Organiskā ķīmija

Lekcijas sagatavotas saskaņā ar RTU Olaines Tehnoloģiju Koležas studiju priekšmeta Organiskā ķīmija programmu.

Lekcijās aplūkoti teorētiskās organiskās ķīmijas pamatjēdzieni, organisko savienojumu galvenās pētīšanas metodes, organisko savienojumu klasifikācija un nomenklatūra. Apskatītas svarīgāko organisko savienojumu klašu – ogļūdeņražu, to halogēn- un hidroksilatvasinājumu, ēteru, sērorganisko savienojumu, slāpekļorganisko savienojumu, karbonilsavienojumu un to atvasinājumu, karbonskābju un to atvasinājumu– iegūšanas metodes, fizikālās un ķīmiskās īpašības un svarīgāko pārstāvju praktiskās izmantošanas iespējas.

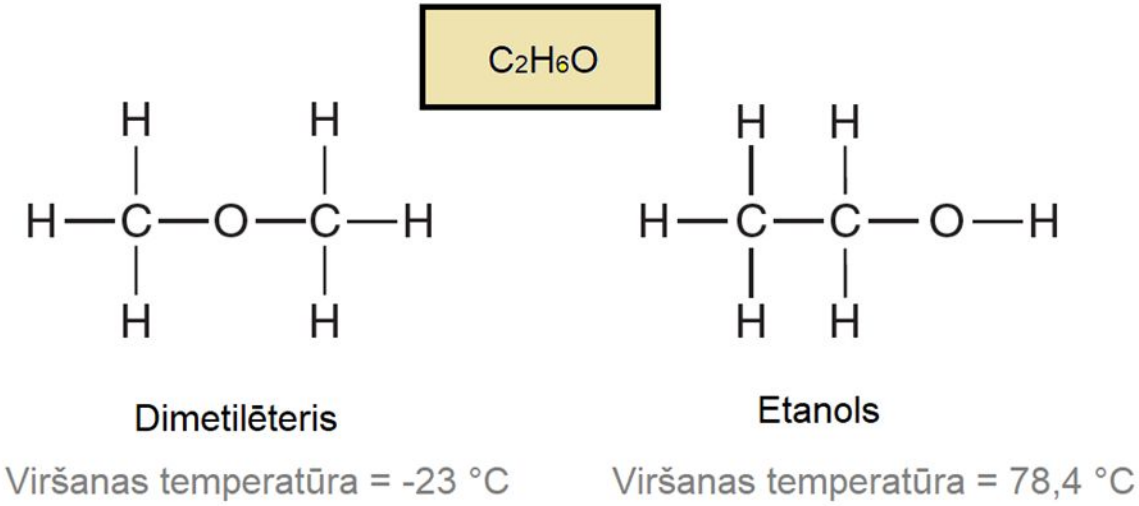
Ievads

VAR UZSKATĪT, KA ORGANISKĀ ĶĪMIJA KĀ ATSEVIŠĶA ĶĪMIJAS NOZARE PASTĀV KOPŠ 1807. GADA, KAD ZVIEDRU ĶĪMIĶIS ***JENSS BERCĒLIUSS*** SAVĀ ĶĪMIJAS KURSĀ IZDALĪJA NODAĻU "IEVADS ORGANISKAJĀ ĶĪMIJĀ". ***FRĪDRIHS KEKULĒ*** 1851. GADĀ DEVA ŠĪS NOZARES DEFINĪCIJU: "**ORGANISKĀ ĶĪMIJA IR OGLEKĻA SAVIENOJUMU ĶĪMIJA**".

Gandrīz visi organiskie savienojumi satur arī ūdeņradi. Vēlāk redzēsim, ka, aizvietojot ogļūdeņražu molekulās vienu vai vairākus ūdeņraža atomus ar citiem atomiem vai to grupām, iegūstam jaunus organiskos savienojumus, tātad šeit darbojas aizvietošanas princips. ***Karls Šorlemmers*** 1889. gadā definē :”**Organiskā ķīmija ir ogļūdeņražu un to atvasinājumu ķīmija**”.

Jēdziens par organisko savienojumu uzbūvi (struktūru) radās 1858. – 1861. g., pateicoties ***Frīdriha Kekulē*****,** ***Arčibalda Kupera*** un ***Aleksandra Butļerova*** darbiem. ***Aleksandrs Butļerovs*** ieviesa **izomērijas jēdzienu**, parādot, ka molekulām ar vienādu sastāvu var būt dažāda uzbūve un līdz ar to arī atšķirīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības.

Kā redzēsim - sistēmas īpašības nosaka tās struktūra. Tāpat arī organisko vielu īpašības nosaka vielas struktūra. ***Aleksandrs Butļerovs*** ieviesa **izomērijas jēdzienu**, parādot, ka molekulām ar vienādu sastāvu var būt dažāda uzbūve un līdz ar to arī atšķirīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības ja mainās secība, kā šie atomi ir savienoti



Organiskās ķīmijas galvenās sastāvdaļas ir:

* **organiskā sintēze,**
* **organiskā analīze,**
* **teorētiskā organiskā ķīmija,**
* **rūpnieciskā organiskā ķīmija.**

Uz organiskās ķīmijas un bioķīmijas robežas radušās divas jaunas zinātnes nozares – **molekulārā bioloģija** un **bioorganiskā ķīmija**, un 21. gadsimtu pamatoti uzskata par molekulārās bioloģijas nākošo lielāko sasniegumu gadsimtu. Medicīniskā ķīmija ir cieši saistīta ar organisko ķīmiju, jo gandrīz visi medikamenti ir organiskas vielas. Arī **supramolekulārā ķīmija**, kas pēta ar vājām (nekovalentām) saitēm saistītus molekulu vai molekulu un jonu agregātus, ir radusies uz organiskās ķīmijas un koordinācijas savienojumu ķīmijas bāzes.

Organiskie savienojumi – nukleīnskābes, olbaltumvielas, ogļhidrāti, tauki, vitamīni, hormoni un daudzi citi ķīmiskie savienojumi - ir visu dzīvības procesu pamatā.

Rūpnieciskā organiskā sintēze dod ļoti daudzus svarīgus produktus: sintētiskās krāsvielas, monomērus plastmasu, elastomēru (sintētisko kaučuku), tekstilšķiedru un laku ražošanai, ārstniecības vielas, sprāgstvielas, pesticīdus (insekticīdus, fungicīdus, herbicīdus) un citas agroķimikālijas, antioksidantus, stabilizatorus, benzīna antidetonatorus, sintētiskās smēreļļas, parfimērijas un kosmētikas līdzekļus un daudzas citas cilvēkiem vajadzīgas vielas.

Organiskās ķīmijas pielietojums

Polimērmateriāli

Lakas un krāsas

Tekstilmateriāli un sintētiskās šķiedras

Ārstniecības vielas

Herbicīdi un pesticīdi

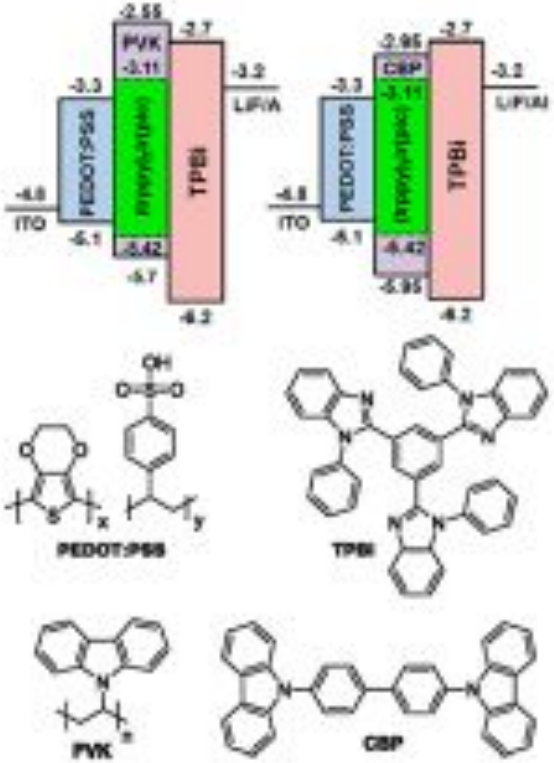
Sprāgstvielas

Higēnas un kosmētikas līdzekļi

Organiskās ķīmijas pielietojums

Bioorganiskā ķīmija – gēnu inženierija

Elektronikas ierīces



Vēsturiski pirmais organisko vielu iegūšanas avots bija augu un dzīvnieku valsts. Cilvēki jau sen izmantoja koksnes sauso pārtvaici, lai iegūtu etiķskābi, metanolu, acetonu, fenolu. Akmeņogļu sausās pārtvaices rezultātā iegūst benzolu, citus aromātiskos ogļūdeņražus, fenolu, piridīnu un daudzus citus heterocikliskos savienojumus. Arī no degakmens un kūdras var iegūt organiskas vielas. Patreiz 95 % organiskās sintēzes pamatproduktu iegūst no naftas un dabas gāzes.

Organisko vielu galvenās attīrīšanas metodes ir kristalizācija, sublimācija, destilācija, hromatogrāfija, gēlu filtrācija, elektroforēze. Absolūti tīru vielu nav un nevar būt. Parastās attīrīšanas metodes ļauj iegūt vielas, kas satur 99,9 – 99,95 % pamatvielas. Vielu tīrības raksturošanai izmanto kušanas (“tīras vielas kūst asi”) un viršanas temperatūras, hromatogrāfiskās metodes, elektronu un kodolu magnētiskās rezonanses (KMR) spektroskopiju, masspektrometriju (hromatomas-spektrometriju).

Slāpekli, sēru un halogēnus organiskajos savienojumos kvalitatīvi nosaka, vielu sakausējot ar metālisko nātriju, kausējumu sadalot destilētā ūdenī un ar neorganiskās analīzes metodēm pierādot CN^-, S^{2-} un Hal^- jonus.

$C_nH_mN_xS_yCl_z$ + Na □ x NaCN + y Na_2S + z NaCl + ogle un citi produkti

Kvantitatīvu organisko vielu elementanalīzi veic speciālā iekārtā. Oksidē nelielu (ap 1 mg, precīzs iesvars) vielas paraugu, ar gāzu hromatogrāfijas metodi nosaka CO_2, H_2O un N_2 daudzumu reakcijas produktos. Dators aprēķina C, H un N procentuālo sastāvu (ar divām decimālzīmēm) un iekārta izdrukā rezultātu. Molekulas masu nosaka ar masspektrometrijas metodi. No rezultātiem var aprēķināt molekulas summāro formulu.

Organiskās ķīmijas literatūra

Literatūrā aprakstīto organisko savienojumu skaits jau pagājušā gadsimta beigās pārsniedza 20 miljonus. Jaunus organiskos savienojumus intensīvi sintezē ar nolūku radīt jaunas ārstniecības vielas (“farmakoloģiskais skrīnings”). Uzskata, ka vidēji, lai radītu vienu jaunu medicīnā izmantojamu ārstniecības vielu, jāuzsintezē un “jāpārsijā” (angliski *to screen* - sijāt) ap 10 000 jaunu vielu. Viena jauna medikamenta radīšanas izmaksas, ieskaitot šo daudzo savienojumu sintēzi, farmakoloģiskos un medicīniskos pētījumus un rūpnieciskās ražošanas tehnoloģijas izstrādi ir vidēji 800 milj. dolāru, bet tās var sasniegt arī 1,5 miljardus dolāru (2005.g. dati). Lai spētu orientēties šajā milzīgajā un nepārtraukti augošajā savienojumu un sintēzes metožu klāstā, jāmāk atrast nepieciešamo informāciju ķīmijas literatūrā.

Lai iegūtu informāciju par kāda noteikta savienojuma sintēzes metodi vai tā īpašībām, jāizmanto speciālā literatūra. Speciālās literatūras avoti iedalās **pirmējos, otrējos** un **trešējos**.

Pirmējie avoti ir raksti žurnālos. Organiskajā sintēzē apmēram 96 % informācijas var iegūt 100 galvenajos žurnālos, 67 % - apmēram 30 žurnālos. Žurnālu satura rādītāji ir pieejami Internetā bez maksas, par rakstu pilno tekstu lasīšanu vai izkopēšanu no Interneta ir jāmaksā. Svarīgākie organiskās ķīmijas žurnāli ir: *Journal of Organic Chemistry, European Journal of Organic Chemistry, Organic Letters, Organic and Biomolecular Chemistry, Zhurnal Organicheskoi Khimii, Tetrahedron, Tetrahedron Letters, Journal of the American Chemical Society, Chemische Berichte, Journal of Heterocyclic Chemistry, Khimia Geterotsiklicheskih Soedinenii, Heterocyles, Heterocyclic Communications* un daudzi citi.

Otrējie avoti ir referatīvie žurnāli, kas sniedz žurnālos publicēto rakstu īsus atreferējumus. Tie ir *Chemical Abstracts, Referativnij Zhurnal Khimia, Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus*. Ļoti svarīgs informācijas avots organiskajā ķīmijā ir rokasgrāmata *Beilstein's Hanbuch der Organischen Chemie*.

Otrējo informāciju sniedz arī apskatu raksti žurnālos, piemēram, *Chemical Reviews* , *Uspekhi Khimii, Accounts of Chemical Research* un daudzos citos, kā arī rokasgrāmatas, daudzas monogrāfijas un periodiski iznākoši apskatrakstu krājumi, piemēram, *Advances in Organic Chemistry, Advances in Heterocyclic Chemistry* un daudzi citi.

Trešējo informāciju sniedz referatīvo žurnālu un rokasgrāmatu rādītāji (*Subject Index, Formula Index, Author Index*).

Sīkāk par informācijas meklēšanu ķīmijā mēs šajā kursā neapskatīsim.
Ar vismazāko laika patēriņu vajadzīgo informāciju var iegūt no Interneta datu bāzēm, piemēram, *Beilsteins Crossfire*, bet to izmantošana galvenokārt ir par maksu.

Teorētiskās organiskās ķīmijas pamatjēdzieni

Kā jau minēts 1858. – 1861. g., pateicoties ***Frīdriha Kekulē***, ***Arčibalda Kupera*** un ***Aleksandra Butļerova*** darbiem, radās organisko savienojumu struktūras teorija. Struktūra ir atomu savienošanās secība molekulā. Ķīmiskā struktūra nosaka savienojumu ķīmiskās un fizikālās īpašības. 1919. g. ***Irvings Lengmirs*** attiecināja arī uz organiskajiem savienojumiem neorganisko savienojumu veidošanās teoriju, tā saukto dupleta-okteta principu (***Gilbērs Ljuiss*** un ***Valters Kossels***, 1916). Pretstatā jonu saitei neorganiskajos savienojumos ***I. Lengmirs*** organiskajos savienojumos ieviesa kovalentās saites jēdzienu. **Kovalento saiti veido elektronu pāris, kas vienlaicīgi pieder abiem atomiem, starp kuriem šī saite eksistē**. Ap katru atomu atrodas vai nu elektronu duplets (ap H) vai oktets (ap C).

Kovalentā saite var veidoties divējādi:

1) Katra daļiņa, veidojot saiti, dod vienu elektronu. Piemēram, brīvo radikāļu rekombinācija:

$$CH_3\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_3-CH_3$$

2) Viena daļiņa dod elektronu pāri, otra brīvu orbitāli (koordinācija):

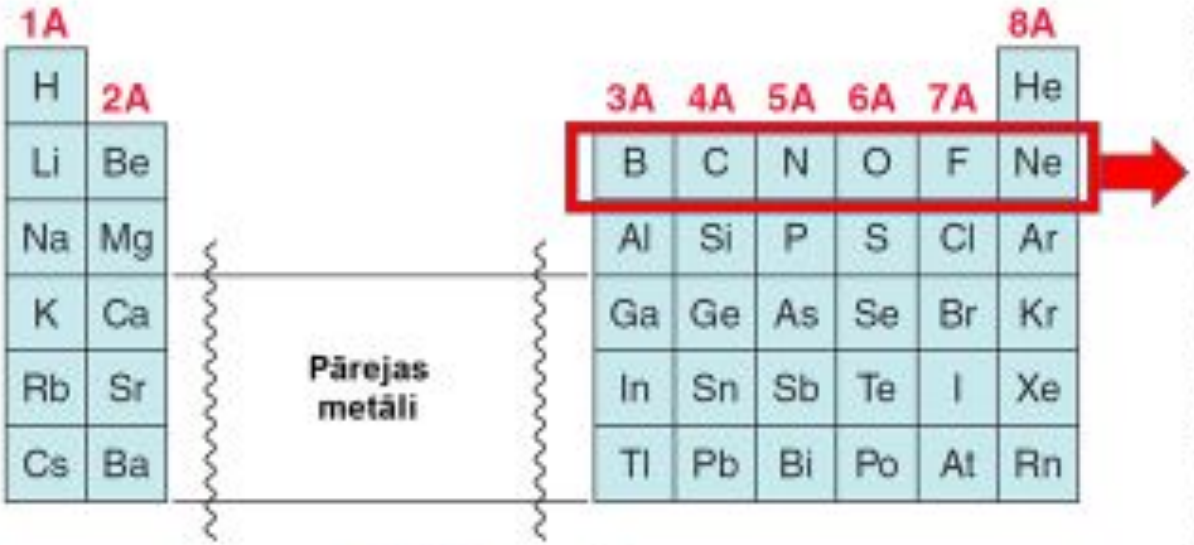
$$H^{\oplus} + :NH_3 \longrightarrow NH_4^{\oplus}$$

$$H_3C:^{\ominus} + CH_3^{\oplus} \longrightarrow CH_3-CH_3$$

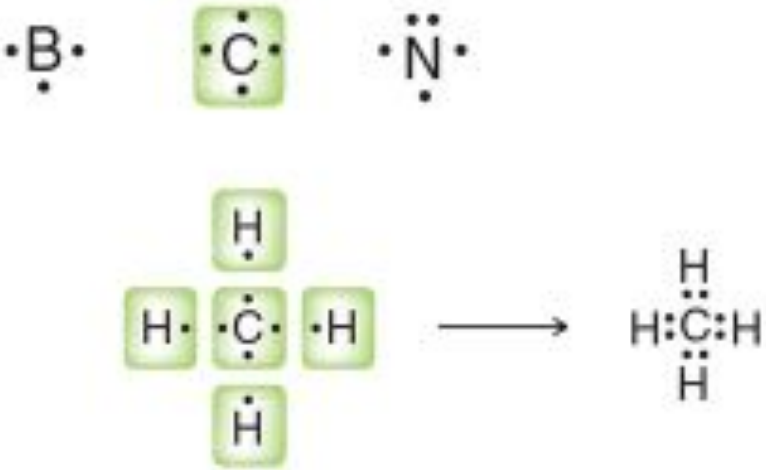
Koordinācijas ceļā var veidoties arī semipolārā saite:

$$(CH_3)_3N: + \ddot{\underset{..}{O}}: \longrightarrow (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{\ddot{\underset{..}{O}}}:$$

Saišu skaitu, ko ir spējīgs veidot katrs elements, nosaka tā arējā elektronu čaulas aizpildījums (jeb valences elektronu skaits). Valences elektonu skaitu katram elementam nosaka tā grupas numurs periodiskajā tabulā.

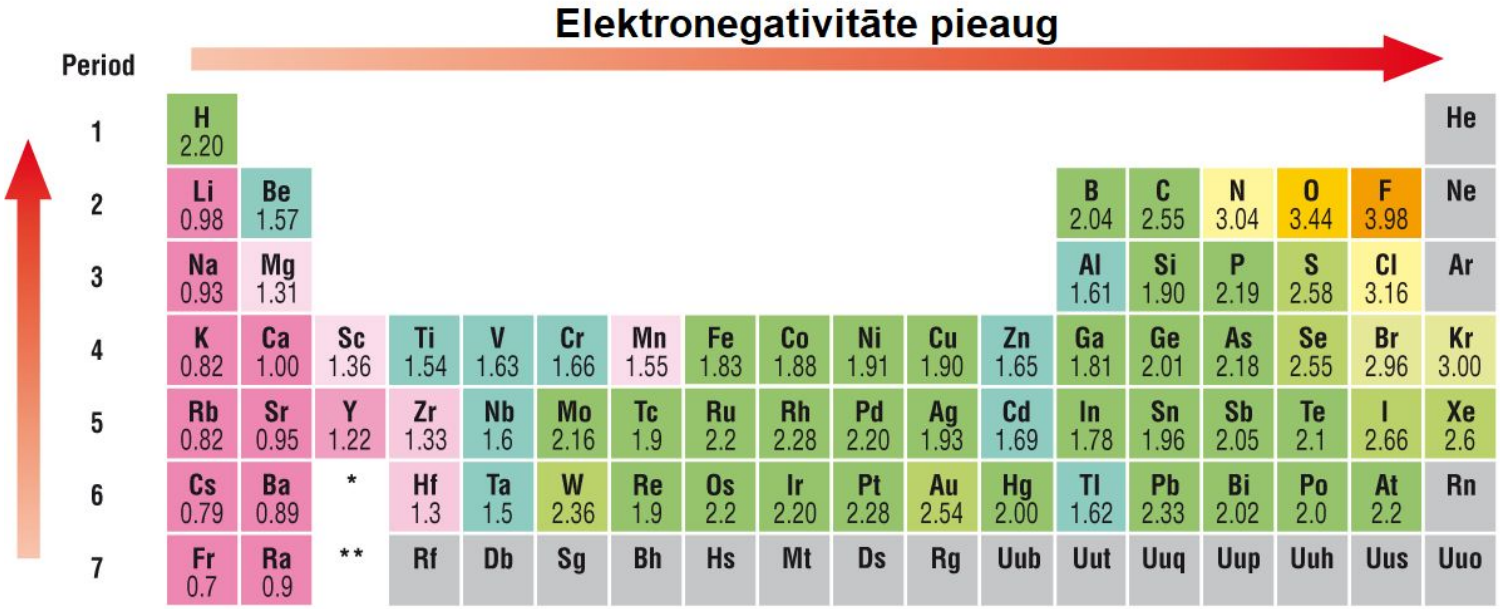


2. perioda nemetāliskie elementi pakļaujas tā sauktajam **okteta likumam**. Tie veidojot ķīmiskās saites pieņem cēlgāzes elektronu konfigurāciju, kur ap atoma kodolu atrodas 8 elektroni.



Ap ūdeņraža atomu vienmēr veidojas elektronu duplets (2 elektroni).

Ķīmisko saišu iedalījums



Kovalentā saite

Saiti veidojošo atomu elektronegativitātes atšķirība **< 0,5**

Polāra kovalentā saite

Saiti veidojošo atomu elektronegativitātes atšķirība **0,5 – 1,7**

Jonu saite

Saiti veidojošo atomu elektronegativitātes atšķirība **> 1,7**

Lainuss Polings izveidoja ķīmisko elementu elektronegativitāšu skalu. Jo elements periodiskajā sistēmā atrodas tuvāk tās labajam augšējam stūrim (neskaitot cēlgāzu grupu), jo tas ir elektronegatīvāks. Viselektronegatīvākais elements ir fluors. Ja kovalento saiti veido elementi ar atšķirīgām elektronegativitātēm, tad negatīvais lādiņš vairāk koncentrējas uz elektronegatīvākā atoma un saite kļūst polāra. To attēlo vai nu ar daļlādiņiem (δ+ un δ-) vai ar bultiņu uz saites (hlors ir elektronegatīvāks par oglekli):

$$\overset{\delta+}{H_3C} - \overset{\delta-}{Cl} \quad \text{vai} \quad H_3C \rightarrow - Cl$$

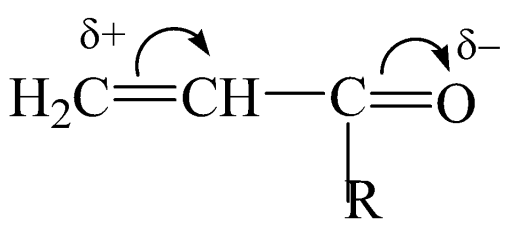
Šo hlora atoma elektronisko efektu sauc par negatīvu indukcijas efektu un apzīmē ar -I. Ja atoms, ar kuru saistīts oglekļa atoms, ir mazāk elektronegatīvs par oglekļa atomu, tad tam ir pozitīvs indukcijas efekts (+I):

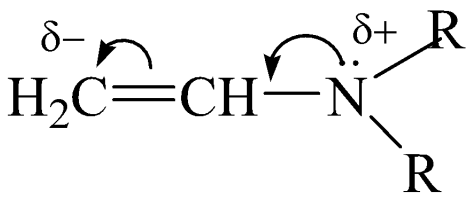
$$\overset{\delta-}{H_3C} - \overset{\delta+}{Li} \quad \text{vai} \quad H_3C - \leftarrow Li$$

Indukcijas efekts izplatās arī pa tālākajām molekulas saitēm, bet pakāpeniski samazinās (dziest).

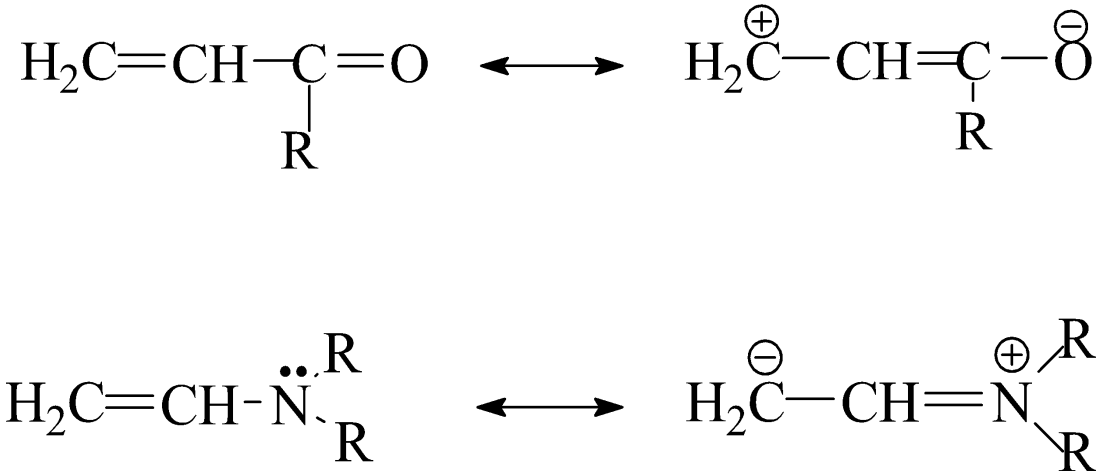
Molekulās ar konjugētām divkāršo vai trīskāršo saišu sistēmām un atomiem ar nedalīto elektronu pāri darbojas mezomērais efekts +M vai –M (to mēdz saukt arī par konjugācijas efektu +C vai –C, arī par rezonanses efektu +R vai –R).

Ektronakceptoras grupas RCO, NO_2, COOR, C≡N, SO_2R (ar R parasti apzīmē ogļūdeņraža atlikumu, t. i. ogļūdeņraža molekulas daļu bez viena ūdeņraža atoma) uzrāda negatīvu mezomēro efektu (-M). Elektrondonoras grupas (satur atomus ar nedalītiem elektronu pāriem) NR_2,OR, SR uzrāda pozitīvu mezomēro efektu (+M). Elektronu pārbīdes mezomērā efekta ietekmē parāda ar liektām bultiņām. Šīs pārbīdes var arī demonstrēt, izmantojot mezomērās struktūras.

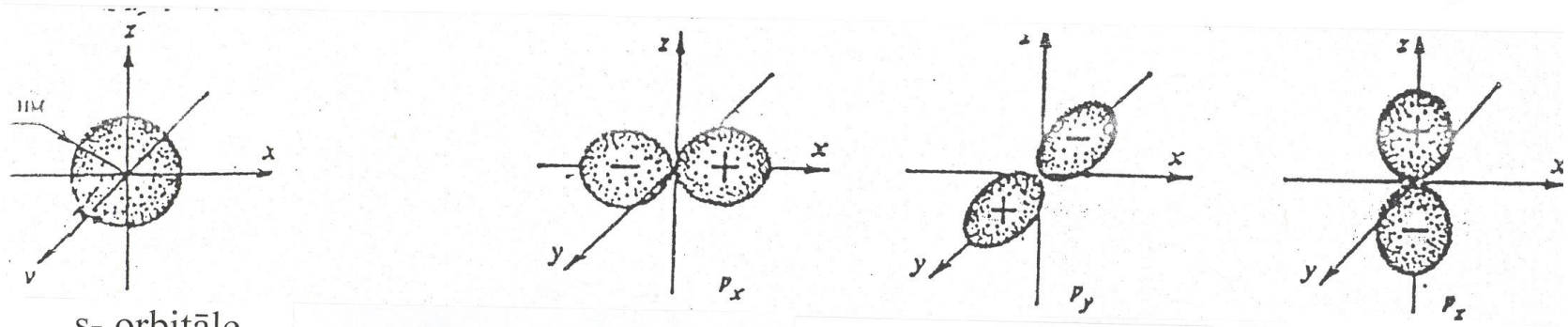




Mezomērijas simbols ↔ nozīmē, ka tiek uzrādītas robežstruktūras (mezomērās struktūras), kas reāli neeksistē, bet patiesā molekulas struktūra ir kaut kas vidējs starp šīm divām vai pat vairāk nekā divām uzrādītajām struktūrām.



1926. gadā *Ervīns Šredingers* uzrakstīja kvantu mehānikas pamatvienādojumu, kas saista kustošās materiālās daļiņas telpas koordinātes ar tās enerģiju. Izmantojot šo vienādojumu, iegūstam priekšstatu par atomu elektronu orbitālēm – telpas daļu, kurā noteiktu elektronu atrašanās varbūtība ir vislielākā (> 90 %). Oglekļa atoma 2 s orbitāle ir lodveida, bet 2px, 2py un 2pz ir it kā hanteles.



s- orbitāle

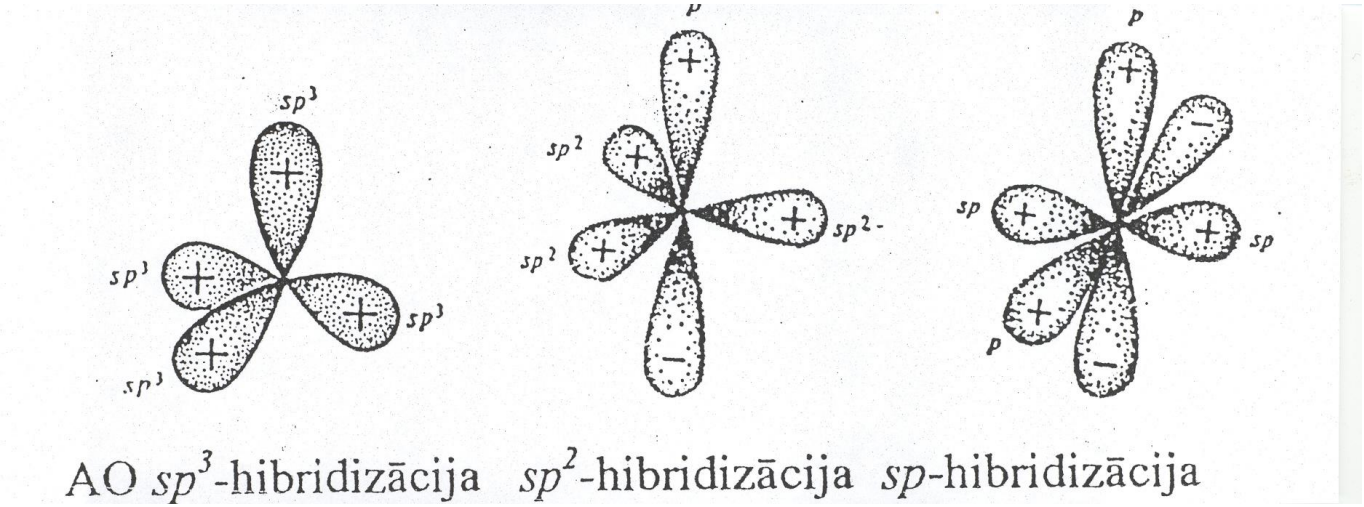
p_x, p_y un p_z orbitāles

Ķīmiskās saites veidojas, divu atomu atomārajām orbitālēm pārklājoties – tas ir, izveidojot molekulārās orbitāles – saistītājorbitāli un irdinātājorbitāli.

Elektronu pāris atrodas saistītājorbitālē.

Oglekļa atomam pamatstāvoklī ir divi elektroni 2s orbitālē un pa vienam 2px un 2py orbitālēs.

Šajā situācijā ir grūti iedomāties, kā oglekļa atoms var veidot metāna CH_4 molekulu, kurā visas četras saites ir vienādas un visi valences leņķi ir vienādi. To izskaidro atomāro orbitāļu hibridizācijas hipotēze. Hibridizācija ir parādība, kur no atomārajām orbitālēm ar dažādu enerģiju un dažādu simetriju veidojas tāds pat skaits hibridizēto orbitāļu ar vienādu enerģiju un vienādu simetriju. Oglekļa atomam iespējami trīs hibridizācijas stāvokļi: sp3 – tetragonālais, sp2 – trigonālais un sp – digonālais



AO sp^3-hibridizācija sp^2-hibridizācija sp-hibridizācija

Tā vispirms pieņem, ka hibridizācijas procesā viens elektrons pāriet no 2s uz 2pz orbitāli. Tad no 2s, 2px , 2py un 2pz orbitālēm veidojas četras simetriskas sp3 orbitāles – tetragonālais oglekļa atoms. Ja no 2s, 2px un 2py orbitālēm veidojas trīs simetriskas sp2 orbitāles un paliek nehibridizēta 2pz orbitāle – trigonālais oglekļa atoms. Ja no 2s un 2pz orbitālēm veidojas divas simetriskas sp orbitāles un paliek nehibridizētas 2px un 2py orbitāles – digonālais oglekļa atoms. Tātad metāna molekulā ir sp3 oglekļa atoms, etilēna molekulā divi sp2 oglekļa atomi un acetilēna molekulā – divi sp oglekļa atomi. Pārklājoties hibridizētajām orbitālem veidojas σ - saites, px vai py orbitālēm - π saites.

Etāna, etilēna un acetilēna molekulās saitēm starp oglekļa atomiem ir atšķirīgi garumi (1 nm = 10-9 m = 10 Å) :

$H_3C — CH_3$

0,154 nm

$H_2C = CH_2$

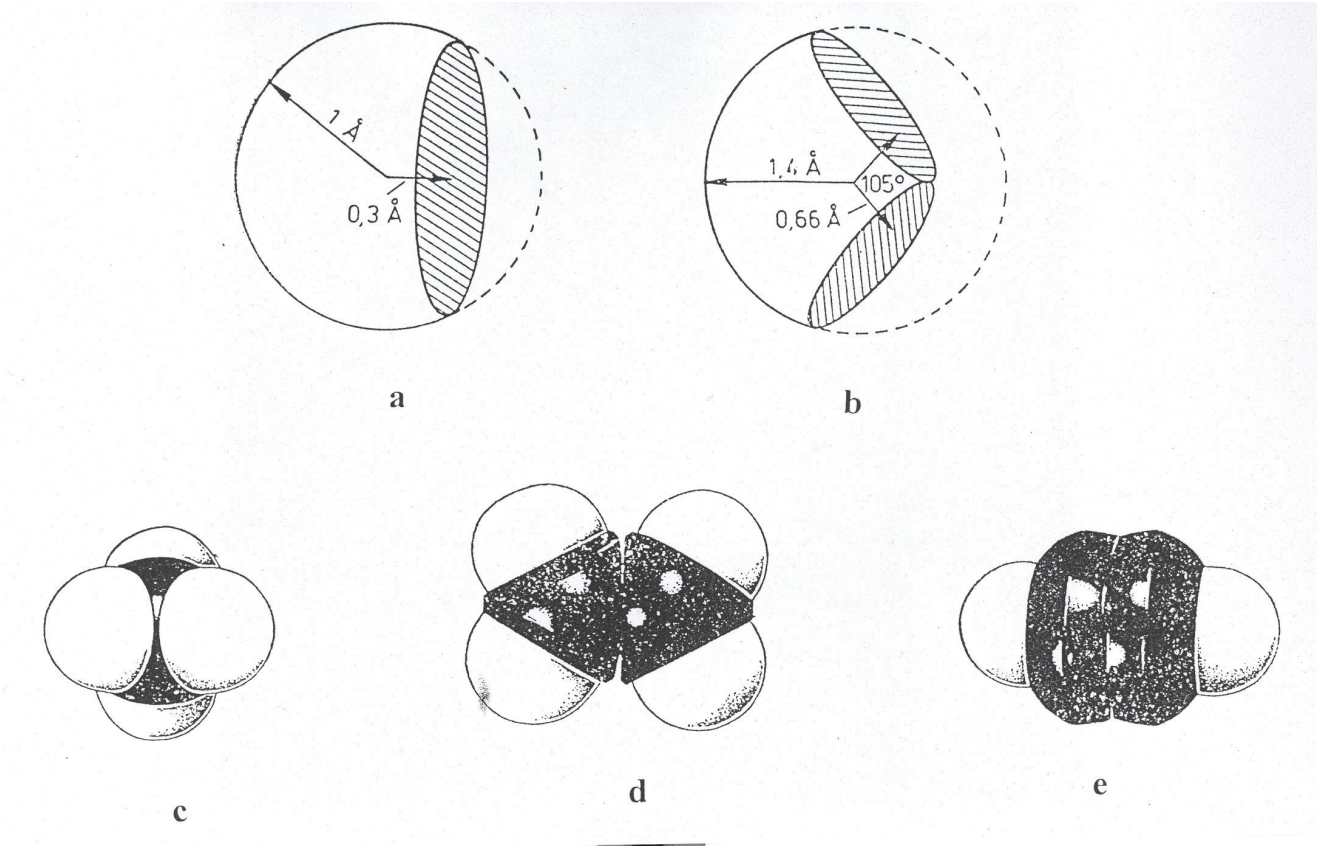
0,134 nm

$HC \equiv CH$

0, 120 nm

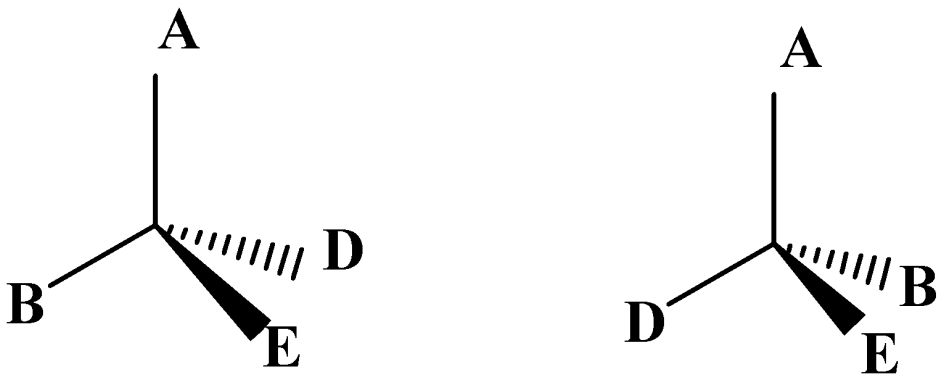
Atoma kovalentais rādiuss ir puse no attiecīgās saites garuma, ja saiti veido vienādi atomi. Redzam, ka oglekļa atomiem dažādos hibridizācijas stāvokļos ir atšķirīgi saišu garumi, tātad arī atšķirīgi kovalentie rādiusi. Ķīmiskās saites garums starp dažādiem atomiem (lAB) ir vienāds ar šo atomu kovalento rādiusu summu: lAB = rA + rB. Stipri polāru saišu gadījumā ir nepieciešamas korekcijas. Ar elektronogrāfijas un rentgenstaru difrakcijas metodēm ir atrasts mazākais attālums, līdz kādam var satuvoties divi savstarpēji nesaistīti atomi. Pusi no šī attāluma sauc par efektīvo rādiusu (arī par *van der Vālsa* rādiusu).

Izmantojot šos lielumus, ir radīti *Stjuarta-Brīgleba* modeļi:



a un b – ūdeņraža un skābekļa atomu modeļi; c, d, e – metāna, etilēna un acetilēna molekulu modeļi.

1874. g. ***Jakobs Vant Hoffs*** un neatkarīgi no viņa ***Žozefs Le Bels*** izvirzīja hipotēzi par oglekļa atoma tetraedrisko struktūru un radīja jēdzienu par **asimetrisko oglekļa atomu**, pie kura visi četri aizvietotāji (A, B, D, E) ir dažādi. Šādu oglekļa atomu sauc par asimetrisku (modernāks termins ir – **hirāls atoms** jeb molekulas hirālais centrs) un tam eksistē divi izomēri, kas attiecas viens pret otru kā priekšmets pret savu spoguļattēlu:



Molekulu sauc par **hirālu**, ja tā nav savietojama ar savu spoguļattēlu. Šos izomērus sauc par **optiskajiem izomēriem** jeb **spoguļizomēriem**, modernāks termins ir **enantiomēri**. Šādi varēja izskaidrot enantiomēru optisko aktivitāti: tie griež plaknē polarizētu gaismu pretējos virzienos. Dažu organisko vielu optiskā aktivitāte bija atklāta daudz agrāk, *J. Vant Hoffa* un *Ž. Le Bela* hipotēze izskaidroja šīs parādības cēloņus.

Parasti organisko savienojumu reakcijās rodas enantiomēru maisījums molārā attiecībā 1 : 1 , to sauc par **racemisko maisījumu** jeb **racemātu**. Tādu sintēzes metožu izstrādāšana, kas ļauj iegūt reakcijā tikai vienu enantiomēru (**hirālā sintēze**, **enantioselektivā sintēze**, **asimetriskā sintēze** – tie visi ir sinonīmi), patreiz ir viena no visvairāk pētītajām jomām organiskajā ķīmijā.

Organisko savienojumu fizikālās pētīšanas metodes

Refraktometrija. Izmēra gaismas stara laušanas koeficientu n un aprēķina molāro refrakciju R. Molārajai refrakcijai R ir aditīvas īpašības, to var iegūt, summējot saišu vai saišu grupu refrakcijas. Molārā refrakcija raksturo molekulas elektronu sistēmas *polarizējamību* (elektronu sistēmas polarizācija ārēja elektromagnētiskā lauka ietekmē, jo kustīgāka elektronu sistēma, jo lielāka ir molekulas polarizējamība).

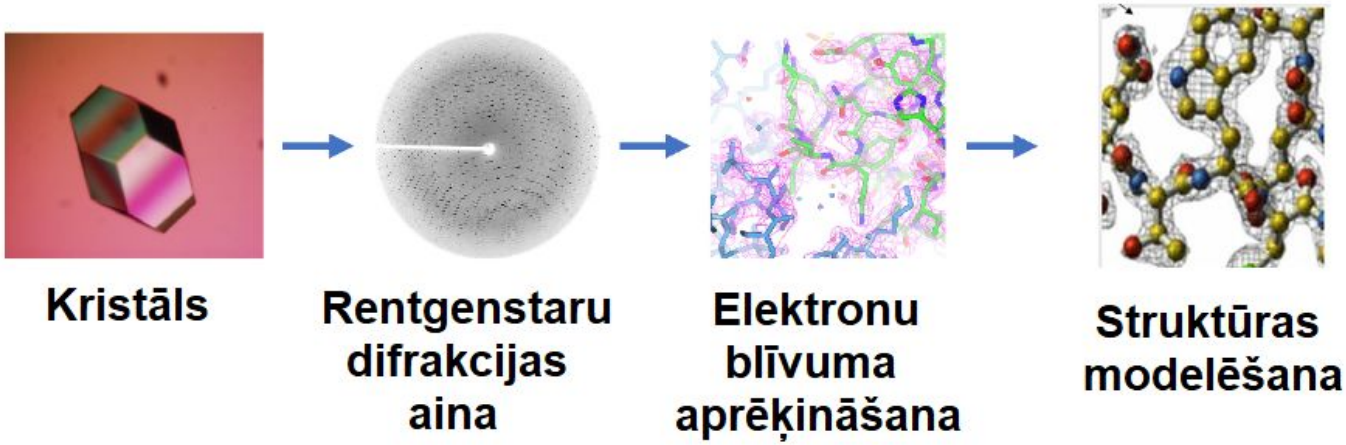
Dipolmomenta noteikšana (dielkometrija). Molekulas dipolmomentu μ (mērvienība – debajs, D) nosaka, izmērot gaismas laušanas koeficientu n un dielektrisko konstanti nepolārā šķīdinātājā (benzols, dioksāns). Dipolmoments raksturo molekulas *polaritāti*.

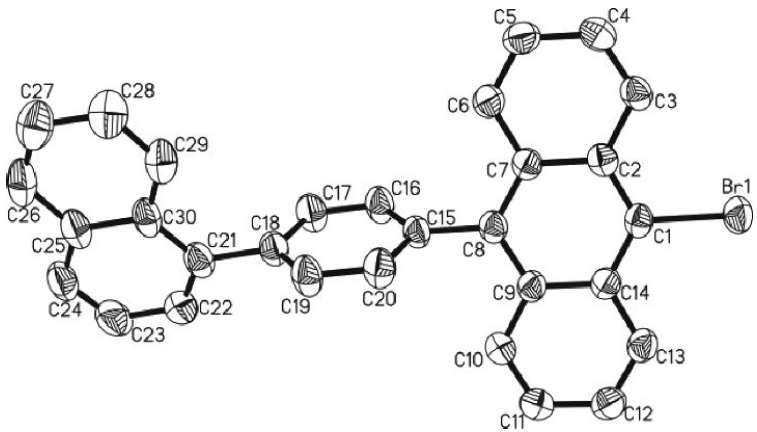
Kalorimetrija. Izmēra vielu molāros sadegšanas siltumus (kJ/mol) arī reakciju siltuma efektus un aprēķina molekulu un saišu enerģijas. Saišu termoķīmiskās enerģijas apkopotas rokasgrāmatās. Ja, summējot saišu enerģijas, iegūst lielumu, kas ir lielāks par eksperimentāli noteikto molekulas rašanās siltumu, tad jānoskaidro faktori, kas stabilizē molekulu (sk. Arēni).

Elektroķīmiskās metodes. Polarogrāfija pēta elektrona pievienošanos vielai uz piloša dzīvsudraba katoda, voltamperometrija – vielas oksidēšanu uz platīna vai grafīta anoda. Iegūst līknes, kas raksturo strāvas stipruma atkarību no potenciāla (I/E). Metodes sniedz kvantitatīvu informāciju par organisko molekulu elektronakceptorām un elektron-donorām īpašībām (nosaka reducēšanās un oksidēšanās potenciālus).

Rentgenogrāfija (angliski X-Ray Analysis). Pati varenākā struktūranalīzes metode, kas pēta rentgenstaru difrakciju vielas kristālā. Metode sniedz informāciju par molekulas pilnu struktūru kristāliskā stāvoklī – ļauj noteikt saišu garumus, saišu leņķus un molekulas konformāciju. Šos datus var noteikt tikai vielām kristāliskā stāvoklī, kamēr ķīmiķus vairāk interesē molekulu uzbūve šķīdumos. Kristāliskā režģa spēki ir cēlonis tam, ka molekulu konformācija un pat saišu leņķi kristāliskā stāvoklī un šķīdumos var ievērojami atšķirties.

Rentgenogrāfija





Vienīgā metode, kas viennozīmīgi parāda savienojuma ķīmisko struktūru.

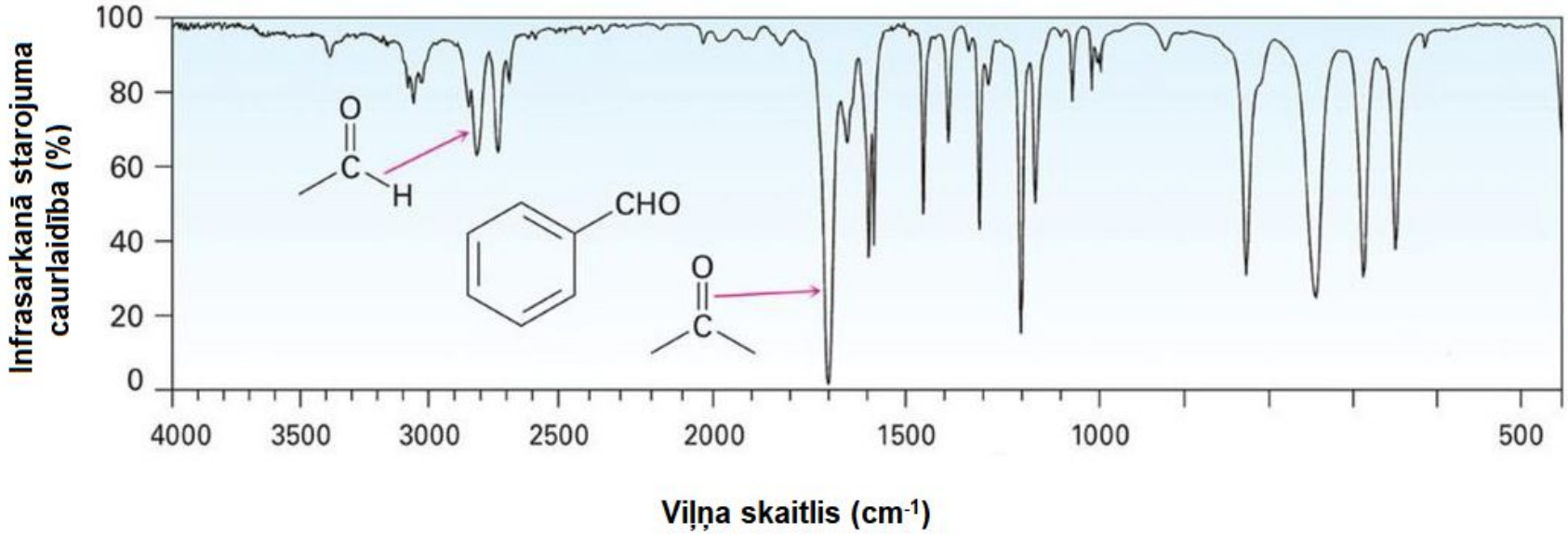
Trūkumi: vielai jābūt kristāliskai,
jāveido monokristāli,
kristāliem jābūt pietiekami apjomīgiem un kvalitatīviem.

Elektronogrāfija un neitronogrāfija arī ir struktūranalīzes metodes, kas attiecīgi balstās uz elektronu vai neitronu difrakciju, šīm daļiņām mijiedarbojoties ar molekulas atomiem. Ar elektronogrāfijas metodi var iegūt informāciju par molekulas pilnu struktūru gāzveida stāvoklī. Pie šim metodēm, kuras pēta molekulas struktūru gāzveida stāvoklī var pieskaitīt arī **mikroviļņu spektroskopiju.**

Elektronu absorbcijas spektroskopija. Mēra ultravioletās un redzamās gaismas absorbcijas intensitāti kā funkciju no gaismas viļņu garuma vielu šķīdumos (viļņu garumi λ intervālā 200 – 800 nm). Nosaka absorbcijas maksimumu viļņu garumus (λmax, nm) un absorbcijas intensitāti (molārais absorbcijas koeficients ε). Elektronu absorbcijas spektrus izmanto, lai raksturotu savienojumu elektronu enerģiju līmeņus un elektronu sistēmas kustīgumu. Elektronu absorbcijas spektroskopija ir viena no precīzākajām organisko savienojumu kvantitatīvās analīzes metodēm.

Infrasarkanā absorbcijas spektroskopija. Mēra infrasarkanās gaismas absorbcijas intensitāti kā funkciju no gaismas viļņu garuma vielu suspensijās vai šķīdumos (viļņu garumi λ intervālā 2,5 – 25 mkm). Absorbcijas maksimumu raksturo ar viļņu skaitli ν ($\nu[cm^{-1}] = 10000/\lambda[mkm]$). Infrasarkanā starojuma absorbētā enerģija izsauc molekulas saišu valences svārstības, kā arī leņķu starp saitēm deformācijas svārstības. Iegūst informāciju par molekulas saitēm, it sevišķi par OH, NH, divkāršajām C=O, C=N C=C un trīskāršajām C≡C, C≡N saitēm. Absorbcijas intensitāte raksturo attiecīgās saites polaritāti. Jo polārāka saite, jo intensīvāka absorbcija.

Infrasarkanā spektroskopija



Viļņu skaitlis: $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$

v – starojuma frekvence; c –gaismas ātrums

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{1}{2\pi c}\right)\left(\frac{f}{m_{red}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

atsperes spēka konstante

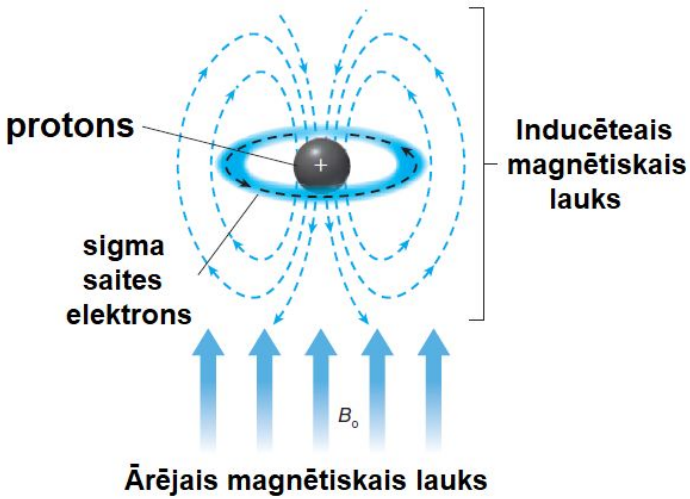
$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$ Sistēmas reducētā masa

C—H	C—D	C—O	C—Cl
~3000 cm^{-1}	~2200 cm^{-1}	~1100 cm^{-1}	~700 cm^{-1}

C≡N	C=N	C—N
~2200 cm^{-1}	~1600 cm^{-1}	~1100 cm^{-1}

Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR). KMR ir radiospektroskopijas metode. Ievietojot vielas paraugu spēcīgā magnētiskā laukā, tās magnētiski aktīvie kodoli (1H, 13C, 15N, 19F, 29Si, 31P u.c.) sadalās divos enerģētiskos līmeņos. Vienā eksperimentā gan analizē tikai viena veida kodolu spektrus, visbiežāk tie ir 1H un 13C. Apstarojot vielas paraugu ar elektromagnētisko starojumu, pie noteiktas frekvences, kas atkarīga no pieliktā magnētiskā lauka un attiecīgā kodola īpašībām, notiek kodolu pārnešana no apakšējā līmeņa uz augšējo un novēro elektromagnētiskā starojuma absorbcijas jeb rezonanses signālu. Tā kā gandrīz katra molekulas atoma kodolu, piemēram 1H, ietver atšķirīgi atomi un saišu elektroni, kas pielikto ārējo magnētisko lauku var pastiprināt vai pavājināt, tad dažādu protonu rezonanses signāli parādās pie dažādām frekvencēm. Rezonanses frekvenci nosaka vielas ķīmiskā struktūra. To sauc par ķīmisko nobīdi un apzīmē ar δ, mēra miljondaļās no pieliktā magnētiskā lauka attiecībā pret standartvielas, parasti tetrametilsilāna signālu.

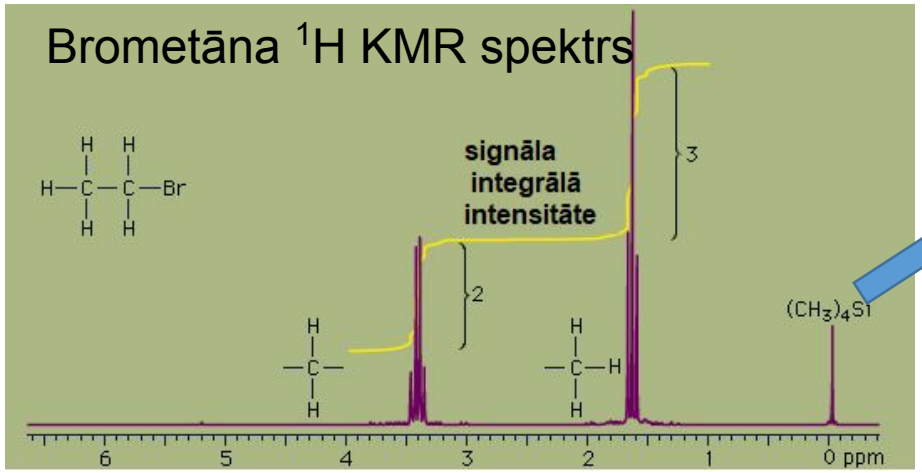
Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR)

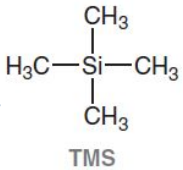


Ap atoma kodolu esošie elektroni rada pretēji vērstu inducēto magnētisko lauku. Tas rada ekranēšanas efektu. Tā kā savienojumos ap katru atomu ir nedaudz atšķirīgs elektronu blīvums, tad katra kodola ierosināšanas enerģija (radio frekvence) būs atšķirīga.

Spektrs satur informāciju par:

1) Neekvivalentu kodolu skaitu (signālu skaits spektrā)
2) Elektronu blīvumu ap kodolu (ķīmiskā nobīde)
3) Kodolu skaitlisko attiecību (integrālā intensitāte)





Standartviela

δ-ķīmiskā nobīde, miljonās daļas (angl. ppm)

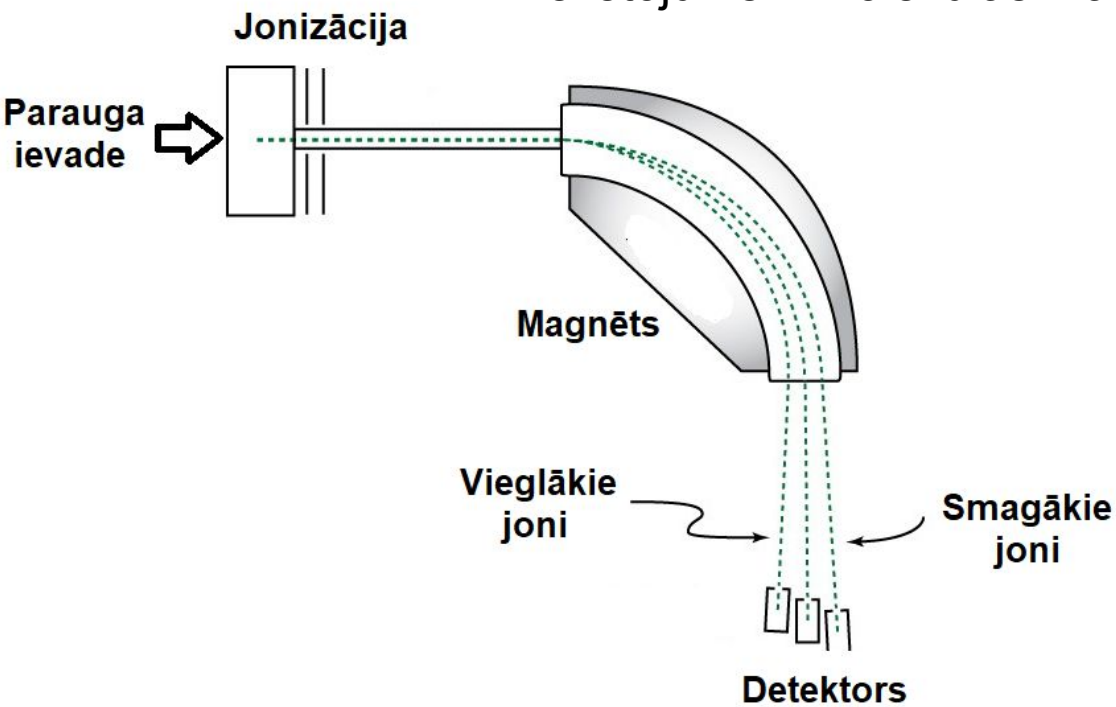
KMR biežāk pētītie atomu kodoli: **^{1}H**, ^{11}B, **^{13}C** (1.1%), ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P

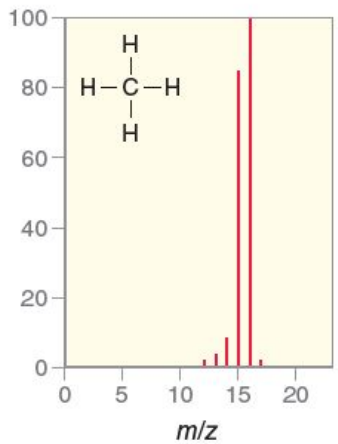
Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR, angliski Electron Spin Resonance, ESR). EPR spektroskopijas metode ir līdzīga KMR metodei, tikai spēcīgā magnētiskā laukā divos līmeņos sašķeļas nesapārotie elektroni. Tātad ar EPR metodi var pētīt brīvos radikāļus, anjon- un katjonradikāļus, pārejas metālu un lantanīdu savienojumus. EPR metodi reizēm kombinē ar elektroķīmiskajām metodēm, kas ļauj pētīt elektroķīmiski ģenerētu katjon- vai anjonradikāļu struktūru.

Masspektrometrija. Organisko savienojumu dziļā vakuumā bombardē ar vidējas enerģijas (visbiežāk 70 eV) elektroniem, no molekulas tiek izrauts elektrons, rodas molekulārais jons M+**.**, kas sašķeļas pozitīvi lādētos jonos un neitrālās daļiņās. Masspektrometrs lādētos jonus sašķiro pēc to masām (precīzāk pēc attiecības masa pret lādiņu m/z) un nosaka fragmentēto jonu relatīvo daudzumu. Fragmentācija sniedz informāciju par molekulas struktūru. Ar masspektrometrijas metodi var ērti un precīzi noteikt molekulmasu. Masspektrometrs kombinācijā ar hromatogrāfu ļauj ērti identificēt maisījumu sastāvdaļas un veikt kvantitatīvo analīzi pat pie ļoti mazām vielu koncentrācijām. Hromatomasspektrometrija ir viena no varenākajām organisko vielu kvalitatīvās un arī kvantitatīvās analīzes metodēm.

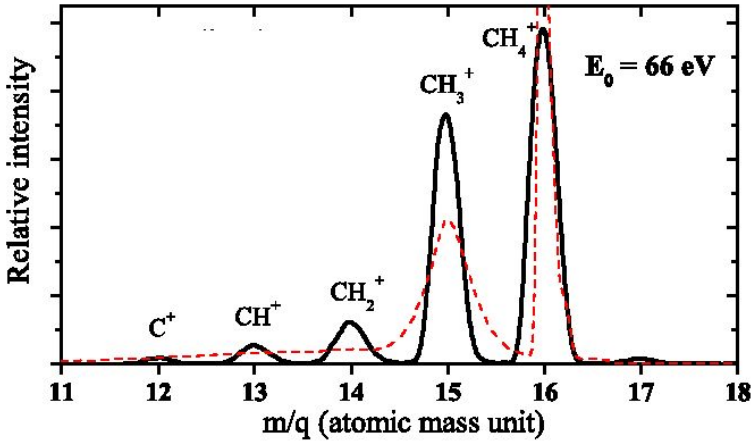
Masspektrometrija

Pielietojums – molekulas masas noteikšana.





m/z	relatīvā signāla intensitāte
12	1.0
13	3.9
14	9.2
15	85.0
16	100
17	1.1



Organisko savienojumu reaģētspējas pamatjēdzieni

Ķīmiskās reakcijas ir procesi, kuros notiek elektronu blīvuma izmaiņas reaģējošā sistēmā, vienu saišu saraušana un citu saišu veidošanās. Vienas saites saraušanu vai citas saites veidošanos sauc par **reakcijas elementāraktu**. Atomu, pie kura notiek vienas saites saraušana un citas saites veidošanās, sauc par **reakcijas centru**. Parasti tie ir atomi, ap kuriem reakcijas mirklī ir vai nu vislielākais, vai vismazākais elektronu blīvums. Shēmu, kas detalizēti apraksta ceļu no reaģentiem līdz reakcijas produktiem, ieskaitot pēc iespējas pilnīgāku starpproduktu un pārejas stāvokļu raksturojumu sauc par **reakcijas mehānisma shēmu**.

Ķīmiskā kinētika pēta reakciju ātrumu.

Pirmās kārtas reakcijas (A→X) ātrums (v) ir proporcionāls reaģējošās vielas koncentrācijas (cA) pirmajai pakāpei:

$$\mathbf{A \rightarrow X,\ v = dcx/dt,\ v = k\ cA}$$

Otrās kārtas reakciju (2A → X vai A + B → X) ātrums (v) ir proporcionāls reaģējošās vielas koncentrācijai (cA) otrajā pakāpē vai divu reaģējošo vielu (A un B) koncentrāciju reizinājumam:

$$\mathbf{2A \rightarrow X,\ v = k\ cA^2 \quad vai\ A + B \rightarrow X,\ \ v = k\ cA \cdot cB}$$

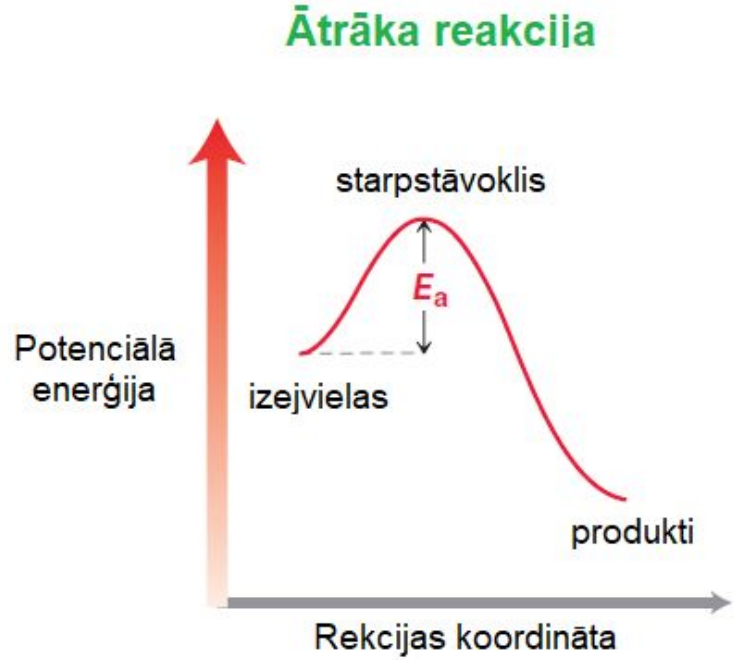
k ir reakcijas ātruma konstante.

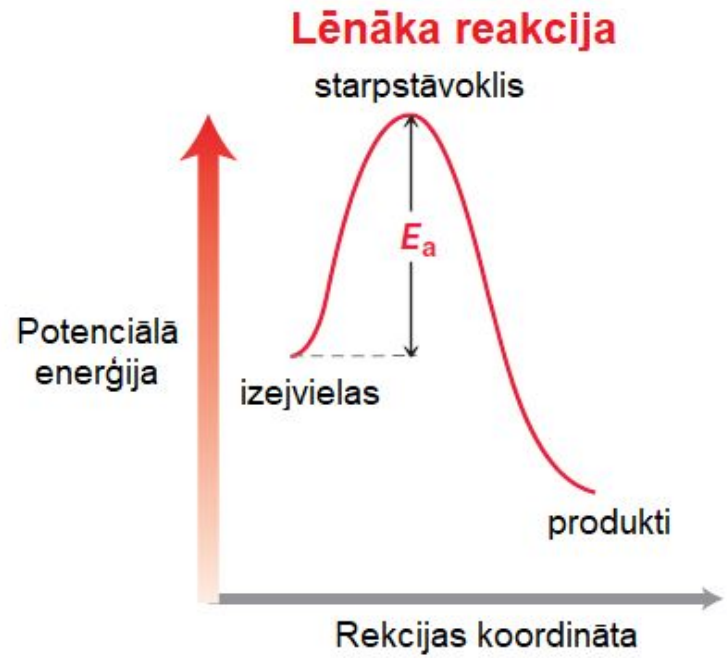
Reakcijas ātruma konstantes atkarību no temperatūras raksturo ***Arēniusa*** vienādojums:

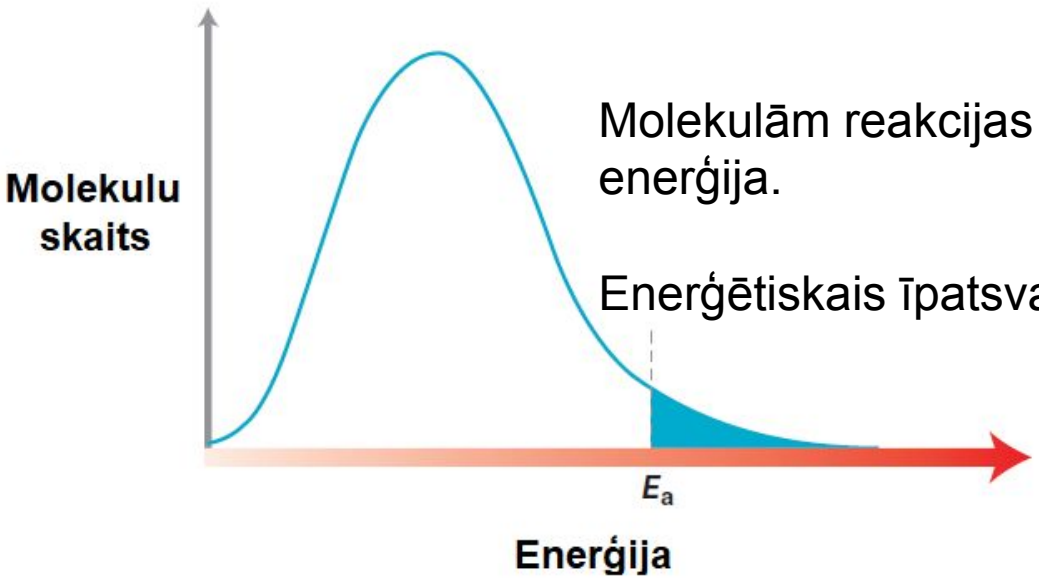
$$\mathbf{k = A\, e^{-Ea/RT}},$$

kur k – reakcijas ātruma konstante, A – konstante (pirmseksponenta reizinātājs, specifisks katrai reakcijai), Ea – aktivācijas enerģija, R – universālā gāzu konstante, T – absolūtā temperatūra. Šeit parādās aktivācijas enerģijas jēdziens.

Reakcijas aktivācijas enerģijas (E_a) ietekme:







Molekulām reakcijas maisījumā nepiemīt identiska enerģija.

Enerģētiskais īpatsvars seko Gausa sadalījumam.

Lai divas daļiņas (molekulas, atomi, joni) varētu savstarpēji reaģēt, tām ir jāsaduras. Taču reakcija notiek tikai starp tām daļiņām, kurām sadursmes brīdī ir enerģija, kas lielāka vai vienāda ar aktivācijas enerģiju. Tātad savā starpā reaģē tikai aktivētās daļiņas, kuru sadursmes brīdī rodas pārejas stāvoklis (angl. *transition state*), kas pārvēršas reakcijas produktos vai arī sabrūk atpakaļ par aktivētām daļiņām. Shematiski to var attēlot šādi:

reaģējošās daļiņas aktivētās daļiņas
pārejas stāvoklis reakcijas produkti

Pārejas stāvokļa eksistences laiks ir ap 10^{-12} s.

Reakciju tipi un reaģenti.

Organisko savienojumu reakcijas klasificē:

- pēc saišu saraušanas un veidošanā veida.
- pēc ķīmisko pārvērtību rakstura.

Pēc saišu saraušanas un veidošanās veida reakcijas iedala:

1) **Homolītiskās reakcijas**

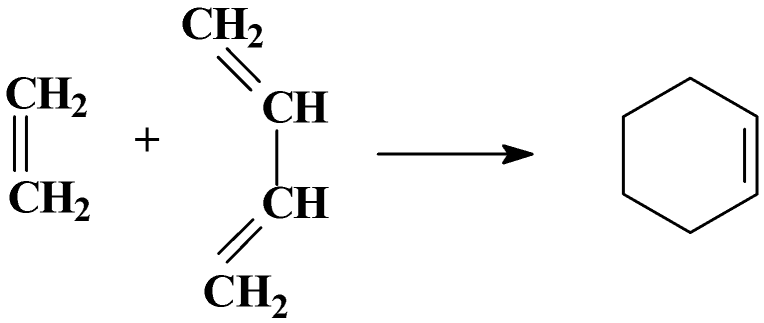
$$\mathbf{A{:}B} \rightleftharpoons \mathbf{A^{\bullet} + B^{\bullet}}$$

2) **Heterolītiskās reakcijas**

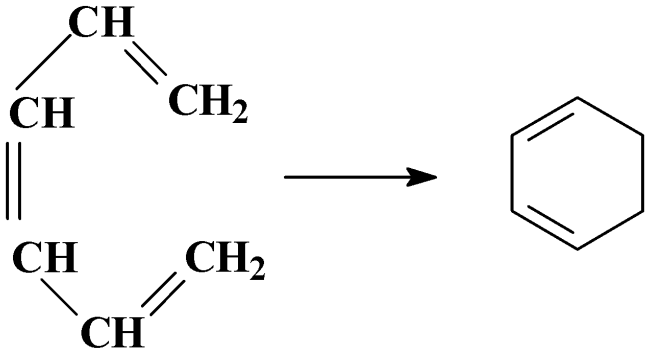
$$\mathbf{A{:}B} \rightleftharpoons \mathbf{A^{-}{:} + B^{+}}$$

3) **Pericikliskās reakcijas (saišu reorganizācija notiek sinhroni):**

ciklopievienošanās



elektrocikliska reakcija



Pēc ķīmisko pārvērtību rakstura reakcijas iedala:

- **viena elektrona pārnese**

$$D: + A \longrightarrow D^{\cdot +} + A^{\cdot -}$$

- **disociācija un rekombinācija**

$$A{-}B \rightleftharpoons A\cdot + B\cdot$$

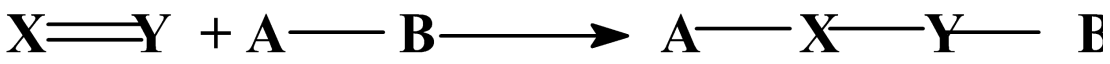
- **aizvietošanās**

$$R{-}X + A \longrightarrow R{-}A + X$$

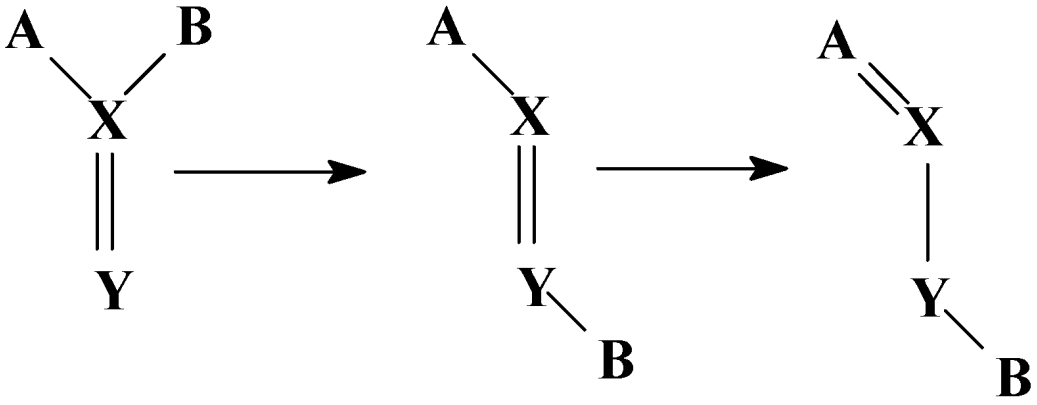
- **atšķelšanās**

$$A{-}X{-}Y{-}B \longrightarrow X{=}Y + A{-}B$$

***Pievienošanās.**



***Izomerizācija un pārgrupēšanās (divkāršo saišu migrācija, ūdeņraža, citu atomu vai grupu migrācija).**



Viena elektrona pārnese, kā arī disociācija un rekombinācija ir **elementārakti**.
Aizvietošanās, atšķelšanās, pievienošanās, izomerizācijas un pārgrupēšanās reakcijas ir sarežģītākas un to gaitā notiek vairāki elementārakti.

Reaģenti heterolītiskajās reakcijās.

Izšķir **nukleofilos** un **elektrofilos** reaģentus. Par **nukleofiliem** reaģentiem sauc daļiņas ar **elektrondonorām īpašībām**, kuras reakcijās veido saiti ar elektrofilu partneri, dodot saites veidošanai savu nedalīto elektronu pāri vai polāras saites abus saistošos elektronus.

Nukleofilos reaģentus iedala pēc nukleofilā atoma tipa:

- **H-nukleofili: $H:^-$ (hidrīdjons), BH_4^-, AlH_4^-;**
- **C-nukleofili: $R:^-$ (karbanjoni), $R^{\delta-}—M^{\delta+}$ (metālorganiskie savienojumi);**
- **N-nukleofili: R_3N, R_2N^- ;**
- **O-nukleofili: R_2O, RO^-, HO^- ;**
- **S-nukleofili: R_2S, RS-, HS^- ;**
- **Halogenīdjoni: F^-, Cl^-, Br^-, I^- .**

Par **elektrofiliem** reaģentiem sauc daļiņas ar **elektronakceptorām īpašībām**, kuras veido saiti ar nukleofilu partneri, saistot abus tā elektronus. Elektrofiliem reaģentiem parasti ir neaizpildīta orbitāle. Tie var būt katjoni vai neitrālas daļiņas ar brīvu orbitāli vai neitrāli savienojumi ar ļoti polārām saitēm, kas viegli jonizējas. Visas ***Ljuisa*** skābes ir elektrofili reaģenti.

Elektrofilos reaģentus iedala pēc elektrofilā atoma tipa:

- **H-elektrofili: H^+X^- (stipras skābes);**
- **B-elektrofili: BF_3 ;**
- **C-elektrofili: R_3C+, $R_3C^{\delta+}—X^{\delta-}$, $R2C^{\delta+}=Y^{\delta-}$, $RC^{\delta+}\equiv N^{\delta-}$;**
- **N-elektrofili: NO^+ (nitrozonija katjons), NO_2^+ (nitronija katjons), ArN_2^+ (diazonija katjons);**
- **O-elektrofili: $RO^{\delta+}—X^{\delta-}$, R—O—O—R (peroksīdi);**
- **S-elektrofili: $RS^{\delta+}—Cl^{\delta-}$, SO_3, HSO_3^+;**
- **Halogēni: F_2, Cl_2, Br_2, I_2 .**

Nukleofilās aizvietošanas reakcijas piemērs:

$$R{-}X + :Nu:^{-} \rightarrow R{-}Nu: + :X^{-}$$

substrāts nukleofils produkts nukleofūgs (aizejošā grupa)

$$CH_3I + OH^- \rightarrow CH_3OH + I^-$$

Elektrofilās aizvietošanas reakcijas piemērs:

$$R—Y \quad + \quad E^{+} \rightarrow R—E \quad + \quad Y^{+}$$

substrāts elektrofils produkts elektrofūgs (aizejošā grupa)

$$Ar—H + NO_2^{+} \rightarrow ArNO_2 + H^{+}$$

Molekulās ar polarizētu saiti vienmēr eksistē abi reaģējošie centri – nukleofilais un elektrofilais:

$$\overset{\delta-}{R}CH_2 — \overset{\delta+}{Li} \quad \text{vai} \quad R_2\overset{\delta+}{C} = \overset{\delta-}{O}$$

Alkillitija vai ketona molekulās elektrofilie centri apzīmēti ar δ+, nukleofilie – ar δ-.

Organisko savienojumu klasifikācija un nomenklatūra

Organiskos savienojumus klasificē pēc diviem pamatprincipiem:

-- pēc oglekļa atomu sakārtojuma molekulā

-- pēc raksturīgajiem struktūrelementiem.

Struktūrelementus iedala **nefunkcionālajos aizvietotājos** (F, Cl, Br, I, NO_2), un **funkcionālajos aizvietotājos** (NH_2, OH, C=O, COOH u.c.)

Atkarībā no oglekļa atomu sakārtojuma molekulā organiskos savienojumus iedala trīs lielās grupās:

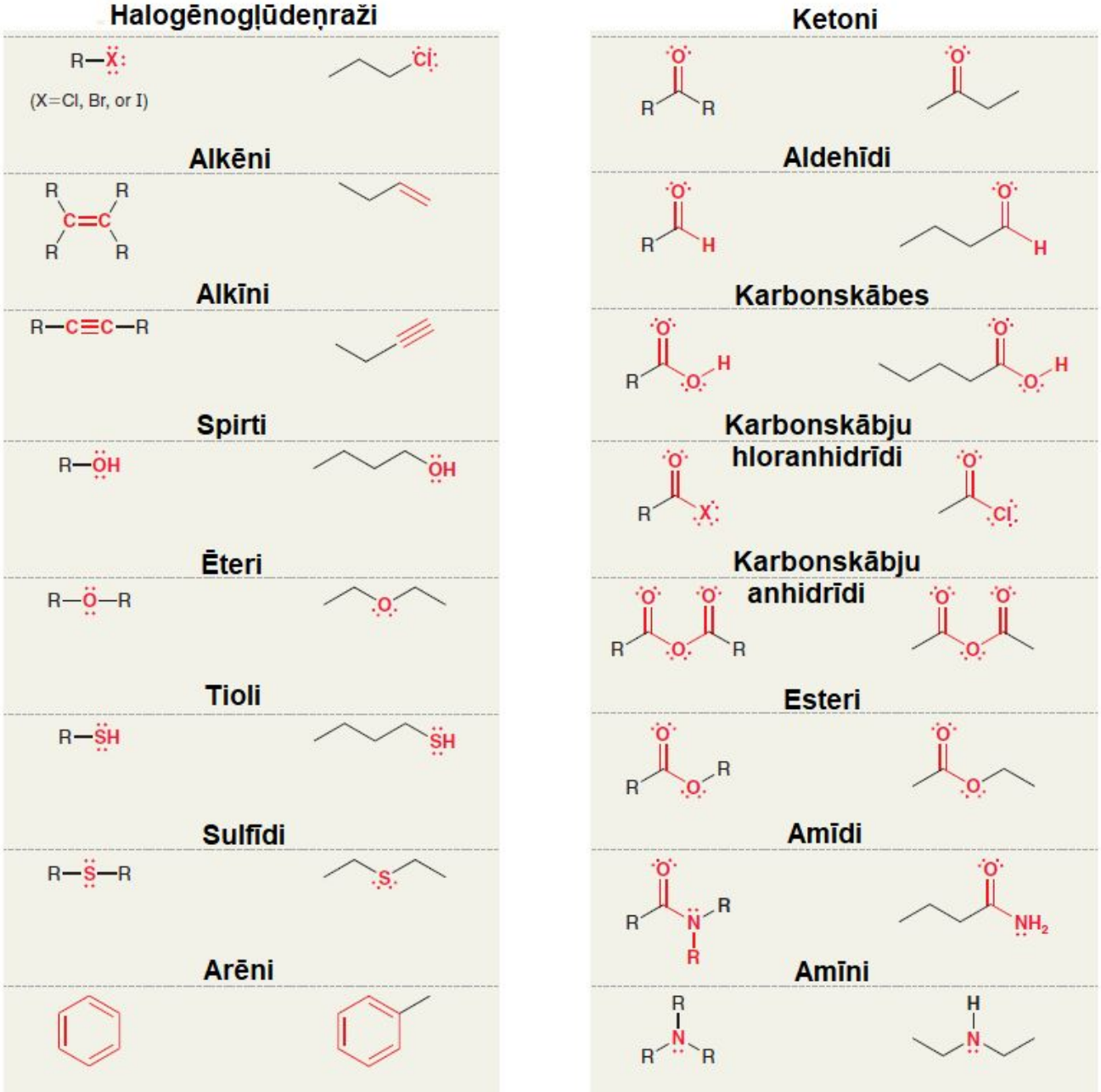
1) **vaļējas virknes jeb alifātiskie savienojumi;**
2) **karbocikliskie savienojumi:**
   a) alicikliskie, b) aromātiskie jeb arēni;
3) **heterocikliskie savienojumi.**

Pēc struktūrelementiem organiskos savienojumus iedala:

* **halogēn-atvasinājumos (RCl, RBr, ArI, HetI,ar Ar parasti apzīmē aromātiskā ogļūdeņraža atlikumu bez viena ūdeņraža, ar Het – heterocikla atlikumu bez viena ūdeņraža),**
* **amīnos (RNH_2, R_2NH, R_3N),**
* **spirtos un fenolos (ROH, ArOH),**
* **aldehīdos (RHC=O),**
* **ketonos (RR'C=O),**
* **sulfonskābēs (RSO_3H),**
* **karbonskābēs (RCOOH) u.t.t.**

Organisko savienojumu klasifikācija un nomenklatūra

Iedalījums pēc struktūrelementiem

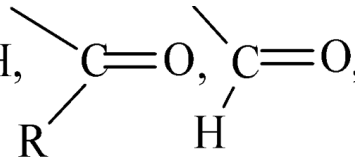


Organiskās ķīmijas attīstības sākumposmā, kad vēl nebija izstrādāta klasifikācija, organiskajiem savienojumiem piešķīra nosaukumus atkarībā no izolēšanas avota (dzintarskābe, vīnskābe, skābeņskābe u.c.), retāk pēc ķīmiskajām īpašībām. Šie vēsturiski radušies nosaukumi veido triviālo nomenklatūru.

Vēlāk izveidojās tā sauktā racionālā nomenklatūra, kas nosauca savienojumus pēc attiecīgā tipa: metilspirts, etilspirts, propilspirts, metilamīns u.t.t. 1892. gadā Ženēvā starptautiskā ķīmiķu kongresā tika izveidoti oficiālās jeb Ženēvas nomenklatūras pamatprincipi. Pēc tiem veidota Beilšteina rokasgrāmata (*Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*). IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kongresi 1957., 1965. un vēlākos gados izveidoja tā saukto IUPAC nomenklatūru, kuru patreiz visplašāk lieto zinātniskajā literatūrā un mācību grāmatās.

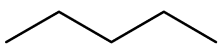
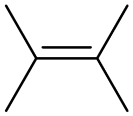
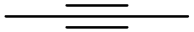
Daži IUPAC nomenklatūras pamatprincipi:

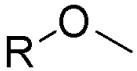
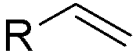
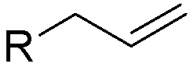
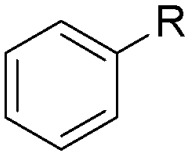
- **nosaukuma pamatu veido pēc acikliskas molekulas garākās virknes, cikliskas vai heterocikliskas sistēmas nosaukuma;**
- **struktūrelementus (nefunkcionālos un funkcionālos aizvietotājus) apzīmē ar priedēkļiem (prefiksiem) un piedēkļiem (sufiksiem);**
- **pamatstruktūras atomus numurē no 1 līdz n, šos numurus sauc par lokantiem;**
- **izveidota struktūrelementu preferenču (“vecuma”) sistēma. Aizvietotāju “vecums” pieaug šādā rindā:**

F, Cl, Br, I, NO_2, NH_2, OOH, SH, OH,  , C≡N, $CONH_2$, COOR, SO_3H, COOH

Prioritāte	Funkcionālā grupa	Formula	Prefikss	Sufikss
1	Katjoni	NH_4^+	Onija-	--onija (-amonija)
2	Karbonskābes Sulfonskābes	–COOH $–SO_3H$	karboksi- sulfo-	-skābe -sulfonskābe
3	*Karbonskābju atvasinājumi* Esteri Acilhalogenīdi Amīdi	–COOR –COX $–CONH_2$	oksikarbonil- halokarbonil- karbamoil-	-āts -il halīds -amīds
4	Nitrili Izocianāti	–C≡N –N≡C	ciano- izociano-	-nitrils izocianāts
5	Aldehīdi Tioaldehīdi	–CHO –CHS	formil- tioformil-	-āls -tiāls
6	Ketoni Tioketoni	=O =S	okso- sulfanilidēn-	-ons -tions
7	Spirti Tioli	–OH –SH	hidroksi- sulfanil-	-ols -tiols
8	Hidroksiperoksīdi	-OOH	hidroperoksi-	-peroksols
9	Amīni Imīni Hidrazīni	$–NH_2$ $=NH$ $–NHNH_2$	amīno- imīno- hidrazino-	-amīns -imīns -hidrazīns

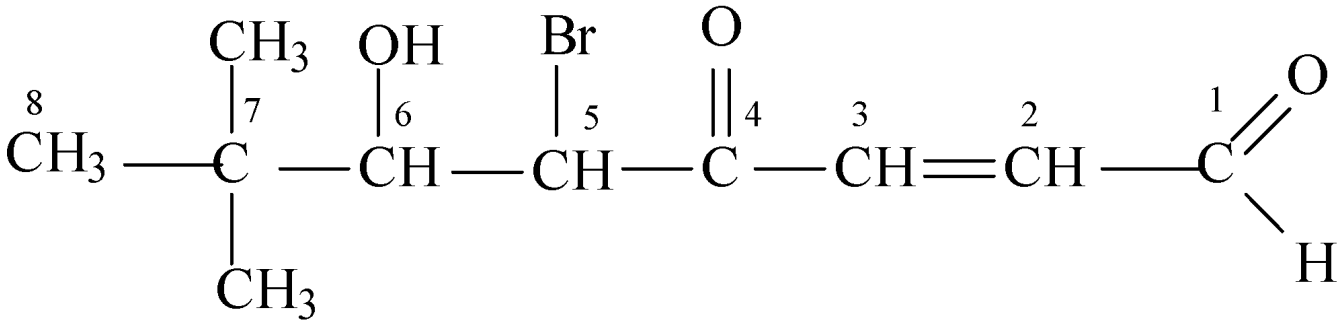
Pieaug grupas prioritāte (nosaka sufiksu)

Sufikss	
-āns	
-ēns	
-īns	

Prefikss	
alkil-	
alkoksi-	
fluoro-	—F
hloro-	—Cl
bromo-	—Br
jodo-	—I
nitro-	—NO_2
vinil-	
allil-	
fenil-	

- **nosaukumā ar piedēkļiem apzīmē divkāršās (ēn) un trīskāršās (īn) saites un vecāko aizvietotāju. Pārejos aizvietotājus nosauc ar priedēkļiem, izvieto alfabēta kārtībā un to vietu raksturo ar attiecīgu lokantu. Ogļūdeņražu virkni numurē, sākot no tā gala, kuram tuvāk ir vecākā grupa.**

Piemērs:



5-brom-6-hidroksi-7,7-dimetil-4-okso-2-oktenāls

Ar aizvietotāju piedēkļiem un priedēkļiem tuvāk iepazīsimies turpmākajā kursā, aplūkojot katru savienojumu klasi, bet vēl viens piemērs nākamajā bildē.

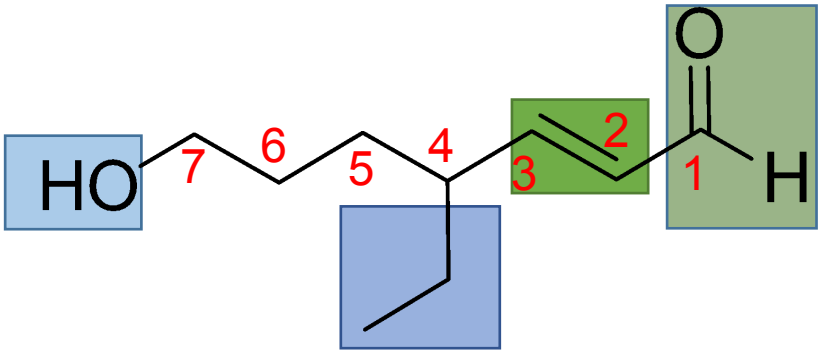
Savienojumam piešķir nosaukumu, ņemot pamatķēdes sakni un pievienojot attiecīgos prefiksus un sufiksus:

Prefikss 1 **Prefikss 2** **Sakne** **Sufikss 1** **Sufikss 2**

Ja vairāki prefiksi, tos sakārto alfabēta secībā.

Ja attiecināms, sufikss 1 norāda divkāršās vai trīskāršās saites klātbūtni

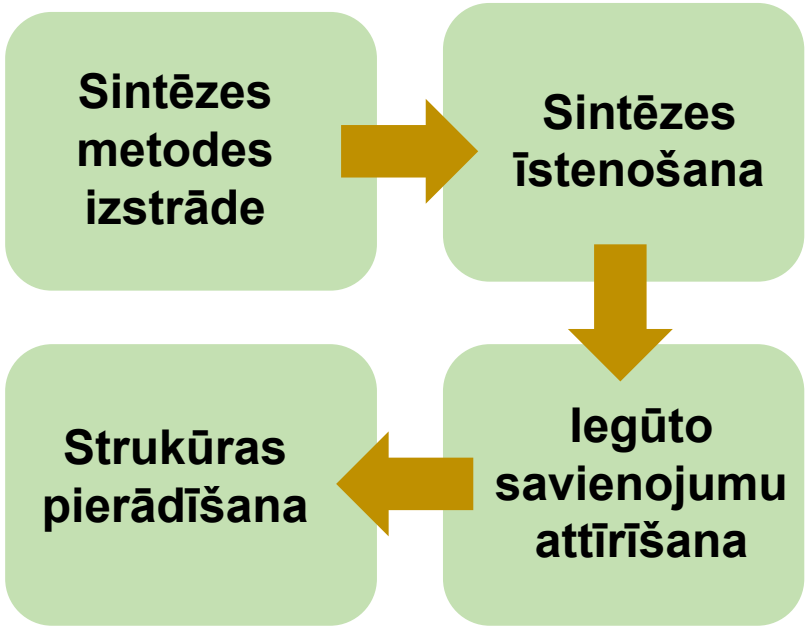
Sufikss 2 nosauc pēc prioritātes galveno aizvietotāju



4-etil-7-hidroksihept-2-ēnāls

Jaunu organisko savienojumu sintēzes process

- Literatūras avotu analīze
- Līdzīgu struktūru identificēšana



- Kristalizācija
- Hromatogrāfija
- Destilācija
- Sublimācija

- Kušanas, viršanas temperatūra
- Kodolu magnētiskās rezonanses spektroskopija (KMR)
- Infrasarkanā spektroskopija
- Masspektroskopija
- Rentgenogrāfija
- Elementanalīze
- Elektronu paramagnētiskā rezonanse (EPR)