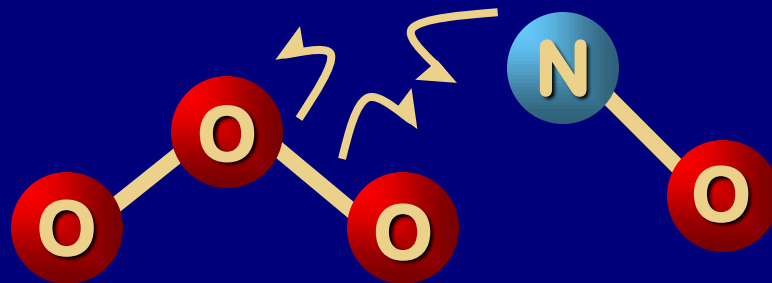


Poglavlje 3: Reakcije alkana



Jačina veze kod alkana

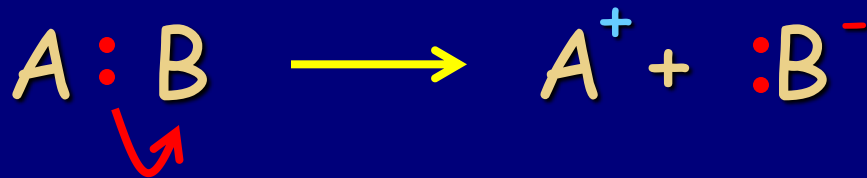
U reakcijama se raskidaju i stvaraju veze

Jačina veze: Homolitičko raskidanje

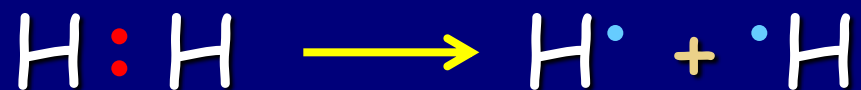


$\Delta H = DH^\circ =$ Energija disocijacije veze (kcal mol^{-1})

Ovaj proces je nasuprot heterolitičkom raskidanju:



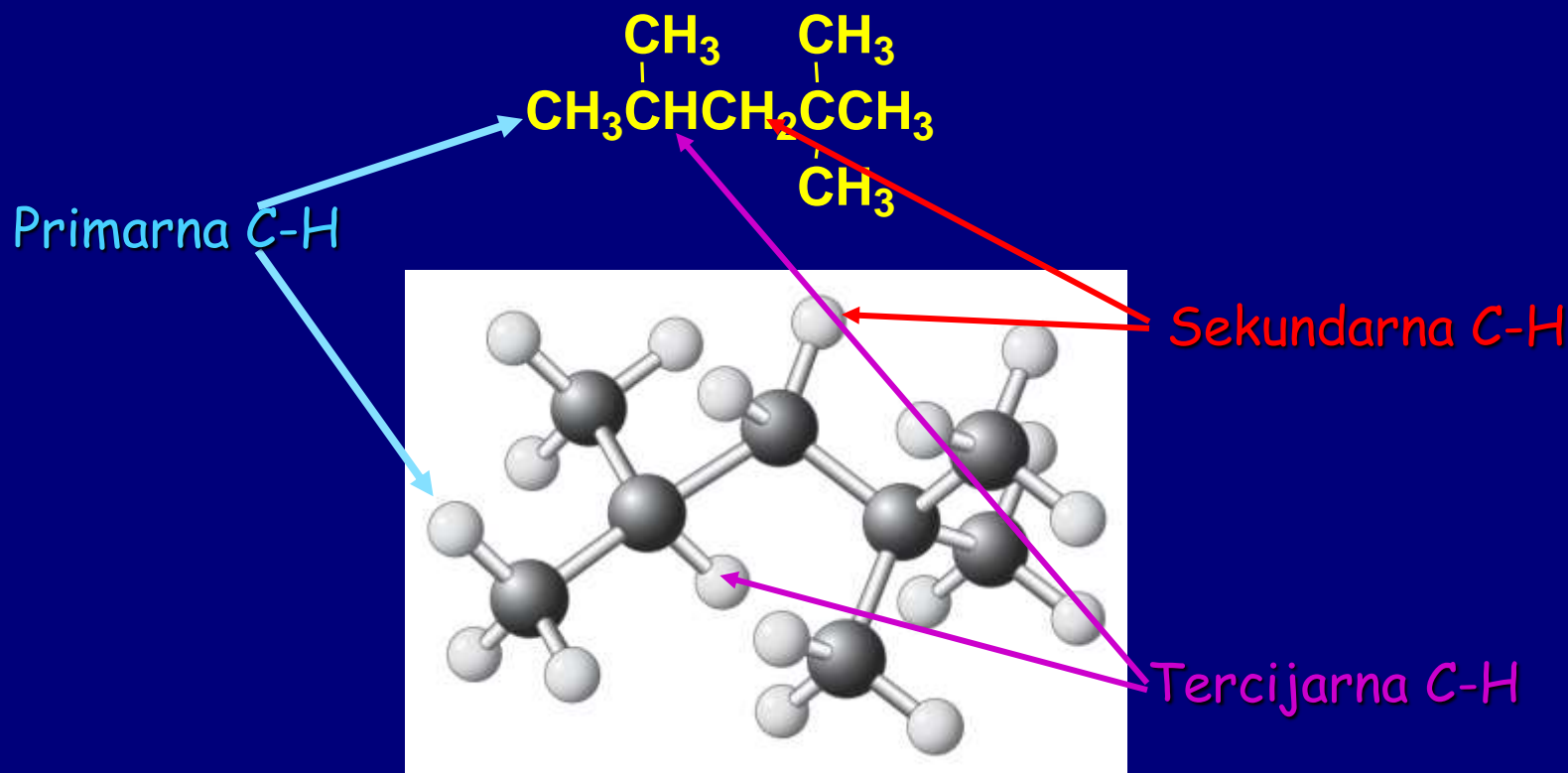
Disocijacija najprostije veze:



$$DH^\circ = +104 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Za funkcionalizaciju alkana potrebno je raskinuti
C-H vezu

Kolika je jačina C-H veza?



DH° opada u seriji:



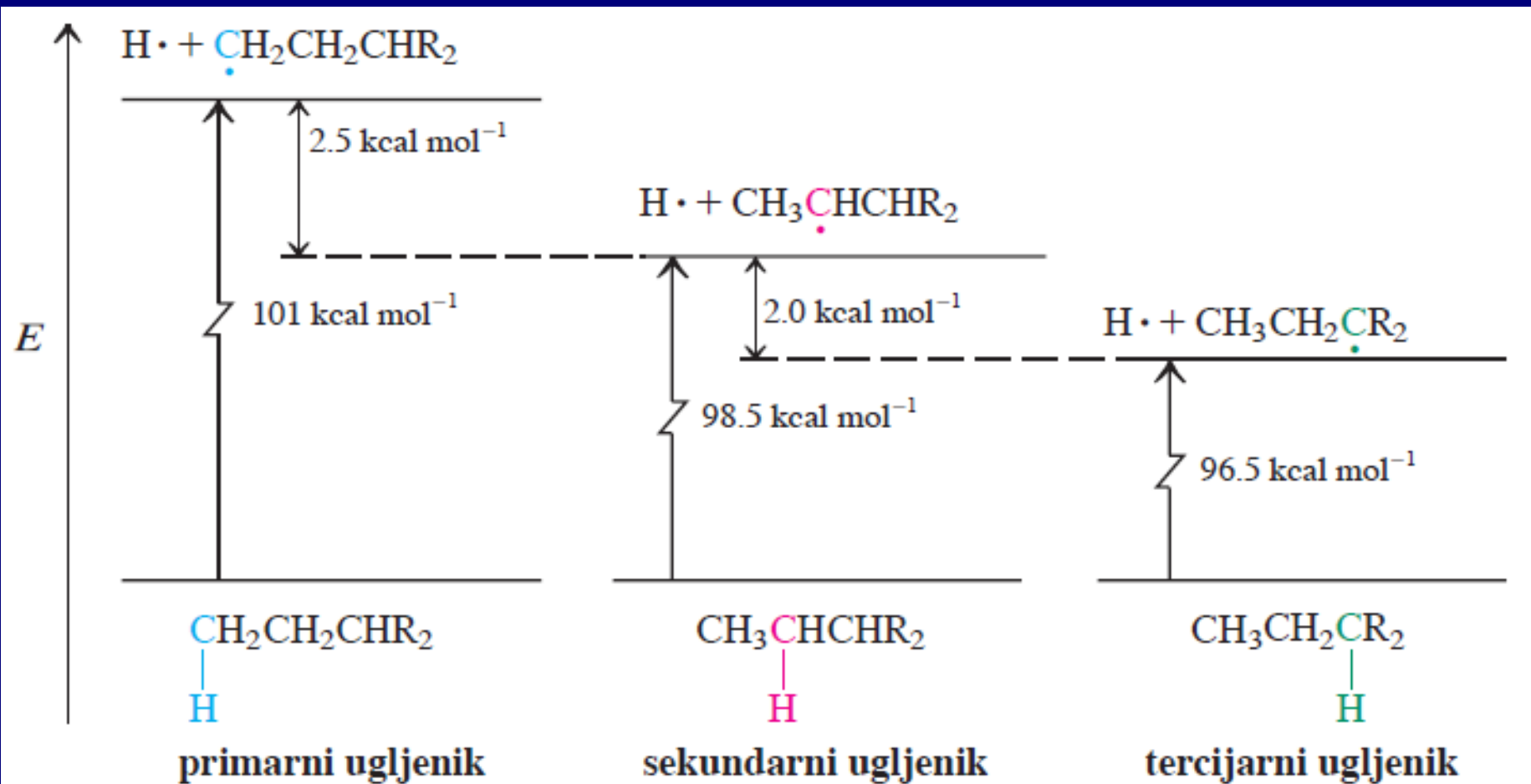
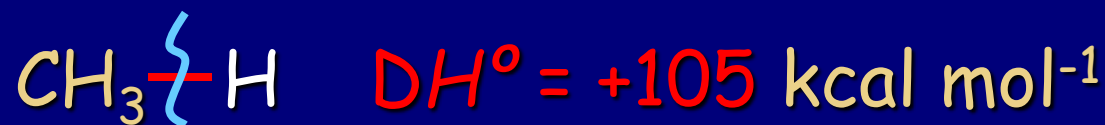


TABELA 3-2

Energije disocijacije nekih C-C veza

jedinjenje	DH° (kcal mol ⁻¹)	jedinjenje	DH° (kcal mol ⁻¹)
CH ₃ -H	105	CH ₃ -CH ₃	90
C ₂ H ₅ -H	101	C ₂ H ₅ -CH ₃	89
C ₃ H ₇ -H	101	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	88
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -H	101	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	88
(CH ₃) ₂ CH-H	98.5	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	87
(CH ₃) ₃ C-H	96.5	(CH ₃) ₂ CH-CH(CH ₃) ₂	85.5
		(CH ₃) ₃ C-C(CH ₃) ₃	78.5

Napomena: videti fusnotu uz tabelu 3-1

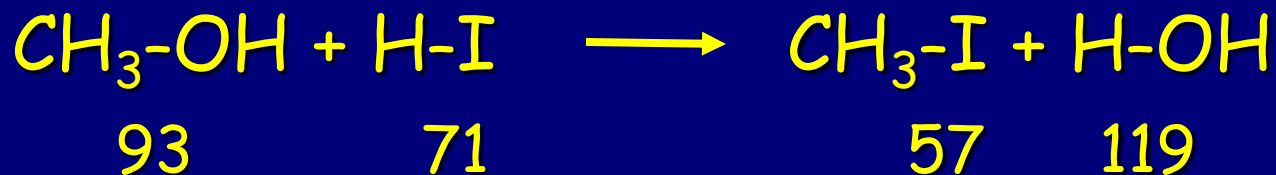
TABELA 3-1

Energije disocijacija različitih A-B veza (DH° u kcal mol⁻¹)

A iz A-B	B iz A-B						
	-H	-F	-Cl	-Br	-I	-OH	-NH ₂
H—	104	136	103	87	71	119	108
CH ₃ —	105	110	85	70	57	93	84
CH ₃ CH ₂ —	101	111	84	70	56	94	85
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	101	110	85	70	56	92	84
(CH ₃) ₂ CH—	98.5	111	84	71	56	96	86
(CH ₃) ₃ C—	96.5	110	85	71	55	96	85

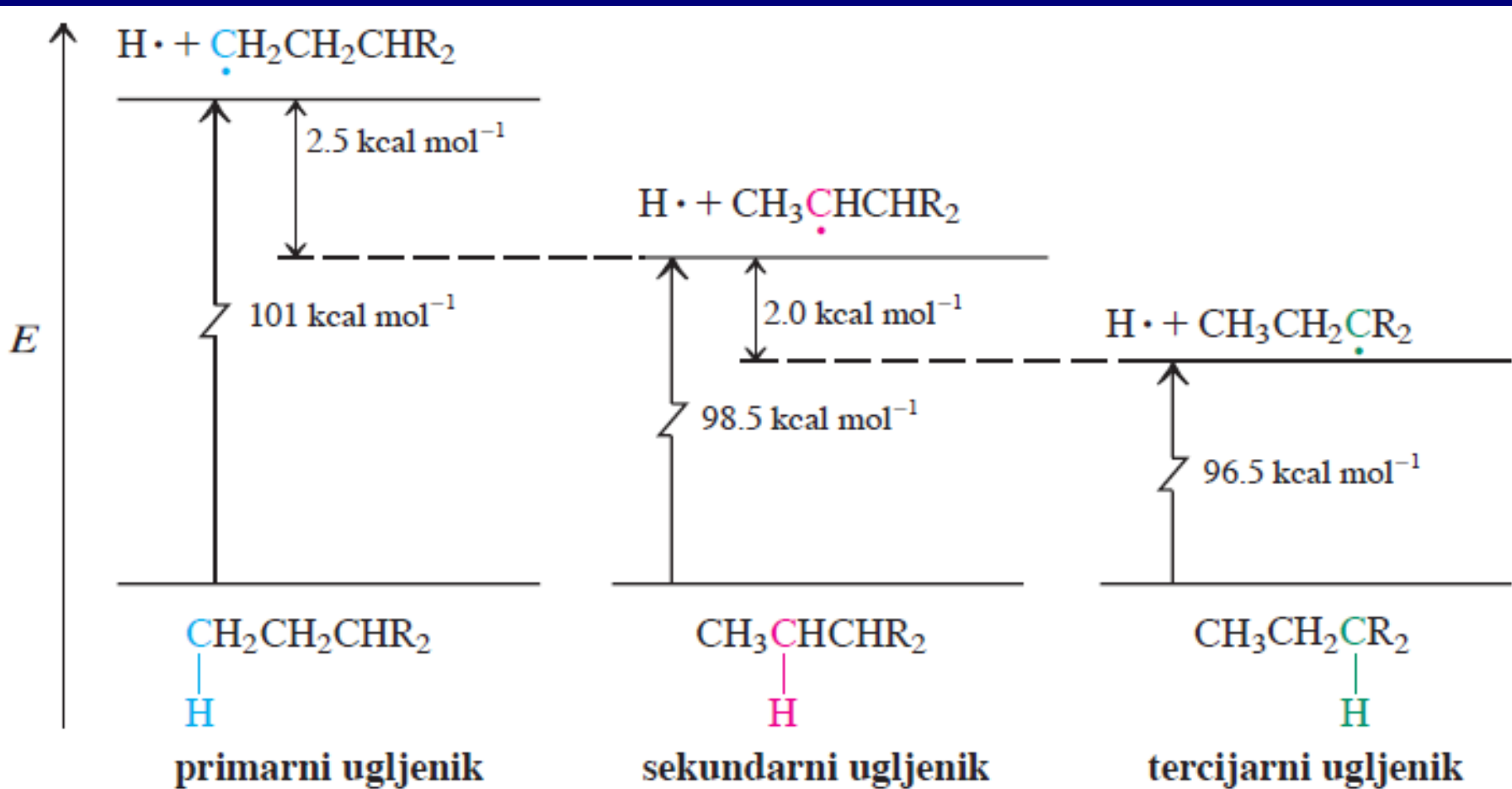
Napomena: brojevi navedeni u tabeli stalno se revidiraju, jer se stalno poboljšavaju metode za njihovo određivanje.

Moguća je (mala) greška kod nekih brojeva.

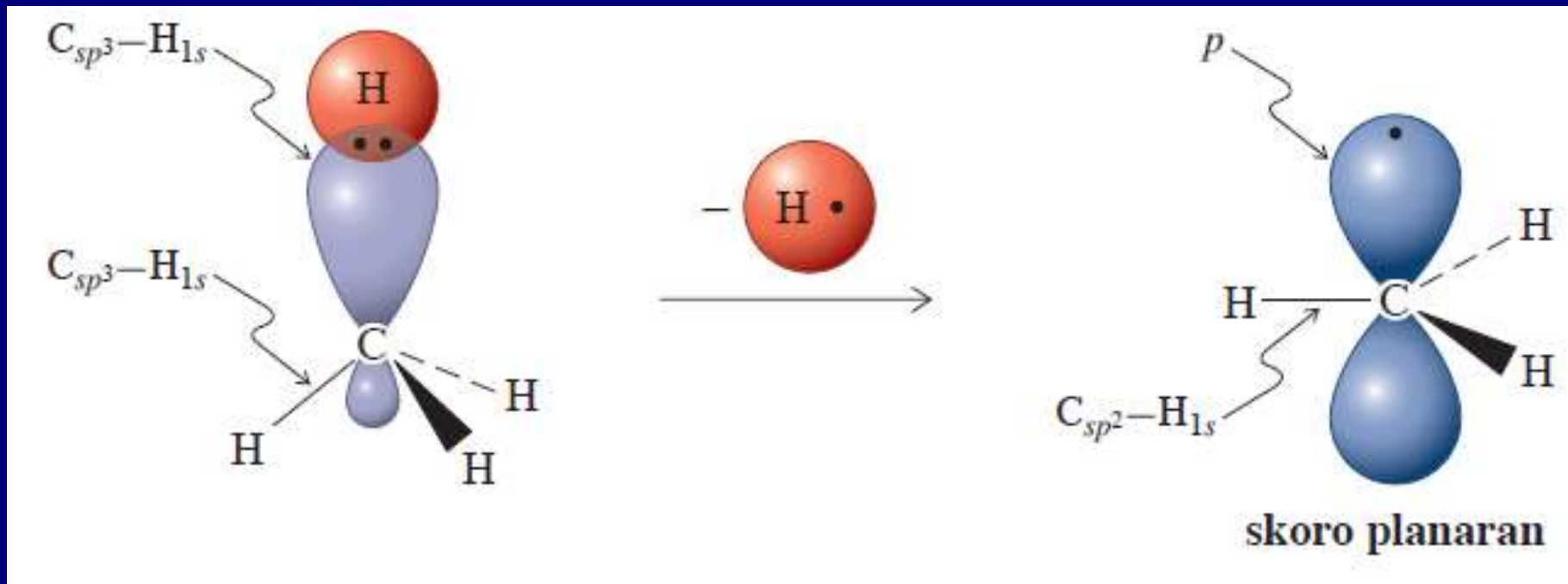


$$164 - 176 = -12 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Šta je razlog za ovakav redosled stabilnosti alkil radikala?



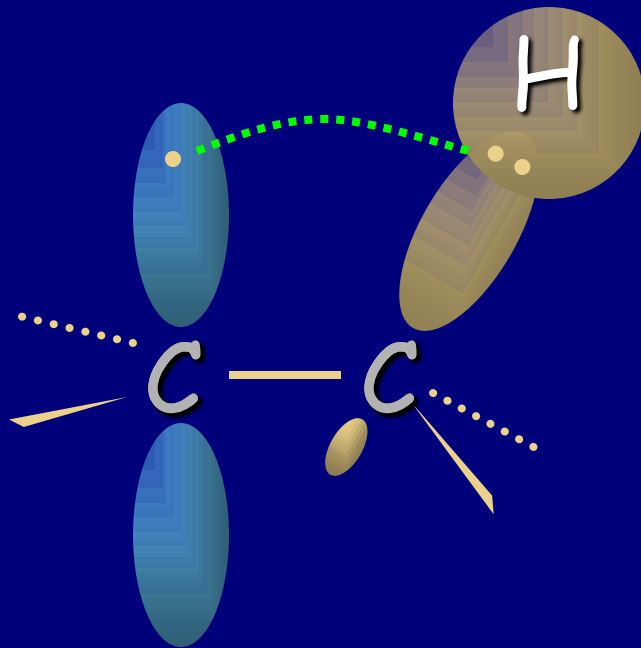
R je sp^2 -hibridizovan.



Supstituenti stabilizuju radikal. Kako?

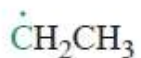
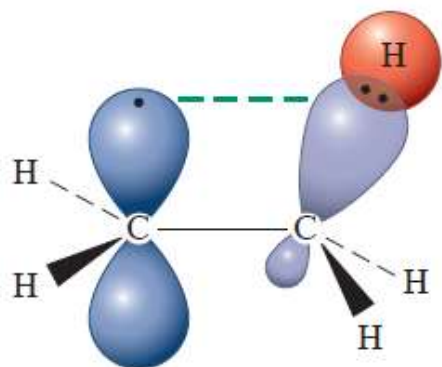
Hiperkonjugacija

p -Orbitala (sa jednim e) se preklapa sa vezivnom molekulskom orbitalom susedne C-H (ili neke druge) veze.



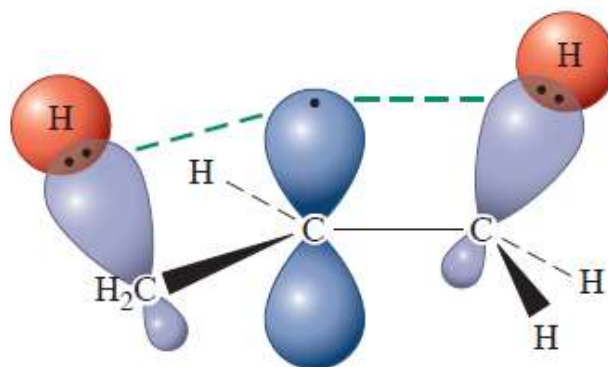
Hiperkonjugacija

Hiperkonjugacija

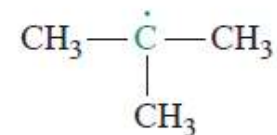
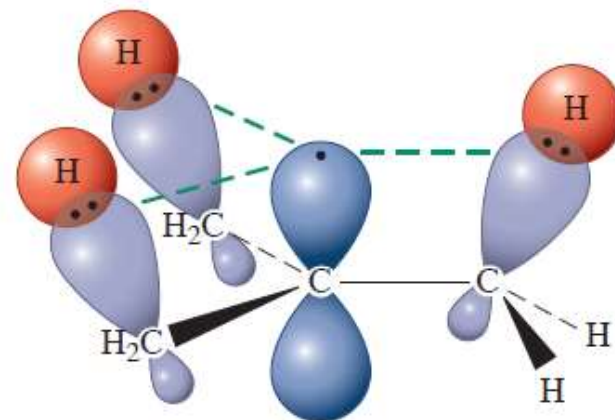


etil radikal

A



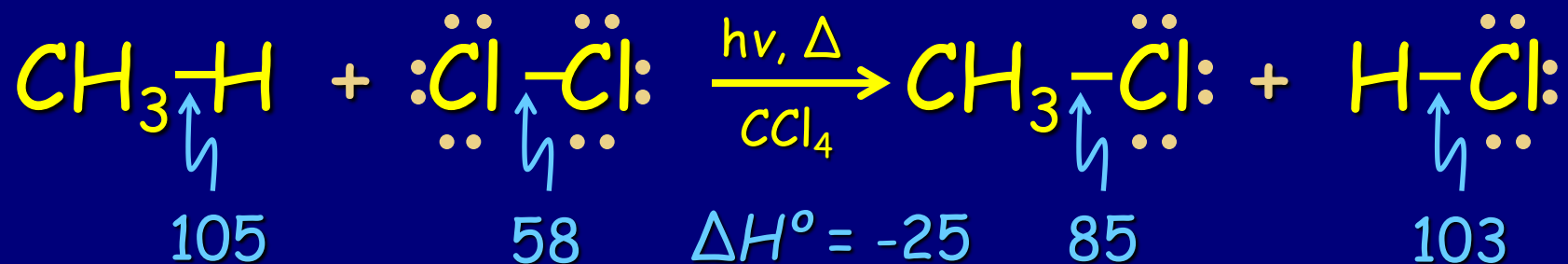
1-metiletil radikal
(izopropil-)



1, 1-dimetiletil radikal
(*terc*-butil-)

B

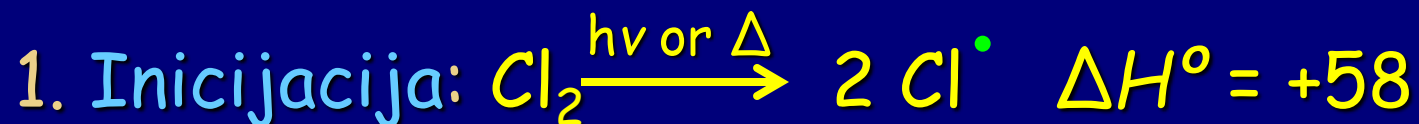
Radikalsko halogenovanje: reakcija metana i hlora (kcal mol⁻¹)



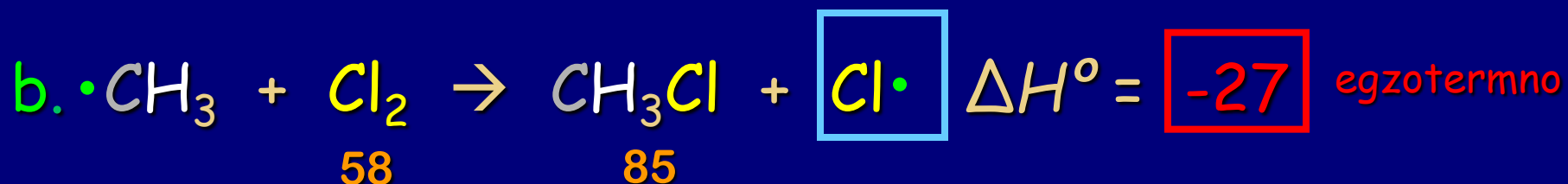
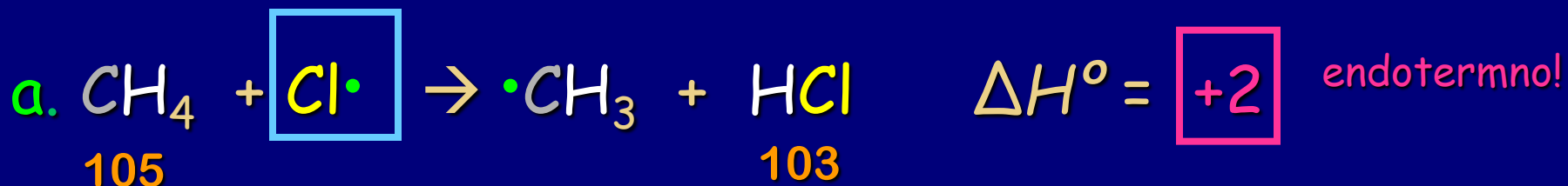
Reakcija je egzotermna, ali je potrebno zagrevanje (Δ) ili ozračivanje UV svetlošću, pre nego što dođe do reakcije!!!???

- Mehanizmom se objašnjavaju eksperimentalni uslovi neophodni za izvođenje reakcije
- Mehanizam ukazuje na redosled raskidanja i nastajanja veza, kao i na promenu energije svake faze

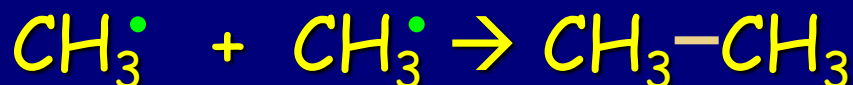
Mehanizam hlorovanja metana sastoji se iz tri faze:



2. Propagacija: Radikalna lančana reakcija

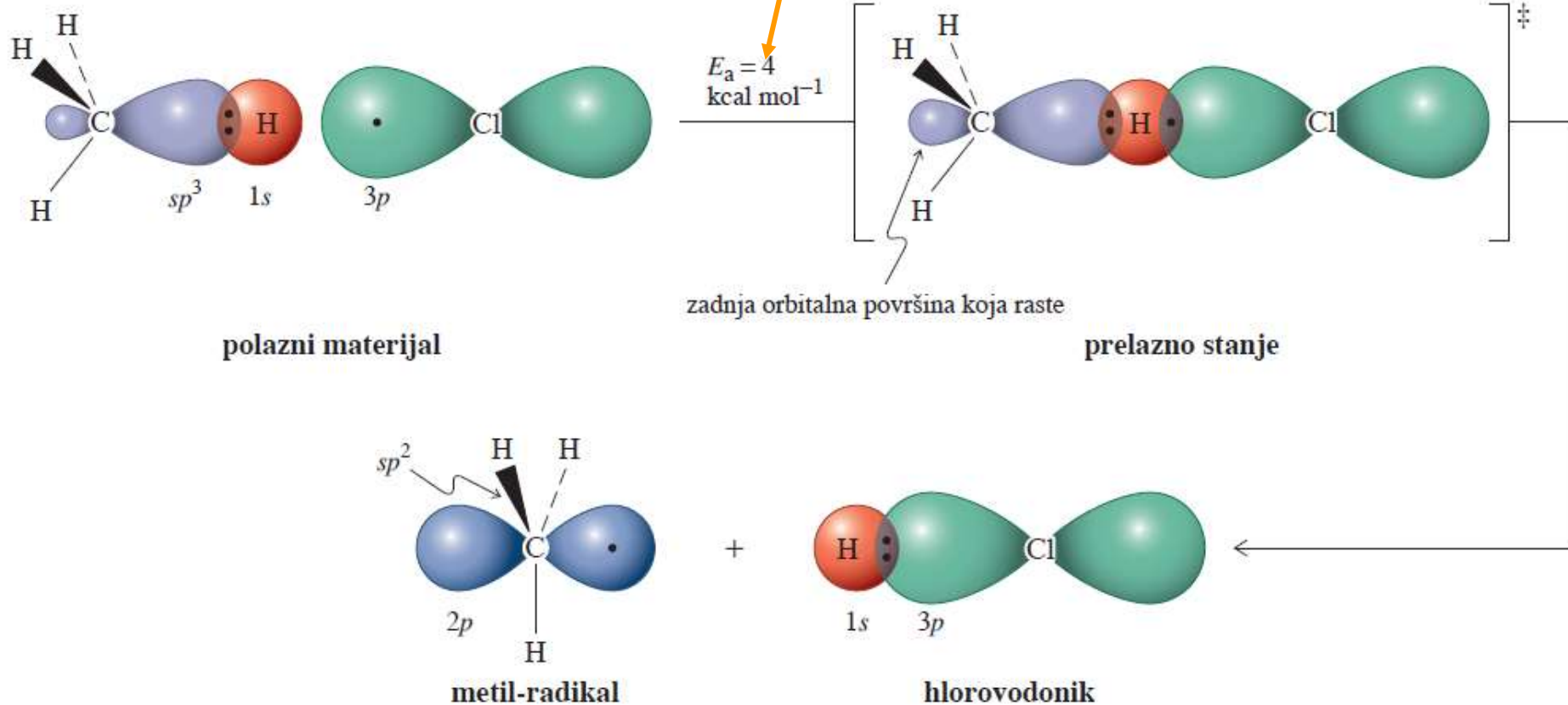


Važno: korak inicijacije nije računat jer je potrebno samo nekoliko $\text{Cl}\cdot$ za potpunu konverziju polaznog materijala.

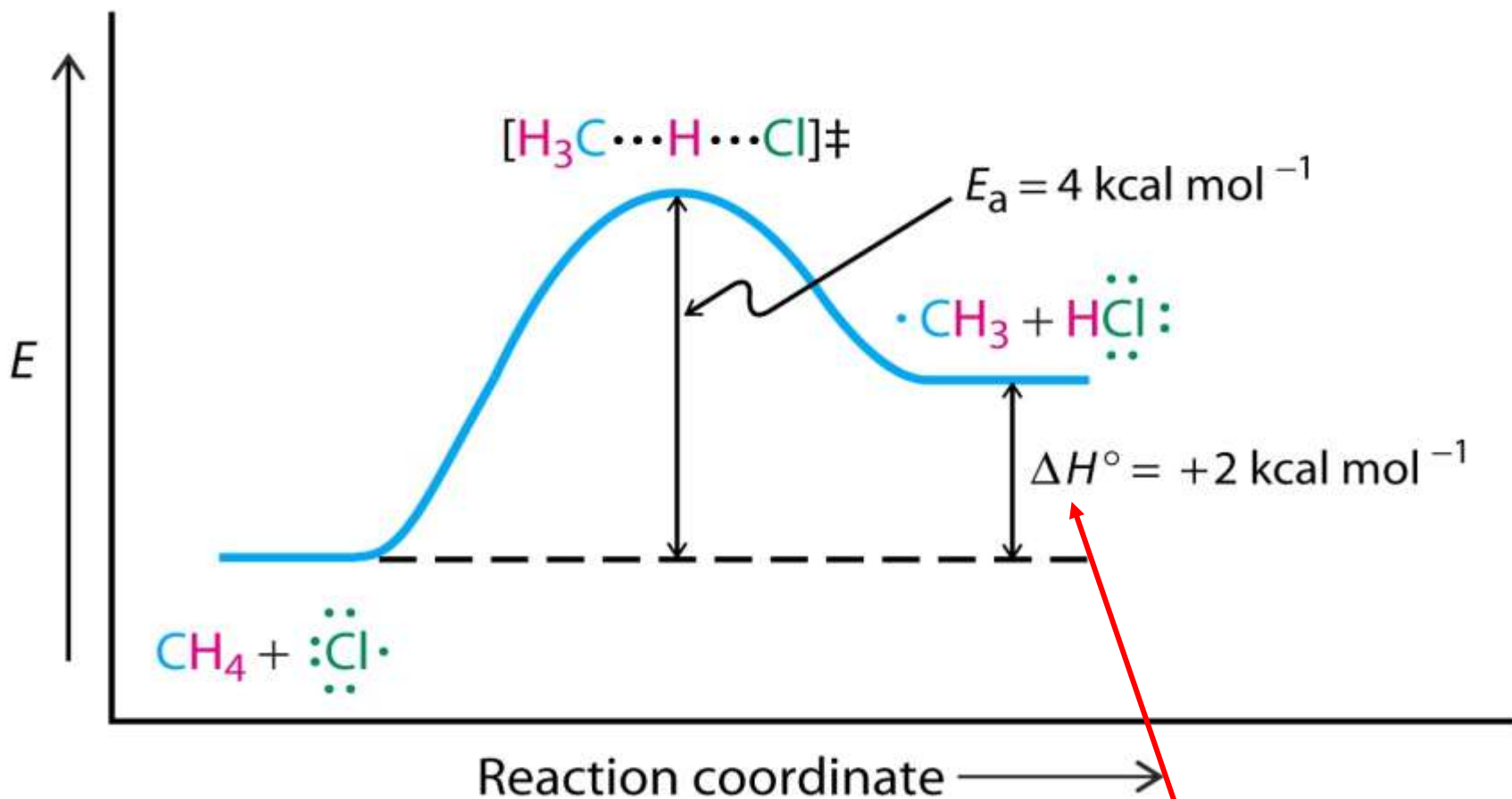


Molekulsko-orbitalni opis apstrakcije vodonika

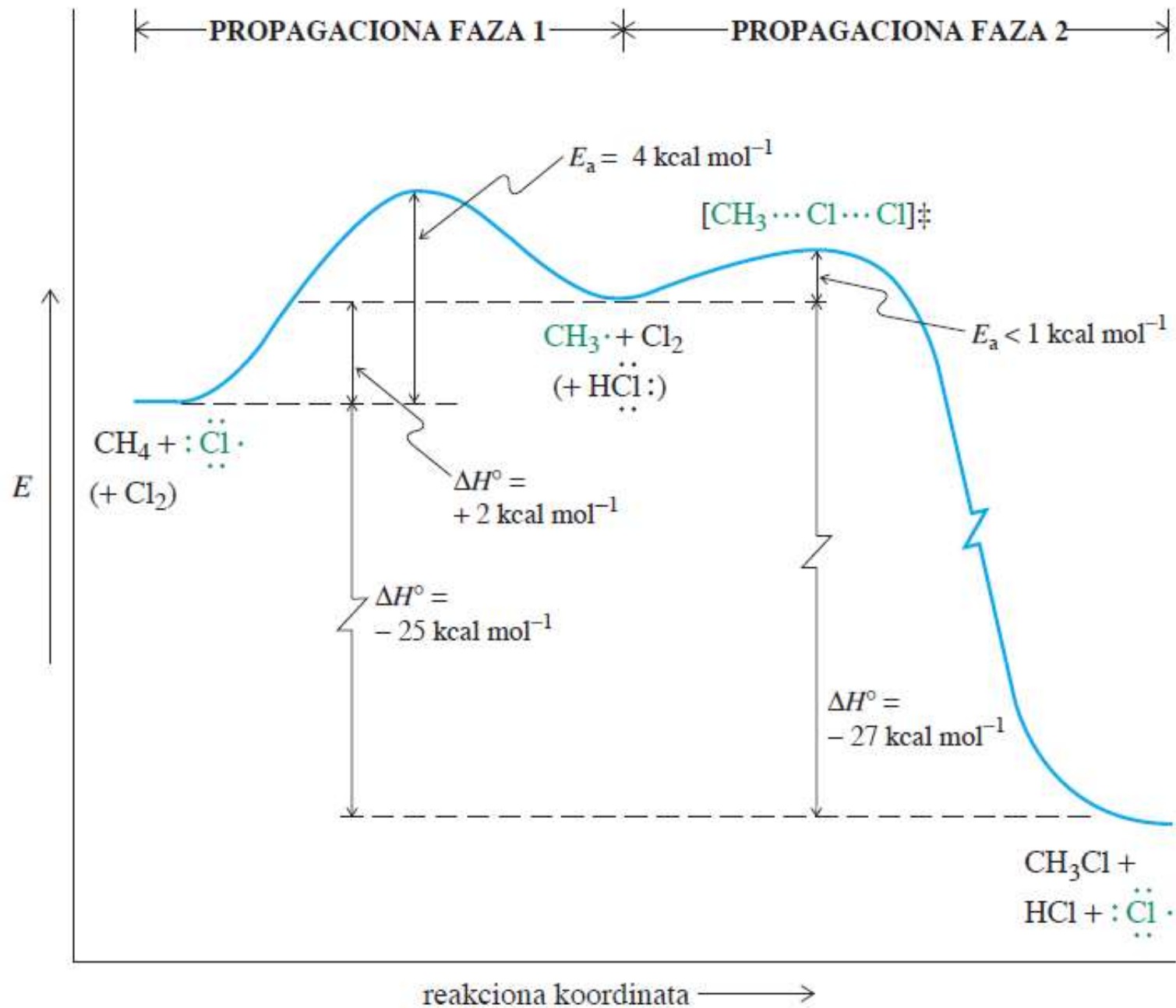
Brzo!



Dijagram potencijalnih energija reakcija metana i atoma hlora:



Proces salabo endoterman!!!



Druga radikalska halogenovanja metana

Vrednosti ΔH° :

				$\text{CH}_3\text{-X}$							
F_2	Cl_2	Br_2	I_2	HF	HCl	HBr	HI	F	Cl	Br	I
38	58	46	36	136	103	87	71	110	85	70	57

Reaktivnost: $\text{F}_2 > \underbrace{\text{Cl}_2 \sim \text{Br}_2}_{\text{dobro!}} > \text{I}_2$ ne reaguje

↑
eksplozivno

Zašto?



F_2	Cl_2	Br_2	I_2	HF	HCl	HBr	HI	F	Cl	Br	I
38	58	46	36	136	103	87	71	110	85	70	57

TABELA 3-5

Entalpije propagacionih faza halogenovanja metana (kcal mol^{-1})

Reakcija	F	Cl	Br	I
$:\ddot{X}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{H}\ddot{X}:$	-31	+2	+18	+34
$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X}: + :\ddot{X}\cdot$	-72	-27	-24	-21
$\text{CH}_4 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\ddot{X}: + \text{H}\ddot{X}:$	-103	-25	-6	+13

Zapamtiti: $\text{CH}_3\text{---}H$ $105 \text{ kcal mol}^{-1}$

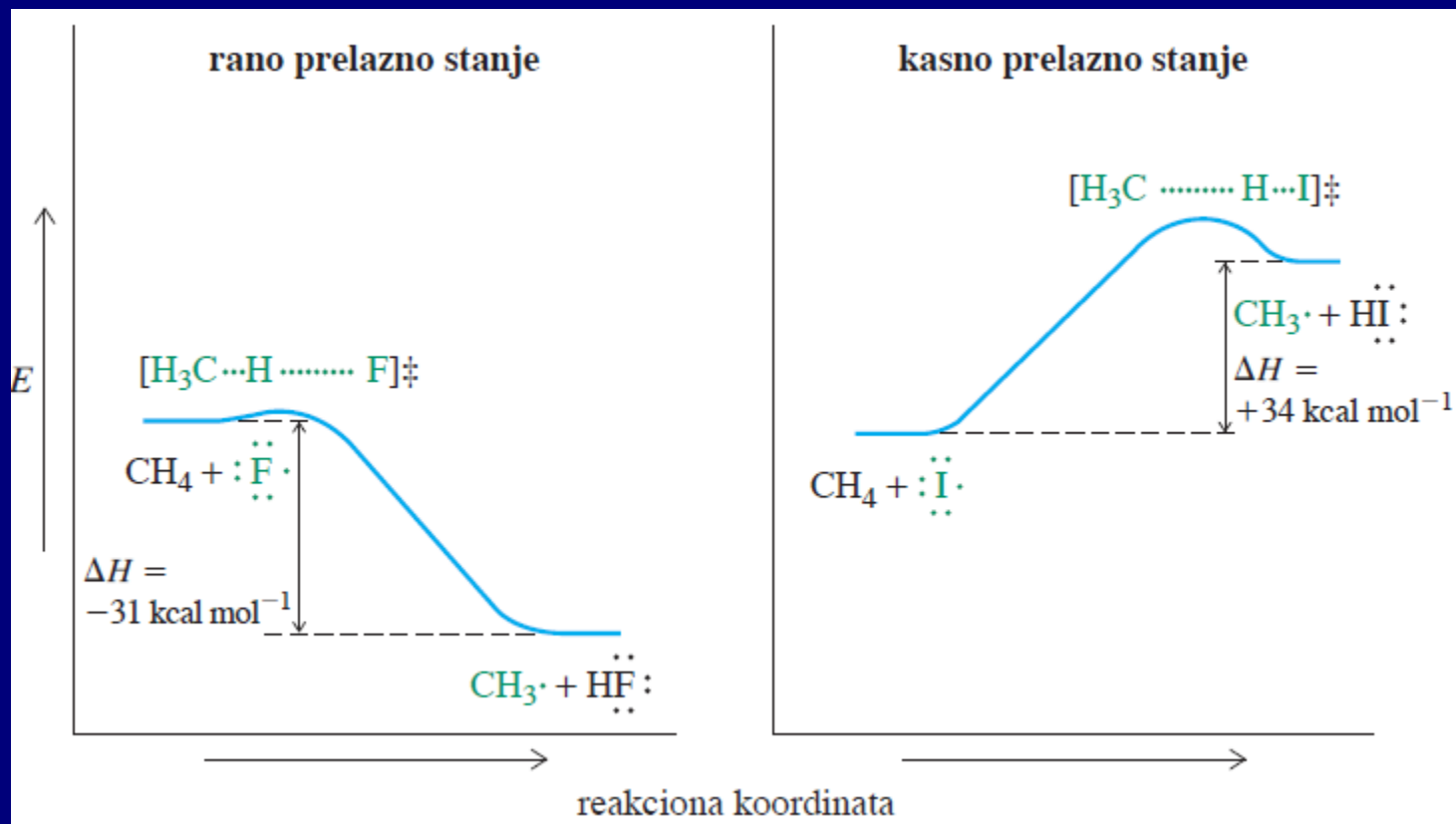
endotermno

Reaktivnost određuje korak a. sa $DH^\circ = H-\zeta X$.

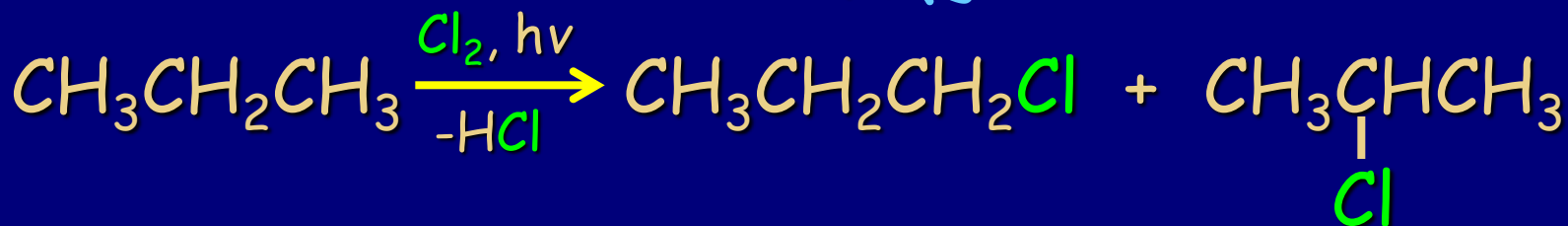
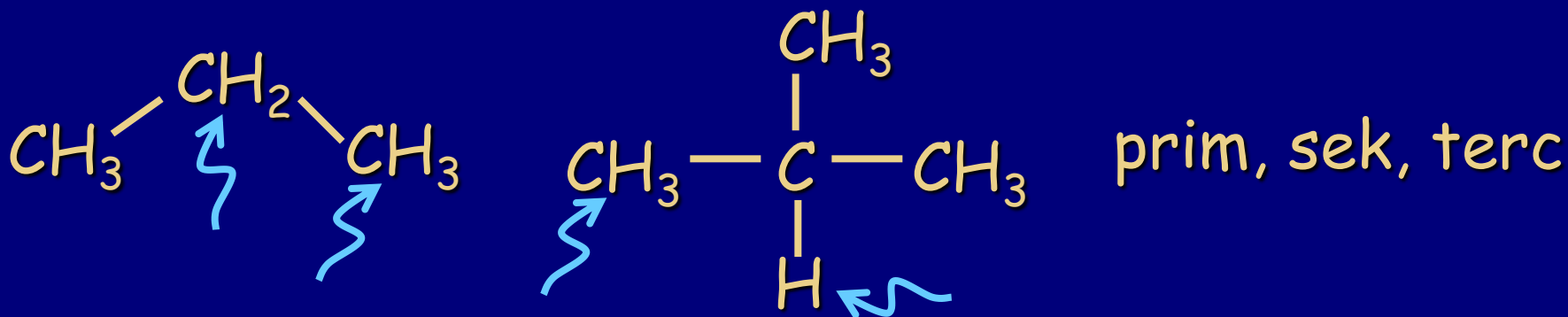
Položaj prelaznih stanja:

rano TS \rightarrow **brzo**, egzoterman korak ($\cdot F$).

kasno TS \rightarrow **sporo**, endoterman korak ($\cdot Br, \cdot I$).



Hlorovanje viših alkana: relativna reaktivnost i selektivnost



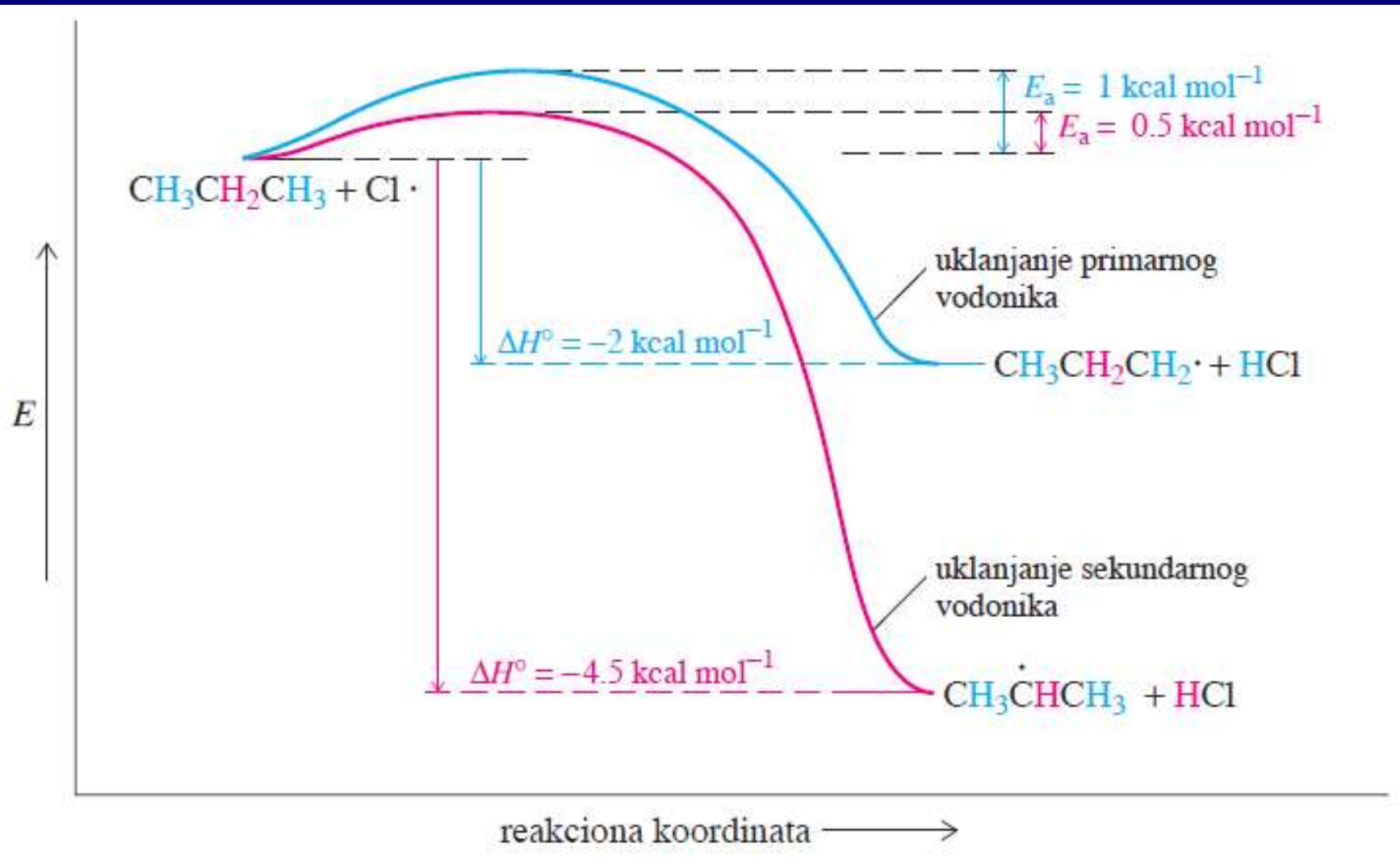
Statistički (očekivano) 3 : 1

Reaktivnost (očekivano) manje (prim) više (sek)

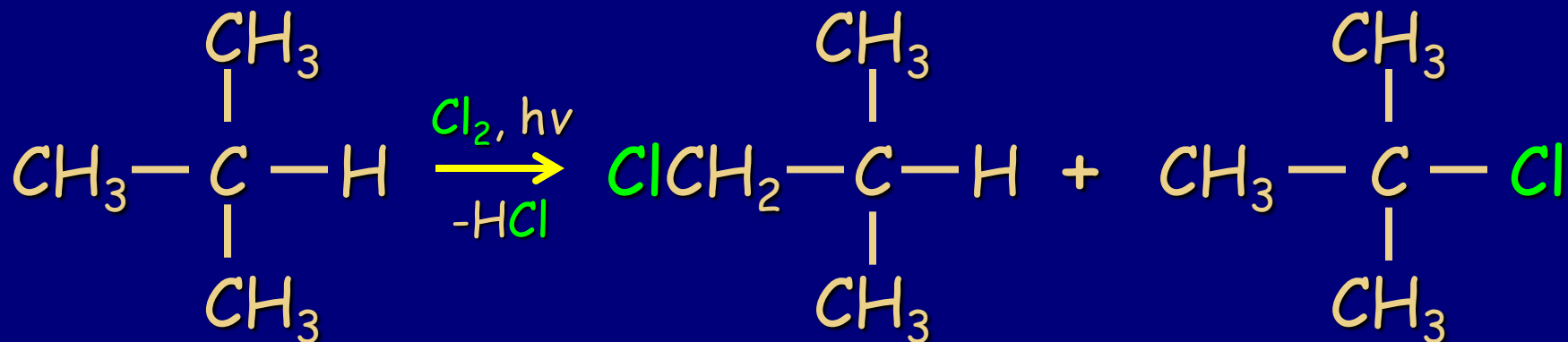
Eksp. (25 °C) : 43 : 57

Reaktivnost po H: 43/6 = 7.2 : 57/2 = 28.5

1 : 4



Tercijarne C-H veze su reaktivnije od sekundarnih?



Statistički odnos

9 : 1

Reaktivnost

manje

više

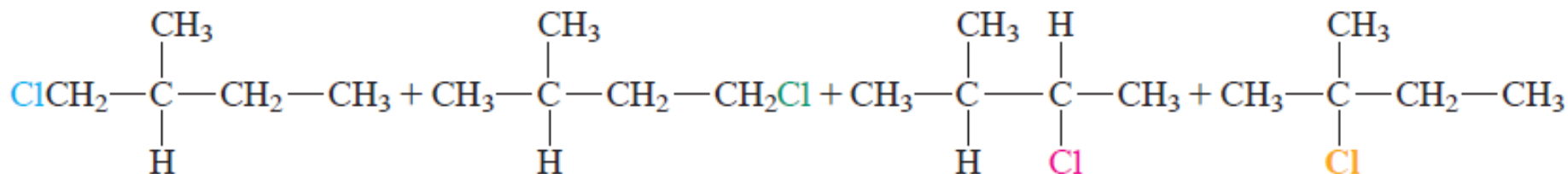
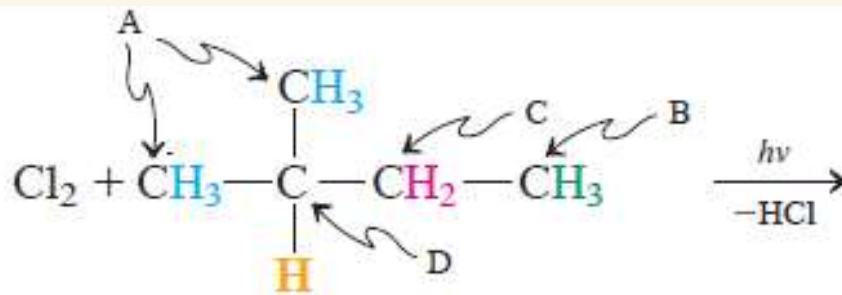
Eksp. (25 °C)

64 : 36

1 : 5

Relativna reaktivnost (selektivnost) u reakcijama hlorovanja na 25°C: *Terc* : *Sek* : *Prim* = ~ 5 : 4 : 1

Terc : Sek : Prim = ~ 5 : 4 : 1



1-hlor-2-metilbutan
(hlorovanje na A)

1-hlor-3-metilbutan
(hlorovanje na B)

2-hlor-3-metilbutan
(hlorovanje na C)

2-hlor-2-metilbutan
(hlorovanje na D)

supstitucija na
primarnom ugljeniku

supstitucija na
sekundarnom ugljeniku

supstitucija na
tercijarnom ugljeniku

Proizvod	Relativni prinos	Apsolutni prinos
1-hlor-2-metilbutan (A, šest primarnih)	$6 \times 1 = 6$	$6/22 = 0.27 = 27\%$
1-hlor-3-metilbutan (B, tri primarna)	$3 \times 1 = 3$	$3/22 = 0.14 = 14\%$
2-hlor-3-metilbutan (C, dva sekundarna)	$2 \times 4 = 8$	$8/22 = 0.36 = 36\%$
2-hlor-2-metilbutan (D, jedan tercijarni)	$1 \times 5 = 5$	$5/22 = 0.23 = 23\%$
zbir relativnih prinosa sva četiri proizvoda	22	

Selektivnost radikalskog halogenovanja sa fluorom i bromom

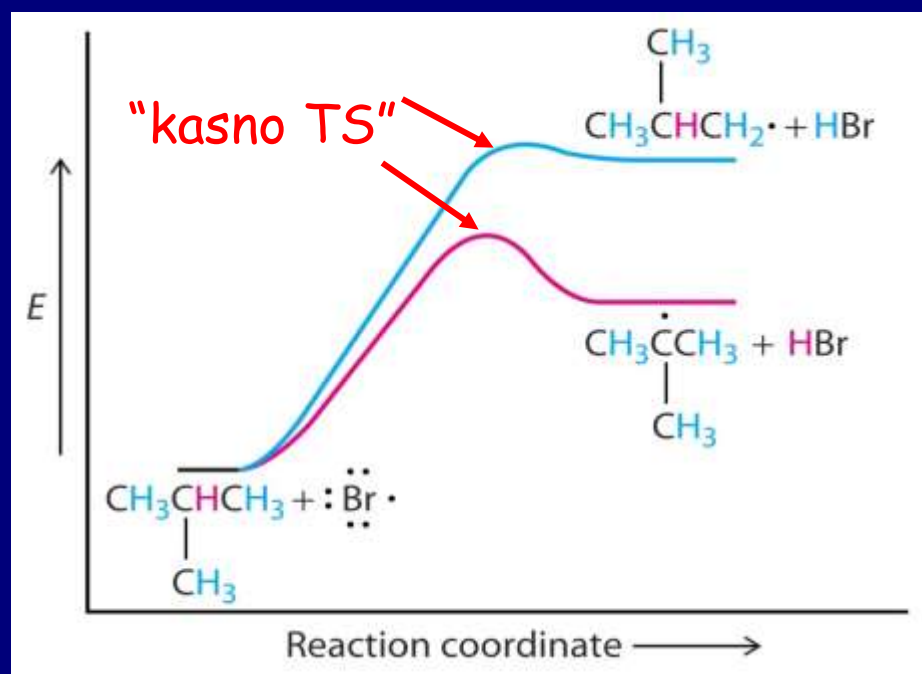
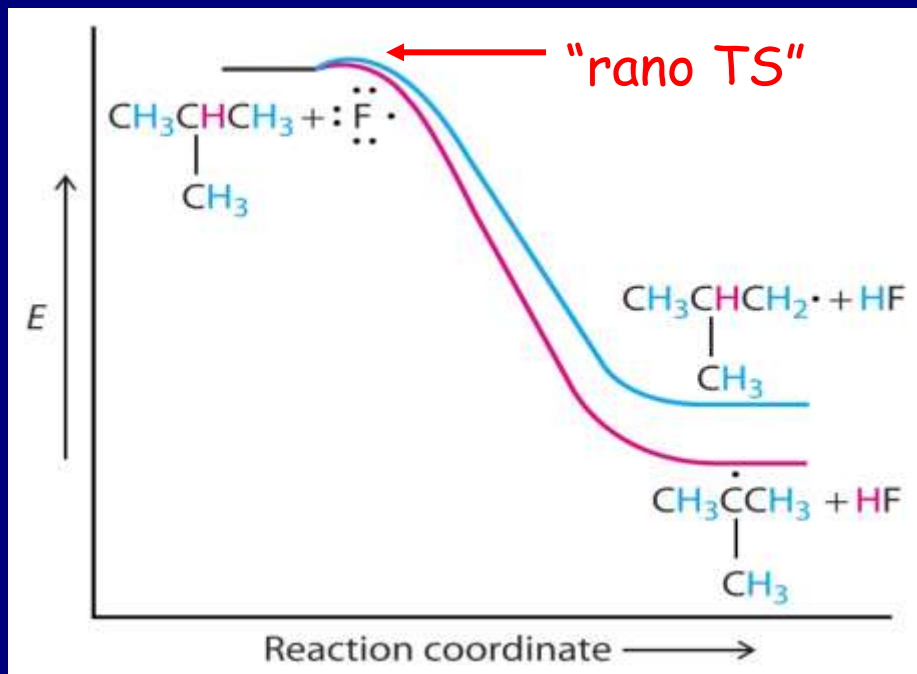
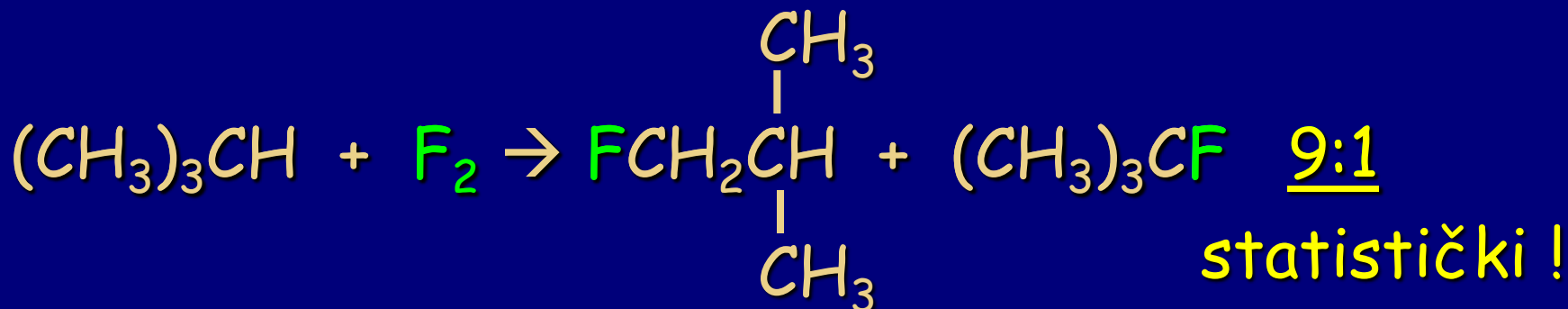


TABELA 3-6

Relativna reaktivnost halogenovanja četiri tipa C-H veza

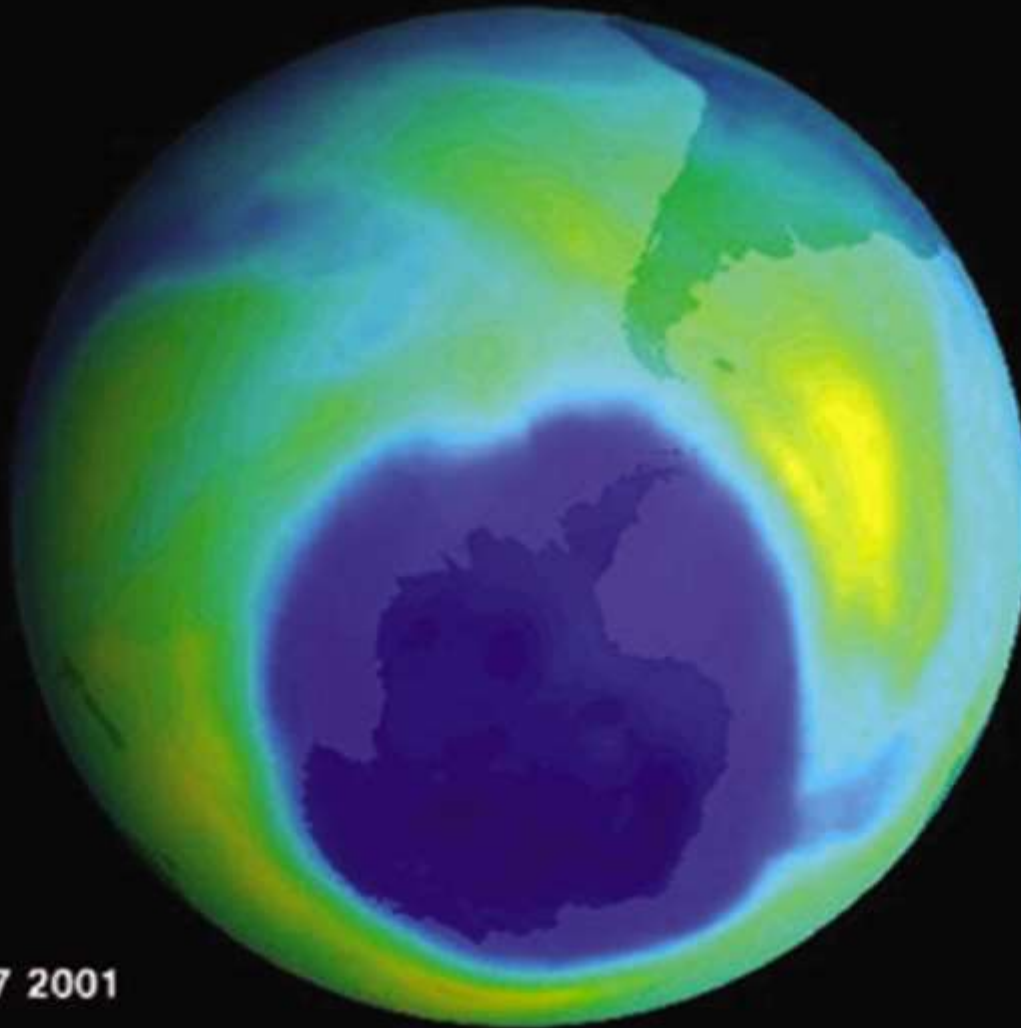
C-H veza	F· (25°C, gas)	Cl· (25°C, gas)	Br· (150°C, gas)
CH ₃ —H	0.5	0.004	0.002
RCH ₂ —H ^a	1	1	1
R ₂ CH—H	1.2	4	80
R ₃ C—H	1.4	5	1700

^aU slučaju svakog halogena, reaktivnost prema svakom od četiri tipa C-H veze alkana normalizovana je na reaktivnost primarne C-H veze

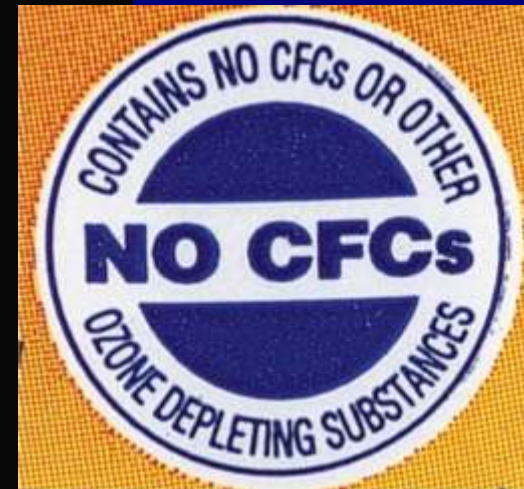
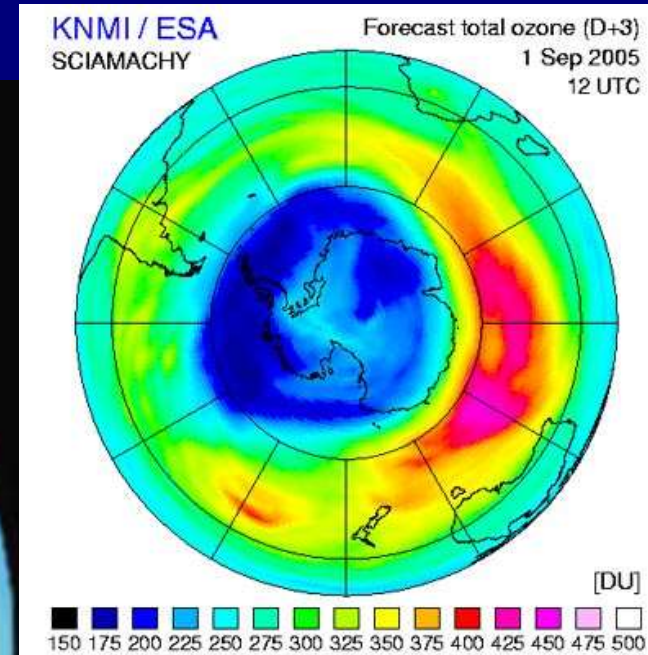
Selektivnost veoma zavisi od upotrebljenog reagensa, e.g., ICl, ROCl, R₂NBr.

Ozonske rupe

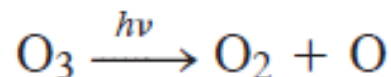
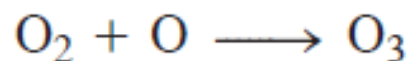
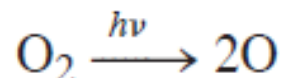
Atmosfera iznad Antarktika, oblast u kojoj je smanjena koncentracija ozona



Sep 17 2001

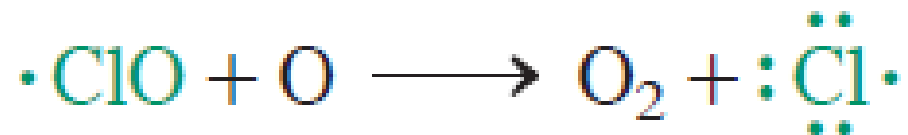
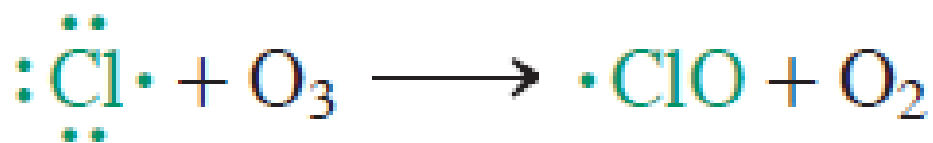
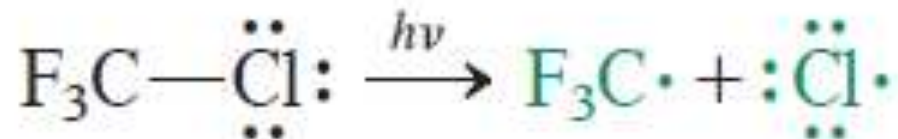


Ravnoteža između ozona i molekula kiseonika u stratosferi



Hlor-fluor-ugljenici ili freoni

Razgradnja ozona



Sagorevanje i relativna stabilnost alakana

Veoma bitna informacija za izračunavanje ΔH° reakcija je poznavanje energije disocijacije veza

Eksperimentalno određivanje:




Toplota oslobođena sagorevanjem alkana zove se toplota sagorevanja, ΔH°_{sag} .

Toplote sagorevanja omogućavaju poređenje relativnog toplotnog sadržaja i termodinamičke stabilnosti jedinjenja.

TABELA 3-7

Toplote sagorevanja (kcal mol^{-1} , normalizovane na 25°C)
različnih organskih jedinjenja

Jedinjenje (stanje)	Ime	$\Delta H_{\text{sag}}^\circ$
CH_4 (gas)	metan	-212.8
C_2H_6 (gas)	etan	-372.8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (gas)	propan	-530.6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ (gas)	butan	-687.4
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ (gas)	2-metilpropan	-685.4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (gas)	pentan	-845.2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (tečan)	pentan	-838.8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (tečan)	heksan	-995.0
 (tečan)	cikloheksan	-936.9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (gas)	etanol	-336.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (tečan)	etanol	-326.7
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (čvrst)	trščani šećer (saharoza)	-1348.2

Sa dužinom niza kod alkana se skoro pravilno povećava toplota sagorevanja

CH₄ (-212)

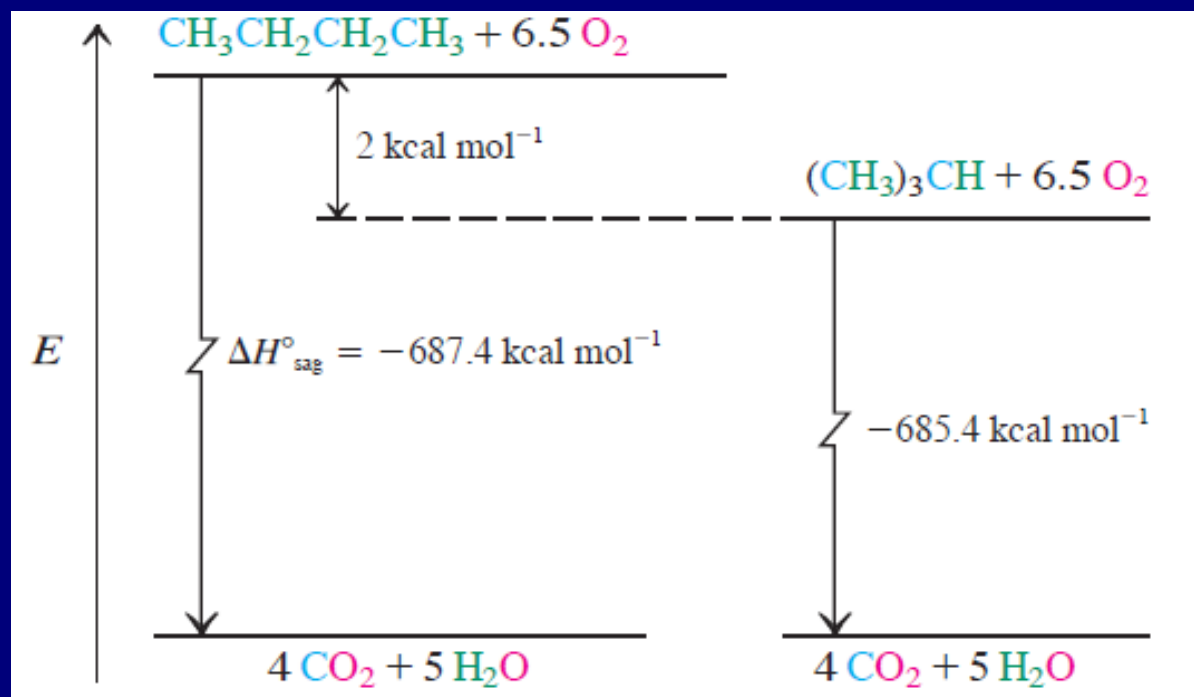
C₂H₆ $-(212.0 + 170.0 = 372.8)$

C₃H₈ $-(372.8 + 157.8 = 530.6)$

C₄H₁₀ $-(530.6 + 156.8 = 687.4)$

C₅H₁₂ $-(687.4 + 156.8 = 845.2)$

Izomerni alkani
nemaju iste
vrednosti za ΔH°



Vežba 3-1

Uporedite energije disocijacije $\text{CH}_3\text{-F}$, $\text{CH}_3\text{-OH}$ i $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. Zašto veze duž ove serije postaju slabije iako orbitale koje učestvuju u vezivanju sve bolje odgovaraju jedna drugoj po veličini i energiji? (Pomoć: za jednostavno objašnjenje pomozite se slikom 1-2 i tabelom 1-2.)

Vežba 3-2

Koja bi se C-C veza prva raskinula, ona kod etana ili 2,2-dimetilpropana?

Vežba 3-3

Napišite precizan mehanizam procesa monohlorovanja etana pod uticajem svetlosti, u kojem nastaje hloretan. Izračunajte ΔH° svake faze.

Vežba 3-4

Napišite ukupnu jednačinu propagacione faze mehanizma hlorovanja hlormetana, pri kojoj nastaje dihlormetan, CH_2Cl_2 .

Vežba 3-5

Kada metan reaguje sa smešom u kojoj se nalaze jednake molarne količine hlora i broma, dolazi do apstrakcije vodonika samo od strane hlora. Objasnite.

Vežba 3-6

Koje proizvode očekujete da ćete dobiti monohlorovanjem butana? U kakvom odnosu očekujete njihovo nastajanje na 25°C ?

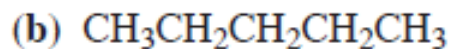
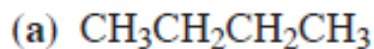
Vežba 3-8

Odredite proizvode koje očekujete i njihov odnos reakcije monohlorovanja 3-metilpentana na 25 °C. Ne zaboravite da u račun uključite broj vodonika na svakoj različitoj grupi polaznog alkana.

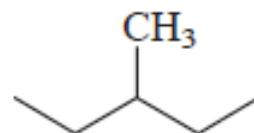
Vežba 3-9

Koja bi od sledećih jedinjenja dala monohlorovane proizvode sa prihvatljivom selektivnošću: propan, 2,2-dimetilpropan, cikloheksan, metilcikloheksan?

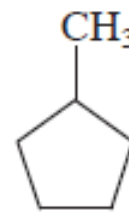
13. Obeležite primarne, sekundarne i tercijarne atome vodonika u svakom od navedenih jedinjenja.



(c)



(d)



14. U okviru svake navedene grupe alkil-radikala imenujte svaki radikal; označite ih kao primarni, sekundarni ili tercijarni; poređajte ih prema opadanju stabilnosti; nacrtajte orbitalni model najstabilnijeg radikala prikazujući hiperkonjugacione interakcije.

