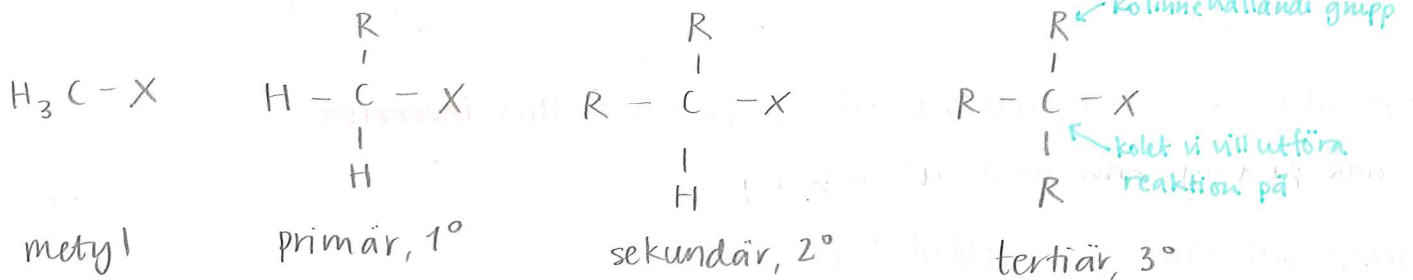


Vatten är bättre lämnande grupp än $\text{OH}^- \Rightarrow$ måste protonera först. Samma gäller för NH_3 : NH_2^- är dålig lämnande grupp.

NUKLEOFIL SUBSTITUTION

Finns två mekanismer, beror på hur substratet ser ut vilken nukleofil som används betingelser för reaktionen.

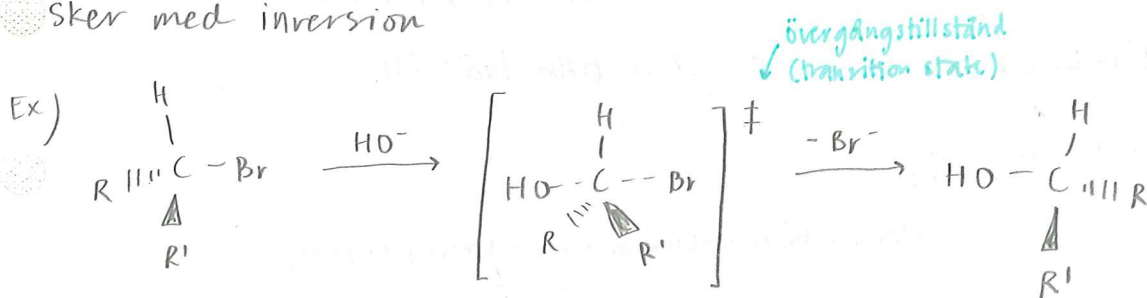
Alkylhalidens struktur



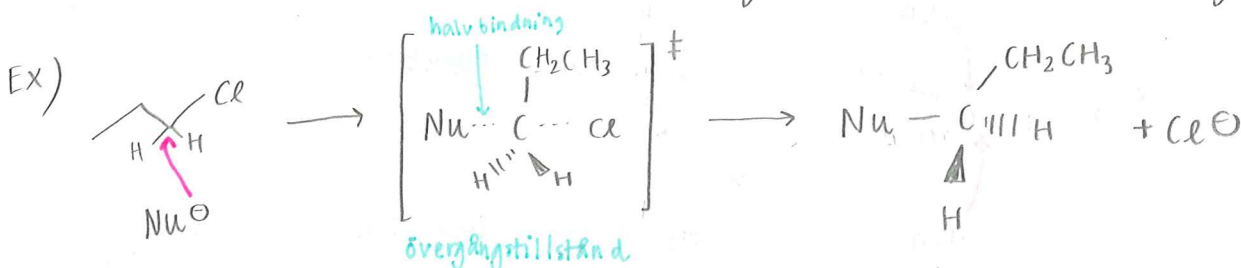
Startmaterialet kallas substrat vid nukleofil substitution.

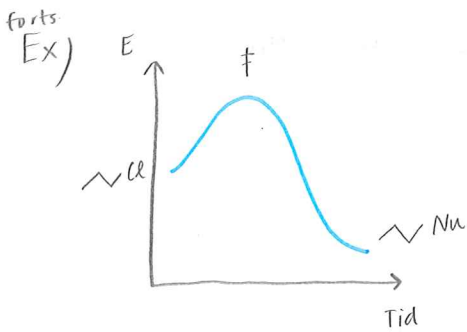
$\text{S}_{\text{N}}2$

- Bimolekylär nukleofil substitution
- hastighet = $k[\text{nukleofil}][\text{substrat}]$
- Sker med inversion



- Hastighet beroende på substrat: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
- Nu är anjon: polärt aprotiskt lösningsmedel (kan inte ge vätebindning, saknas sura protoner)
- Nu är kation: polärt protiskt lösningsmedel (kan ge vätebindning, H^+ hjälper till)





Inga dalar eftersom intermediär saknas.
Finns bara ett steg med 2 komponenter.



2 komponenter \rightarrow S_N2

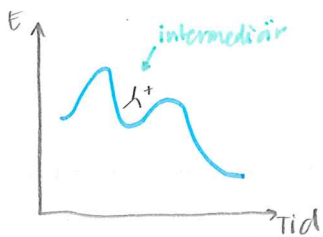
Hastighet: metyl $>$ $1^\circ >$ $2^\circ >$ 3° eftersom det finns mer plats för nukleofilen att attackera hos metylen och den primära strukturen än vid 2° och 3° .

Stereokemin vänds alltid vid S_N2 , vilket kallas **inversion** (tänk paraply som vänds ut och in).

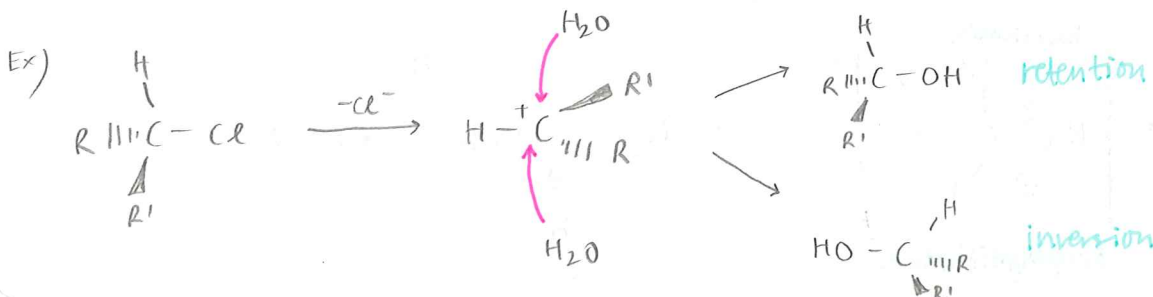
Kiralt substrat ger alltid kiral produkt.

S_N1

- Unimolekylär nukleofil substitution
- Nukleofilen spelar inte så stor roll, då lämnande gruppen lämnar först
- Hastighet = $k [\text{substrat}]$
- Sker med racemisering (50% inversion, 50% retention) eftersom man har en platt intermediär så Nu kan gå in från två håll
- Kräver en bra lämnande grupp
- Substrat: $3^\circ >$ $2^\circ >$ $1^\circ \rightarrow$ fler kolatomer stabiliserar karbokationens plusaddning



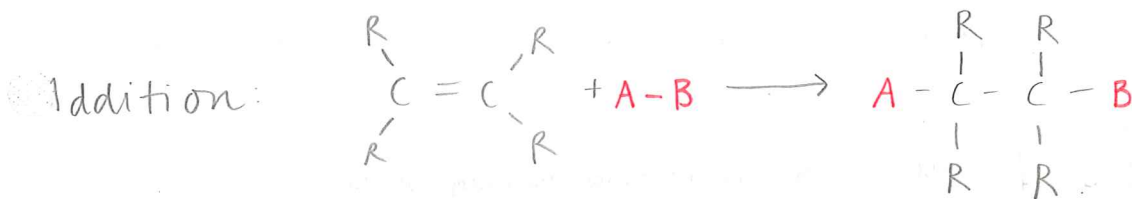
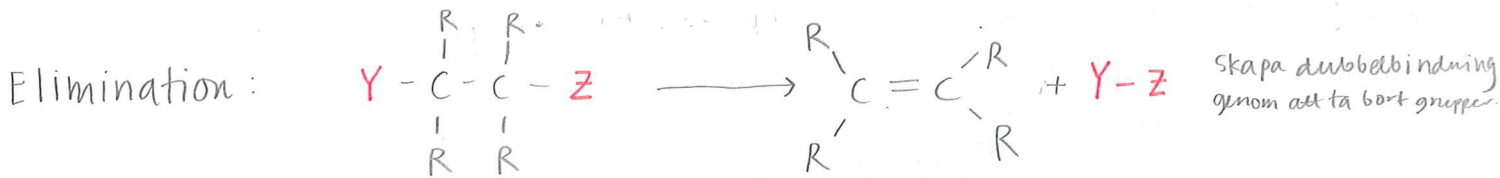
Första steget är hastighetsbestämmande, då det ska bilda en jon och kräver mer energi.
Lösningemedlet är ofta nukleofil



ALKENER

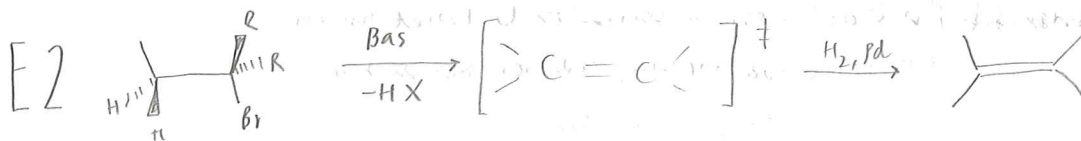
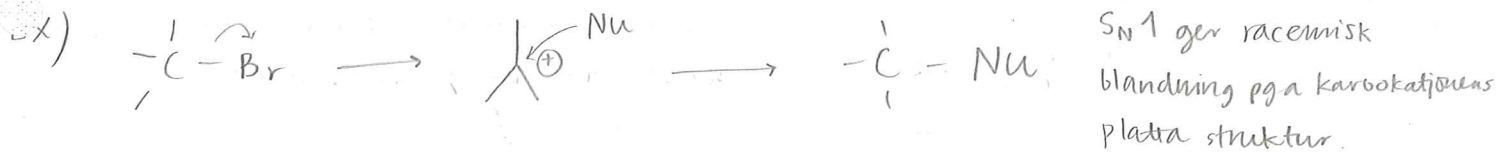
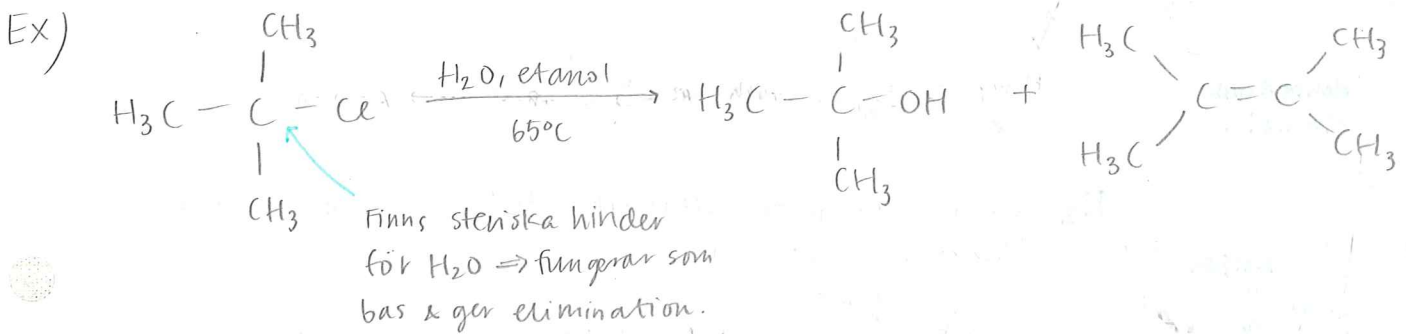
10/2

Gunnar Westman



Alkenkemi innefattar elimination och addition.

Berovende på reaktionsbetingelserna kan man få både elimination och substitution \Rightarrow kan öka sannolikheten för att få en viss produkt.

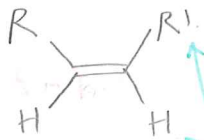


E1: bara en molekyl i hastighetsuttrycket.

NOMENKLATUR

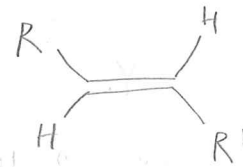
Cis (Z) :

Zusammen



Trans (E) :

Entgegen



jämför atomnummer

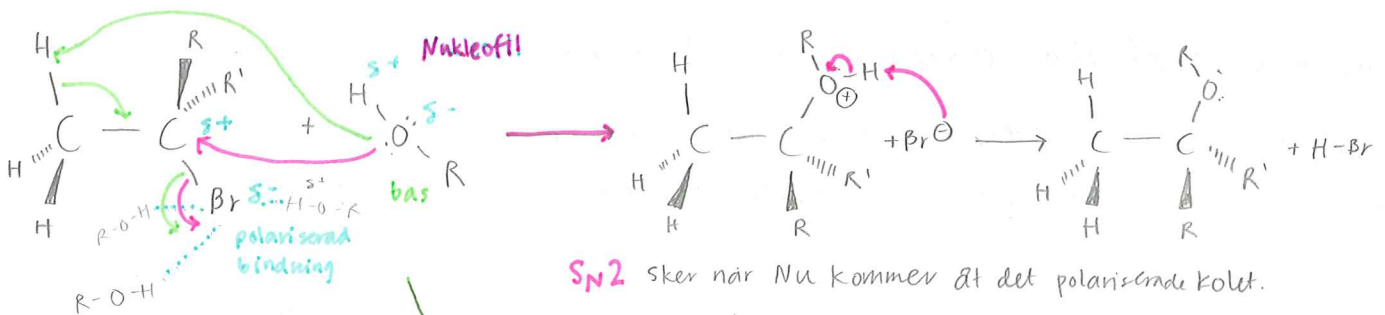
högst atomnummer räknas och ger cis eller trans.

I fettsyror ger transdubbelbindning raka strukturer och cisstruktur ger böjda \Rightarrow påverkar smältpunkterna.

Omega 3 : dubbelbindning på tredje kolen

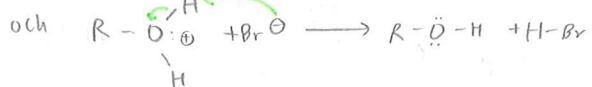
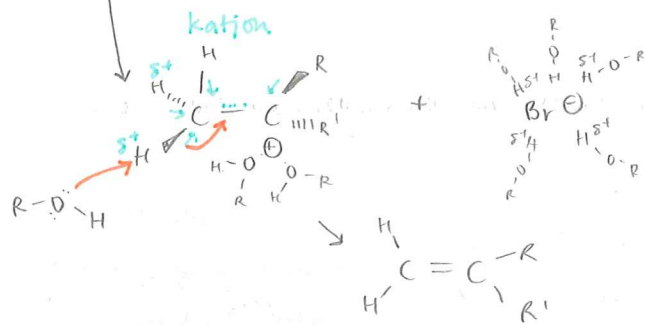


ELIMINATION : bildas en omättnad när atom eller grupp avlägsnas



elektrostatisk attraktion

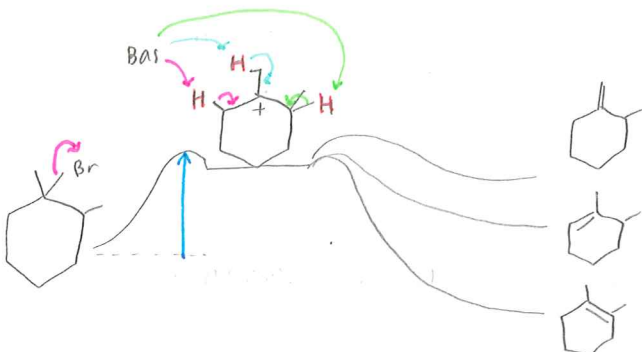
solvatisering



Med protiskt lösningsmedel får man först en kation då lämnande gruppen lämnar tack vare elektrostatisk attraktion, och sen kan Nu reagera med väte och ge en alken.

Zaitsevs regel : alkenen bildas vid det mest substituerade kolet hos en alkylhalid, dvs. får dubbelbindning med mest kol på sig.

E1



Mest substituerad, lägst energi

ALKENBILDNING

- E2: basisk miljö.
H-lämnande grupp måste ha anti-konformation (180° mellan)
- E1: bildar karbokation först.
Zaitsev's regel: den mest substituerade alkenen bildas.

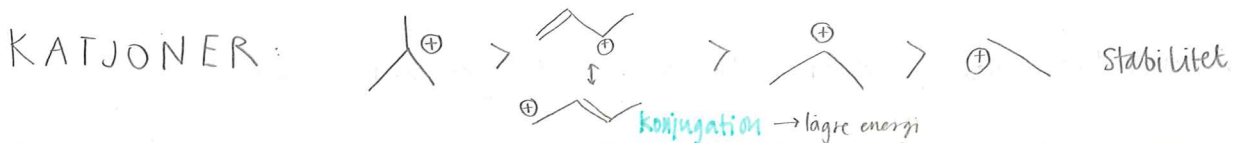
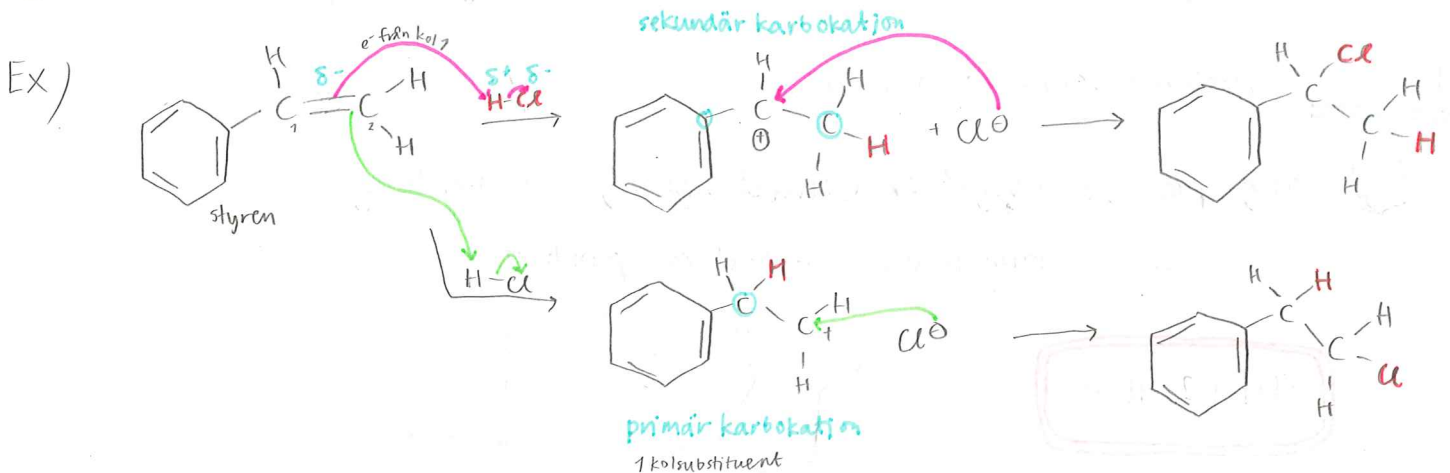
Alkylhalider

- 1° → S_N2
- 2° → Nu nukleofilisk $\begin{cases} \text{protiskt} & \text{S}_{N1} / \text{E1 racemisation} \\ \text{aprotiskt} & \text{S}_{N2} \end{cases}$
→ Nu basisk → E2 (Zaitsev)
- 3° → Nu nukleofil → S_N1/E1 via kationbildning
→ Nu basisk → E2 (Zaitsev)

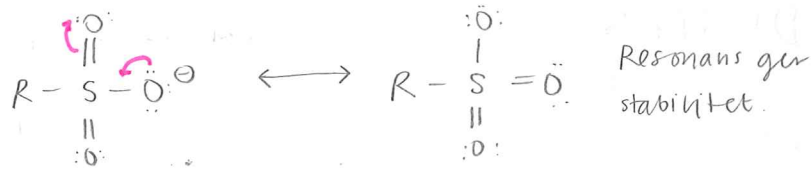
ADDITION TILL ALKENER

- Hydrohalogenering, HX
- Hydratisering, H₂O
- Halogenering, X₂
- Hydrogenering, H₂
- Oxidation

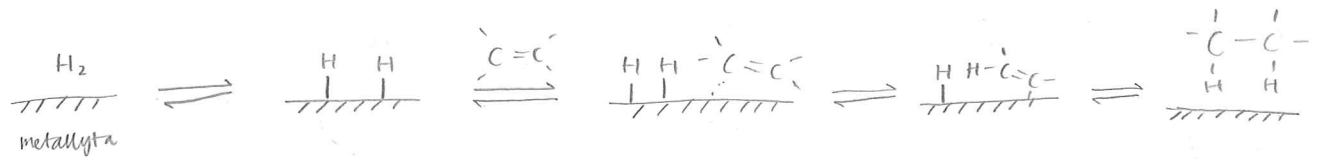
- Kationsstabilitet: många kolsubstituenten ger stabilitet, hög EN kan dela med sig av e⁻.
- Markovnikovs regel: H binder till den sida med mest väte, halogenen till mest substituerade.



EX) Sulfonationen



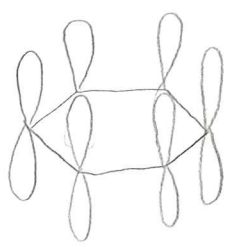
- Karbokationer är plana, så attack kan ske på båda hållen \Rightarrow racemisk blandning
- Alkener kan reduceras till alkaner i närvaro av katalysatoryta (närvaro av hydridjoner)



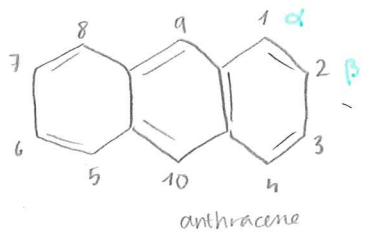
- Undantag för Markovnikov: $\text{BH}_4^- / \text{BH}_3$ eftersom B är mer elektronegativt än H.

AROMATER

17/2
Gunnar



Alifatiska
Aromatiska
Fellikhande
Välluktande
Hückel
 $(4n+2) \pi e^-$



Aromater = sammansatta bensenringar.
Större molekyler har högre smältpunkt.

Exempel på aromater: naftalen, phenanthren, chrysen, pyren, corannulen.

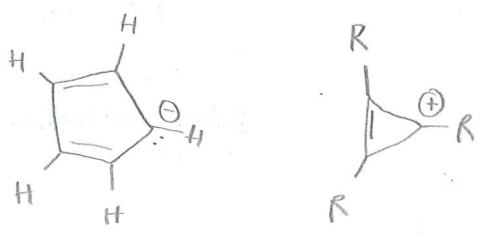
⚡ Kekulé: först med att säga att bensen kan vara en ring.

Aromater har lägre energi än förväntat tack vare konjugation osv.

⚡ Hückel: systematiserade aromater.

ring, plan, konjugation (dubbelbindning & enkelbindning)
alla atomer i ringen ska ha minst en p-orbital

$$4n + 2 \pi e^-$$

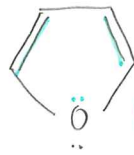


Fria e^- -par används för att uppnå aromaticitet, då det ger lägre energi.

ALLMÄNT: Fria e^- -par hos cykloföreningar kan användas till aromaticitet så att Hückels regel uppfylls. Är Hückels regel redan uppfyllt används inte de fria e^- -paren.

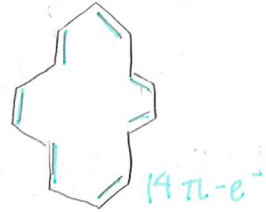


6 π -elektroner



6 π -elektroner

ANNULENER: ringformade kolväten med många kol, kan också vara aromatiska.



14 π -e⁻

ftalater: mjukgörare då de har sidokedjor som ger oregelbundenhet.

pK_a

sjunker med aromaticitet.

Lägre pK_a gör det lättare att ta bort väte

Fler resonansformer ger lägre energi \Rightarrow stabilare anjon \Rightarrow lägre pK_a

Aromatkemi kräver mer energi i systemet eftersom de är stabila och ogärna vill bli av med sin aromaticitet.

KONFORMERER



väten så långt från varandra som möjligt

värme \rightarrow



axiell

ekvatoriell

stol \rightarrow båt

Vid låga temperaturer väljer molekylema det tillstånd med lägst energi.

Möjliga reaktioner på aromater

- ① Halogenering: klor, brom, jod
- ② Nitrening: $-NO_2$
- ③ Sulfonering: $-SO_3H$
- ④ Alkylering: addering av kolkedja
- ⑤ Acylering: $\text{C}(=\text{O})\text{R}$

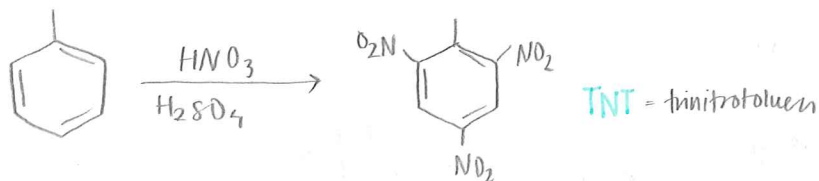
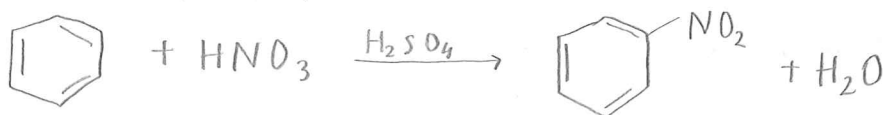
ELEKTROFIL AROMATISK SUBSTITUTION

Generellt



⇒ Byter ut ett väte mot en elektrofil, tappar aromaticitet men återför den sen.

Nitrening



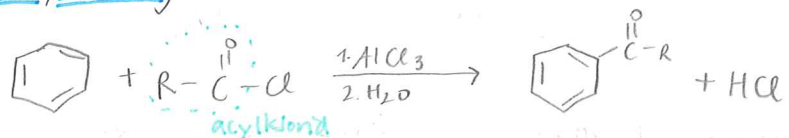
Många nitrogrupper ger explosivitet

Nitrogrupperna kommer på en i taget. N^+ , ett O^- , varpå det blir svårare och svårare att få på fler nitrogrupper.

Nitrogruppen drar elektroner ⇒ **deaktiverande**

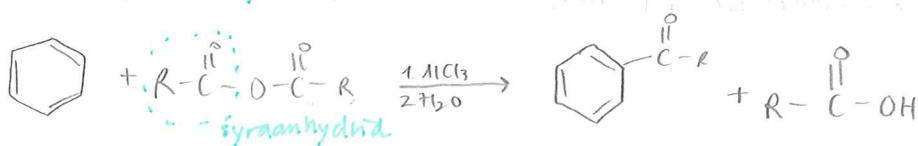
DEAKTIVERANDE: gör det svårare för aromaten att reagera.

Acylering (Friedel-Craft)

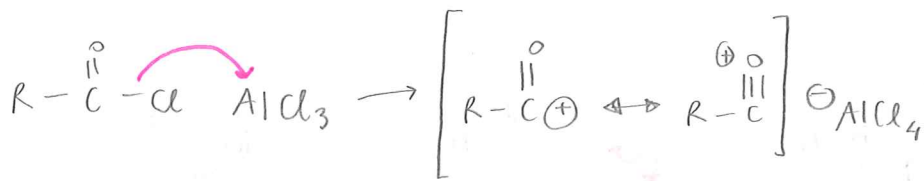


Acyl = $-\text{R}$

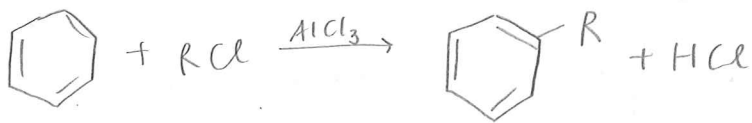
Acetyl = $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$



Inget problem med onlagring



Alkylering (Friedel-Craft)

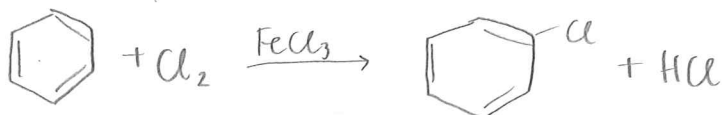
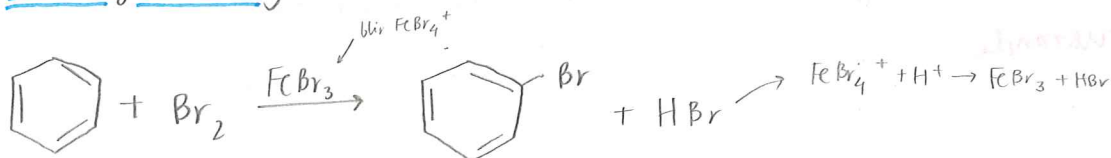


HYDRIDSKIFT: 1°-karbokationer har hög energi, så 2° och 3° bildas genom hydridskift \Rightarrow gynnsamt.

Metoxigrupper (-OMe) kan donera elektroner till aromatringsen.

\Rightarrow **aktiverande**: gör så att reaktionen går fortare.

Halogenering

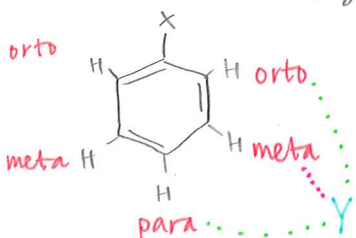


Aktiverande substituent

- ökar reaktionsmöjligheten
- alla grupper som är mer elektronegativa än väte
- N, O, C
- elektrondonerande
- orto-para-dirigerande (mer orto)

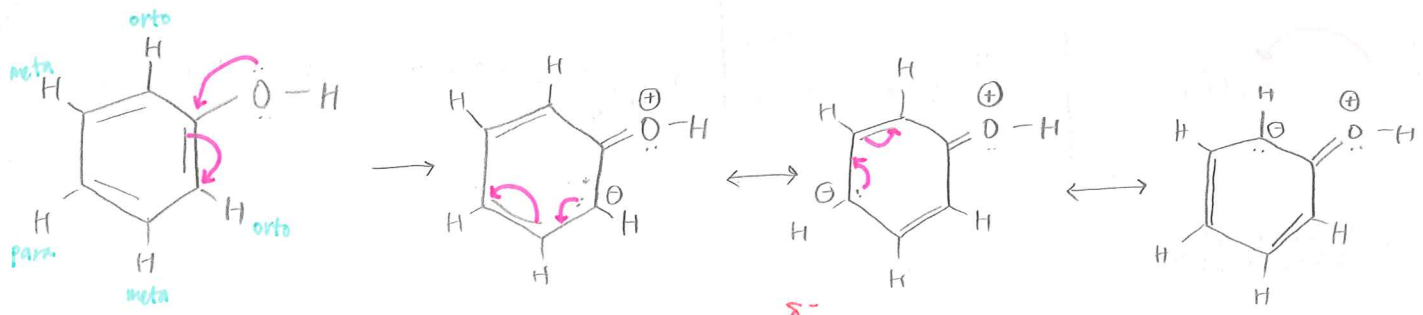
Deaktiverande substituent

- gör reaktionerna långsammare
- alla grupper med omättningar
- -NO₂, -C≡N, -CO₂CH₃, (-Cl)
- elektrondragande
- meta-dirigerande (beroer på e-flöde)

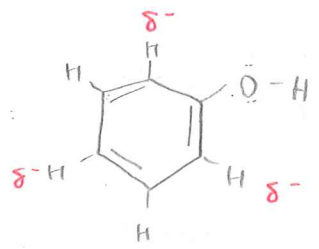


X elektrondonerande (aktiverande) \Rightarrow orto- & paradirigerande

X elektrondragande (deaktiverande) \Rightarrow metadirigerande

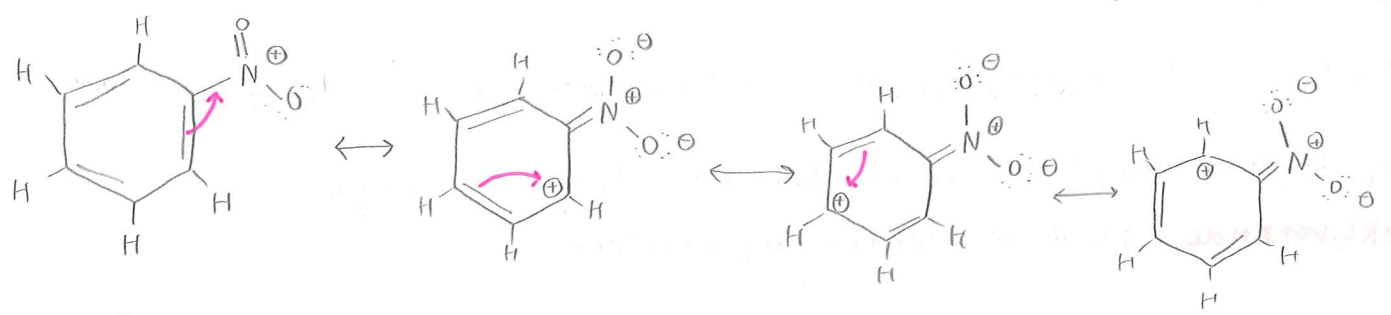


Summan av resonansformerna:



Högst negativ laddning i orto- och paraposition



⇒ orto-parasubstituerande



Summan av resonansformerna ger δ^+ i orto & para, vilket gynnar meta.

⇒ meta-substituerande

INATUREN

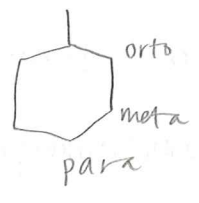
- Luktämnen: vanilj, bittermandel, hallon
- Flavoner & cyanider: pH ger resonansform och olika färg  
- Rödvin + tandkräm → blått lödder (bikarbonat i tandkräm)
- Bensen är giftigare än toluen eftersom kroppen kan bryta ner metylgruppen och göra sig av med molekylerna.

LJUSABSORBERANDE molekyler 24/2 Gunnar

Konjugerade molekyler absorberar ljus  varannan dubb d/enkel

Ju fler dubbel- & enkelbindningar desto längre våglängd absorberas

Kom ihåg:



- orto = 1,2-substituerad
- meta = 1,3
- para = 1,4

Elektrondragande \rightarrow meta (deaktiverande, molekyler med omättnader)

Elektrongivande \rightarrow orto & para (aktiverande: går fortare)

ABSORPTION

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

lyser när det belyses

↑



Absorberad energi avgår som värme (rörelse), fluorescens eller fosforescens.

Vitträttnedel innehåller ämnen som syns i UV-ljus.

\rightarrow tonic är fluorescerande! håller länge

iriplet state 1 ger fosforescens, 2 ger fluorescens.

ENERGIER hos en MOLEKYL

- Translation: rörelse genom rummet
- Spin: e^- & kärns spin, osymmetri i atomkärnan: protoner \neq neutroner, finns flera spintillstånd.
- Rotation
- Vibration: tänk bindning som en fjäder
- Elektronisk: interaktion mellan e^- & kärnor i molekylen

studera energier

- o IR-spektroskopi: studera bindningar, använder reciproka cm
- o Kärnmagnetresonans
- o Masspektrometri: tillsätta energi så svaga bindningar bryts.

Fysikalkemister tittar på ljuset som absorberas.

Organkemister tittar på färgen ett prov har, dvs. komplementfärgen till den våglängd som absorberats.

Kuriosa: fullerenor består av 60 kolmolekyler och ser ut som en fotboll, finns ute i världsrummet. 5- & 6-ringar.

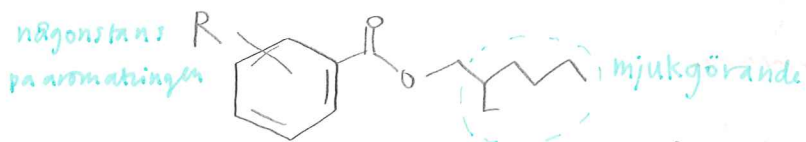
NATURLIGA SYSTEM

Solbränna: tyrosin \rightarrow dopa \rightarrow melamin: bildar polymer av ett konjugerat system \Rightarrow brunt

Finns det mycket cystein bildas ett annat ämne som tar sig in i melaninkomplexet och ger upphov till hudens röda färg.

Solkräm:

UV C	- 100-290 nm	- ozonabsorberat	} absorberas av bensol
UV B	- 290-315 nm	- orsakar solbränna	
UV A	- 315-400 nm	- minst skadligt.	



R e-dragande/givande \Rightarrow kan styra absorptionsväglängd

Fysikaliska solskyddsmedel: reflekterar ljus.

PABA, para-aminobenzoic acid, var bra på att absorbera UV C, men innehöll ester & bildade därför syran som agerade näring till snabbdelande celler.

Höstlöv: blad bildar klorofyll, lykopen & xantofyll. På hösten finns det inte tillräckligt med energi för att bilda klorofyll \Rightarrow röda & gula ämnena har störst koncentration.

Ljusseende: Omlagring av lykopen ger karoten \rightarrow i kroppen omvandlas karotenet till retinal som åter runt i kroppen, växlar mellan cis & trans och ger upphov till ljusscendet.
sterisk omlagring ger upphov till retning som ger upplevelse av ljus.

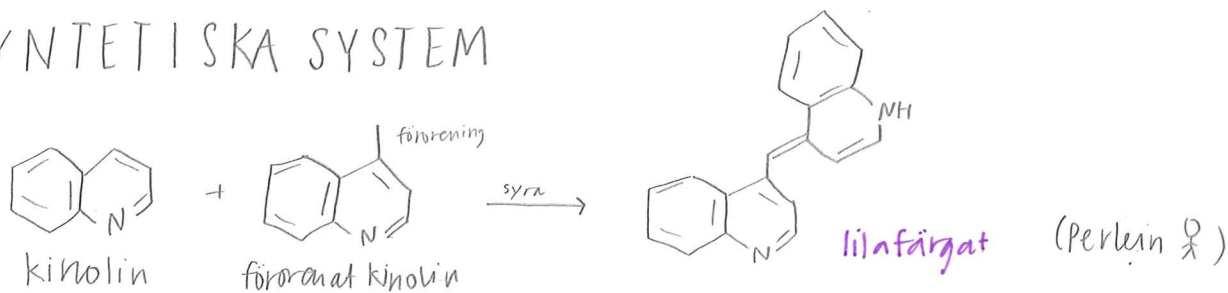
chemsoc.se

acs.org (USA)

rsc.org (UK)

Antioxidanter: innehåller många syte. Nyttiga om det bara är kolkedjor, farliga om de innehåller aromater.

SYNTE T I S K A S Y S T E M



Beroende på "förorening" bildades komplex med olika färger: cyanidfärgämnen
Färgerna binder till DNA, så det finns försök med att färgämnen binder till cancerceller så att vid belysning av ljus förstörs cellerna, varpå man kan hämma tillväxt av cancertumörer.

BIO detektion: påvisa DNA i prover, t.ex. från brottsplatser.

ELLEDANDE POLYMERER

- Lång kedja av konjugerade molekyler.
- Substituenten vid konjugeringarna \Rightarrow kan styra färgegenskaper
- Används i TV, mobiler, datorer osv.
- Idag: metall-organokomplex för att skapa tunna flexibla skärmar.
- Bygger på e^- -transport och olika lager, ofta lager av tre färger.

Solvatokroma ämnen: olika färg beroende på lösningsmedlet, varierar HOMO och LUMO genom att stabilisera det ena eller andra tillstånd.

Används inom processindustrin.

Olika färgämnen ger olika färg i olika läsksorter.

Ligandfältteori: färgade metallkomplex, används för att förklara metallstrukturer, quantum dots underlättar när man undersöker cancer.

Billack: röda färger tappar sin lyster. Ordnade partiklar \rightarrow glansigt, oordnade \rightarrow matt.

REPETITION

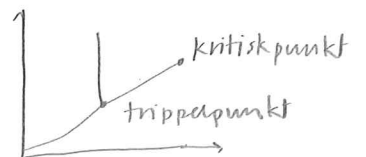
3 / 3

Björn Åkerman

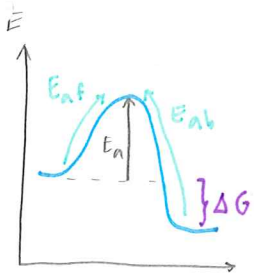
LP 1 : kemisk bindning

LP 2 : kinetik & termo $\leftarrow \Delta G = -nFE$

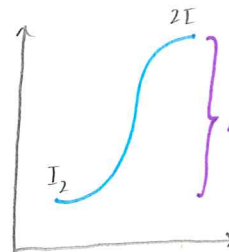
LP 3 : organisk kemi & elektrokemi

① Fasdiagram:  jämnt vid fasövergångarna: $\Delta G^\circ = 0$
 $\Delta H_r^\circ = H_f^\circ(\text{reakt}) - H_f^\circ(\text{prod})$ för (s) \rightarrow (g)

② $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$: antar att H och T inte är temperaturberoende.



Elementarreaktion
- krävs olika mycket energi för bakåt och framåt



$\Delta G = \text{dissociationsenergin för } I_2 = E_{a f}$

Vid jämnt är $K = \frac{k_f}{k_b}$



Gör det att förenkla ett problem så GÖR DET, bara det är tydligt vad man antar för något.

Första ordningens halveringstid: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$

Jämviktsskoncentrationer: $K = \frac{[\text{prod}]^{\text{stök.oeff}}}{[\text{reakt}]^{\text{stök.oeff}}} \Rightarrow K_c$: molära koncentrationer
 K_p : partialtryck

kommer ifrån $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ och vid jämnt är $Q = K$ och $\Delta G = 0$.

Beräkna K vid olika temperaturer: $K = e^{-\Delta G_r / RT}$

Arrhenius ekvation: $k_b = A e^{-E_{ab}/T}$ vet $E_a \Rightarrow$ beräkna k vid olika temp.

