posjeduju posebnu "životnu silu" (*vis vitalis*), te kako se organski spojevi ne mogu pripremiti u laboratoriju iz anorganskih spojeva)

- 1828. god. **Wöhler** - iz anorganskog spoja (amonijevog cijanata) je pripremio organski spoj (ureu), što predstavlja početak kraja uvjerenja o "životnoj sili":



- XIX. st. - moderna organska kemija (razvoj teorija o atomskoj i molekularnoj strukturi):

Wöhler i Liebig - uvode pojam izomera (različiti spojevi s istom molekularnom formulom)

Kekulé - četverovalentnost ugljika, struktura benzena

Van't Hoff i Le Bel - trodimenzijski tetraedarski model vezanja na ugljikov atom

1.2. Suvremena organska kemija

- od polovice XX. st. → razvoj farmaceutskih i petrokemijskih proizvoda, polimera, insekticida i dr.

Predmet istraživanja:

- izolacija i identifikacija prirodnih organskih spojeva
- sinteza (priprava) prirodno identičnih ili novih spojeva
- laboratorijski rad u sve manjim mjerilima (manji utrošak otapala, reaktanata), upotreba selektivnih katalizatora i enzima; zaštita okoliša i dr.
- reakcijski mehanizmi
- stereokemija (prostorna građa atoma u molekulama i njihove prostorne reakcije)
- određivanje strukture organskih spojeva suvremenim instrumentalnim tehnikama: spektrometrija masa (MS), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i dr.

2. VEZANJE ATOMA U ORGANSKIM MOLEKULAMA

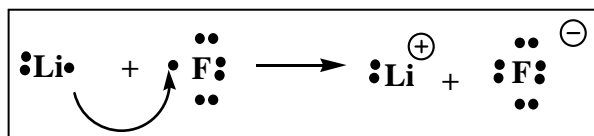
2.1. Rane teorije vezanja atoma

- Berzelius (XIX. st.): dualizam - atome drže na okupu električna privlačenja suprotno nabijenih čestica
- Werner* (XIX. st.): valencija - broj veza koje atom može ostvariti; koordinacijski broj - broj skupina povezanih na određeni atom
- Thompson* (1897. god.): otkriće elektrona → elektronska teorija veze

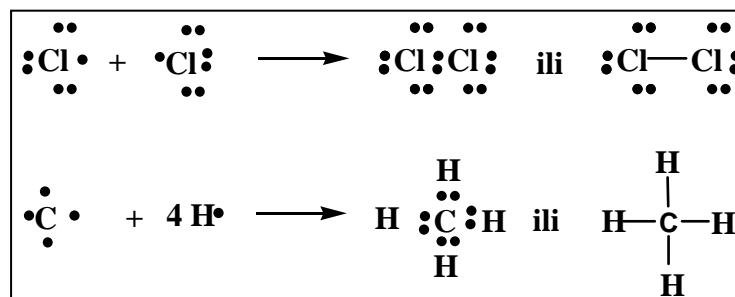
* - dobitnici Nobelove nagrade

- Kossel i Lewis (1916. god.): elektroni vanjske ljuske atoma (valentni elektroni) sudjeluju u povezivanju atoma
- Pauling* (1954. god.) - priroda kemijske veze:

ionska veza



kovalentna veza



* - dobitnik Nobelove nagrade

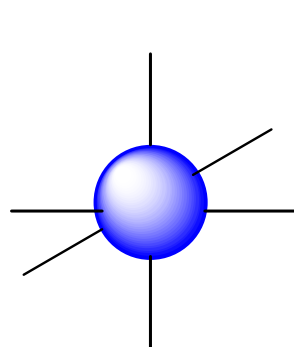
2.2. Kvantna mehanika i atomske orbitale

- **Rutherford** (N.N. 1908. god.): elektroni kruže oko pozitivne jezgre
- **Niels Bohr** (N.N. 1922. god.): elektroni se oko jezgre kreću po ograničenom broju putanja
- **Louis de Broglie** (N.N. 1929. god.): elektroni posjeduju osobine čestice i vala
- **Heisenberg** (N.N. 1932. god.): "*princip neodređenosti*" – nije moguće istovremeno odrediti položaj i moment elektrona
- **Schrödinger** (N.N. 1933. god.): putanju elektrona opisuje valnom jednadžbom, a njena rješenja su nazvana **orbitalama**

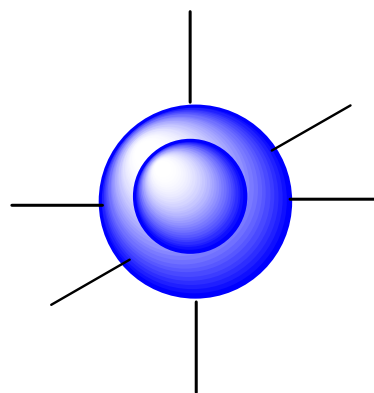
orbitala - matematička funkcija koja predstavlja područje u kojem je vjerojatnost nalaženja elektrona velika

Najčešće *1s*, *2s* i *2p*-orbitale određuju elektronsku konfiguraciju i karakteristike atoma u organskim molekulama.

- *1s*-orbitala - kuglasti prostor, *2s*-orbitala - dva kuglasta prostora

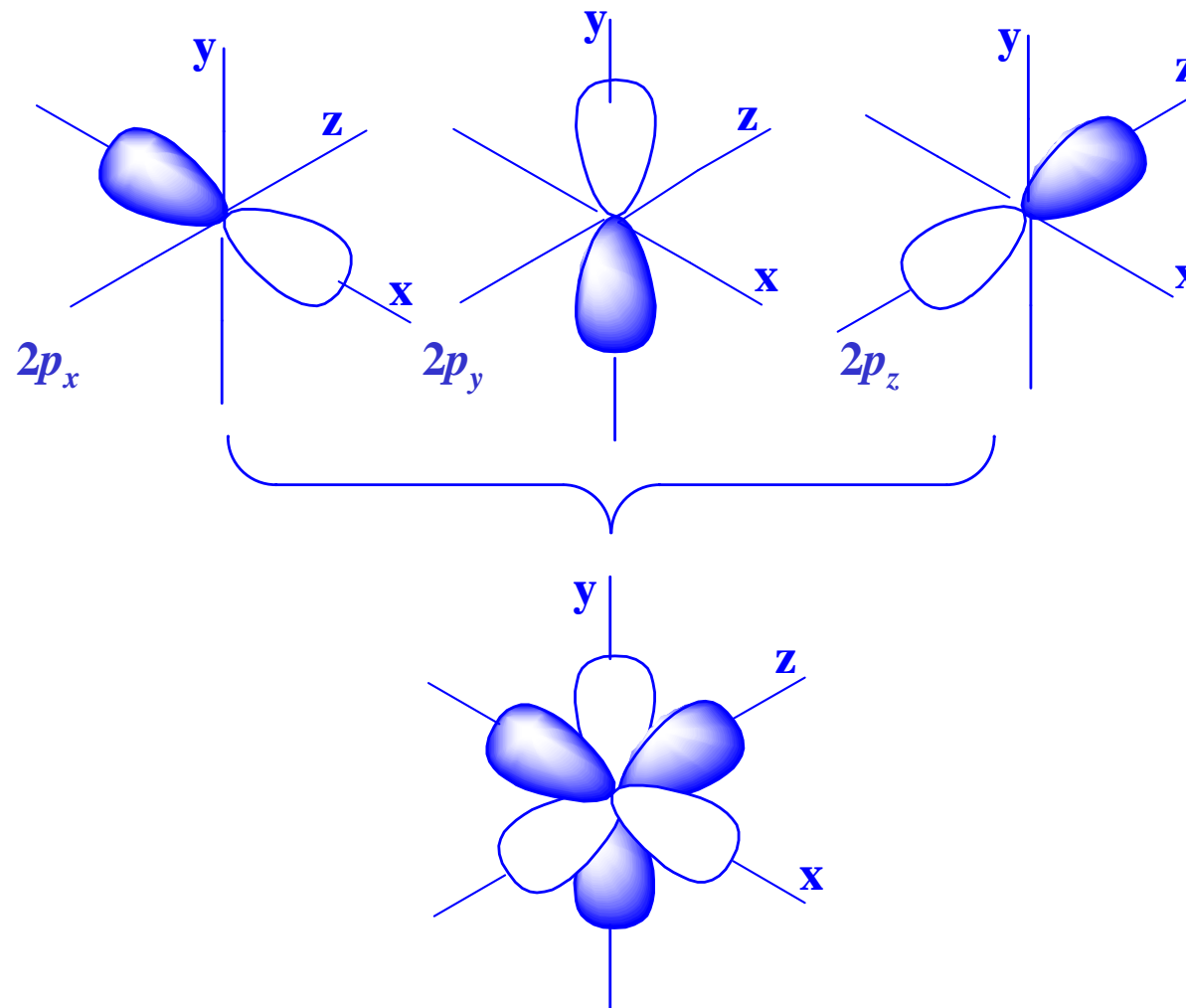


1s-orbitala



2s-orbitala

- $2p$ -orbitale su oblika reznja: ukupno postoje tri $2p$ -orbitale ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), jednake energije, a smještene su međusobno pod pravim kutovima (90°)



2.3. Elektronska konfiguracija (razmještaj elektrona u atomskim orbitalama)

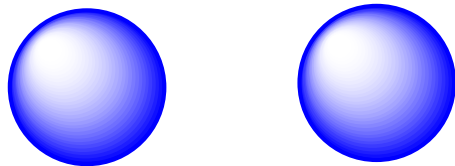
- **Paulijev princip isključivosti** (N.N. 1945. god.): u određenu atomsku orbitalu mogu se smjestiti samo dva elektrona sa suprotnim kvantnim brojem spina*, tj. spinovi moraju biti spareni ($\uparrow\downarrow$).
- **Hundovo pravilo**: elektroni istog spina zauzimaju pojedinačno sve orbitale jednake energije, prije nego što se dva elektrona spare.

$2p \uparrow _ _ _$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ bor	$2p \uparrow \uparrow _$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ ugljik	$2p \uparrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ dušik	$2p \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $2s \uparrow\downarrow$ $1s \uparrow\downarrow$ kisik
--	--	---	---

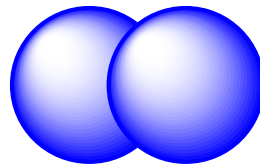
* - spin - svojstvo elektrona koje se odnosi na vrtnju elektrona oko osi

2.4. Molekulske orbitale i vezanje

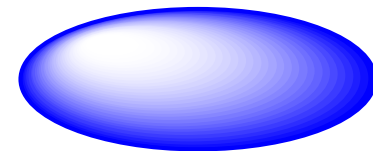
- **Molekulske orbitale** – funkcije vjerojatnosti koje opisuju elektrone koji sudjeluju u kemijskim vezama; nastaju linearnom kombinacijom atomskih orbitala; broj molekulskih orbitala jednak je broju atomskih orbitala prije kombinacije.
- Elektroni jednostrukih veza organskih molekula obično su smješteni u molekulskim orbitalama σ -veze, koja nastaje povoljnim međudjelovanjem (prekrivanjem):
 - a) dvije $2s$ -orbitale



1s-orbitale
dva atoma



prekrivanje
1s-orbitala

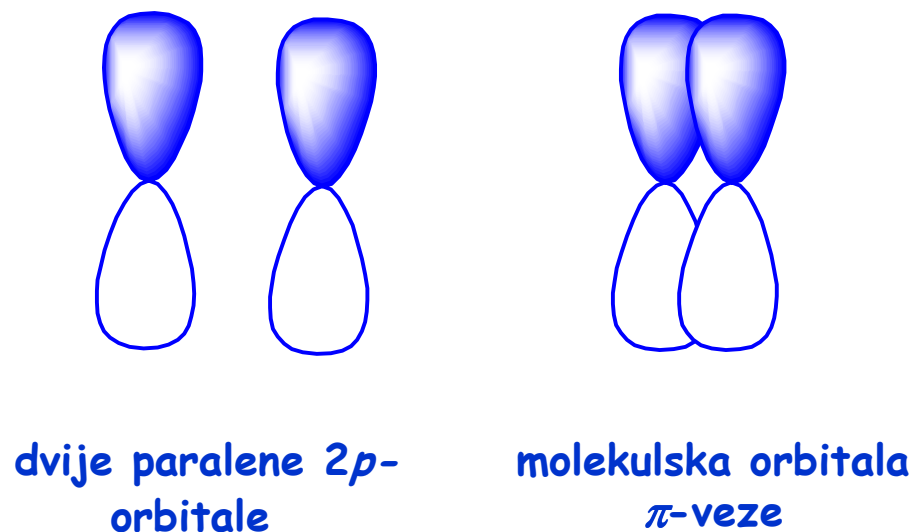


molekulska orbitala
 σ -veze

b) jedne $1s$ i jedne $2p$ -orbitale



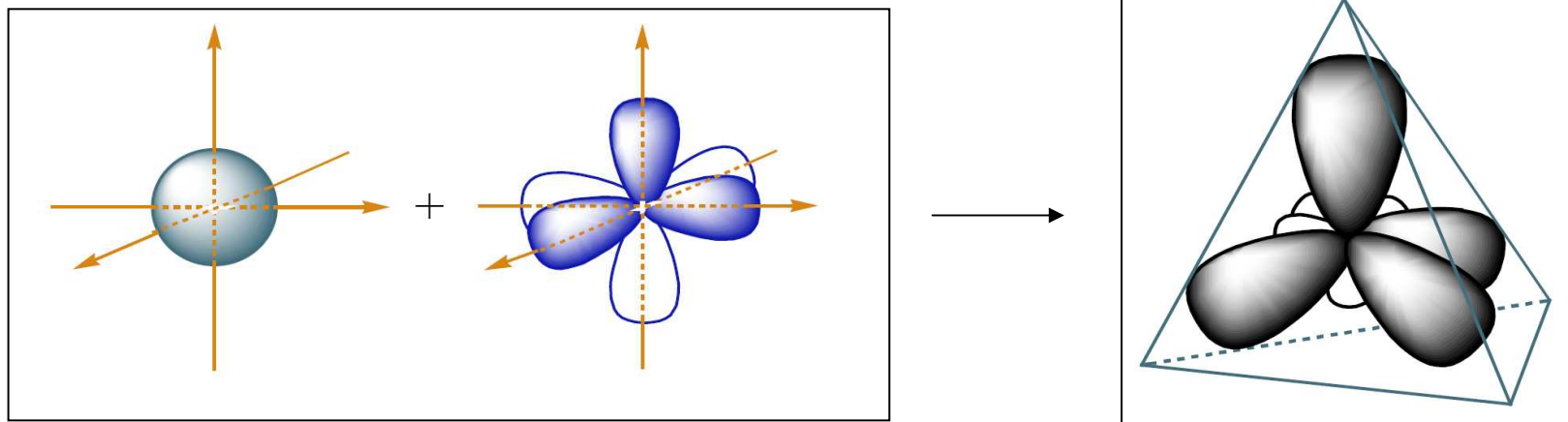
- višestruke veze organskih spojeva sastoje se od molekulskih orbitala π -veze koja nastaje kao rezultat međusobnog djelovanja (prekrivanja) p -orbitala smještenih na susjednim atomima:



2.5. Hibridne atomske orbitale

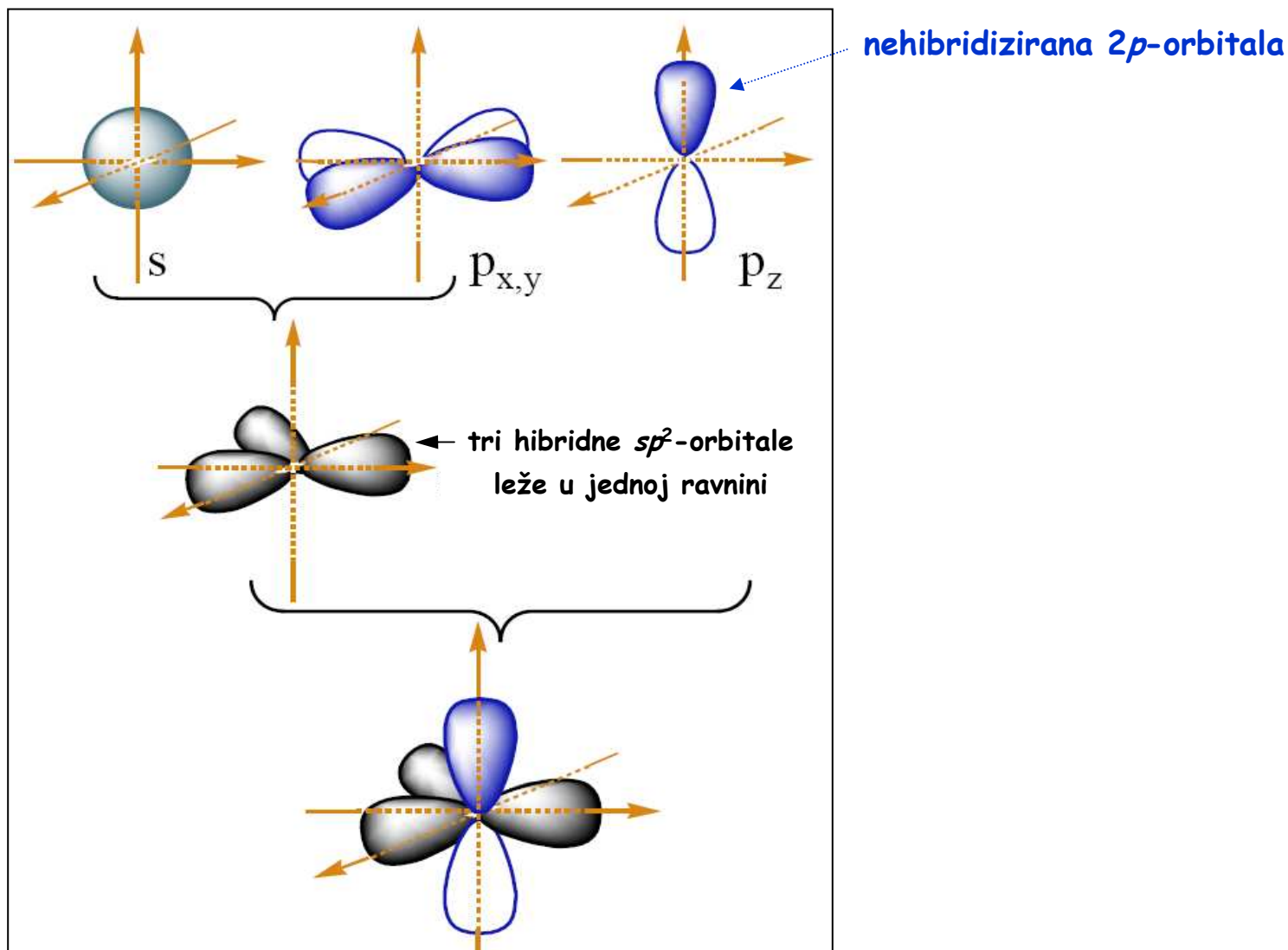
- **Hibridizacija** - kvantno-mehanički pristup kombinacije valnih funkcija (orbitala) i nastanak novih valnih funkcija (hibridne orbitale)
- **Model hibridnih orbitala (Pauling i Slater)** - pokušava objasniti uočene oblike i veze u molekulama koristeći hibridne orbitale individualnih atoma:
 - hibridne orbitale su rezultat kombinacije atomskih orbitala istog atoma (ovo "miješanje" utječe na prostorni raspored i energiju hibridnih orbitala)
 - sp^3 , sp^2 i sp -hibridne orbitale

- sp^3 -hibridne orbitale: nastaju kombinacijom jedne $2s$ i triju $2p$ -atomskih orbitala; ukupno nastaju četiri hibridne sp^3 -orbitale usmjerene prema vrhovima tetraedra ($109,5^\circ$)

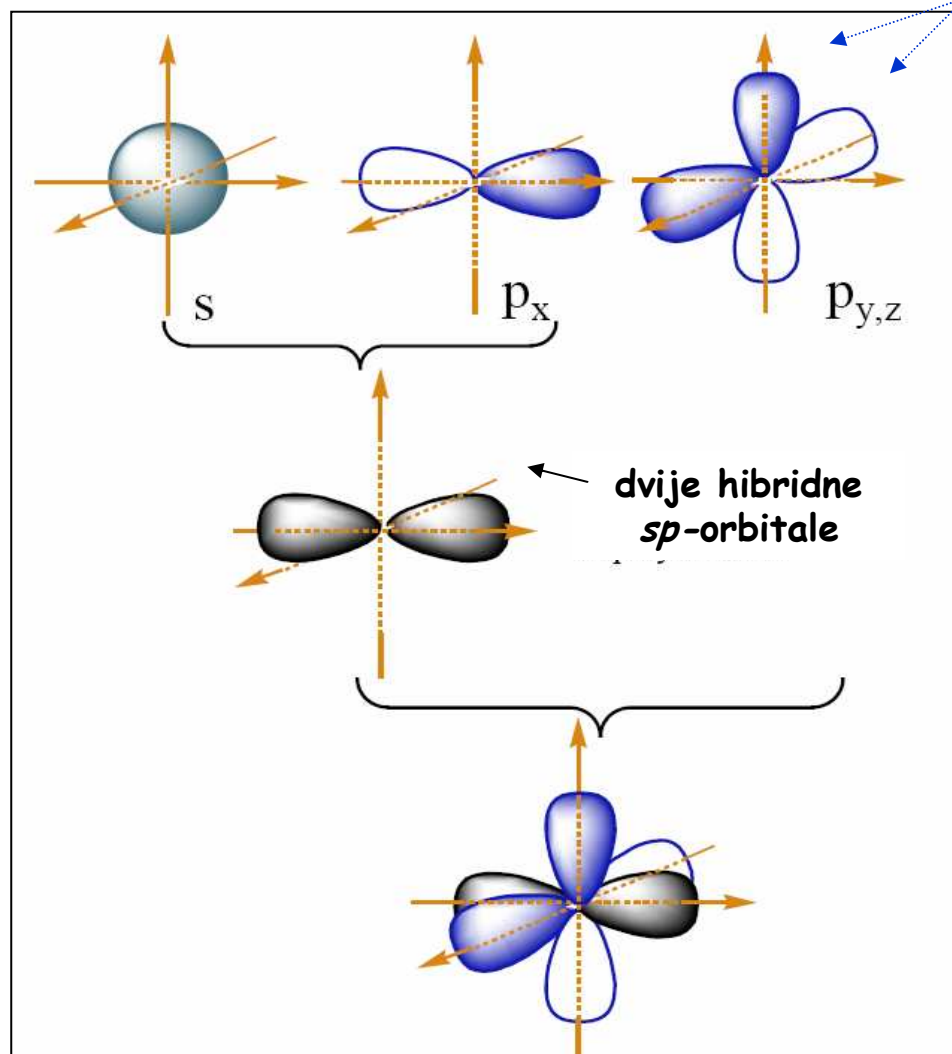


četiri hibridne sp^3 -orbitale

- sp^2 -hibridne orbitale: nastaju kombinacijom jedne $2s$ i dvije $2p$ -orbitale; tri hibridne sp^2 -orbitale smještene su pod kutom od 120°

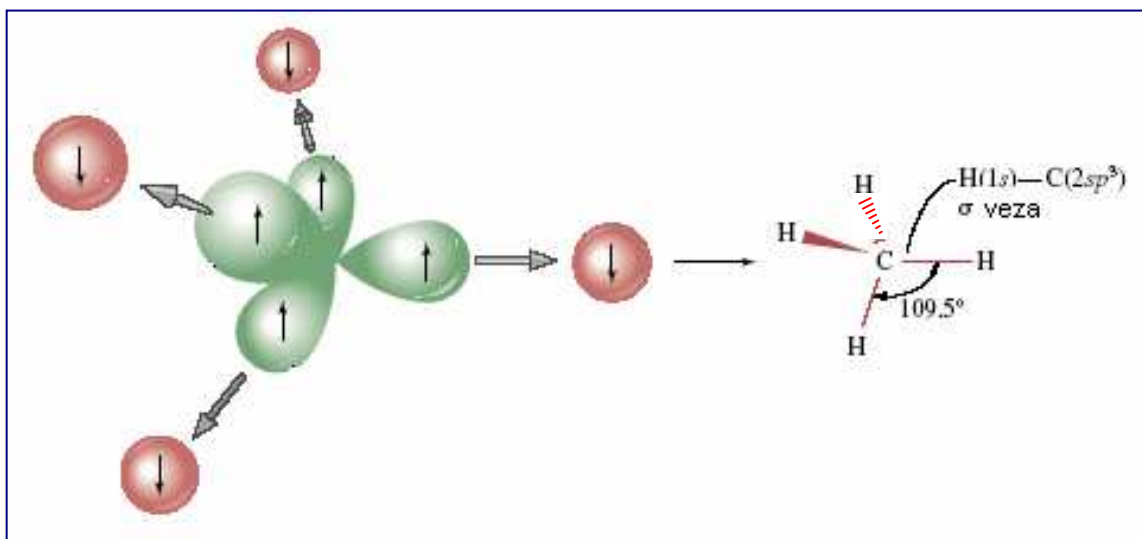
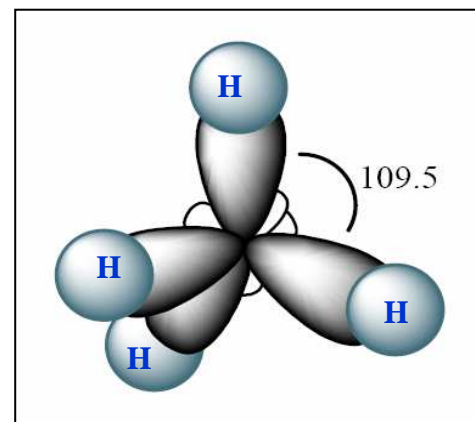


- ***sp*-hibridne orbitale:** nastaju kombinacijom jedne $2s$ i jedne $2p$ -orbitale; dvije hibridne *sp*-orbitale su linearne geometrije s kutom od 180°

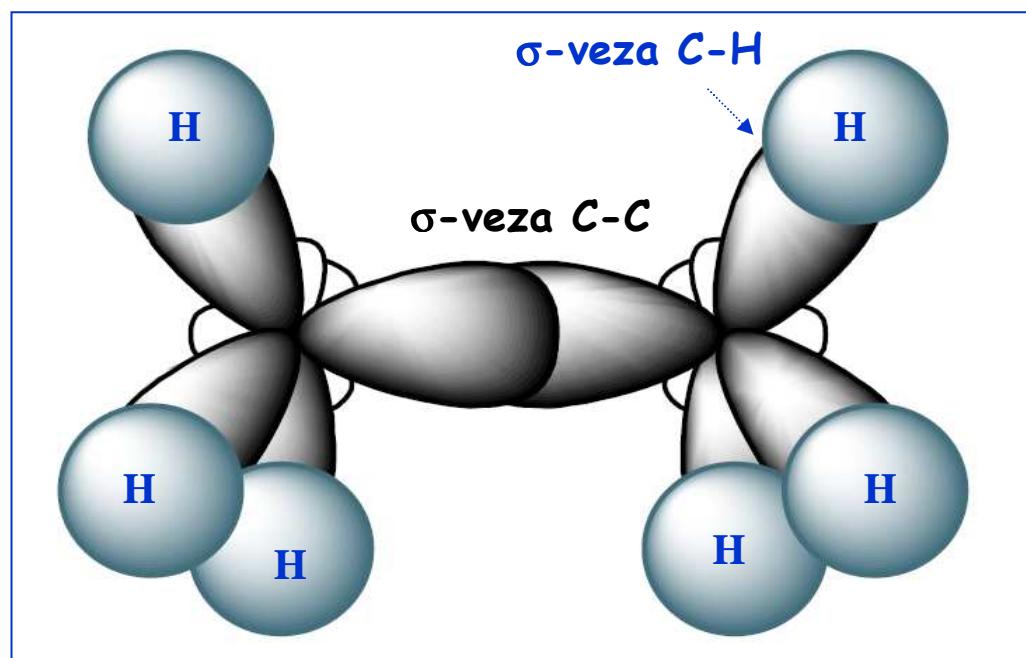


2.6. Primjeri jednostavnih organskih molekula s jednostrukom, dvostrukom i trostrukom vezom (orbitalna slika)

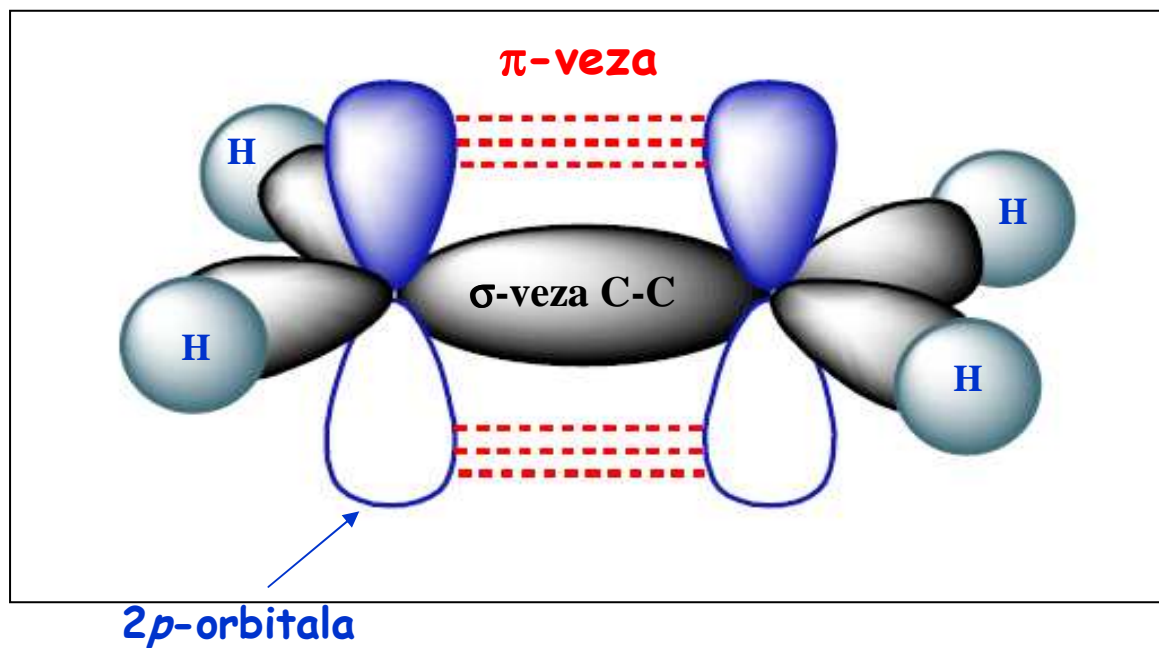
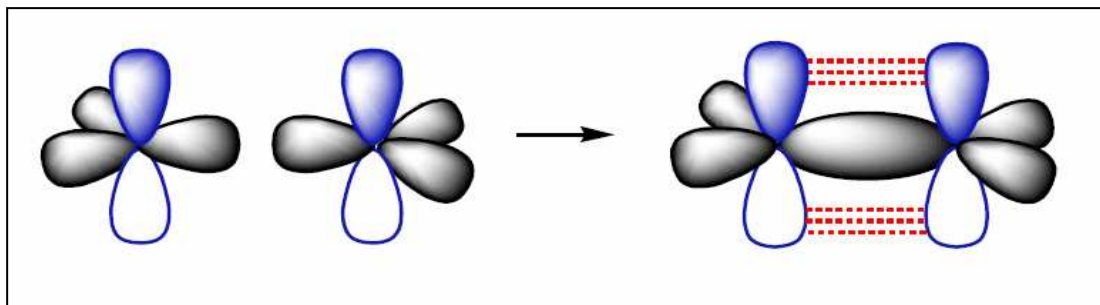
- METAN** - svaka sp^3 -hibridna orbitala ugljika (s jednim elektronom) preklapa se sa $1s$ -orbitalom vodika tvoreći četiri σ -veze $C(2sp^3)-H(1s)$ usmjerene prema vrhovima tetraedra:



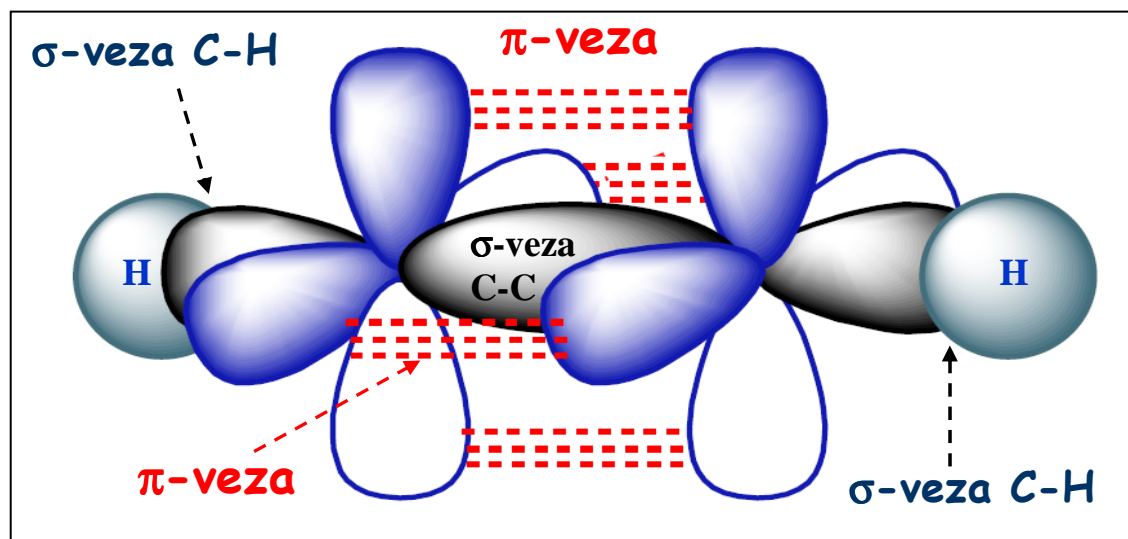
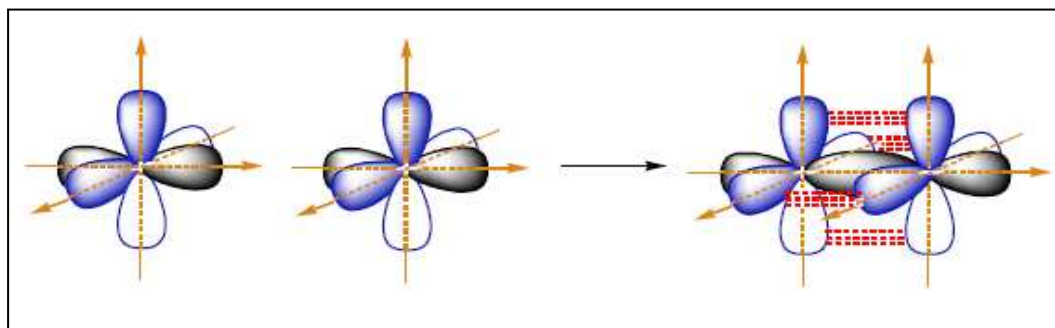
- **ETAN** - sp^3 -hibridizirani ugljikov atom svake metilne grupe ($-CH_3$) povezan je s tri vodika σ -vezama $C(2sp^3)-H(1s)$ kao kod metana, dok su dva ugljikova atoma povezana σ -vezom $C(2sp^3)-C(2sp^3)$:



- **ETEN (ETILEN)** - sp^2 -hibridizirani ugljikov atom povezan je s tri vodika σ -vezama $C(2sp^2)-H(1s)$, dok su dva ugljikova atoma povezana **DVOSTRUKOM** vezom koja se sastoji od σ -veze $C(2sp^2)-C(2sp^2)$ i π -veze (preklapanje dvije $2p$ -orbitale):

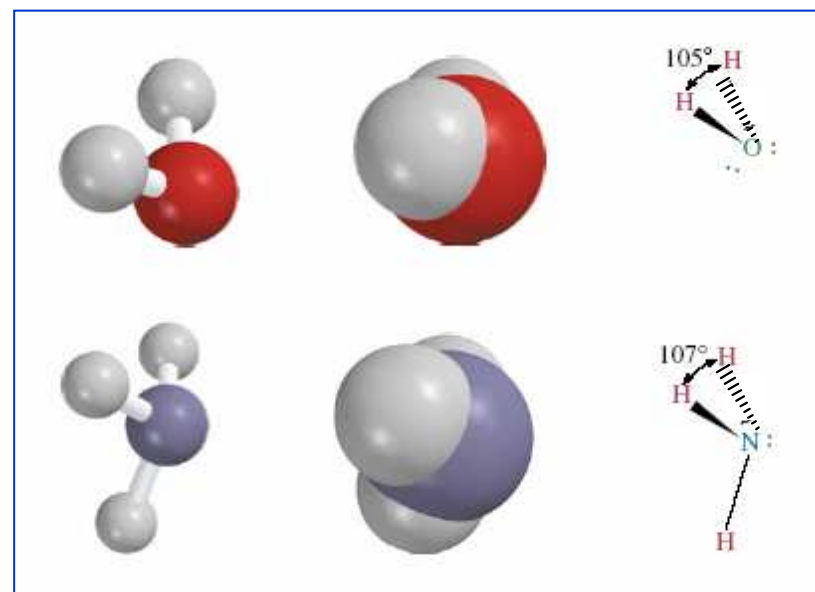
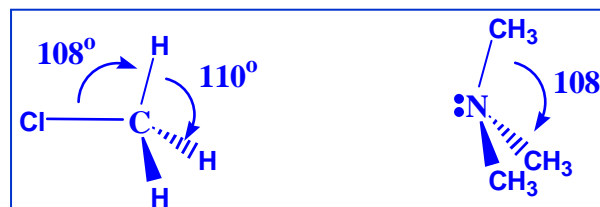


- **ETIN (ACETILEN)** – sp -hibridizirani ugljikov atom povezan je s vodikom σ -vezom $C(2sp)-H(1s)$, dok su dva ugljikova atoma povezana TROSTRUKOM vezom koja se sastoji od σ -veze $C(2sp)-C(2sp)$ i dvije π -veze (prekrivanje paralelnih p -orbitala):



2.7. Vezni kutovi - nisu nužno jednaki kod nesimetrično supstituiranih ugljikovih atoma i kod atoma s neveznim elektronima:

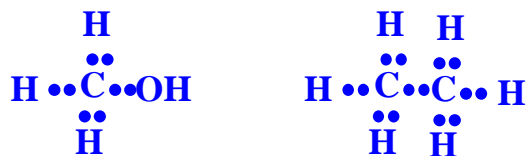
- MODIFICIRANE HIBRIDNE ORBITALE:** interorbitalni kut raste s porastom *s*-karaktera orbitale (elektronegativni klor odvlači elektrone od ugljika, a budući su *p*-elektroni dalje od jezgre, veza C-Cl ima više *p*-, a manje *s*-karakter)
- ODBIJANJE ELEKTRONSKIH PAROVA VALENTNE LJUSKE:** vezni i nevezni elektroni nastoje se udaljiti što je moguće više



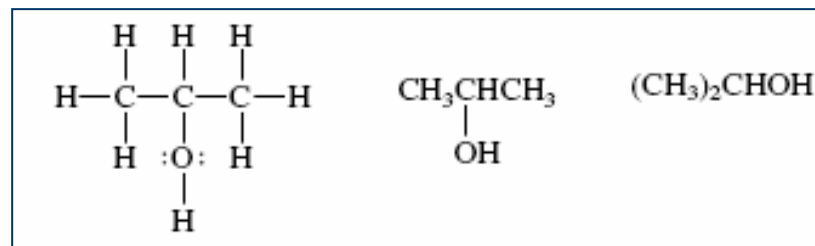
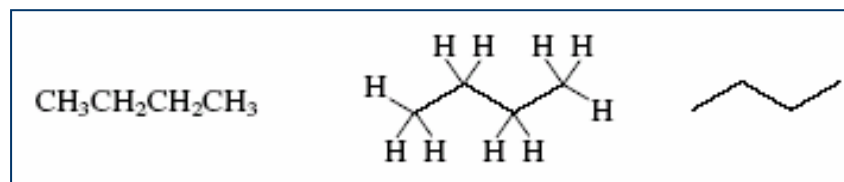
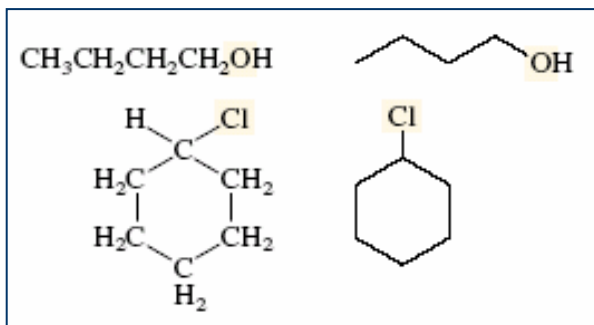
3. STRUKTURA I SVOJSTVA ORGANSKIH SPOJEVA

3.1. Strukturne formule

- Lewisove formule:



- kondenzirane strukturne formule



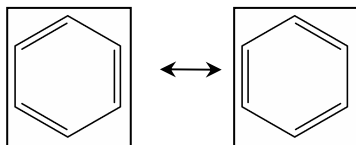
3.2. Rezonancija - stabiliziranje molekule ili iona delokalizacijom elektrona

L. Pauling (1930.-tih god.):

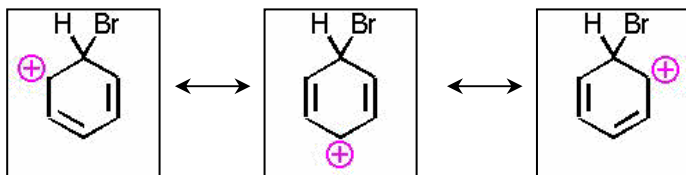
- mnoge molekule i ioni se najbolje opisuju preko dvije ili više Lewisovih struktura
- individualne Lewisove strukture se nazivaju rezonancijskim strukturama
- prikazi rezonancijskih struktura dobivaju se pomicanjem neveznih elektrona i π -veza kod sustava s 2 ili više susjednih p -orbitala u istoj ravnini, bez izmjene položaja jezgara
- molekula ili ion je rezonancijski hibrid rezonancijskih struktura (rezonancijski hibrid ima jedinstvenu strukturu, tako da se ne javlja čas jedna, a čas druga rezonancijska struktura)
- (\longleftrightarrow) - redistribucija valentnih elektrona, a ne ravnoteža
- delokalizacija elektrona je energetski povoljna (rezonancijski hibrid je energetski povoljniji od bilo koje pojedinačne rezonancijske strukture)

Česte rezonancije u organskim molekulama:

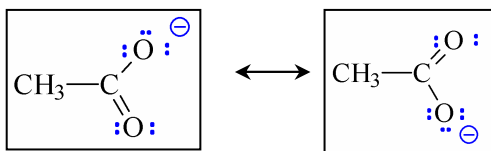
Aromatska:



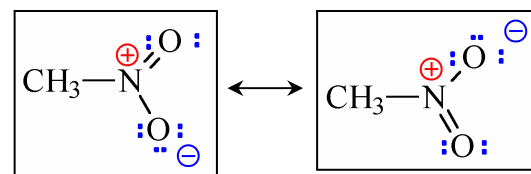
Kationska:



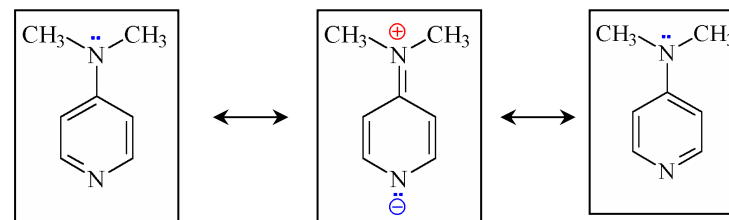
Anionska:



Neutralna dipolarna:

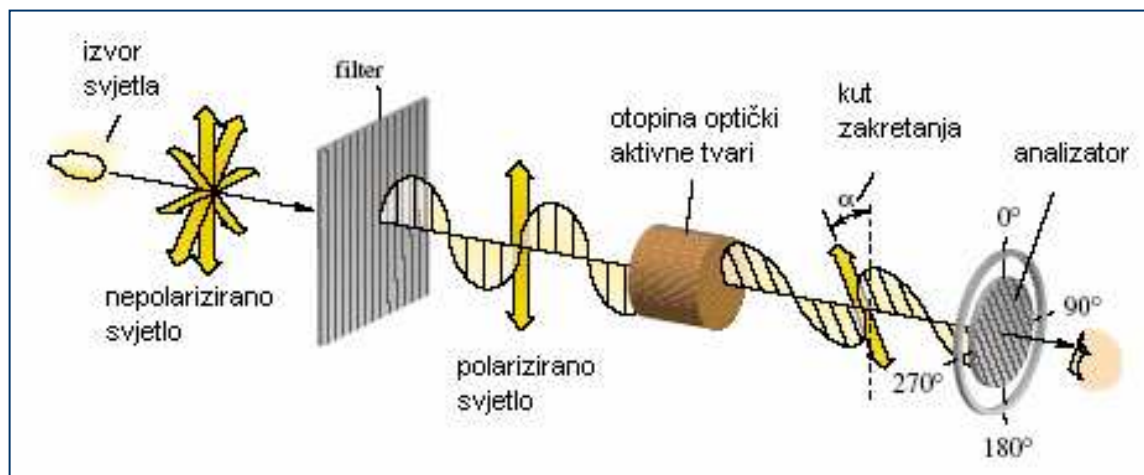


Donor-akceptorski parovi:



3.3. Optička aktivnost i kiralnost

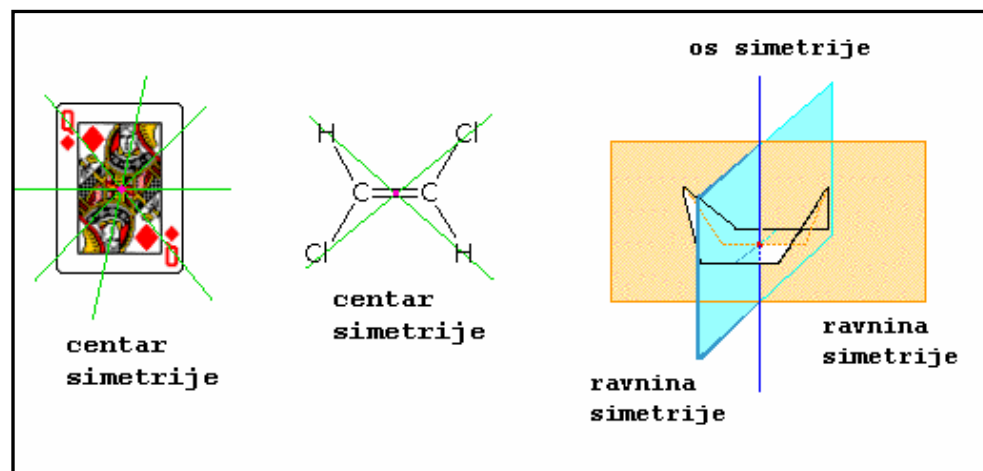
- OPTIČKA AKTIVNOST:** zakretanje ravnine polariziranog svjetla organskih spojeva u otopini (J.-B. Biott, 1815. god.) i anorganskih kristalnih tvari (F. J. Arago, 1811. god.)



- kut zakretanja ovisi o:** asimetričnoj strukturi organskog spoja, valnoj duljini svjetla, duljini kivete, koncentraciji spoja, specifičnoj težini otapala i temperaturi otopine; kod anorganskih spojeva kut zakretanja ovisi o njihovoj kristalnoj strukturi
- Van't Hoff i Le Bel (1874. god.)** - tetraedarski model ugljika - doprinos objašnjenju optičke aktivnosti

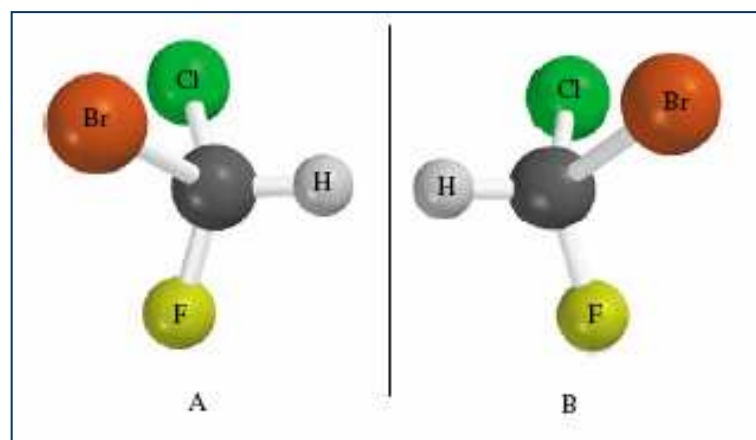
simetrija objekta i molekule se opisuje elementima simetrije (zrcalne osi, središte i ravnine simetrije) koji povezuju ekvivalentne dijelove

- **kiralno** - (grč. *cheir* = ruka) geometrijsko svojstvo nemogućnosti preklapanja sa svojom zrcalnom slikom zbog asimetrije - odsutnosti elemenata simetrije (L. Kelvin i W. H. Thompson, 1883. god.);
kiralne molekule - **optički aktivne** (kiralnost nužan ali ne i dostatan uvjet za optičku aktivnost spoja)
- **akiralno** - (odsustvo kiralnosti) posjeduje najmanje jedan element simetrije;
akiralne molekule - **optički neaktivne**



Postojanje "kiralnog središta" (središta asimetrije) je uvjet za optičku aktivnost molekule; najčešće je to asimetričan ugljikov atom "kiralni ugljik" (ugljik povezan sa četiri različita atoma ili skupine)*.

- **Enantiomeri:** kiralne molekule u zrcalnom odnosu, a koje se uzajamno ne mogu preklopiti - članovi enantiomernog para zakreću ravninu polariziranog svjetla za jednaki kut, ali u suprotnim smjerovima (u slučaju zakretanja u smjeru kazaljke na satu radi se o desnozakrećem (+)-enantiomeru, a u suprotnom smjeru je lijevozakrećući (-))



A i B su enantiomeri

*-središte kiralnosti osim atoma može biti molekulska podstruktura (npr. prsten) ili pak čitava molekula (npr. lijeva i desna DNA uzvojnica)

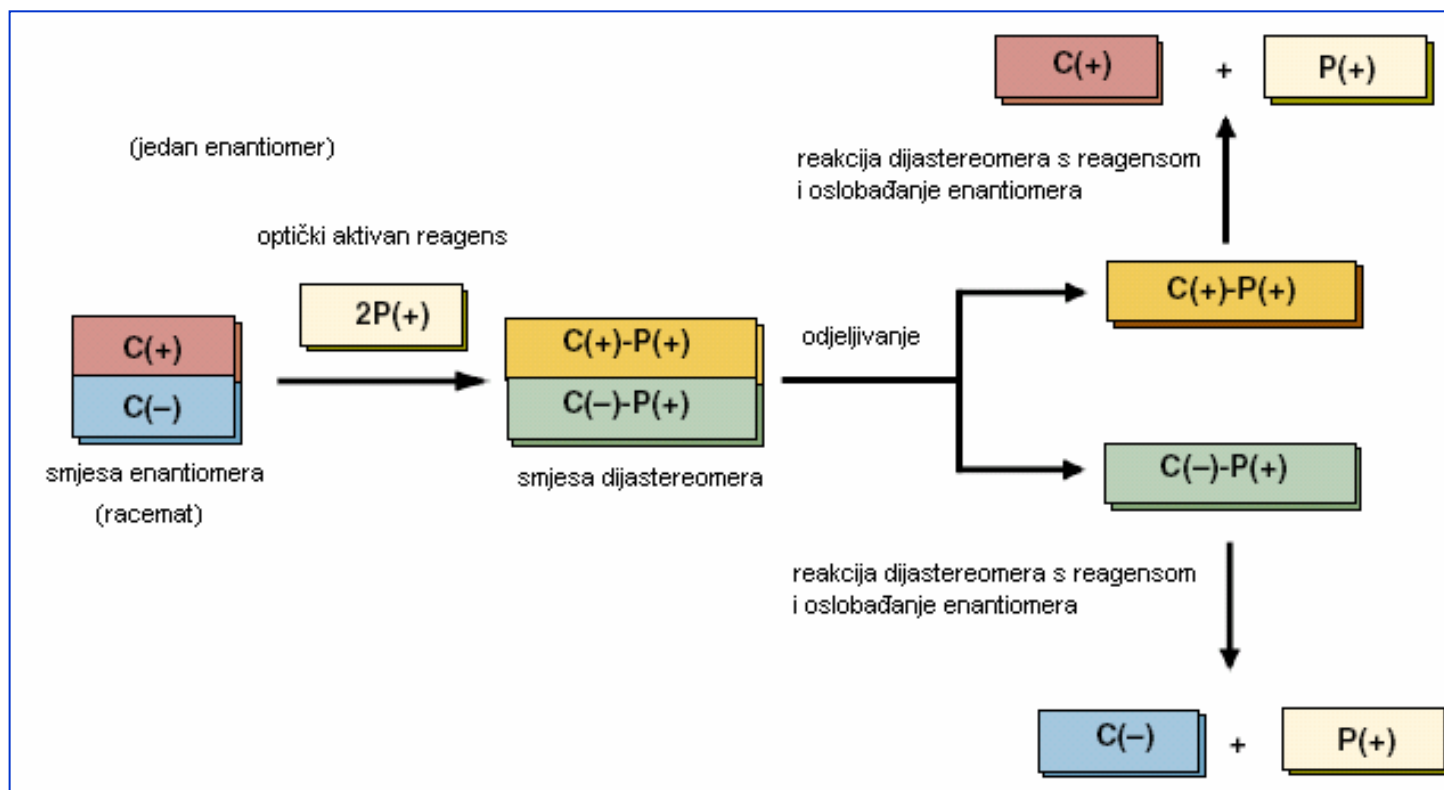
Enantiomeri s više središta kiralnosti se razlikuju po apsolutnoj konfiguraciji svih središta kiralnosti (zrcalni odnos, primjeri str. 36); fizička svojstva su im obično identična (T_f , T_v , gustoća) osim kuta zakretanja polariziranog svjetla; mogu se razlikovati po biološkoj aktivnosti ili mirisu, npr. *R*-limonen (miris naranče) i *S*-limonen (miris limuna)

Dijastereomeri s više središta kiralnosti se razlikuju u konfiguraciji jednog ili više, ali ne i svih središta kiralnosti (nisu u zrcalnom odnosu, primjeri str. 36); imaju različita fizička i kemijska svojstva (mogu se međusobno odijeliti separacijskim tehnikama)

Racemat: smjesa jednakih količina dva enantiomera (npr. (+)-2-butanol i (-)-2-butanol) koja ne pokazuje optičku aktivnost, budući da svaki enantiomer zakreće ravninu polariziranog svjetla za isti iznos, ali u suprotnim smjerovima; označava se (\pm); npr. (\pm)-2-butanol

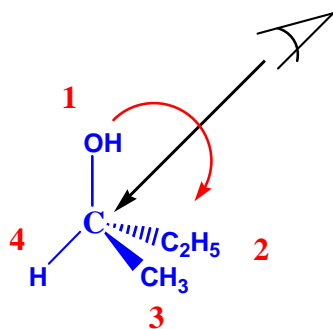
L. Pasteur (1848. god.) - prvo razdvajanje enantiomera (+) i (-)-tartarata (soli vinske kiseline)

Klasično razdvajanje enantiomera iz racemične smjese (*"optičko razdvajanje racemata"*) - temelji se na prevođenju u diastereomere u reakciji s optički čistim reagensom, a zatim slijedi razdvajanje diastereomera, te regeneracija:

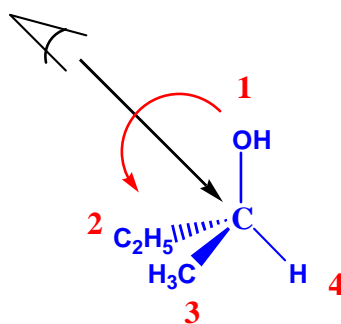


3.3.1. Apsolutna konfiguracija - prostorni raspored četiri skupine vezane za kiralno središte

- CIP-sustav - pravilo sekvence (Cahn-Ingold-Prelog):
 - 1) skupine vezane za kiralno središte označavaju se 1-4, gdje je skupina 1 najvišeg, a 4 najnižeg prioriteta (skupina je prioritetnija što je masa atoma neposredno vezanog za kiralno središte veća)
 - 2) molekula se zatim promatra u smjeru kiralno središte \rightarrow 4 (suprotna strana od skupine najnižeg prioriteta)
 - 3) ako su preostali supstituenti 1-3 smješteni u smjeru kazaljke na satu tada je to *R*-konfiguracija, a kada se radi o suprotnom smjeru od kazaljke na satu riječ je o *S*-konfiguraciji.



(*R*)-2-butanol

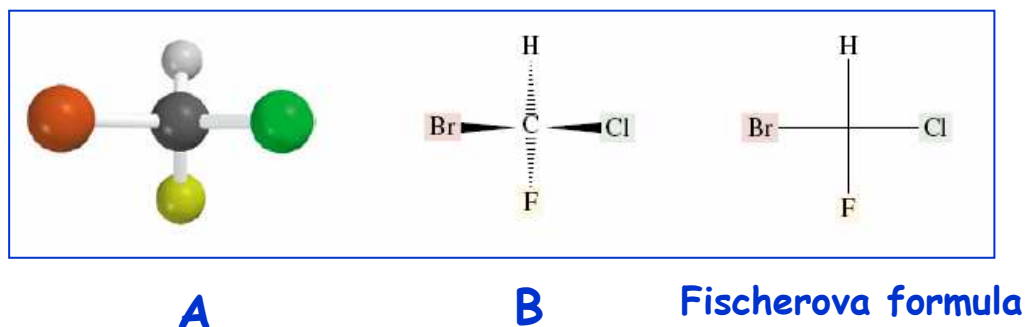


(*S*)-2-butanol

klinaste projekcijske formule

3.3.1.1. Fischerove projekcijske formule

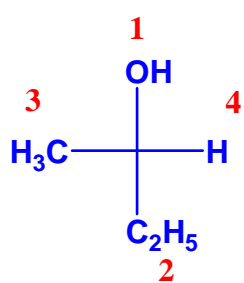
- zasjenjenu konformaciju klinaste formule (A) treba usmjeriti tako da su na dvodimenzijskoj formuli (B) crtkani klinovi vertikalni, a puni klinovi horizontalni; zatim se načini dvodimenzijaska projekcija, dok se kiralni ugljik ne crta nego se zamišlja na sjecištu vertikalnih i horizontalnih linija:



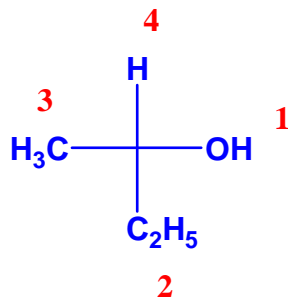
- zakretanje projekcijske formule za 90° i izmjena položaja bilo koja dva atoma (skupine) dovodi do inverzije apsolutne konfiguracije, a zakretanjem za 180° nema promjene apsolutne konfiguracije

Pripisivanje apsolutne konfiguracije Fischerovim formulama:

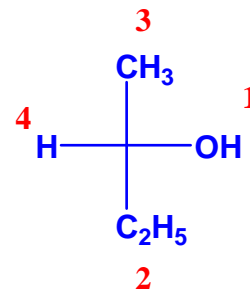
- 1) odredi se prioritetni raspored 1-4
- 2) utvrdi se da li su skupine 1-3 smještene u smjeru kazaljke na satu ili u obrnutom smjeru
- 3) ako se skupina 4 nalazi na vertikalnoj liniji kod smjera kazaljke na satu 1-3 radi se o (*R*)-konfiguraciji, a kod suprotnog smjera o (*S*)-konfiguraciji
- 4) ako je skupina 4 na horizontalnoj liniji smjer kazaljke na satu 1-3 ukazuje na (*S*)-konfiguraciju, a suprotan smjer 1-3 na (*R*)-konfiguraciju



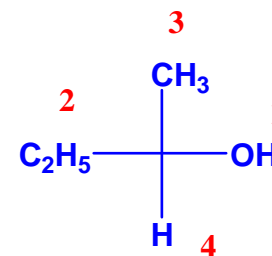
(*S*)



(*R*)

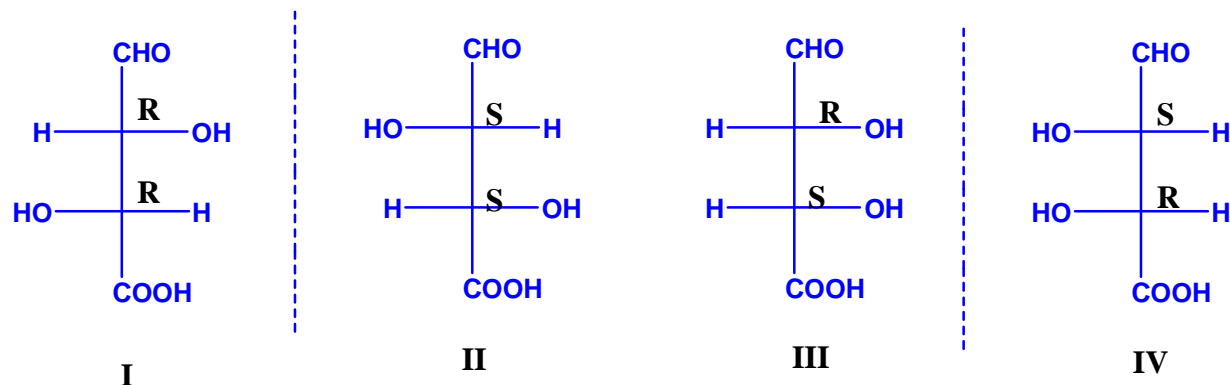


(*S*)



(*R*)

- spojevi s nekoliko kiralnih središta - s porastom broja kiralnih središta raste broj mogućih stereoizomera* (najveći broj je 2^n ; n - broj kiralnih središta)



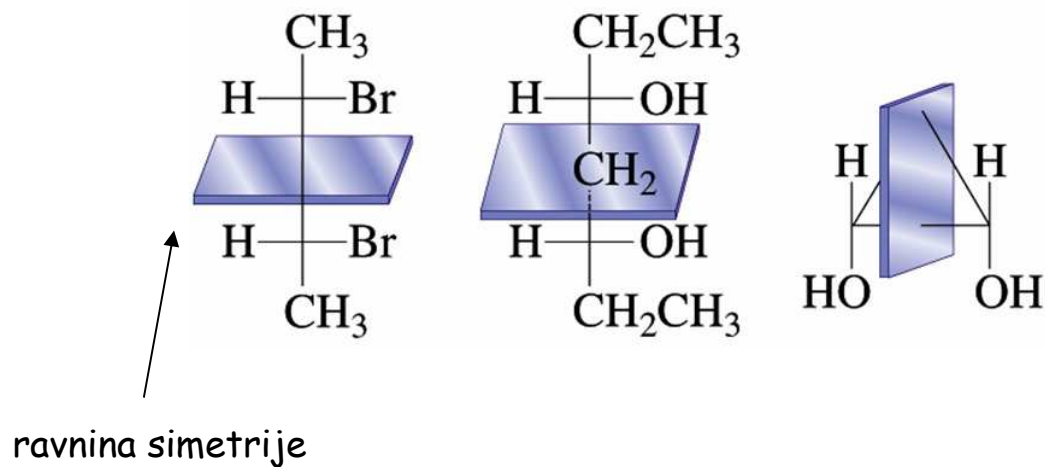
I i II, III i IV - enantiomeri

I i III, II i IV, I i IV, II i III - diastereomeri

* - detaljnije na str. 39

- **mezo spoj** - sadrži više od jednog kiralnog središta, a kiralna središta su zrcalne slike (molekula posjeduje unutarnju ravninu simetrije); molekula je akiralna (iako sadrži kiralna središta) i ne zakreće ravninu polariziranog svjetla

primjeri mezo spojeva:

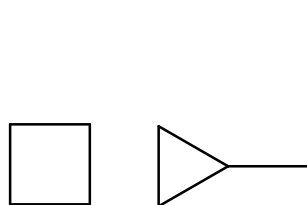


3.4. Pregled osnovnih vrsta izomerije

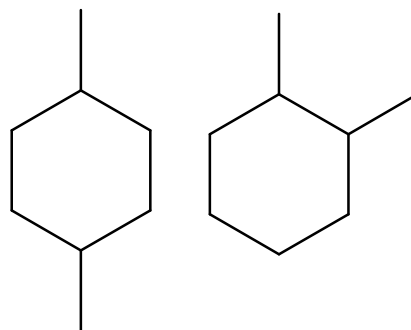
- **IZOMERI:** različiti spojevi iste molekulske formule, dijele se na strukturne (konstitucijske) izomere i stereoizomere

	<i>osnovna razlika</i>
Strukturni izomeri (konstitucijski)	struktura molekule
izomeri lanca	stupanj razgranatosti molekule
položajni izomeri	položaj supstituenata u lancu ili prstenu
izomeri veza	položaj dvostrukih i trostrukih veza
izomeri funkcijskih skupina	vrsta funkcijske skupine
keto-enolni tautomeri	(2.dio, str. 30)

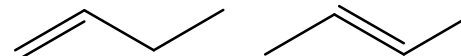
Primjeri strukturnih izomera



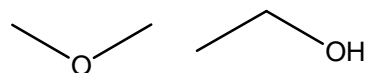
izomeri lanca



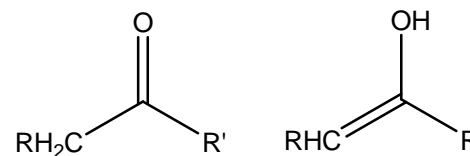
položajni izomeri



izomeri veza



izomeri funkcijske skupine

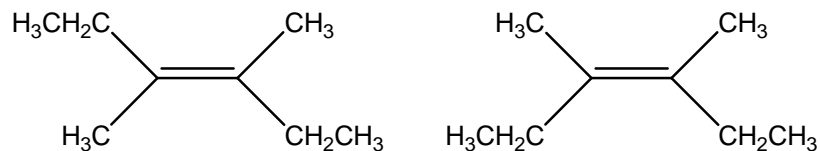


keto-enolni tautomeri

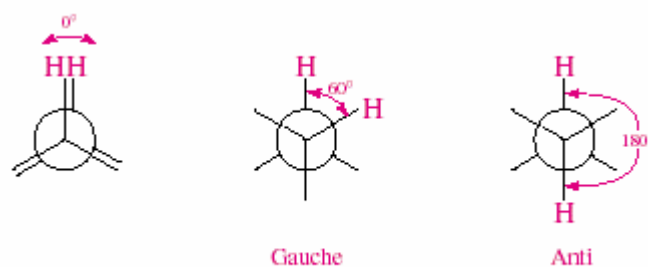
osnovna razlika

Stereoizomeri	konfiguracija (orijentacija atoma u prostoru)
geometrijski izomeri	kod alkena (<i>cis</i> , <i>trans</i> , <i>E</i> , <i>Z</i> izomeri, 2. dio, str. 15)
optički izomeri:	
<i>enantiomeri</i>	razlika u konfiguraciji svih središta kiralnosti (u zrcalnom odnosu, a ne mogu se preklopiti)
<i>dijastereomeri</i>	razlika u konfiguraciji jednog ili više središta kiralnosti (nisu u zrcalnom odnosu)
konformacijski izomeri	jednaka konfiguracija, a različita konformacija (npr. kod alkana, zvjezdasta, zasjenjena konformacija 2. dio, str. 9)

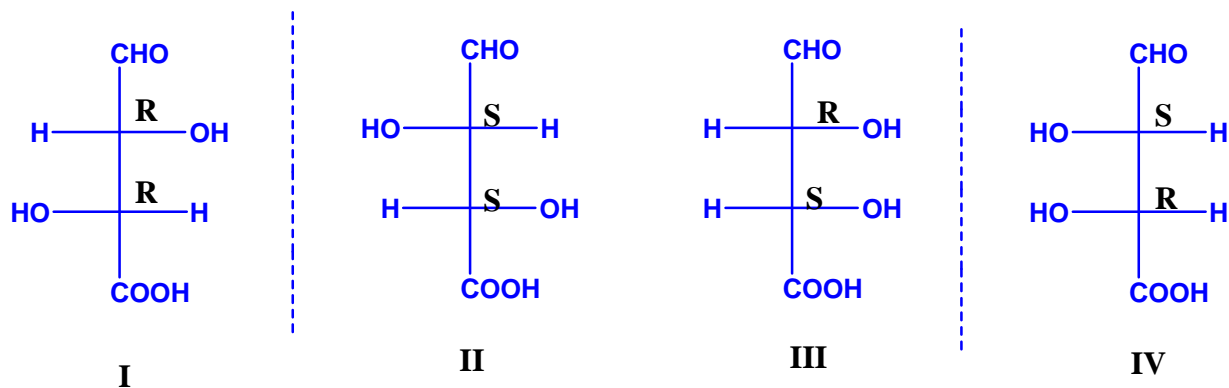
Primjeri stereoizomera



geometrijski izomeri (detaljnije 2. dio, str. 16)



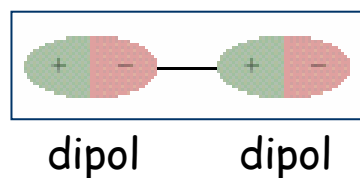
karakteristični konformacijski izomeri (detaljnije 2. dio, str. 9)



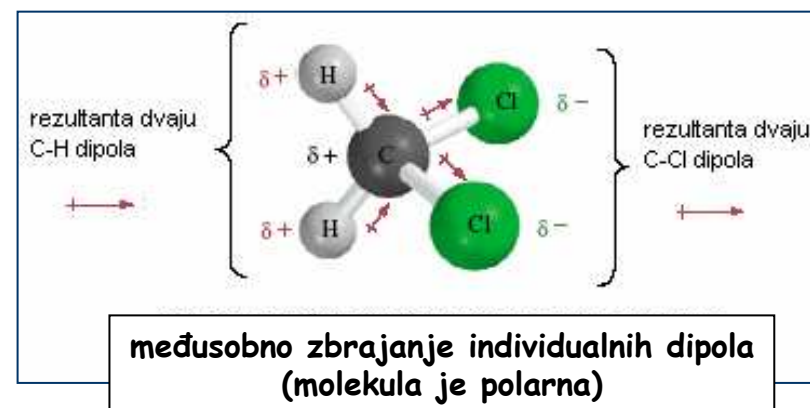
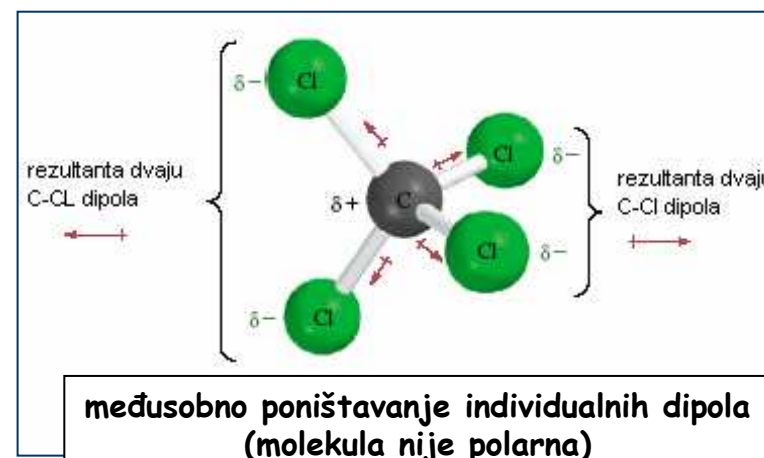
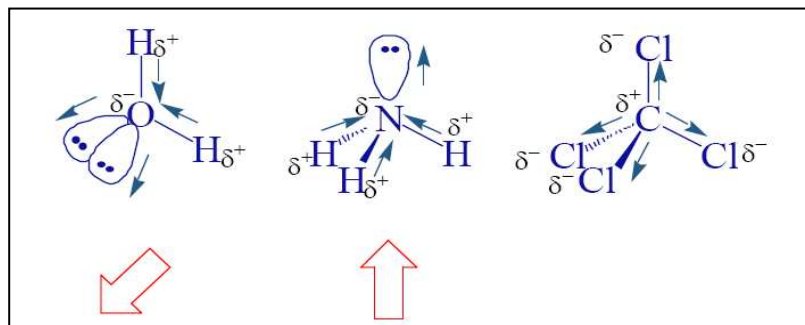
optički izomeri (detaljnije na str. 36)

3.5. Fizička svojstva i molekulska struktura

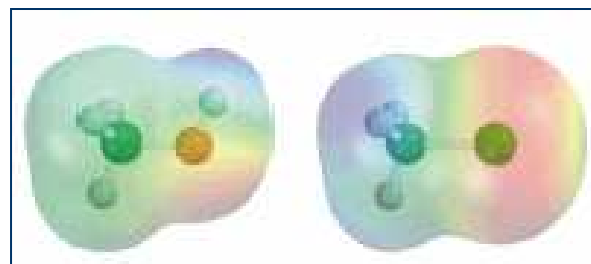
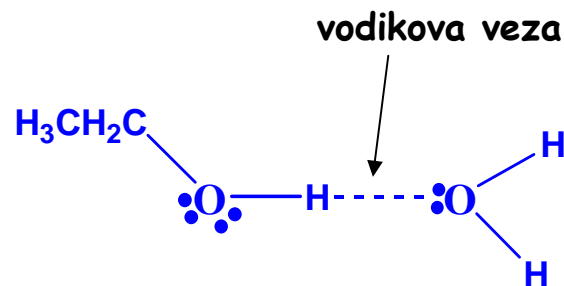
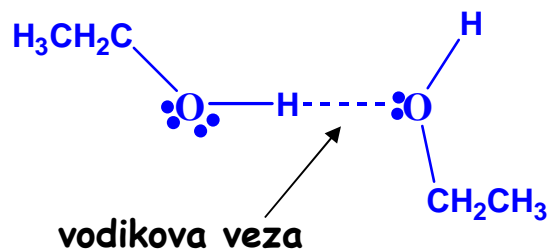
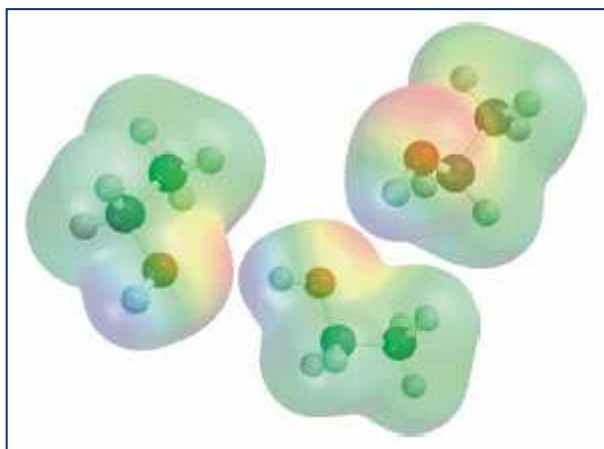
- dipol-dipol veza:** postojanje dipolnog momenta zbog nejednolike distribucije veznih elektrona uzrokuje slabu asocijaciju molekula zbog dipol-dipol privlačenja



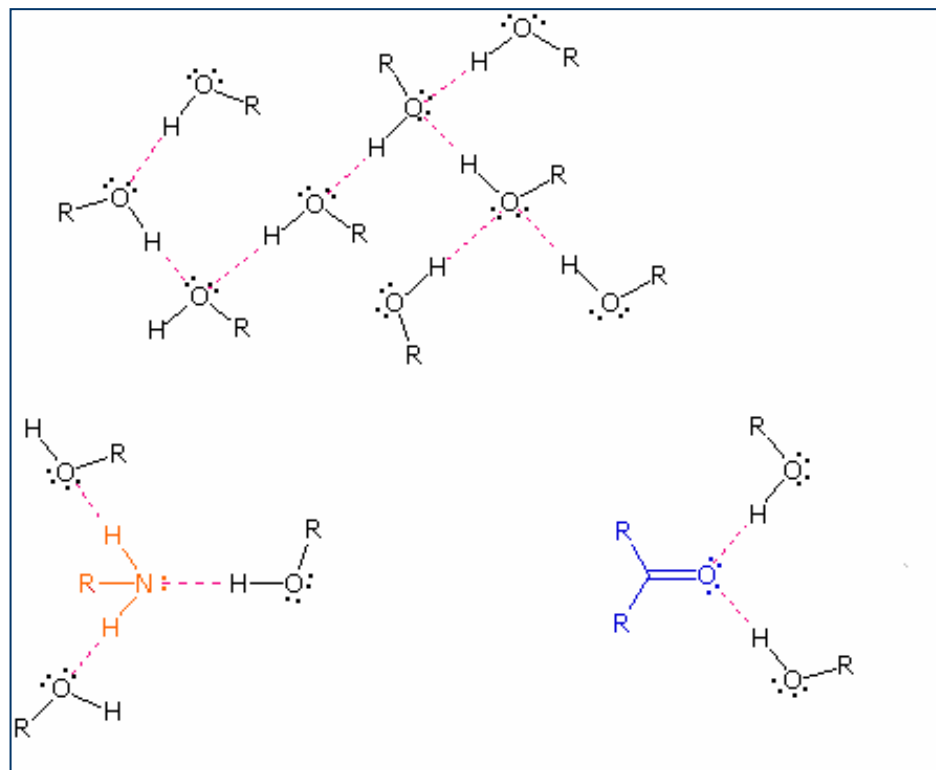
Polarnost molekule je vektorska suma individualnih polariteta (\rightarrow):



- **Van der Waalsova veza:** kod nepolarnih molekula moguća je slaba interakcija induciranih dipola zbog gibanja elektrona i trenutne nejednolike raspodjele naboja
- **vodikova veza:** jaka dipol-dipol interakcija između H-atoma vezanog na mali elektronegativni atom (O, N, F...) i neveznog elektronskog para na drugom elektronegativnom atomu; može biti intermolekulska (međumolekulska) i intramolekulska (unutar molekule)



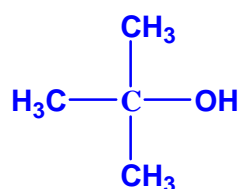
- molekula koja osigurava vodik za vodikovu vezu naziva se **donor**, dok molekula koja osigurava područje bogato elektronima koje privlači vodik naziva se **akceptor** (H_2O , ROH - donori i akceptori; $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$, RCOOR' , RCHO , RCOR' i sl. - akceptori):



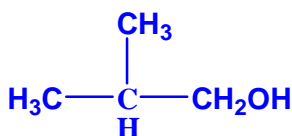
Zbog asocijacije vodikovom vezom stvari često imaju visoko vrelište i talište!

Topljivost - posljedica intermolekulskih veza "*slično se otapa u sličnome*", a ponekad i kiselo-baznih svojstava otapala (protonska-sa kiselim vodikom, npr. H_2O , ROH ,... i aprotionska, npr. dimetilsulfoksid, N,N-dimetilformamid,...) i tvari koja se otapa

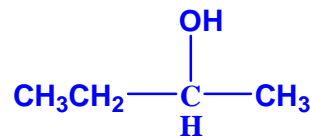
Vrelište, talište - raste porastom jakosti intermolekulskih veza tvari (osobito vodikove veze), te porastom kompaktnosti i simetričnosti individualnih molekula (npr. *tert*-butanol)



tert-butanol
(tercijarni butanol)



izobutanol



sec-butanol
(sekundarni butanol)



butanol

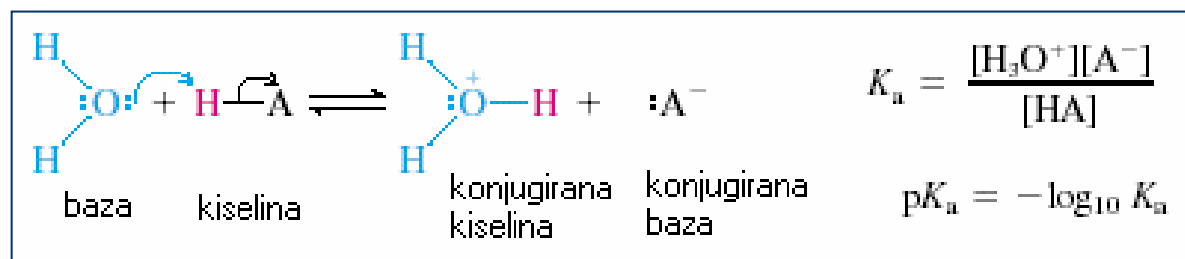
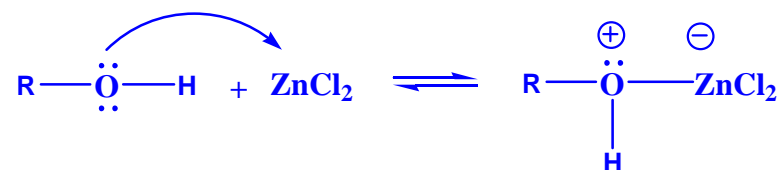
↖
(više talište od ostalih butil-alkohola)

3.6. Kiselo-bazna svojstva organskih spojeva

- Bronsted-Lowry:** kiseline su tvari koje mogu dati proton, a baze su tvari koje mogu primiti proton:



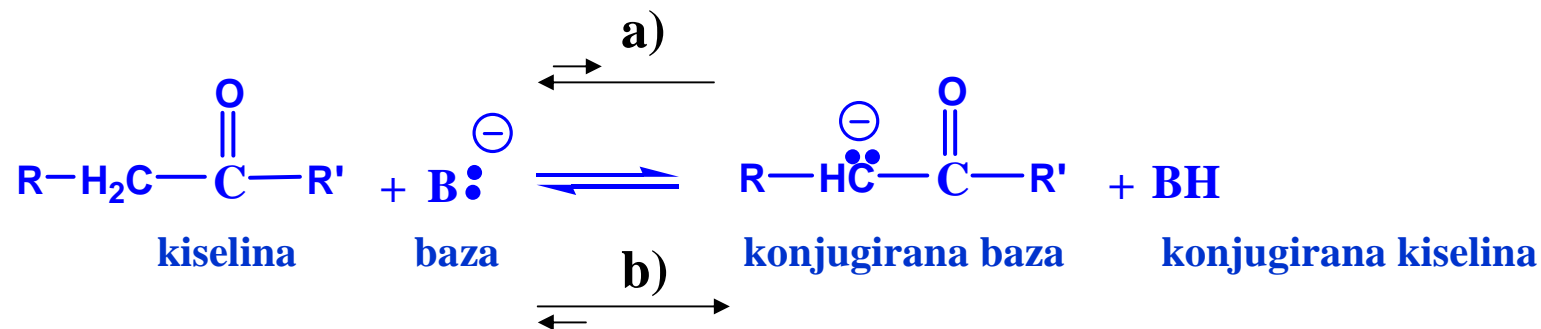
- Lewis:** kiseline su spojevi koji mogu primiti elektronski par, a baze mogu dati elektronski par nekoj kiselini:



- Kiselost i bazičnost su relativna svojstva molekula – određeni spoj može biti prema nekom spoju kiselina, a prema drugom baza (npr. H_2O).

Kiselo-bazna ravnoteža - ovisi o pK_a :

$$pK_r = pK_a(\text{kiseline}) - pK_a(\text{bazi konjugirane kiseline})$$



jaka kiselina daje slabiju konjugiranu bazu i obrnuto

pK_a za jednostavne ketone ≈ 20

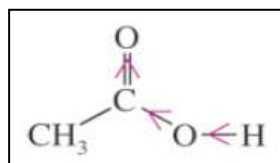
a) za slabu bazu npr. HCO_3^- ($pK_a = 10$) $\Rightarrow pK_r = 20 - 10 = 10 \Rightarrow K_r = 10^{-10}$

b) za jaku bazu npr. NH_2^- ($pK_a = 36$) $\Rightarrow pK_r = 20 - 36 = -16 \Rightarrow K_r = 10^{16}$

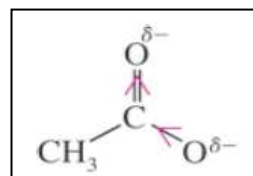
položaj kiselo-bazne ravnoteže pogoduje stvaranju slabije kiseline i slabije baze:
 jača kiselina + jača baza \rightleftharpoons slabija kiselina + slabija baza

3.6.1. Utjecaj strukture na kiselost i bazičnost

- **kiselost raste:**
 - spuštanjem u vertikalnoj koloni periodnog sustava
 - s lijeva na desno u horizontalnom redu periodnog sustava
 - zbog porasta elektronegativnosti
- **induktivno djelovanje** - polarizacija veze zbog djelovanja susjedne polarne veze ili skupine - induktivno djelovanje elektronegativnih atoma povećava kiselost

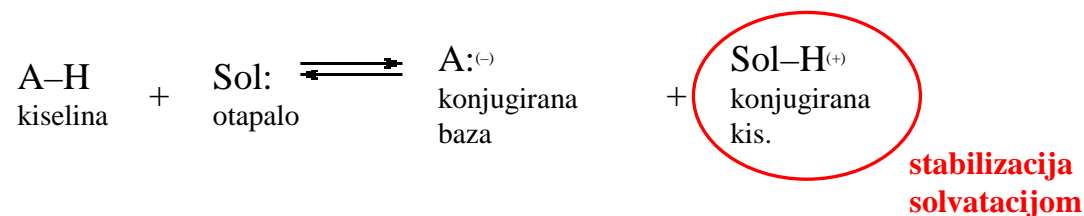


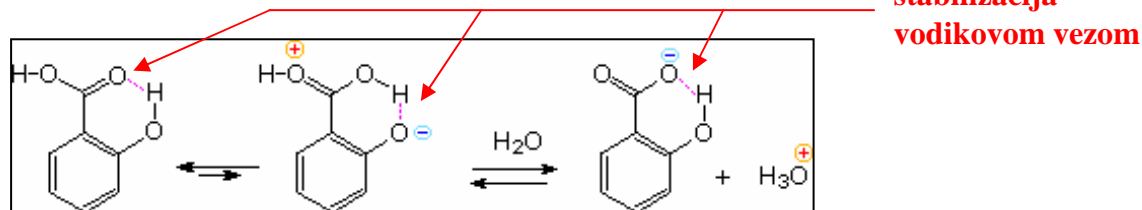
polarizirana karbonylna skupina odvlači elektrone od kiselog H



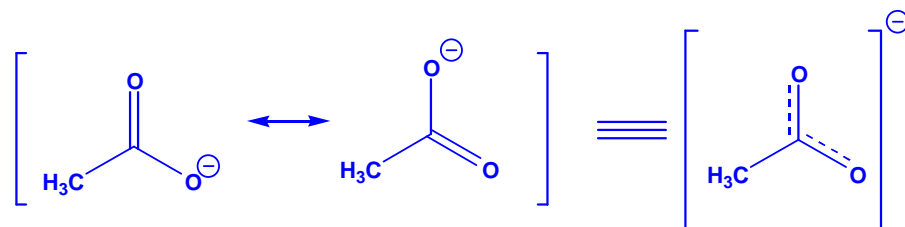
konjugirana baza je stabilizirana karbonylnom skupinom

- **prostorna djelovanja** - prostorno međudjelovanje različitih grupa (stabilizacija konjugirane baze ili kiseline solvatacijom ili vodikovom vezom)



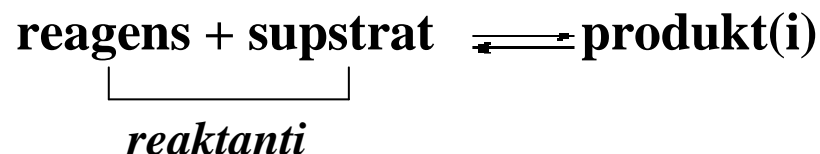


- djelovanje rezonancije - delokalizacija elektronskog para uzrokuje veću kiselost karboksilnih kiselina u odnosu na alkohole (konjugirana baza karboksilne kiseline razmjerno je jače stabilizirana rezonancijom u usporedbi s alkoksidnim anionom kod alkohola):



-
- Ijestvica kiselosti i pK_a -vrijednosti (H. Pine, *Organska kemija*, str. 99)

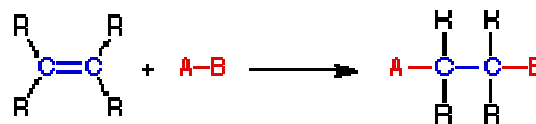
4. VRSTE REAKCIJA U ORGANSKOJ KEMIJI



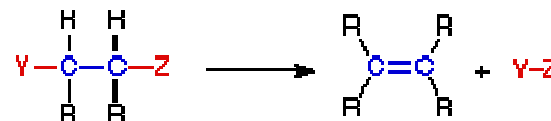
- **supstrat:** organska molekula kojoj se mijenja funkcijska skupina
- **reagens:** drugi reaktant u reakciji, može biti anorganski ili organski
- **otapalo:** protonsko ili aprotosko
- **katalizator:** često anorganski spoj ili enzim
- **reaktanti:** nukleofili (negativno nabijeni ili elektroneutralni sa slobodnim elektronskim parom) i elektrofili (pozitivno nabijeni ili neutralni kojima nedostaje par elektrona)
 - **nukleofil** je Lewisova baza - donor elekt. para (OH^- , X^- , CN^- , RO^- , H_2O ...)
 - **elektrofil** je Lewisova kiselina - akceptor elekt. para (H^+ , NH_4^+ , NO_2^+ , AlCl_3 , ...)

Reakcije na C-atomu su elektrofilne ili nukleofilne, a dijele se na:

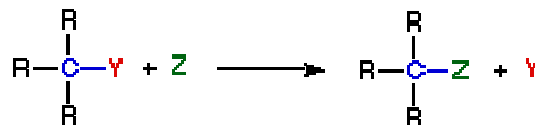
- **adicije** - kod nezasićenih spojeva "pucaju" dvostruke ili trostruke veze uz adiciju atoma ili atomskih skupina:



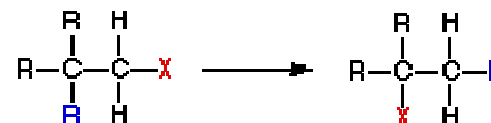
- **eliminacije** - atomi ili skupine se uklanjaju iz molekule uz nastanak višestrukih veza (suprotno od adicije):



- **supstitucije** - reagens daje atom ili skupinu koja zamjenjuje atom ili skupinu supstrata:



- **pregradnje** - nastanak novog razmještaja atoma ili skupina u molekuli (moguća kod adicije, supstitucije i eliminacije):



Karakteristične reakcije organskih spojeva uključuju kiselo-bazne reakcije. Oksidacije i redukcije nisu posebne vrste organskih reakcija, već odražavaju promjene elektronske gustoće na C-atomima tijekom određenih reakcija.

5. PODJELA I NOMENKLATURA ORGANSKIH SPOJEVA - FUNKCIJSKE SKUPINE

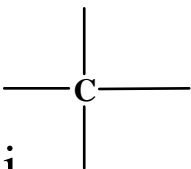
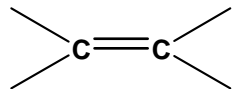

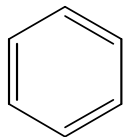
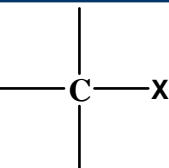
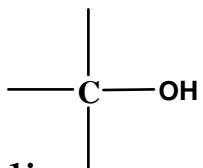
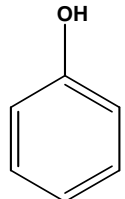
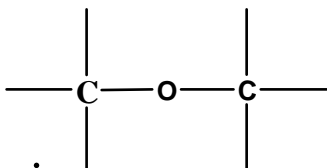
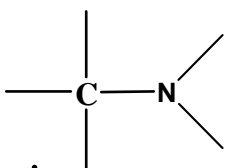
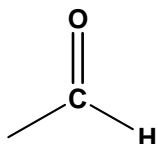
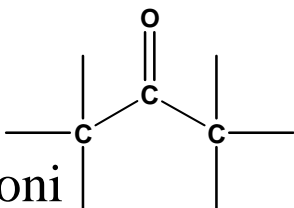
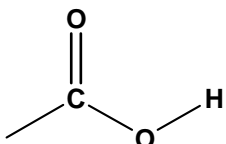
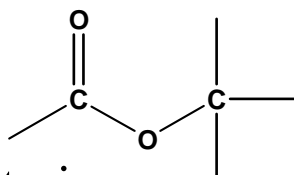
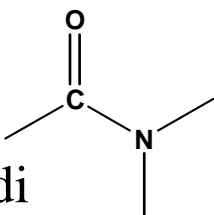
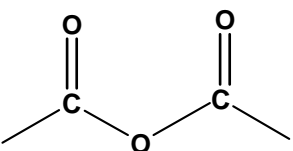
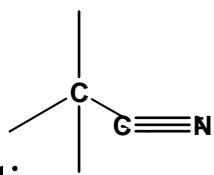
IUPAC nomenklatura (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), prijevod *SKTH/Kemija u industriji*, Zagreb 1989. god.; Vodič kroz IUPAC-ovu nomenklaturu organskih spojeva, Zagreb, 2002. god.

- **NOMENKLATURA UGLJIKOVODIKA:** osnovu imena čini najduži niz C-atoma koji se naziva prema grčkom korijenu riječi, a označava broj atoma u najduljem neprekinutom lancu

br. C-atoma	korijen naziva	br. C-atoma	korijen naziva
1.	met-	11.	undek-
2.	et-	12.	dodek-
3.	prop-	13.	tridek-
4.	but-	14.	tetradek-
5.	pent-	15.	pentadek-
6.	heks-	16.	heksadek-
7.	hept-	17.	heptadek-
8.	okta-	18.	oktadek-
9.	non-	19.	nonadek-
10.	dek-	20.	ikos-

5.1. Učestale organske funkcijske skupine

- funkcijske skupine određuju karakter pojedinih organskih spojeva

 alkani	 alkeni	 alkini	 aromati
 halogenalkani	 alkoholi	 fenoli	 eteri
 amini	 aldehidi	 ketoni	 karboksilne kis.
 esteri	 amidi	 anhidridi	 nitrili

- uobičajene kratice:

R – alkilna (alifatska) skupina

Ar – arilna (aromatska) skupina

X – atom halogena

Ph, Ø – fenilna skupina

Me – metilna skupina

Et – etilna skupina

Pr – propilna skupina

Bu – butilna skupina

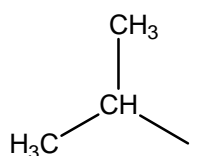
iPr – izopropilna skupina

pri – primarni

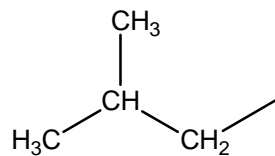
sec – sekundarni

tert – tercijski

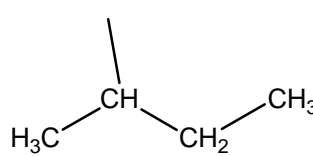
- trivijalna imena razgranatih skupina:



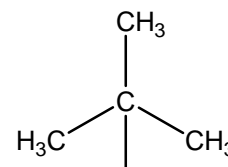
izopropil-



izobutil-



sec-butil-



tert-butil-

- kada su u molekuli prisutne dvije ili više funkcijskih skupina, tada treba odrediti nomenklaturnu prednost (IUPAC) funkcijske skupine prije imenovanja spoja, tako su najprioritetnije karboksilne kiseline i njihovi derivati, zatim slijede karbonilni spojevi, alkoholi, fenoli, itd. (H. Pine, *Organska kemija*, str. 87), druga funkcijska skupina je tada supstituent

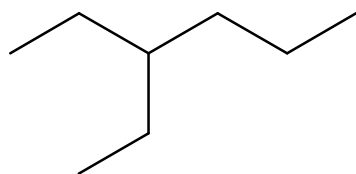
Prioritetni redoslijed odabranih funkcijskih skupina
za izbor glavne skupine (IUPAC)

rast prioriteta ↑

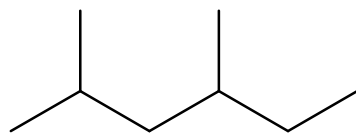
Vrsta	funkcijska skupina
karboksilne kiseline	-COOH
esteri	-COOR
acil-halogenidi	-COX
amidi	-CONH ₂
nitrili	-CN
aldehidi	-CHO
ketoni	-CO-
alkoholi	-OH
fenoli	-OH
amini	-NH ₂
eteri	-OR

5.1.1. Alkani (RH)

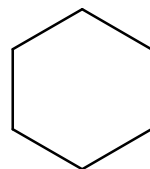
- korijenu naziva doda se nastavak *-an*
- ugljikovodični ogranci na glavnom lancu izvode se iz odgovarajućeg korijena riječi i sufiksa *-il* (glavi lanac se numerira tako da ogranci dobiju najniži broj), a supstituenti se navode prema abecednom redu
- više jednakih ogranaka imenuje se pomoću grčkog numeričkog prefiksa *di-* (dvije skupine), *tri-* (tri skupine), itd.
- kod dvaju različitih mogućnosti numeriranja uzima se ona koja ima najniži broj
- ako su bočni lanci dodatno supstituirani, položaj ovih supstituenata stavlja se u zagradu.
- ako alkan ima prstenastu strukturu ispred osnovnog naziva stavlja se prefiks *ciklo-*



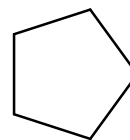
3-etilheksan



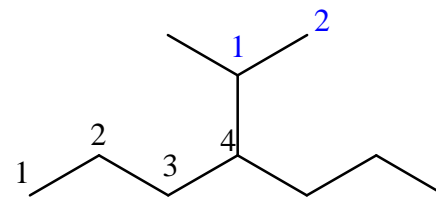
2,4-dimetilheksan



cikloheksan



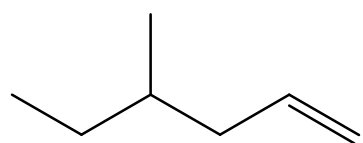
ciklopentan



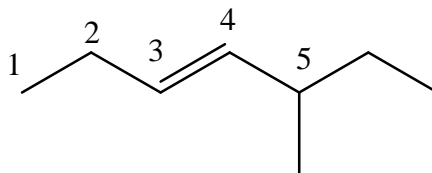
4-(1-metiletil)heptan

5.1.2. Alkeni ($\text{RHC}=\text{CHR}'$ i dr.)

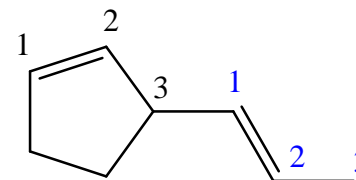
- položaj dvostruke veze obilježava se numeriranjem osnovnog lanca od kraja koji će dvostrukoj vezi dati najmanji broj, bez obzira na bočne lance, korijenu naziva se dodaje nastavak *-en*
- kod cikloalkena numeriranje počinje od C-atoma s dvostrukom vezom oko prstena, a oba atoma dvostruke veze se numeriraju jedan za drugim
- ako pobočni ogranak ima dvostruku vezu njegov naziv dobiva završetak *-enil* (bočni lanac se numerira od mjesta pripojenja s glavnim)
- neki alkeni sadrže više dvostrukih veza, pa to u nazivlju treba istaknuti (*dieni, trieni, tetraeni, ... polieni*)



4-metilheks-1-en



5-metilhept-3-en



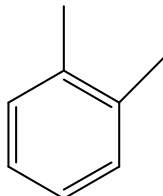
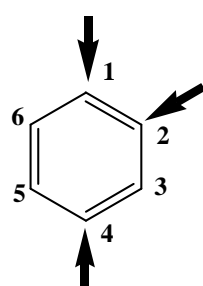
3-(1-propenil)ciklopenten

5.1.3. Alkini

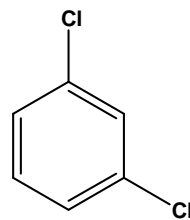
- IUPAC nomenklatura ista kao i kod alkena, samo što se korijenu naziva dodaje nastavak *-in*

5.1.4. Aromatski ugljikovodici (ArH)

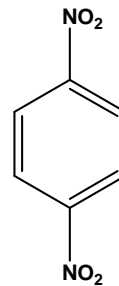
- ako su na benzenov prsten vezana dva supstituenta njihov se položaj označava brojem ili prefiksima *o-* (1,2), *m-* (1,3), *p-* (1,4)



1,2-dimetilbenzen
(*o*-dimetilbenzen)

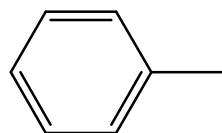


1,3-diklorbenzen
(*m*-diklorbenzen)

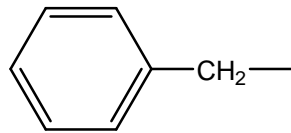


1,4-dinitrobenzen
(*p*-dinitrobenzen)

- ukoliko se nalaze u pobočnim lancima tada su supstituenti, najčešće *fenil* i *benzil*



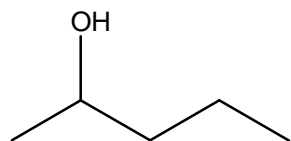
fenil



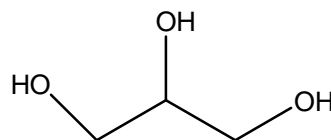
benzil

5.1.5. Alkoholi (ROH) i fenoli (ArOH)

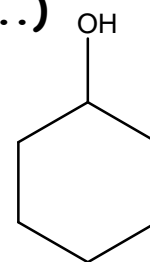
- najdulji kontinuirani lanac s OH-skupinom daje korijen osnovnog naziva kojemu se doda nastavak *-ol*
- numeriranje ugljikovog lanca tako da OH-skupina dobije što je moguće manji broj (ima prednost nad dvostrukom i trostrukom vezom)
- spojevi s više OH-skupina su **polioli** (**dioli**, **trioli**, ...)



pentan-2-ol

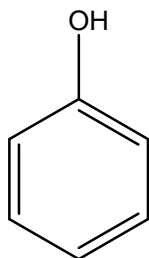


propan-1,2,3-triol
(glicerol)

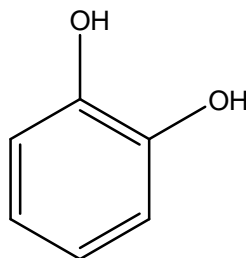


cikloheksanol

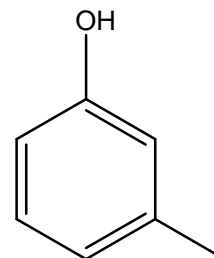
- OH-skupina vezana za ugljikov atom benzenskog prstena daje **fenol**



hidroksibenzen
(fenol)



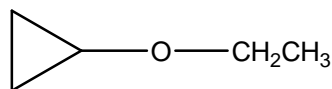
1,2-dihidroksibenzen
(katehol; *o*-hidroksifenol)



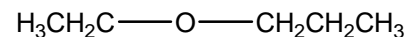
1-hidroksi-3-metilbenzen
(*m*-krezol; *m*-metilfenol)

5.1.6. Eteri (ROR', ArOR, ROAr, ArOAr')

- jednostavni eteri se imenuju kao dialkil-eteri tj. alkil-alkil-eteri



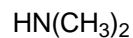
(ciklopropil-etil-eter)



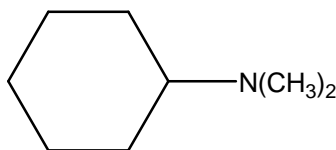
(etil-propil-eter)

5.1.7. Amini – organski derivati NH₃ (RNH₂, RR'NH, RR'R''N i dr.)

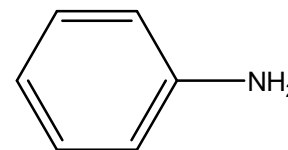
- RNH₂ - na alkansku osnovu doda se sufiks *-amin*, za RR'NH, RR'R''N se imena supstituenata dodaju uz slovo N kao prefiks
- ako je amin supstituent tada se označava s prefiksom *amino-*
- anilini (ArNH₂ i dr.) su amini s amino skupinom na benzenu



N-metilmetanamin
(dimetilamin)



N,N-dimetilcikloheksanamin
(N,N-dimetilcikloheksilamin)

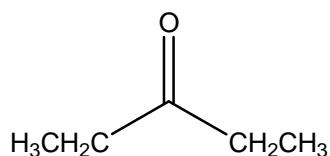


benzenamin
(anilin)

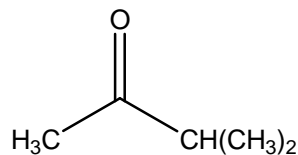
5.1.8. Aldehidi i ketoni – karbonilni spojevi ($=C=O$)

Ketoni ($RCOR'$)- korijenu naziva doda se sufiks *-on* ili se navedu nazivi dvaju supstituenata vezanih na karbonilnu skupinu, a zatim slijedi izraz keton

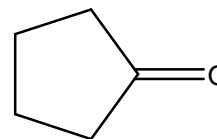
- ketonska skupina se kao supstituent označava s *-okso-*



pentan-3-on
(dietil-keton)



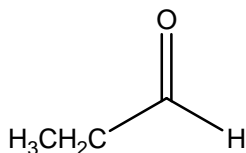
3-metilbutan-2-on
(izopropil-metil-keton)



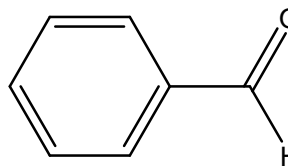
ciklopentanon

Aldehidi ($RCHO$) – osnovnom nazivu doda se sufiks *-al*

- ako je aldehidna skupina vezana na prsten naziv se tvori pomoću sufiksa *-karbaldehid*
- ako je aldehidna skupina supstituent na osnovnom spoju koji ima nomenklaturnu prednost, koristi se naziv *metanoil-* (ili *formil-*)



propanal
(propionaldehid)



benzenkarbaldehid
(benzaldehid)

5.1.9. Karboksilne kiseline (RCOOH , ArCOOH)

- naziv se tvori pomoću sufiksa *-ska kiselina*
- ako je funkcijska skupina vezana za prstenastu strukturu odgovarajući sufiks je *-karboksilna kiselina*
- ako je karboksilna skupina supstituent, označava se s *-karboksi*
- za karboksilne kiseline s manje od 6 C-atoma koriste se trivijalni nazivi:

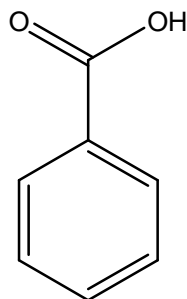
HCOOH - mravlja kiselina

CH_3COOH - octena kiselina

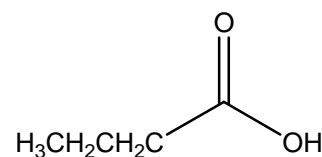
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ - propionska kiselina ili propanska kiselina

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ - maslačna kiselina

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ - valerijanska kiselina



benzenkarboksilna kiselina
(benzojeva kiselina)

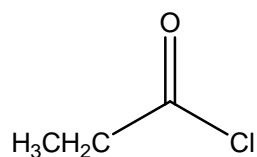


butanska kiselina

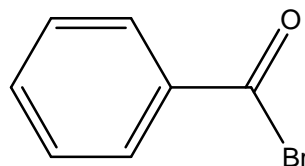
5.1.10. Derivati karboksilnih kiselina

Acil-halogenidi (RCOX , ArCOX)

- osnovi naziva odgovarajuće kiseline doda se sufiks *-oil*, a zatim se navodi taj atom halogena (kod uporabe trivijalnog naziva kiseline koristi se sufiks *-il*)



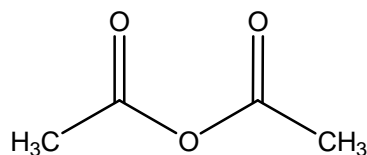
propanoil-klorid
(propionil-klorid)



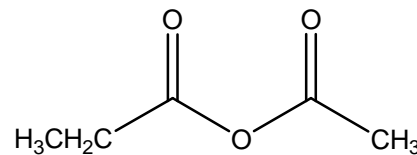
benzoil-bromid

Anhidridi karboksilnih kiselina ($\text{RCOOOCR}'$, ArCOOOR , RCOOAr , $\text{ArCOOAr}'$)

- anhidrid se doda na naziv odgovarajuće kiseline
- ako su obje skupine vezane za zajednički kisik jednake, navodi se naziv kiseline bez prefiksa *di-*
- ako su za kisikov atom vezane dvije različite skupine, nazivi karboksilnih kiselina pišu se kao odvojene riječi



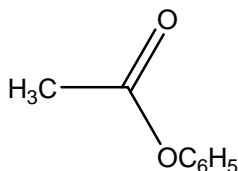
anhidrid octene kiseline
(acetanhidrid)



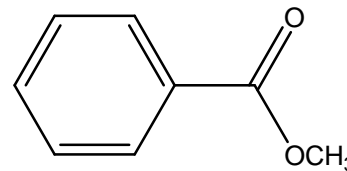
anhidrid octene i propionske kiseline

Esteri karboksilnih kiselina (RCOOR' , RCOOAr , ArCOOR , $\text{ArCOOAr}'$)

- naziv nastaje povezivanjem alkoholnog i kiselinskog dijela molekule (korijen alkoholnog nastavka dobiva nastavak *-il*, kao da je supstituent, ali se piše na početku i to kao odvojena riječ, a zatim slijedi osnovni naziv kiseline s nastavkom *-oat*)
- naziv esterske skupine kao supstituenta tvori se pomoću izraza - *alkoksikarbonil*



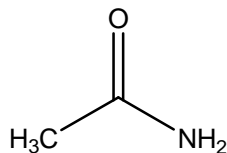
fenil-etanoat (fenil-acetat)



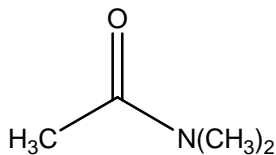
metil-benzoat

Amidi (RCONH_2 , $\text{RCOONHR}'$, $\text{RCOONR}'\text{R}''$ i dr.)

- osnovi imena kiseline se doda nastavak *-amid*



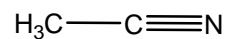
**etanamid
(acetamid)**



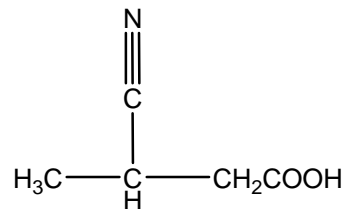
**N,N-dimetiletanamid
(N,N-dimetilacetamid)**

Nitrili (RCN, ArCN)

- osnovnom nazivu kiseline dodaje se sufiks *-nitril*, a numeriranje uključuje ugljik nitrila.
- ako je CN-skupina supstituent dodaje se prefiks *cijano-*



etanonitril
(acetonitril)



3-cijanobutanska kiselina