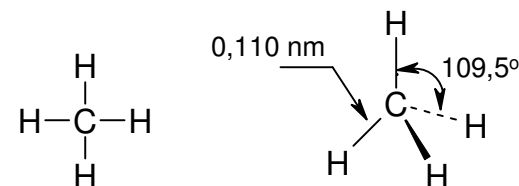


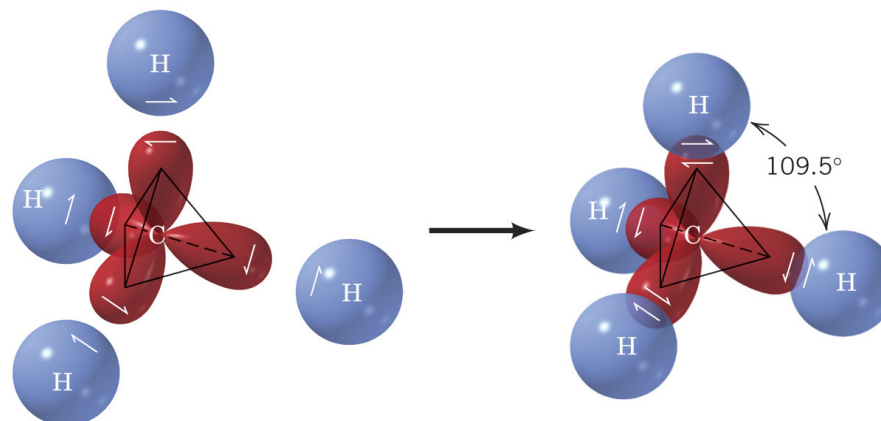
ALKANI

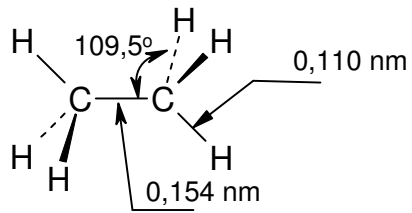
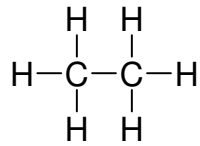
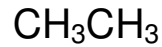
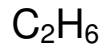
- Zasićeni (aciklični) ugljovodonici ili parafini – neaktivni (nedovoljno afiniteta, lat. *parum affinis*).
- Pokazuju slabu reaktivnost.
- Nemaju funkcionalnu grupu!
- Svi C-atomi su sp^3 hibridizovani.
- Opšta (molekulska) formula: C_nH_{2n+2} .
- U homologom nizu alkana svaki sledeći član se razlikuje od prethodnog za jednu CH_2 -grupu (metilenska grupa).
- Vrste C-atoma:
 - primarni (1°) – vezan za samo još jedan C,
 - sekundarni (2°) – vezan za dva druga C,
 - tercijarni (3°) – vezan za tri druga C,
 - kvaternerni – vezan za četiri C-atoma.
- Vrste H-atoma:
 - primarni (1°) – vezan za 1° C,
 - sekundarni (2°) – vezan za 2° C,
 - tercijarni (3°) – vezan za 3° C.

Metan CH_4

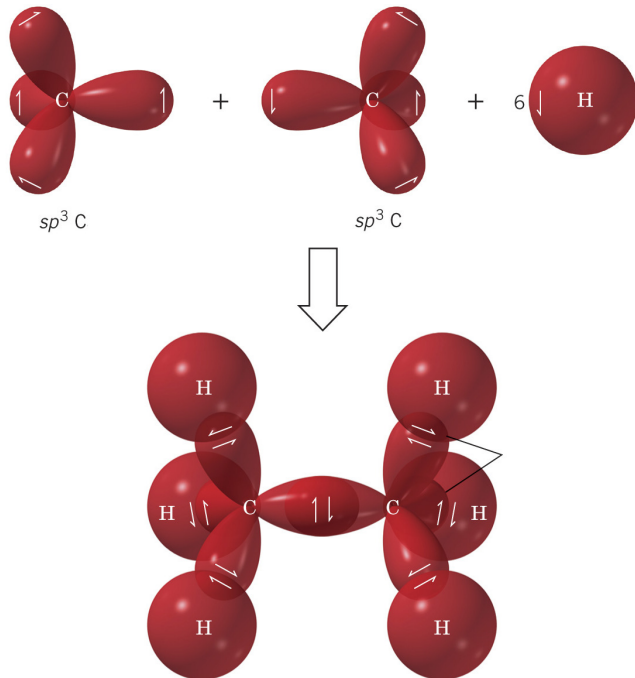
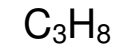


- Struktura metana: tetraedarska.
- Sve 4 C–H veze su iste dužine.
- C–H veza, σ -veza, nastala preklapanjem sp^3 hibridne orbitale C sa s atomskom orbitalom H.
- Sva 4 H-atoma u molekulu metana su međusobno ekvivalentna.
- **EKVIVALENTNI H-atomi:**
 - svaki H-atom se prema ostatku molekula odnosi na identican način,
 - **zamenom bilo kog H-atoma iz grupe ekvivalentnih, dobilo bi se isto jedinjenje.**



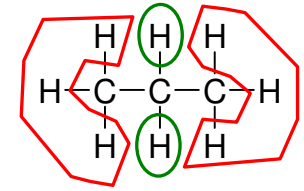
Etan

- C–H veza, σ -veza, nastala preklapanjem sp^3 hibridne orbitale C sa s atomskom orbitalom H.
- C–C veza, σ -veza, nastala preklapanjem sp^3 hibridne orbitale jednog C sa sp^3 hibridnom orbitalom drugog C.
- Svih 6 1° H-atoma u molekulu etana su međusobno ekvivalentna.

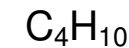
**Propan**

■ 2 grupe ekvivalentnih H-atoma:

- 6 1° H-atoma na 1° C-atomima,
- 2 2° H-atoma na 2° C-atomu.



■ H-atomi unutar jedne grupe su međusobno ekvivalentni!!!

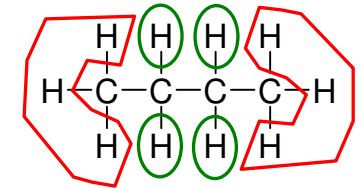
Butani

■ **Dva** izomerna butana:

➤ **n**-butan $CH_3CH_2CH_2CH_3$

■ 2 grupe H-atoma:

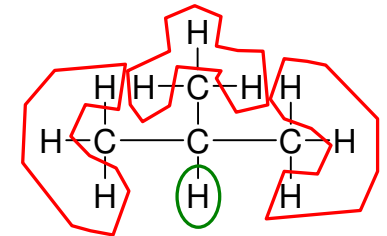
- 6 1° H-atoma (ekv.),
- 4 2° H-atoma (ekv.).



➤ **izo**butan $(CH_3)_3CH$

■ 2 grupe H-atoma:

- 9 1° H-atoma (ekv.),
- 1 3° H-atom.

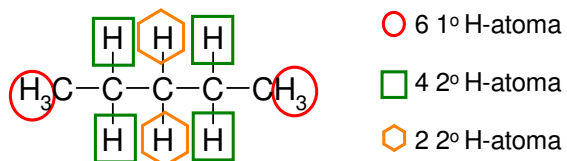


Pentani C₅H₁₂

■ Tri izomerna pentana:

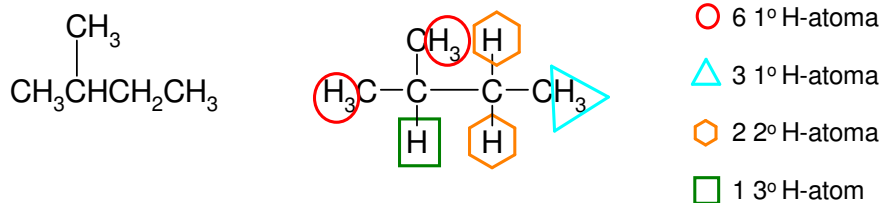
➤ **n-pentan** CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃

grupe ekvivalentnih H-atoma



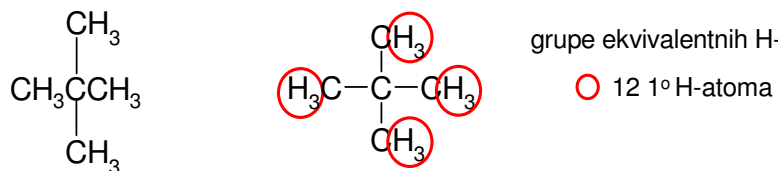
➤ **izopentan** (CH₃)₂CHCH₂CH₃

grupe ekvivalentnih H-atoma



➤ **neopentan** (CH₃)₄C

grupe ekvivalentnih H-atoma

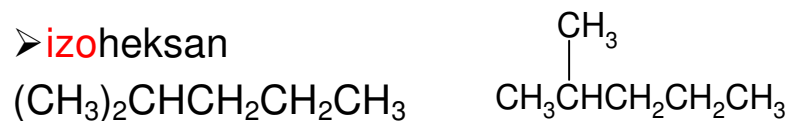


Heksani C₆H₁₄

■ Pet izomerna heksana:

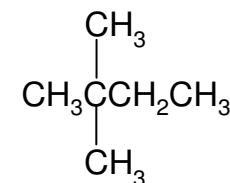
➤ **n-heksan** CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃

➤ **izoheksan**

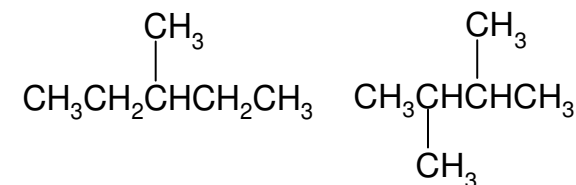


➤ **neoheksan**

(CH₃)₃CCH₂CH₃



➤ **dva** izomera koja nemaju tzv. trivijalna imena:



■ Broj strukturnih izomera kod alkana (C_nH_{2n+2}):

CH ₄	1	C ₆ H ₁₄	5	C ₁₅ H ₃₂	4,347
C ₂ H ₆	1	C ₇ H ₁₆	9	C ₂₀ H ₄₂	366,319
C ₃ H ₈	1	C ₈ H ₁₈	18		
C ₄ H ₁₀	2	C ₉ H ₂₀	35		
C ₅ H ₁₂	3	C ₁₀ H ₂₂	75		

Alkil-grupa

- Deo molekula koji se dobija uklanjanjem jednog H-atoma iz molekula alkana.
- Imenuje se tako što se od naziva alkana oduzme sufiks **-an** i doda sufiks **-il**.
- Podela alkil-grupe prema C-atomu preko koga se uspostavlja veza:
 - primarna (1°),
 - sekundarna (2°),
 - tercijarna (3°).

Važnije alkil-grupe

Alkan	Alkil-grupa	Triv. naziv	IUPAC naziv	Tip
metan	CH_3-	metil	metil	—
etan	CH_3CH_2-	etil	etil	1°
propan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propil	propil	1°
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ ili $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$	izopropil	1-metiletil	2°
<i>n</i> -butan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -butil	butil	1°
<i>n</i> -butan	$\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ili $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sek-butil	1-metilpropil	2°

izobutan	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ ili $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izobutil	2-metilpropil	1°
izobutan	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ ili $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terc-butil	1,1-dimetiletil	3°
neopentan	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$ ili $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	neopentil	2,2-dimetilpropil	1°

IUPAC dozvoljava:

IUPAC nomenklatura alkana

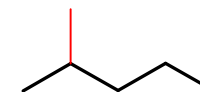
- Za alkane sa normalnim (ravnim) nizom, koriste se njihova uobičajena (trivijalna) imena ali bez prefiksa **n-**.
- Latinski ili Grčki prefiksi za broj C atoma + sufiks **-an**.

IUPAC nazivi alkana ravnog niza

Broj C-atoma	Naziv	Struktura
1	metan	CH ₄
2	etan	CH ₃ CH ₃
3	propan	CH ₃ CH ₂ CH ₃
4	butan	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃
5	pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃
6	heksan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃
7	heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃
8	oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃
9	nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃
10	dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃
11	undekan	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃
12	dodekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃

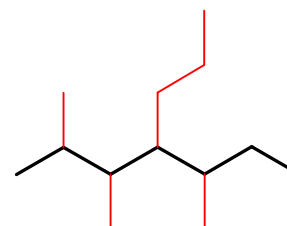
IUPAC-ova pravila

- 1 Naći i imenovati najduži niz u molekulu.
 - Najduži niz je osnovni niz.
 - Grupe vezane za osnovni niz su supstituenti.



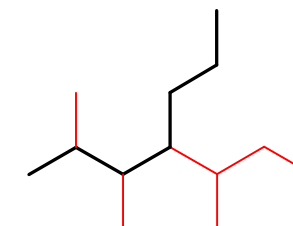
metil-supstituisani pentan

- Ukoliko molekul ima dva ili više nizova iste dužine, onaj sa većim brojem supstituenta je osnovni niz.



heptan (4 supstituenta)

ispravno



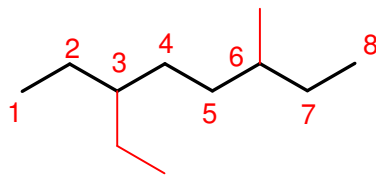
heptan (3 supstituenta)

pogrešno

- 2 Imenovati kao alkil-supstituentu sve grupe vezane za najduži niz.
 - Ako je supstituent račvast primenjuju se ista pravila kao i za osnovni niz.

③ Numerisati ugljenikove atome najdužeg niza polazeći od onog kraja koji je najbliži supstituentu.

- Ukoliko dva supstituenta mogu biti na istom rastojanju od dva različita kraja niza, osnovni niz se numeriše prema abecednom redu.
- **Prvi supstituent prema abecednom redu se vezuje za ugljenik nižeg broja.**

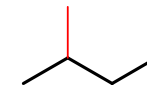


etil pre metil

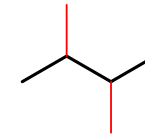
④ Napisati ime alkana prvo uređujući sve supstituente po abecednom redu (svakom prethodi broj ugljenikovih atoma za koji je vezan), a zatim dodati ime osnovnog niza.

- Ukoliko molekula sadrži više istih supstituenata, imenu alkil-grupe prethode prefiksi **di-**, **tri-**, **tetra-** itd.
- Ovi prefiksi kao i **sek-** i **terc-** **NE** raspoređuju se po abecednom redu,
 - osim ako su deo složenog imena supstituenta – složeno ime supstituenta započinje prvim slovom celokupnog imena.

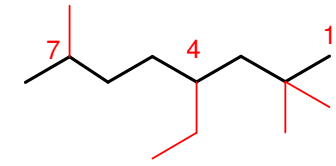
Primeri:



2-metilbutan

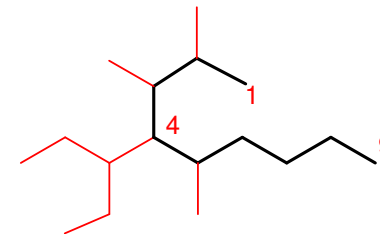


2,3-dimetilbutan

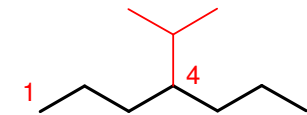


4-etil-2,2,7-trimetiloktan

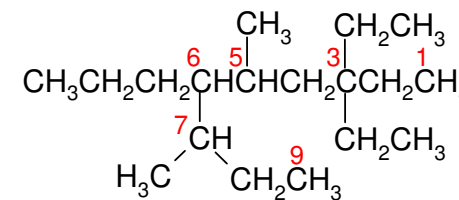
niz numerisati tako da se dobije **manji** broj na mestu prvog razlikovanja dva moguća načina numerisanja



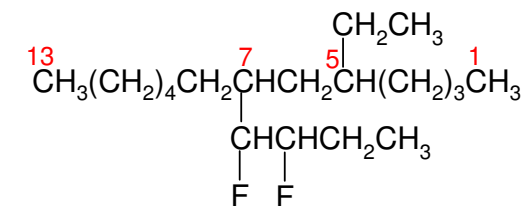
4-(1-etilpropil)-2,3,5-trimetilnonan



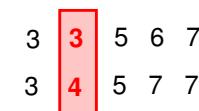
4-izopropilheptan
4-(1-metiletil)heptan



3,3-dietil-5,7-dimetil-6-propilnonan



7-(1,2-difluorbutil)-5-etiltridekan



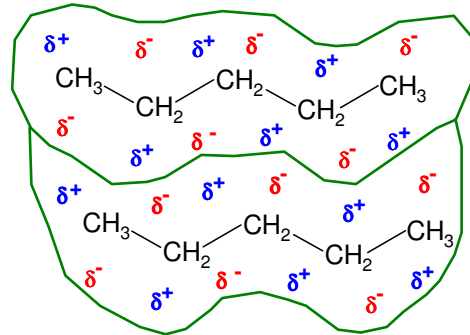
(princip razlikovanja na prvoj tacki)

FIZIČKE OSOBINE ALKANA

- Zavise od jačine **inter**molekulskih privlačnih sila.
- Alkani su nepolarni – među molekulima deluju isključivo **London-ove** sile (interakcije tipa indukovani dipol – indukovani dipol)¹.

■ Londonove sile:

- deluju samo na dodirnoj površini molekula,
- veća dodirna površina, jače sile.



London-ove privlačne sile u kristalnom stanju

- Usled stalnog kretanja elektrona u molekulskim orbitalama, u nekom trenutku dolazi do nesimetrične raspodele naelektrisanja elektronskog oblaka molekula – nastaje nestabilan trenutni dipol.
- Taj trenutni dipoli zatim indukuje suprotni dipol u molekulu do sebe itd.
- Rezultat je međusobno privlačenje molekula.

¹ Usled kretanja el. u molekulskim orbitalama, u nekom trenutku se u jednom delu molekula javlja višak parcijalnog "–" naelektrisanja (δ^-) a u drugom manjak (δ^+). El. gustina jednog molekula se odražava na el. gustinu susednog molekula – na dodirnoj površini elektronskih oblaka dva molekula nastaje elektrostatičko privlačenje (London-ove sile).

Temperature ključanja i topljenja

- Da bi jedinjenje prešlo iz jednog agregatnog stanja u drugo, moraju se raskinuti London-ove sile – potrebna je energija u obliku toplote.
- T_{klj} i T_t :
 - rastu sa porastom broja C atoma – više atoma, više elektrona, više mogućnosti za indukovanje dipola,
 - opadaju sa granjanjem – račvasti molekuli imaju manju dodirnu površinu u odnosu na njihove izomere ravnog niza (račvasti molekuli poprimaju oblik sfere).
- T_t :
 - međumolekulske sile u kristalu ne zavise samo od veličine molekula već i od načina "pakovanja" u kristalnu rešetku
 - razgranati molekuli se lošije "pakuju",
 - izuzetak su razgranati visokokompaktni molekuli (velika težnja ka dobrom "pakovanju").

T_{klj} i T_t izomernih pentana

Jedinjenje	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
T_{klj} (°C)	36	28	9,5
T_t (°C)	-129,8	-159,9	-16,8

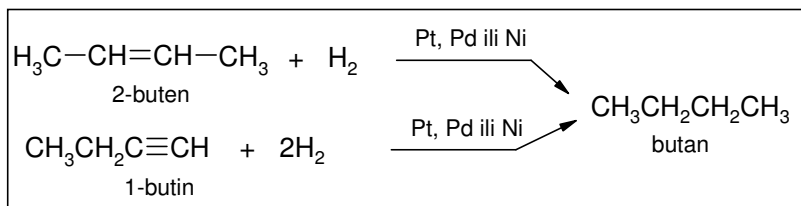
DOBIJANJE ALKANA

U industriji:

- preradom nafte i zemnog gasa.

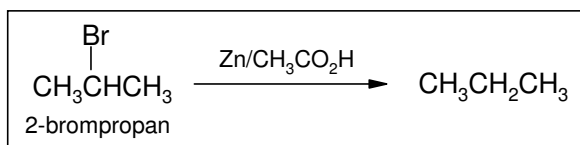
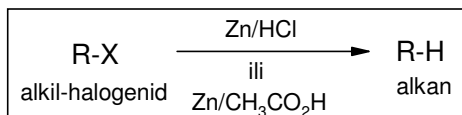
Laboratorijsko dobijanje

1. Hidrogenovanje alkena i alkina

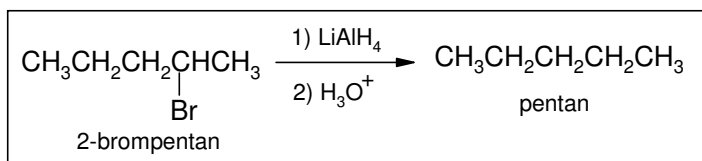
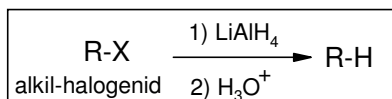


2. Redukcija alkil-halogenida

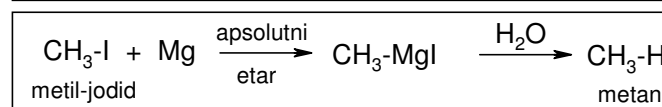
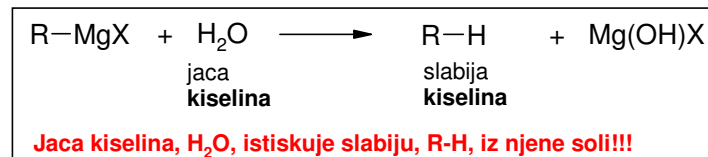
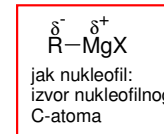
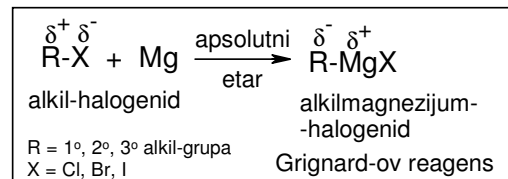
2.1. Redukcija metalom i kiselinom



2.2. Redukcija sa litijum-aluminijumhidridom



2.3. Hidroliza Grignard-ovog reagensa



■ Grignard-ova jedinjenja su veoma reaktivna:

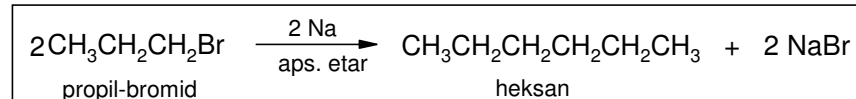
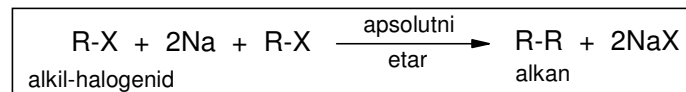
- R-MgX se ponaša kao $\text{R}^- + \text{MgX}^+$

■ Alkani su veoma slabe kiseline – njihove konjugovane baze, karb-anjoni (R^-) su veoma jake organske baze!!!

■ Sa Grignard-ovim reagensom mogu da reaguju sva organska jedinjenja koja imaju kiseli vodonik:

- R-S-H, R-O-H, R-NH₂, R-C≡C-H.

3. Vircova (Würtz) reakcija (sint. simetričnih alkana)



HEMIJSKE OSOBINE ALKANA

■ Alkani su slabo reaktivna jedinjenja – posledica strukture:

- sastoje se isključivo iz C- i H-atoma,
- C–C i C–H veze su nepolarne.

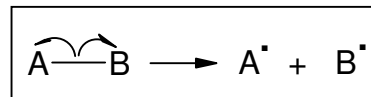
■ Stabilni su prema:

- jakim kiselinama (HCl, H₂SO₄),
- oksidacionim sredstvima (KMnO₄).

HEMIJSKE REAKCIJE ALKANA

■ Transformacije kojima podležu alkani uključuju r-je preko slobodnih radikala tzv. **radikalske reakcije**.

■ U reakcijama po tipu radikala, kovalentne veze se uvek raskidaju **homolitički**:



■ Nastale reakcione vrste (fragmenti), A[·] i B[·], sadrže po jedan NESpareni elektron i veoma su reaktivne:

- atomi (npr. H[·], Cl[·] itd.) ili
- radikali (CH₃[·], CH₃CH₂[·]; sadrže više od jednog atoma).

■ Homolitičko raskidanje veze zahteva utrošak energije, istu količinu koja se oslobodi prilikom uspostavljanja veze.

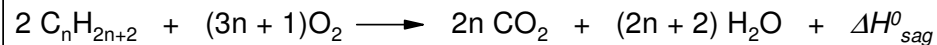
■ Utrošena energija se zove ENERGIJA DISOCIJACIJE VEZE (ΔH°) ili JAČINA VEZE.

■ Za neku hemijsku r-ju važno je znati kolika je promena entalpije, ΔH° (def: toplota dotične hemijske r-je na $p = \text{const.}$):

- $\Delta H^{\circ} =$ (zbir energija **raskinutih** veza) – (zbir energija **formiranih** veza)
- $\Delta H^{\circ} < 0$, r-ja je **EGZOTERMNA**
- $\Delta H^{\circ} > 0$, r-ja je **ENDOTERMNA**

1. OKSIDACIJA (Sagorevanje)

■ Sagorevanjem ugljovodonika nastaje CO_2 i H_2O , uz oslobađanje velike količine toplote:



■ Toplota sagorevanja, $\Delta H_{\text{sag}}^{\circ}$ (kcal mol^{-1}) – količina toplote oslobođena po molu ugljovodonika.

■ Kod alkana $\Delta H_{\text{sag}}^{\circ}$:

- raste sa dužinom niza (više C– i H–atoma za oksidaciju),
- smanjuje se sa račvanjem niza (nije ista za izomerne alkane).

$\Delta H_{\text{sag}}^{\circ}$ (kcal mol^{-1}) vrednosti za butane

Jedninjenje	$\Delta H_{\text{sag}}^{\circ}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ n-butan	–687,4
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ izobutan	–685,4

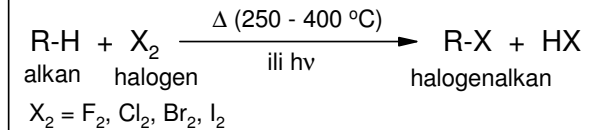
■ $\Delta H_{\text{sag}}^{\circ}$ **izobutana** je manja – termodinamički je stabilniji od butana (posledica razlike u energiji veza).

■ $\Delta H_{\text{sag}}^{\circ}$ organskih molekula omogućavaju kvantitativno određivanje njihovog energetskog sadržaja, i stoga, njihovu relativnu stabilnost.

2. Halogenovanje alkana

■ Reakcija po tipu radikala.

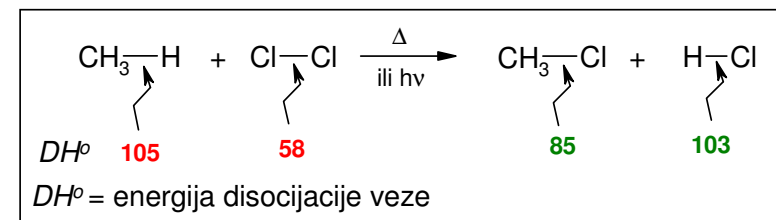
■ Reakcija supstitucije – H-atom alkana je zamenjen (supstituisan) atomom halogena.



■ Relativna reaktivnost halogena:

- $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > (\text{I}_2)$
- koriste samo Cl_2 i Br_2 (do jodovanja uopšte ne dolazi; reakcije sa F_2 su veoma burne).

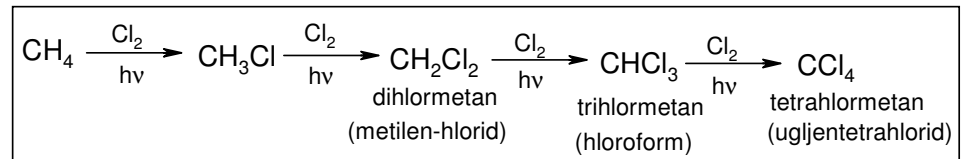
Hlorovanje metana



ΔH° = unos energije – izlaz energije

$$= \sum DH^{\circ}(\text{raskinutih veza}) - \sum DH^{\circ}(\text{nastalih veza})$$

$$= (105 + 58) - (85 + 103) = -25 \text{ kcal mol}^{-1}$$



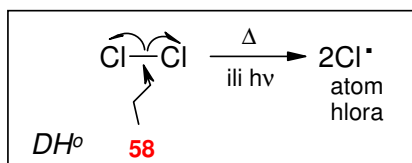
■ Reakcija ide dalje – za monohlorovanje je potreban veliki višak metana!

MEHANIZAM HALOGENOVANJA

■ Faze reakcije:

- inicijacija,
- propagacija 1 i 2, i
- terminacija.

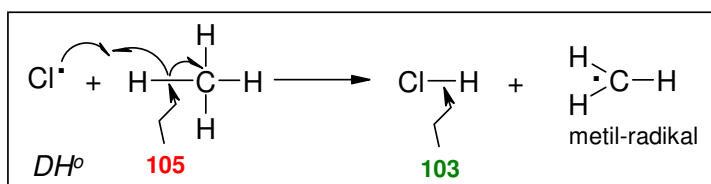
Inicijacija



$$\Delta H^\circ = DH^\circ(\text{Cl}_2) = 58 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Propagaciona faza 1 (PF1)

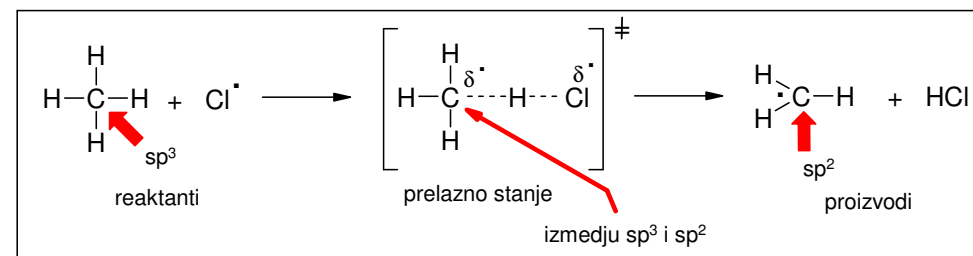
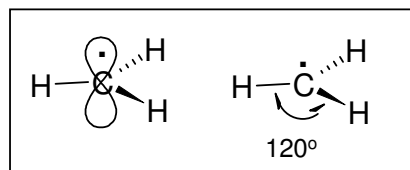
(apstrakcija H-atoma atomom Cl)



$$\Delta H^\circ = DH^\circ(\text{CH}_3\text{-H}) - DH^\circ(\text{H-Cl}) = 2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

■ Ovo je najsporija faza čitavog procesa – određuje ukupnu brzinu r-je halogenovanja!

■ Struktura metil-radikala – trigonalna hibridizacija (sp^2).



■ Isprekidanom linijom se označava veza u:

- raskidanju,
- nastajanju.

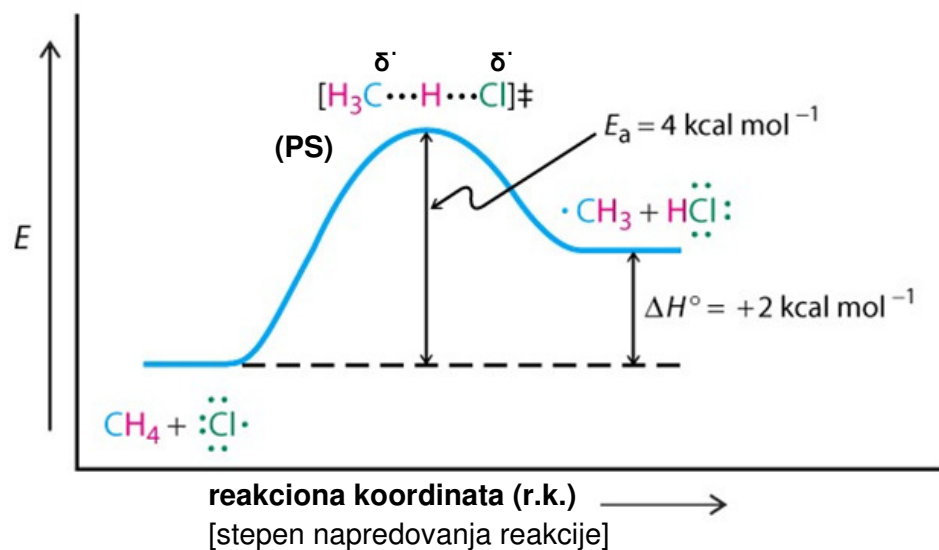
■ Simbol "δ" označava učešće nesporenog elektrona na pojedinom atomu.

■ U prelaznom stanju (PS):

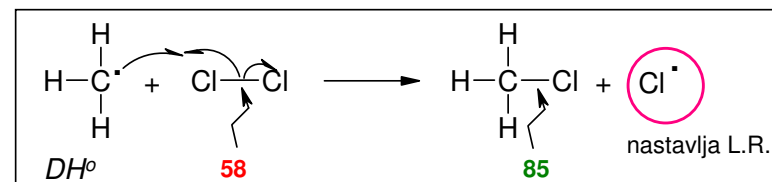
- H-atom se nalazi između atoma C i Cl, delimično vezan za oba,
- slob. elektron je podeljen između C i Cl.

■ Raspored atoma u PS je prolazan i bez reda – ne može se ni izolovati ni ispitati!

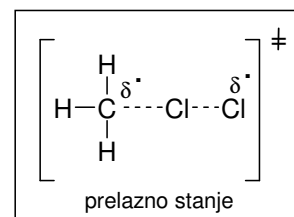
- Razlika u sadržaju energije između:
 - reaktanata i prelaznog stanja je energija aktivacije, E_a .
 - reaktanata i proizvoda je promena entalpije, ΔH°
- E_a – minimalna energija koja se mora dovesti sudarom da bi došlo do reakcije.
- Hemijska reakcija zahteva sudare dovoljne energije i pravilne orijentacije.



Propagaciona faza 2 (PF2)

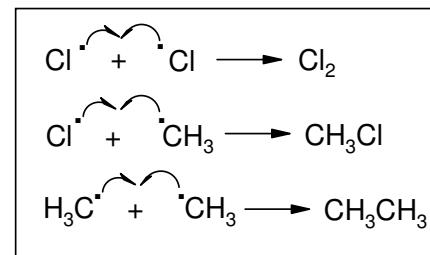


$$\Delta H^\circ = DH^\circ(\text{Cl}_2) - DH^\circ(\text{CH}_3-\text{Cl}) = -27 \text{ kcal mol}^{-1}$$



Terminacija

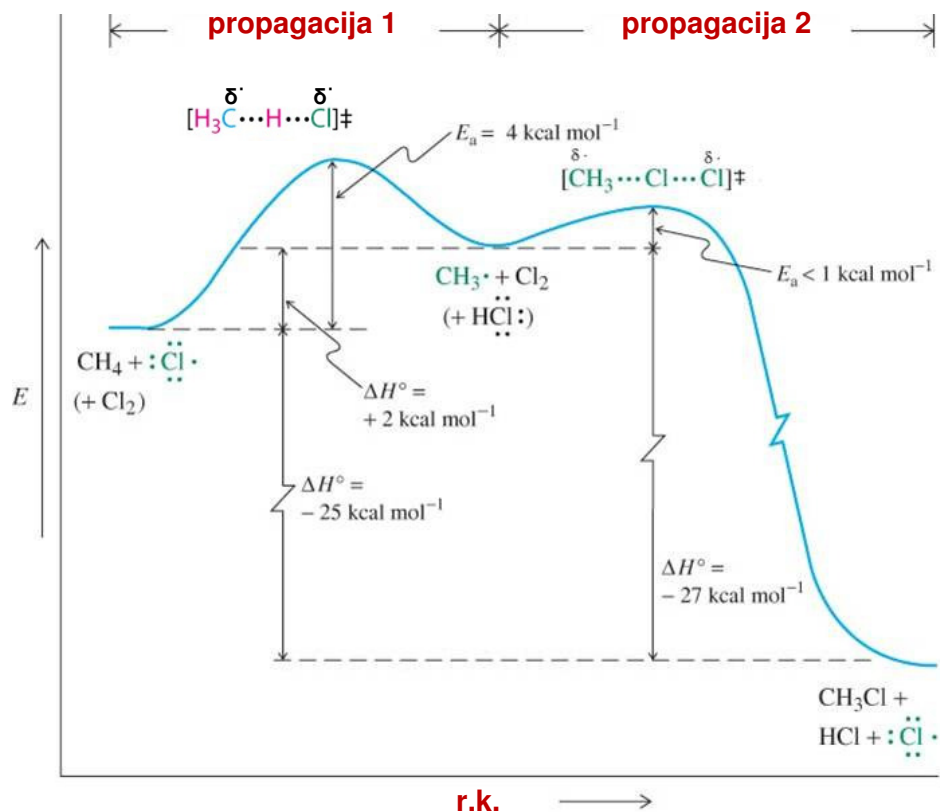
- Reaguju dva radikala!



- **Inhibitori** – supstance koje usporavaju ili zaustavljaju reakciju, čak i u maloj količini.



■ Reakcioni dijagram:



Druga radikalska halogenovanja metana

ΔH° (kcal mol⁻¹) vrednosti propagacione faze različitih halogenovanja metana

	Reakcija	F	Cl	Br	I
PF1	$\text{X}\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HX}$	-31	2	18	34
PF2	$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$	-72	-27	-24	-21
	$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{HX}$	-103	-25	-6	13

☞ Slabi jačina veze!!!

■ PF1: kod fluora $\Delta H^\circ < 0$; kod svih ostalih halogena $\Delta H^\circ > 0$ – idući od F ka I, slabi jačina veze H–X.

■ Što je veza H–X jača, tj. što je vrednost ΔH° veća, to je veća reaktivnost atoma halogena u reakcijama apstrakcije (oduzimanja) H-atoma!!!

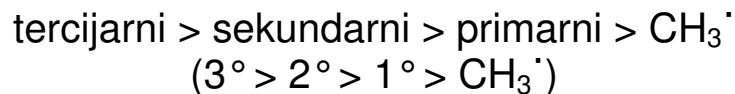
ΔH° (kcal mol⁻¹) vrednosti za molekule halogena

X_2	ΔH°
F_2	38
Cl_2	58
Br_2	46
I_2	36

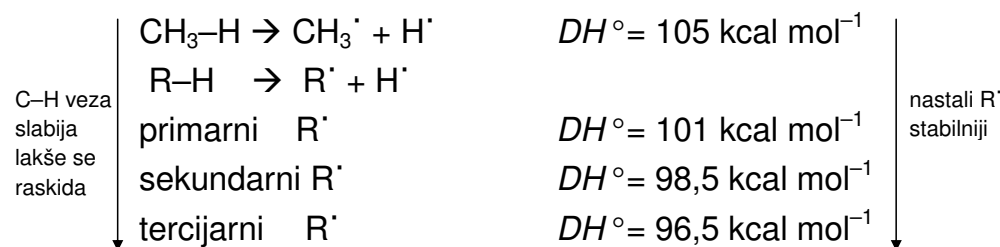
Stabilnost alkil-radikala

■ Alkil-radikal sadrži manje energije, stabilniji je, što je energija potrebna za njegovo nastajanje (energija aktivacije, E_a) manja!!!

■ Stabilnost alkil-radikala opada u nizu:



■ Stabilniji alkil-radikal lakše i brže nastaje!

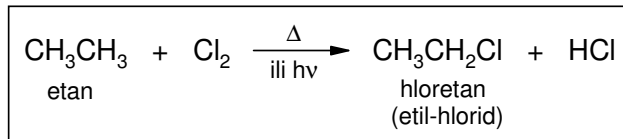


■ Stabilnost radikala dovodimo u vezu sa brojem alkil-grupa na C-atomu na kome se nalazi nespareni elektron:

- više alkil grupa, veća stabilnost radikala.

HALOGENOVANJE VIŠIH ALKANA

Hlorovanje etana

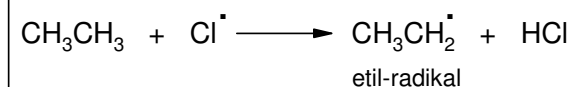


$$\Delta H^\circ = -28 \text{ kcal mol}^{-1}$$

■ Svih 6 H-atoma su međusobno ekvivalentni – nastaje samo jedan proizvod monohlorovanja.

Propagacija 1 i 2

PF1



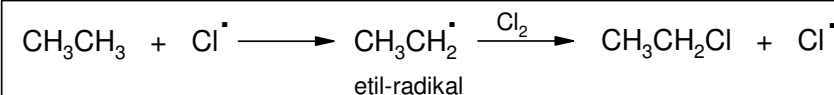
$$\Delta H^\circ = -2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

PF2

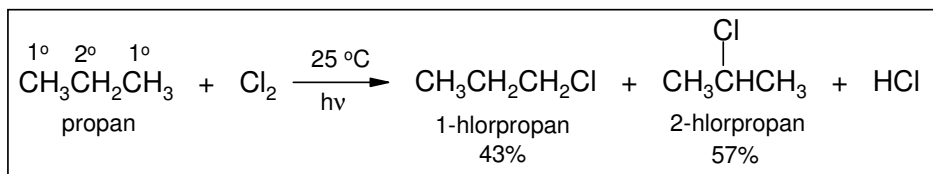


$$\Delta H^\circ = -26 \text{ kcal mol}^{-1}$$

ili



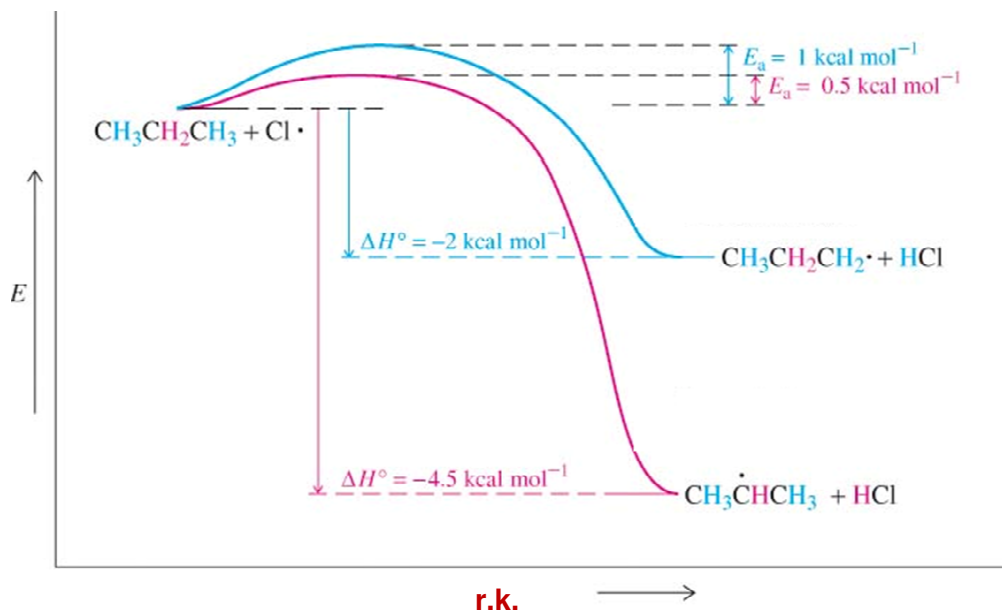
Hlorovanje propana



■ Dve grupe ekvivalentnih H-atoma: šest 1° i dva 2° (3 : 1).

■ Očekivani **statistički** odnos proizvoda: da Cl istom brzinom apstrahuje (oduzima) i zamenjuje 1° i 2° H-atome, **u smeši bi bilo 3 x više 1-hlorpropana!**

■ **Energetski** faktor: 2° C–H veze su slabije od 1°; apstrakcija 2° H-atoma je egzotermniji proces sa nižom E_a – **očekujemo više 2-hlorpropana!**



Odnos proizvoda hlorovanja propana, na 25 °C

Odnos proizvoda	1-hlorpropan : 2-hlorpropan
očekivani statistički odnos	3 : 1
očekivani odnos na osnovu reaktivnosti C–H veza	manje : više
eksperimentalni odnos	43 : 57

■ Očigledno je da na 25 °C statistički i energetski faktori određuju odnos proizvoda.

■ Možemo izračunati:

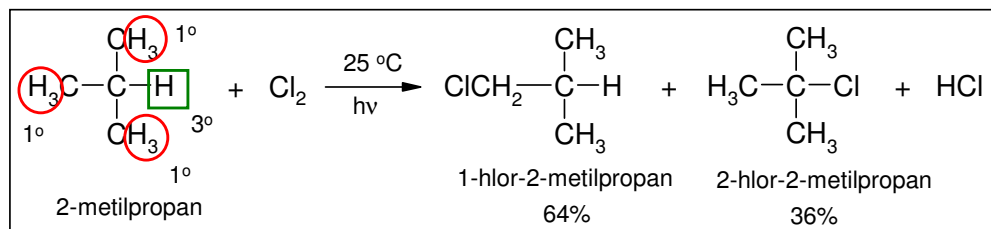
$$\begin{aligned}
 & \frac{(\text{rel. reaktivnost } 2^\circ \text{ H - atoma})}{(\text{rel. reaktivnost } 1^\circ \text{ H - atoma})} = \\
 & = \frac{(\text{prinos proizvoda iz apstrakcije } 2^\circ \text{H - atoma} / \text{broj } 2^\circ \text{H - atoma})}{(\text{prinos proizvoda iz apstrakcije } 1^\circ \text{H - atoma} / \text{broj } 1^\circ \text{H - atoma})} = \\
 & = \frac{57/2}{43/6} \approx 4
 \end{aligned}$$

■ Hlor pokazuje selektivnost od 4 : 1, prilikom uklanjanja 2°, u poređenju sa 1° H-atomima, na 25 °C.

■ Na povišenoj temperaturi (npr. 600 °C) hlorovanje **NIJE** selektivno – odnos proizvoda je kontrolisan isključivo statističkim faktorom.

■ Utvrđen eksp. odnos na 600 °C 1-hlorpropana : 2-hlorpropanu = 3 : 1.

Hlorovanje 2-metilpropana



■ Dve grupe ekvivalentnih H-atoma: devet 1° i jedan 3° (9 : 1).

■ Očigledno je da na 25°C statistički i energetski faktori određuju odnos proizvoda.

$$\frac{(\text{rel. reaktivnost } 3^\circ \text{ H - atoma})}{(\text{rel. reaktivnost } 1^\circ \text{ H - atoma})} = \frac{36/1}{64/9} \approx 5$$

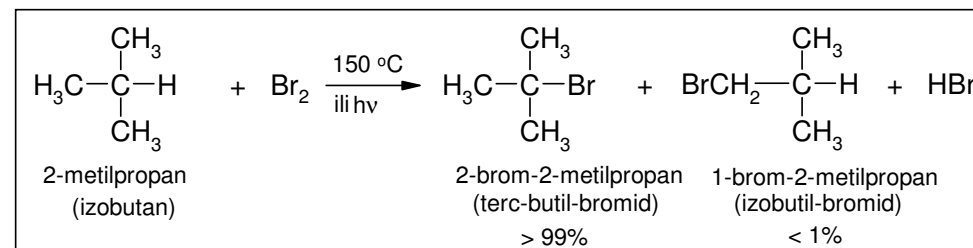
■ Hlorovanjem 2-metilpropana na 25°C , svaki 3° H-atom je 5 x reaktivniji od 1° H-atoma.

■ Relativna reaktivnost C–H veza prilikom hlorovanja na 25°C :

$$\bullet 3^\circ : 2^\circ : 1^\circ = 5 : 4 : 1$$

✳ **Važno: Selektivnost Cl_2 opada na višim temp.**

Bromovanje 2-metilpropana



■ Bromovanje je veoma selektivno – pogodan način za dobijanje alkil-bromida.

Selektivnost radikalskog halogenovanja

Rel. reaktivnost različitih tipova H-atoma, u odnosu na 1° , u r-ji halogenovanja

H-atom	F_2 (25°C)	Cl_2 (25°C)	Br_2 (150°C)
iz metana	0,5	0,004	0,002
1°	1	1	1
2°	1,2	4	80
3°	1,4	5	1700

■ $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > (\text{I}_2)$

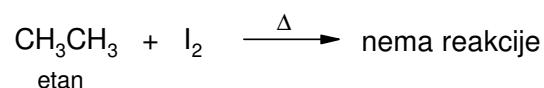
■ Povećana reaktivnost halogena vodi smanjenju selektivnosti u reakciji halogenovanja.

■ Reaktivniji halogeni F_2 i Cl_2 , prave manju razliku između različitih tipova H-atoma, odnosno, različitih tipova C–H veza, nego manje reaktivni Br_2 .

Zadatak 1

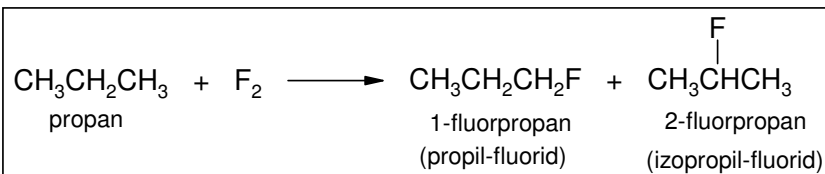
Napišite očekivane **glavne** proizvode sledećih reakcija:

(a) jodovanje etana



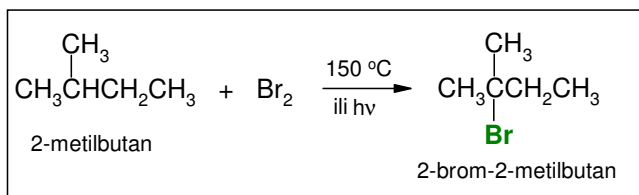
■ Jodovanje endotermno!

(b) fluorovanje propana



■ Fluorovanje nije selektivno!

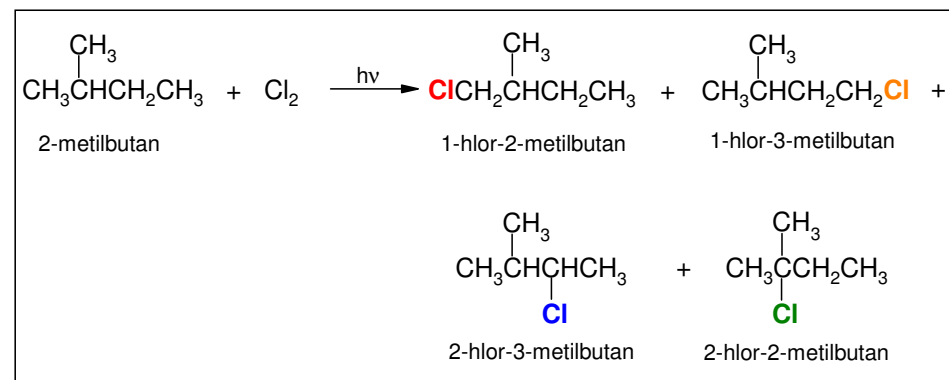
(c) bromovanje 2-metilbutana



■ Preostala 3 monobromna derivata su u smeši prisutna u zanemarljivoj količini!!!

■ Bromovanje je selektivno!

(d) hlorovanje 2-metilbutana



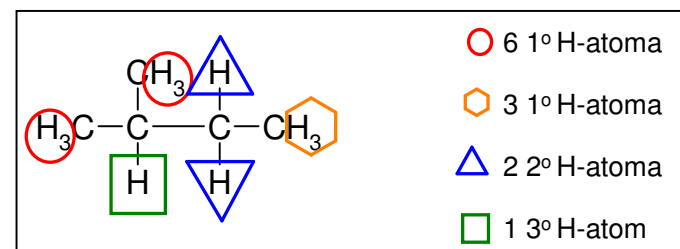
■ Slaba selektivnost hlora!

Zadatak 2

Izračunati procentualne sadržaje (apsolutni prinos) svih monohalogenih derivata koji nastaju u reakciji pod **(d)** iz zadatka 1, ako je poznato da je odnos reaktivnosti:

- u reakciji hlorovanja: $1^\circ : 2^\circ : 3^\circ = 1 : 4 : 5$.

■ 2-metilbutan ima 4 grupe ekvivalentnih H-atoma:



Reakcija hlorovanja 2-metilbutana

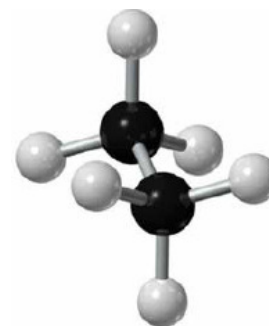
Proizvod	Statistički faktor	Rel. reaktivnost	Rel. sadržaj ^a	Apsolutni prinos (%)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{ClCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 1-hlor-2- -metilbutan	6	1	6	$(6/22) \times 100 = 27$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ 1-hlor-3- -metilbutan	3	1	3	$(3/22) \times 100 = 14$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-hlor-3- -metilbutan	2	4	8	$(8/22) \times 100 = 36$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ 2-hlor-2- -metilbutan	1	5	5	$(5/22) \times 100 = 23$
Σ rel. sadržaja sva 4 proizvoda			22	100

^a Relativni sadržaj = stat. faktor x rel. reaktivnost

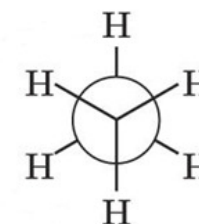
Rotacija oko jednostruke veze – KONFORMACIJE

- Konformeri ili rotameri su strukture koje nastaju usled slobodne rotacije oko C–C veze.
- Molekuli stalno rotiraju i prolaze kroz sve moguće konformacije.
- Konformeri se razlikuju po količini potencijalne energije (E_p).
- Preovlađuje konformer sa najnižom energijom.
- Promena energije kao rezultat rotacije oko C–C veze zove se rotaciona ili torziona energija ili torzioni napon.
- Stepen rotacije zovemo torzioni (dihedralni) ugao.

Konformeri etana

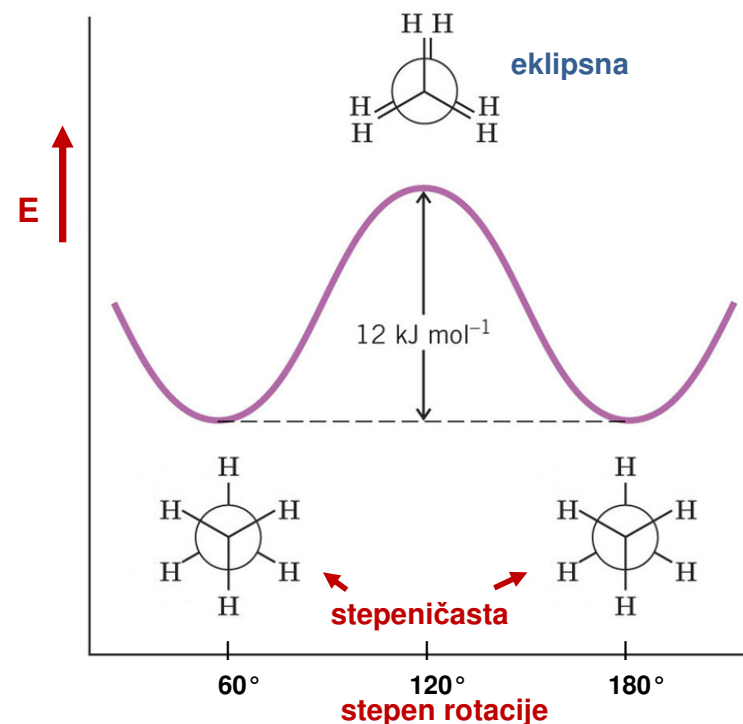
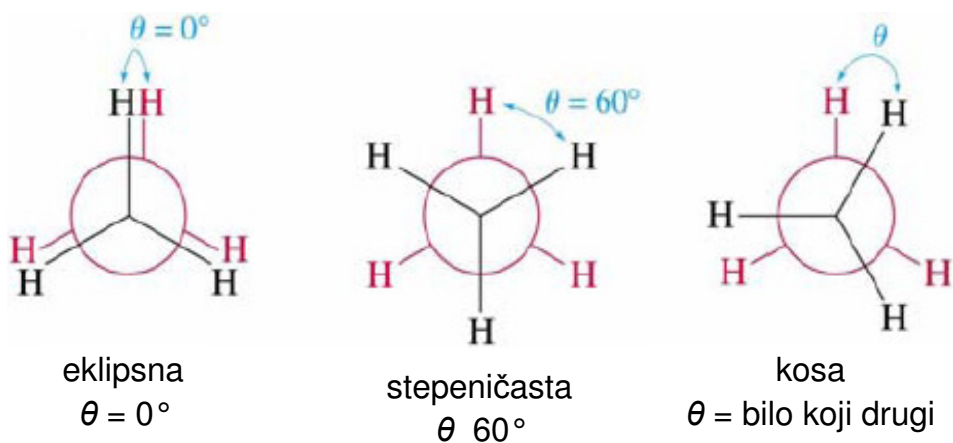
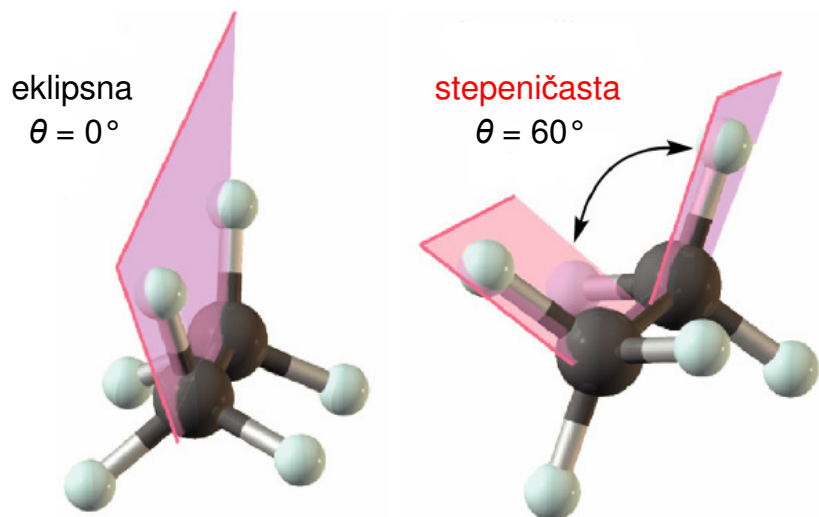


model



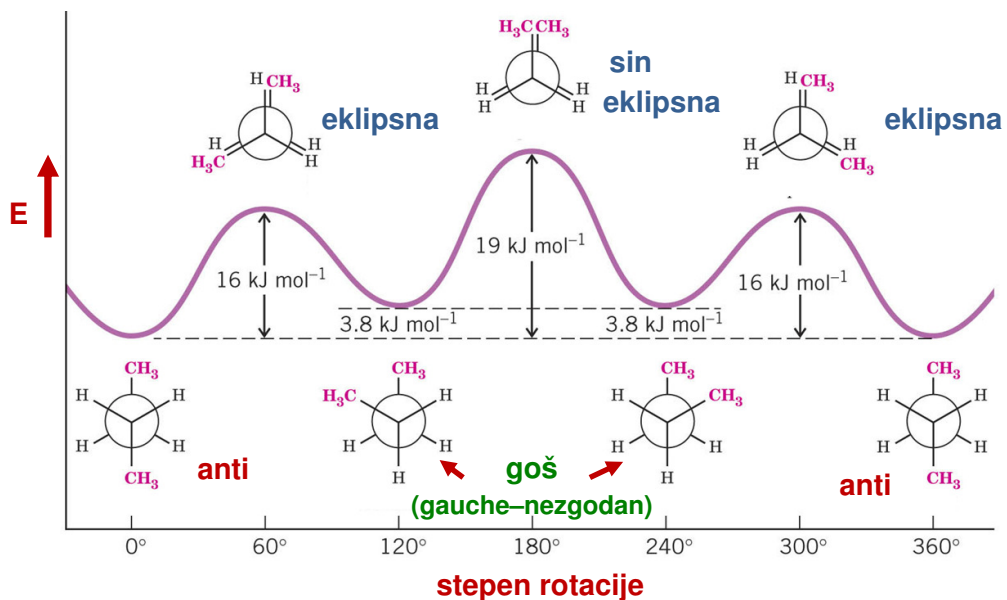
Njumanova
projekciona
formula

- Stepeničaste konformacije imaju najnižu energiju – torzioni (dihedralni) ugao je 60° .
- Eklipsna konformacija ima najveću energiju – torzioni (dihedralni) ugao je 0° .
- Torzioni ugao:



- Relativno mala stabilnost eklipsne ili bilo koje kose konformacije pripisuje se torzionom naponu.
- Energetska barijera od 12 kJ mol^{-1} ($2,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) je E potrebna da se H-atomi mimoiđu prilikom rotacije.
- Postoji usled interakcije elektronskih oblaka koji potiču od veza C–H.
- To su odbojne sile – uzajamno delovanje među vezama na susednim atomima.

Konformeri butana



■ Energija koja je u vezi sa uzajamnim delovanjem dve CH₃-grupe (CH₃/CH₃), veća je od E izazvane delovanjem između:

- CH₃-grupe i H-atoma (CH₃/H),
- dva H-atoma (H/H).

■ Interakcije el.oblaka koji potiču od C–H i C–C veza, su iste u svim slučajevima.

■ Dodatna odbijanja su posledica sterne interakcije među atomima supstituenata (CH₃/CH₃).

■ Sterna interakcija CH₃/CH₃ i CH₃/H – sterna smetnja – posledica veličine CH₃-grupe (zapremine) – van der Valsovo odbijanje:

- **efekat se pripisuje velikoj zapremini: dva molekulska fragmenta ne mogu zauzimati istu oblast u prostoru.**