

SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI

-SLOBODNI RADIKALI POSTAJU HOMOLITIČKIM CEPANJEM VEZA U RAZLIČITIM ORGANSKIM I NEORGANSKIM MOLEKULIMA. TIPIČNO, DOLAZI DO RASKIDANJA VEZA C-C, C-H, C-HALOGEN KAO I VEZA U DVOATOMNIM MOLEKULIMA ELEMENATA, POSEBNO HALOGENA.

-UOBIČAJENO, VEZE SE RASKIDAJU HOMOLITIČKI KADA JE RAZLIKA U ELEKTRONEGATIVNOSTI ATOMA KOJI ČINE VEZU MALA, PRIBLIŽNO U INTERVALU 0 - 0,3 PREMA PAULING-ovoj SKALI ELEKTRONEGATIVNOSTI.

-TAKOĐE, HOMOLITIČKI SE MOGU RASKINUTI I VEZE KOJE SU POLARNE (RAZLIKA U ELEKTRONEGATIVNOSTI > 0.3) UKOLIKO JE SREDINA NEPOLARNA, TJ. NE FAVORIZUJE POSTAJANJE JONA.

-ENERGIJA POTREBNA ZA RASKIDANJE VEZE DOLAZI OD TOPLOTE ILI UV ZRAČENJA, A HOMOLIZA JE UTOLIKO LAKŠA UKOLIKO JE VEZA SLABIJA.

KARAKTERISTIKA SVIH SLOBODNIH RADIKALA JE DA POSEDUJU NEHIBRIDIZOVANU ORBITALU KOJA JE POLU-POPUNJENA, TJ. SADRŽI JEDAN NESPARENI ELEKTRON.

TAKO SU ATOMI HALOGENA (F, Cl, Br, I) PO DEFINICIJI SVI SLOBODNI RADIKALI A TAKOĐE JE RADIKAL I ATOM VODONIKA, H. VELIKA VEĆINA SLOBODNIH RADIKALA SU TERMODINAMIČKI IZUZETNO NESTABILNI I RAZLAŽU SE ODN. REAGUJU VELIKOM BRZINOM, TAKO DA SE NE MOGU IZOLOVATI (IMA IZUZETAKA). NJIHOVO PRISUSTVO DOKAZUJE SE STRUKTUROM REAKCIONIH PROIZVODA KAO I POSEBNIM SPEKTROSKOPSKIM METODAMA (npr. ESR).

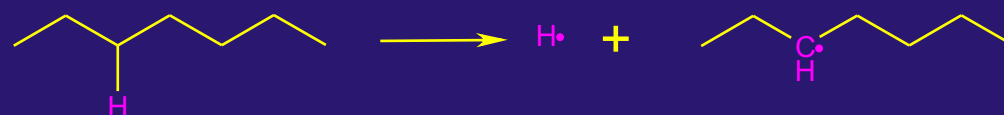
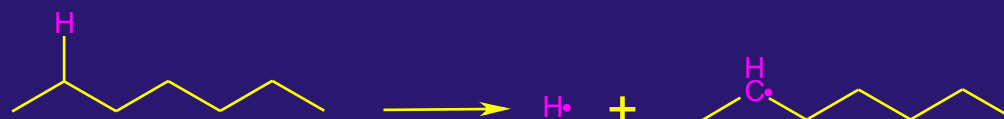
-PRIMERI HOMOLIZE MOLEKULA HALOGENA:



SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

-REAKCIJE HOMOLITIČKOG CEPANJA C-C ILI C-H VEZA U ORGANSKIM MOLEKULIMA NAJČEŠĆE NISU SELEKTIVNE, IAKO IMA VRLO ZNAČAJNIH IZUZETAKA .

-STOGA, TIPIČNO POSTAJU SMESE RAZLIČITIH SLOBODNIH RADIKALA A IZ NJIH SMESE PROIZVODA - ALKANA, ALKENA I DR.



ITD.

STRUKTURE

SLOBODNIH RADIKALA

POZNATE SU IZ:

-EKSPERIMENTALNA (RAZLIČITE
SPEKTROSKOPSKE METODE
KAO I PROUČAVANJE
STRUKTURE PROIZVODA
SLOBODNO-RADIKALSKIH
REAKCIJA

-PRECIZNIH KVANTNO-
MEHANIČKIH

PRORAČUNA/MODELOVANJA

(POSEBNO RAZNE

Ab Initio METODE)

-SLEDEĆI PRIMERI

ILUSTRUJU STRUKTURE

POJEDINIH TIPIČNIH

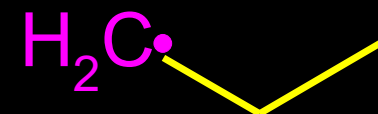
SLOBODNIH RADIKALA U

ORGANSKIM MOLEKULIMA:

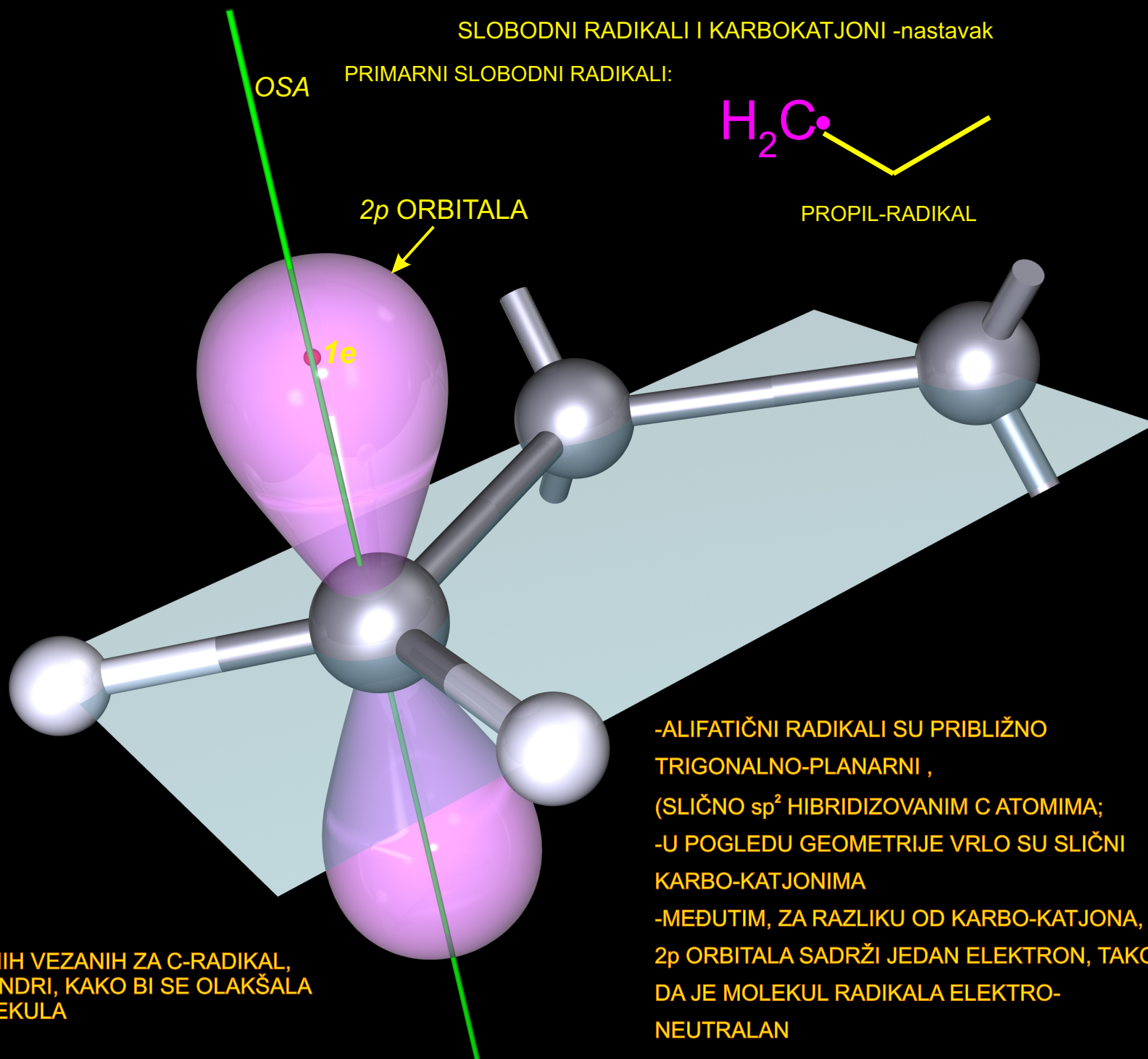
NAPOMENA: C-H VEZE, OSIM ONIH VEZANIH ZA C-RADIKAL,
PRIKAZANE SU KAO KRATKI CILINDRI, KAKO BI SE OLAKŠALA
PERCEPCIJA GEOMETRIJE MOLEKULA

SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

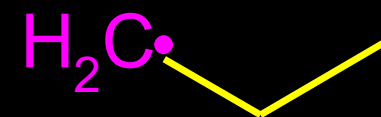
PRIMARNI SLOBODNI RADIKALI:



PROPIL-RADIKAL

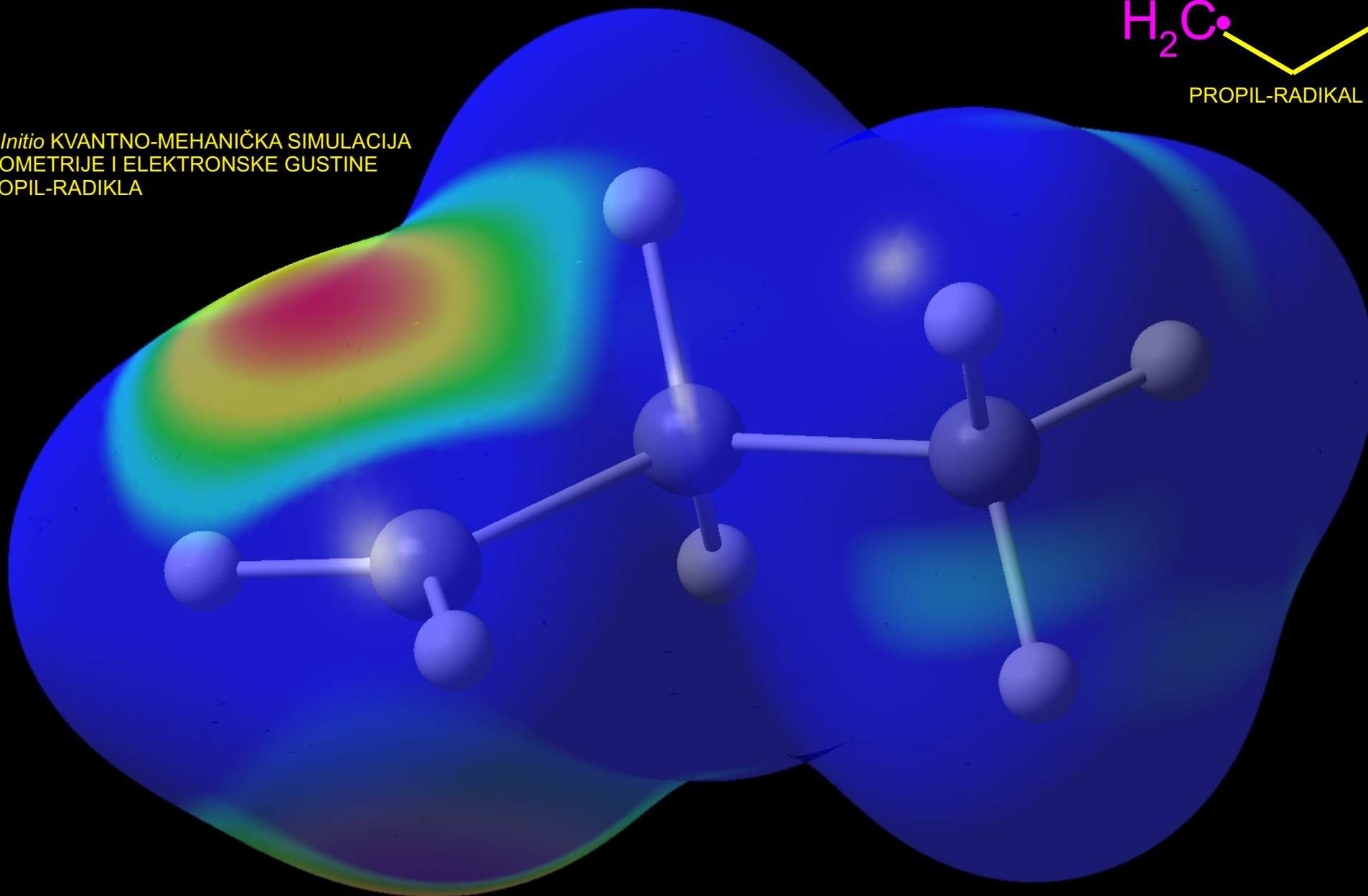


-ALIFATIČNI RADIKALI SU PRIBLIŽNO
TRIGONALNO-PLANARNI ,
(SLIČNO sp^2 HIBRIDIZOVANIM C ATOMIMA;
-U POGLEDU GEOMETRIJE VRLO SU SLIČNI
KARBO-KATJONIMA
-MEĐUTIM, ZA RAZLIKU OD KARBO-KATJONA,
2p ORBITALA SADRŽI JEDAN ELEKTRON, TAKO
DA JE MOLEKUL RADIKALA ELEKTRO-
NEUTRALAN



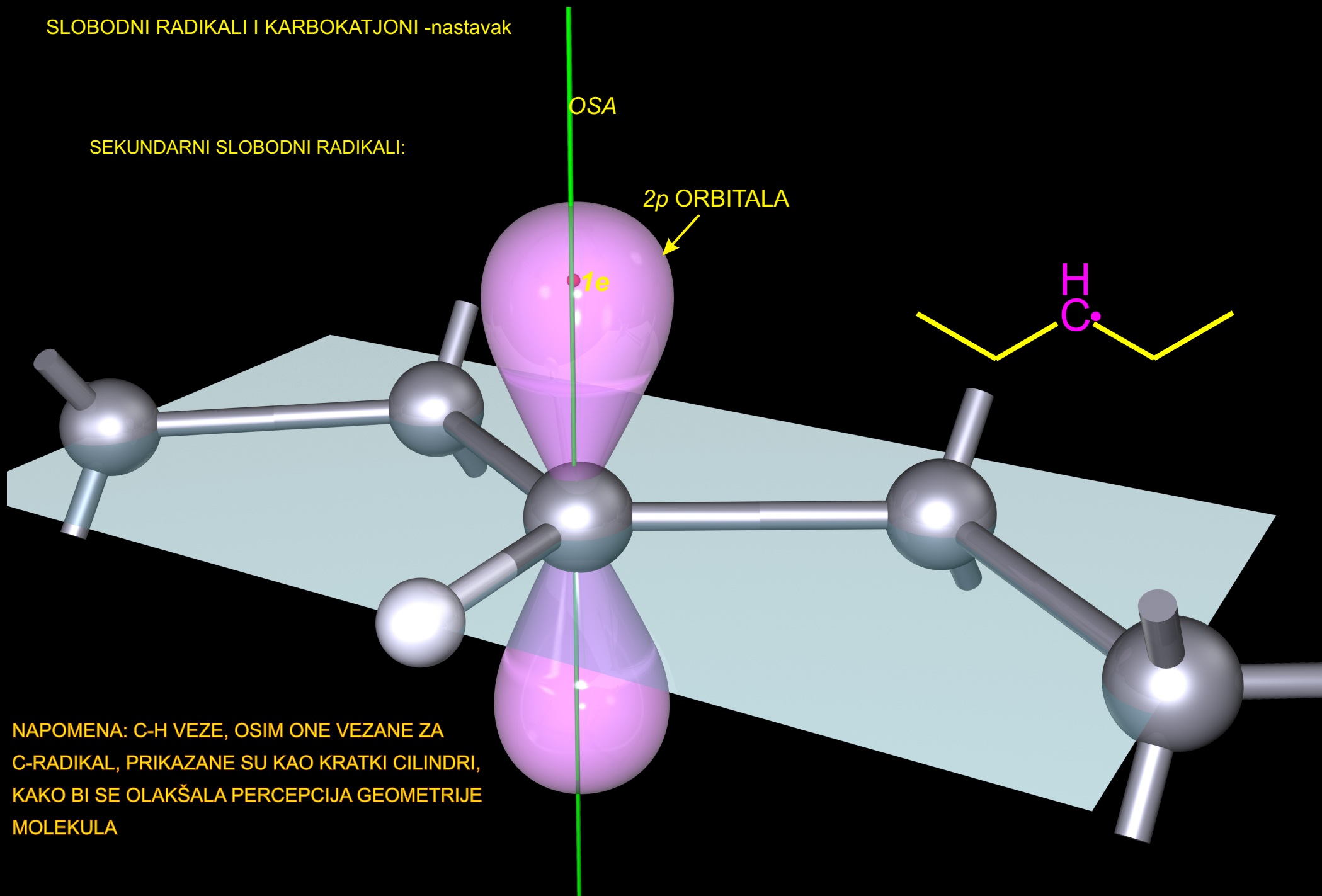
PROPIL-RADIKAL

Ab Initio KVANTNO-MEHANIČKA SIMULACIJA
GEOMETRIJE I ELEKTRONSKE GUSTINE
PROPIL-RADIKLA



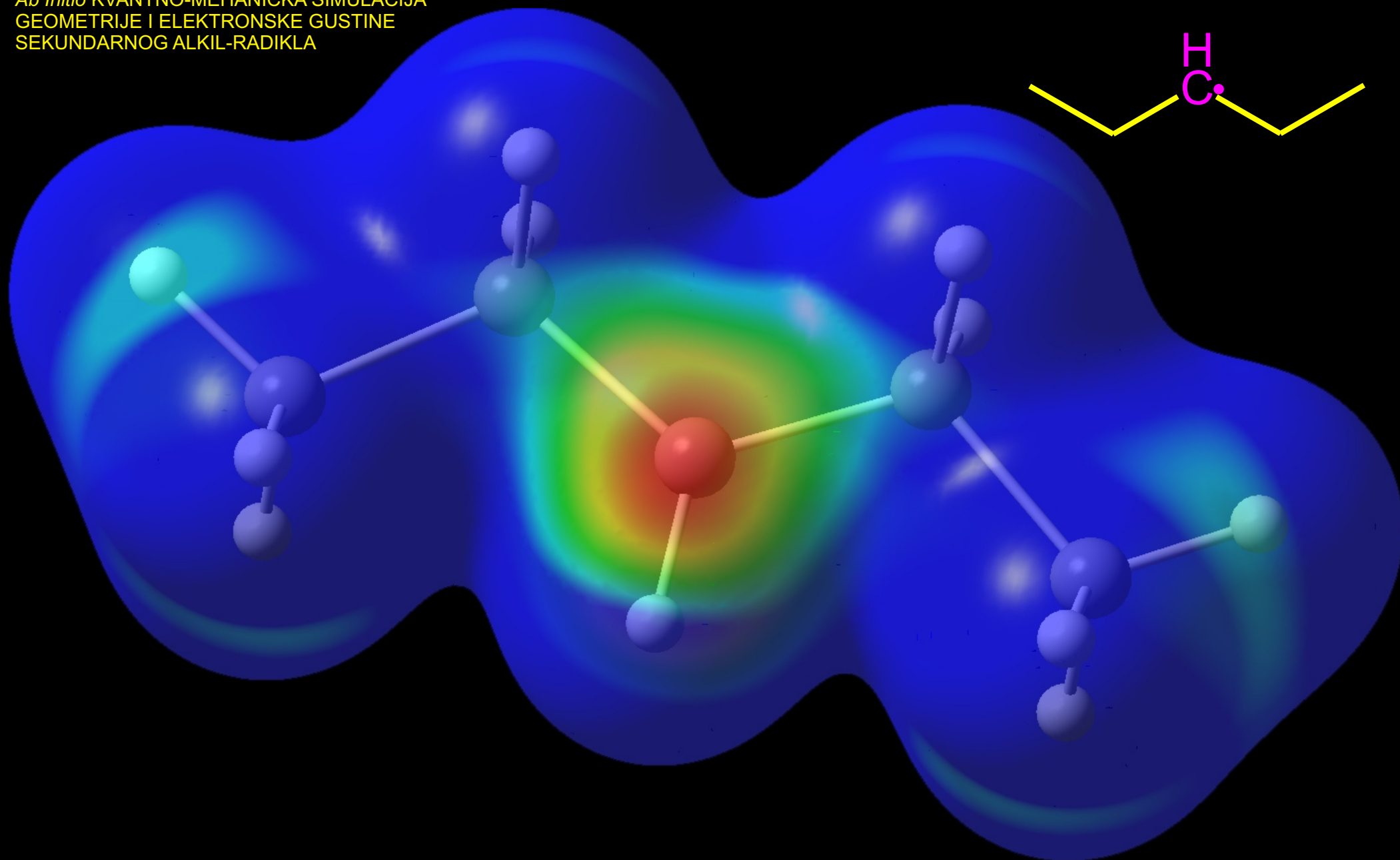
SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

SEKUNDARNI SLOBODNI RADIKALI:

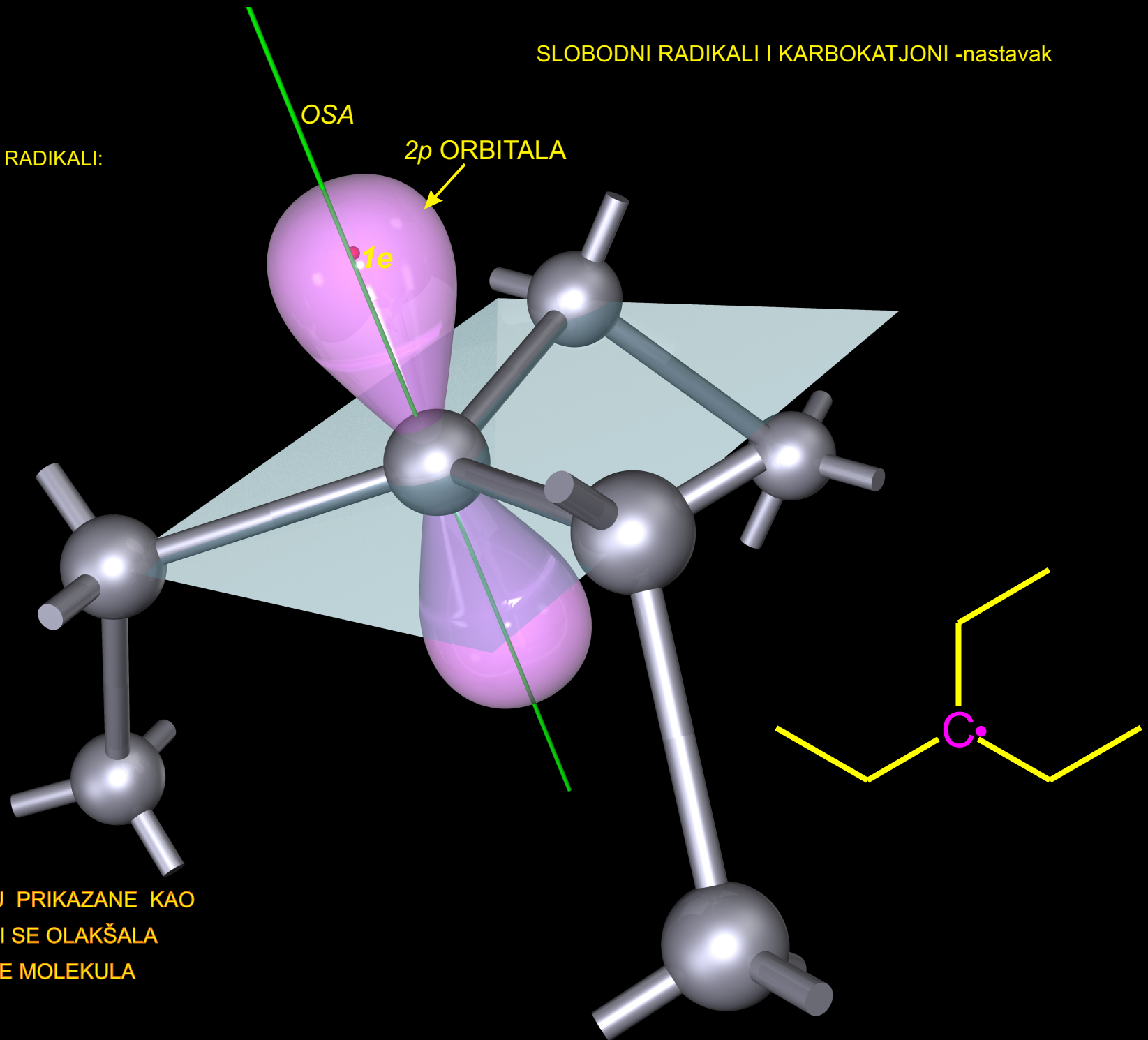


NAPOMENA: C-H VEZE, OSIM ONE VEZANE ZA C-RADIKAL, PRIKAZANE SU KAO KRATKI CILINDRI, KAKO BI SE OLAKŠALA PERCEPCIJA GEOMETRIJE MOLEKULA

Ab Initio KVANTNO-MEHANIČKA SIMULACIJA
GEOMETRIJE I ELEKTRONSKE GUSTINE
SEKUNDARNOG ALKIL-RADIKLA



TERCIJERNI SLOBODNI RADIKALI:

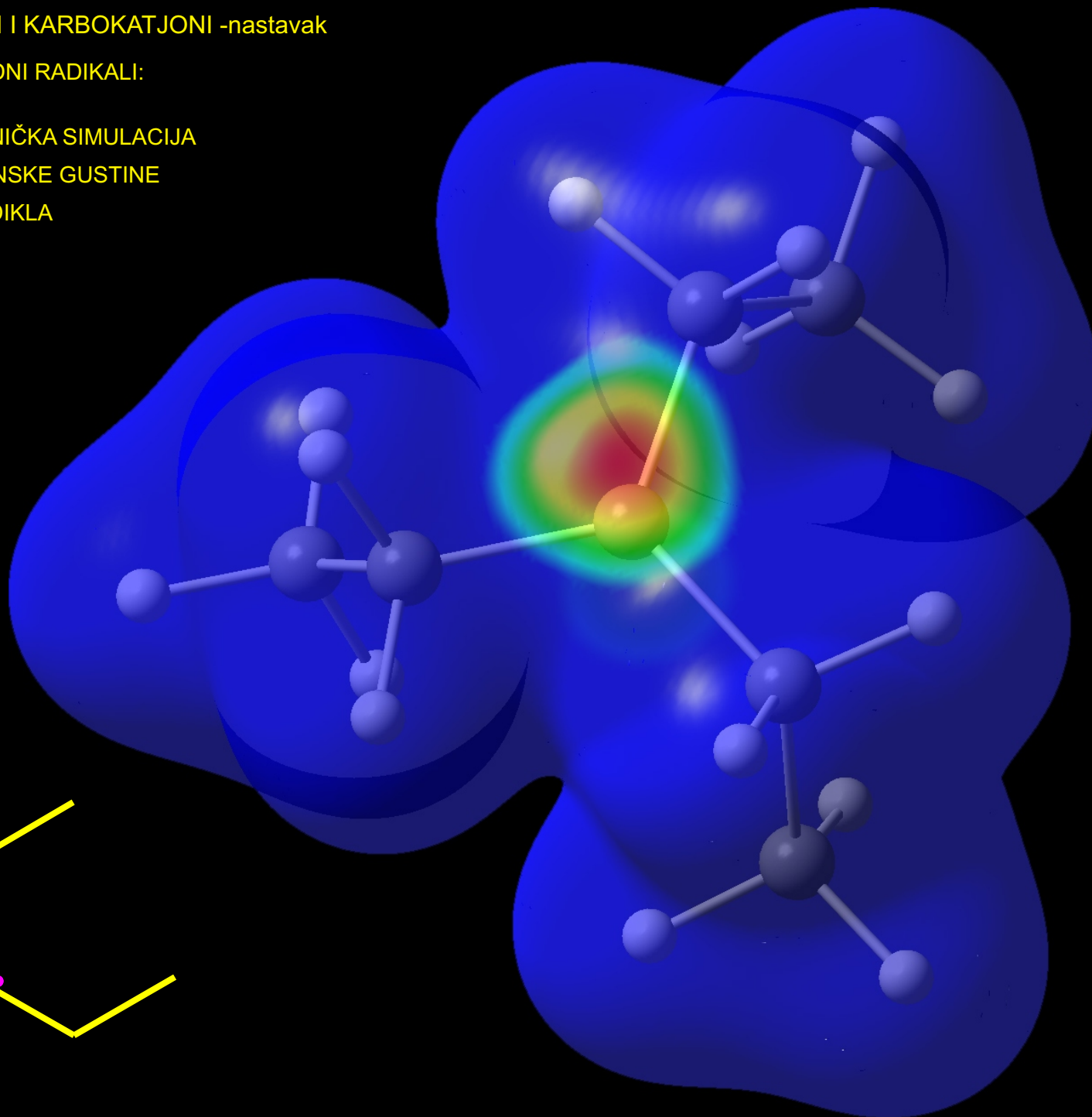
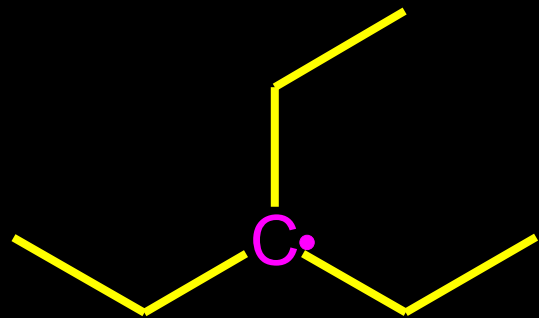


NAPOMENA: C-H VEZE SU PRIKAZANE KAO KRATKI CILINDRI, KAKO BI SE OLAKŠALA PERCEPCIJA GEOMETRIJE MOLEKULA

SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

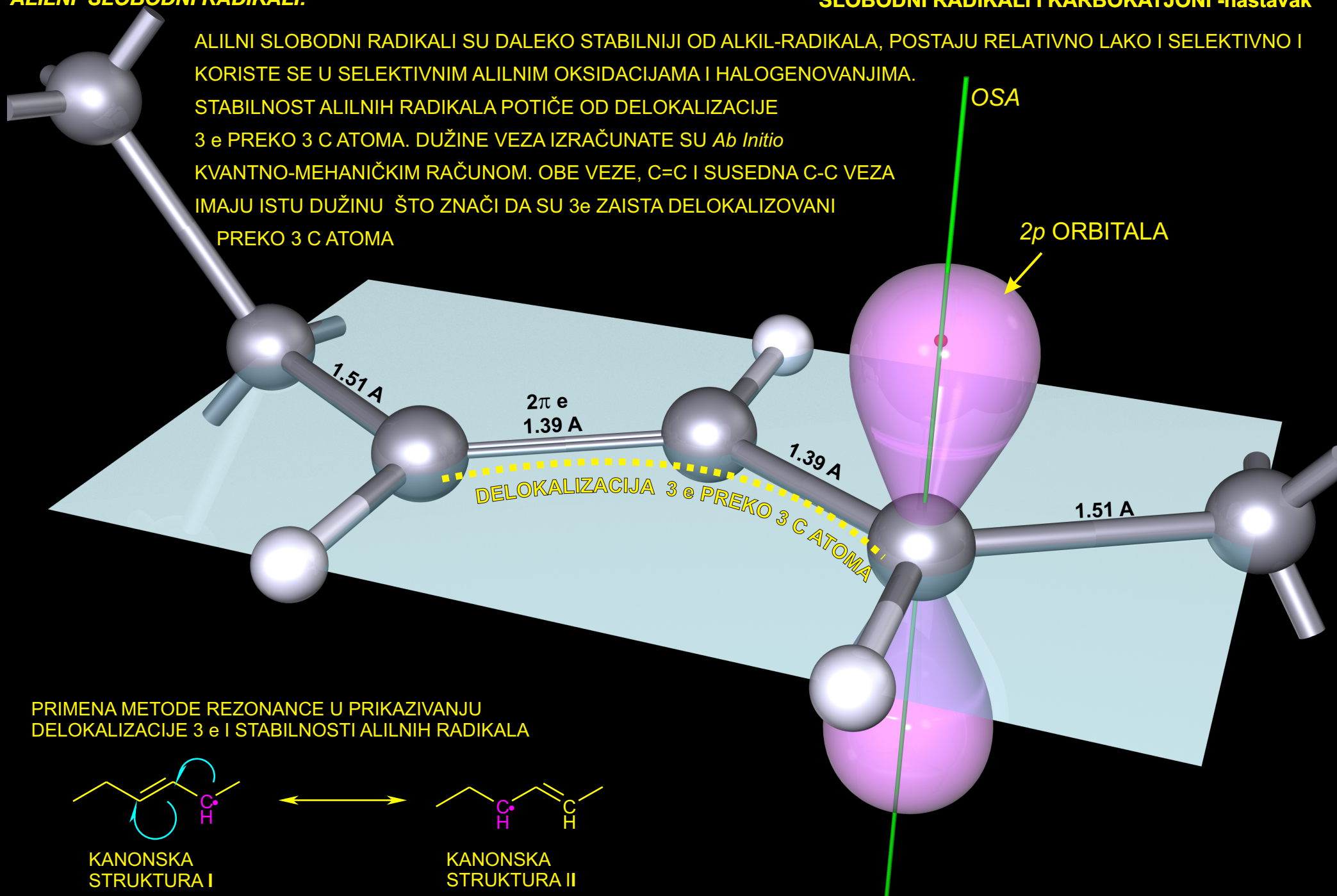
TERCIJERNI SLOBODNI RADIKALI:

Ab Initio KVANTNO-MEHANIČKA SIMULACIJA
GEOMETRIJE I ELEKTRONSKE GUSTINE
TERCIJERNOG ALKIL-RADIKLA

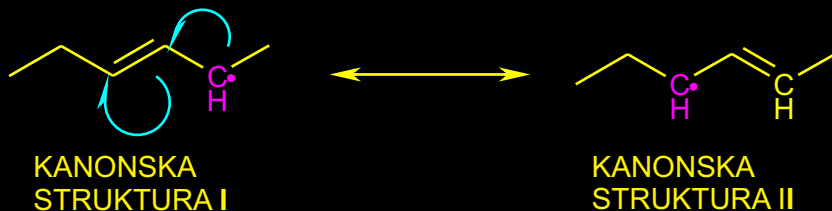


ALILNI SLOBODNI RADIKALI:

ALILNI SLOBODNI RADIKALI SU DALEKO STABILNIJI OD ALKIL-RADIKALA, POSTAJU RELATIVNO LAKO I SELEKTIVNO I KORISTE SE U SELEKTIVNIM ALILNIM OKSIDACIJAMA I HALOGENOVANJIMA. STABILNOST ALILNIH RADIKALA POTIČE OD DELOKALIZACIJE 3 e PREKO 3 C ATOMA. DUŽINE VEZA IZRAČUNATE SU *Ab Initio* KVANTNO-MEHANIČKIM RAČUNOM. OBE VEZE, C=C I SUSEDNA C-C VEZA IMAJU ISTU DUŽINU ŠTO ZNAČI DA SU 3e ZAISTA DELOKALIZOVANI PREKO 3 C ATOMA



PRIMENA METODE REZONANCE U PRIKAZIVANJU DELOKALIZACIJE 3 e I STABILNOSTI ALILNIH RADIKALA

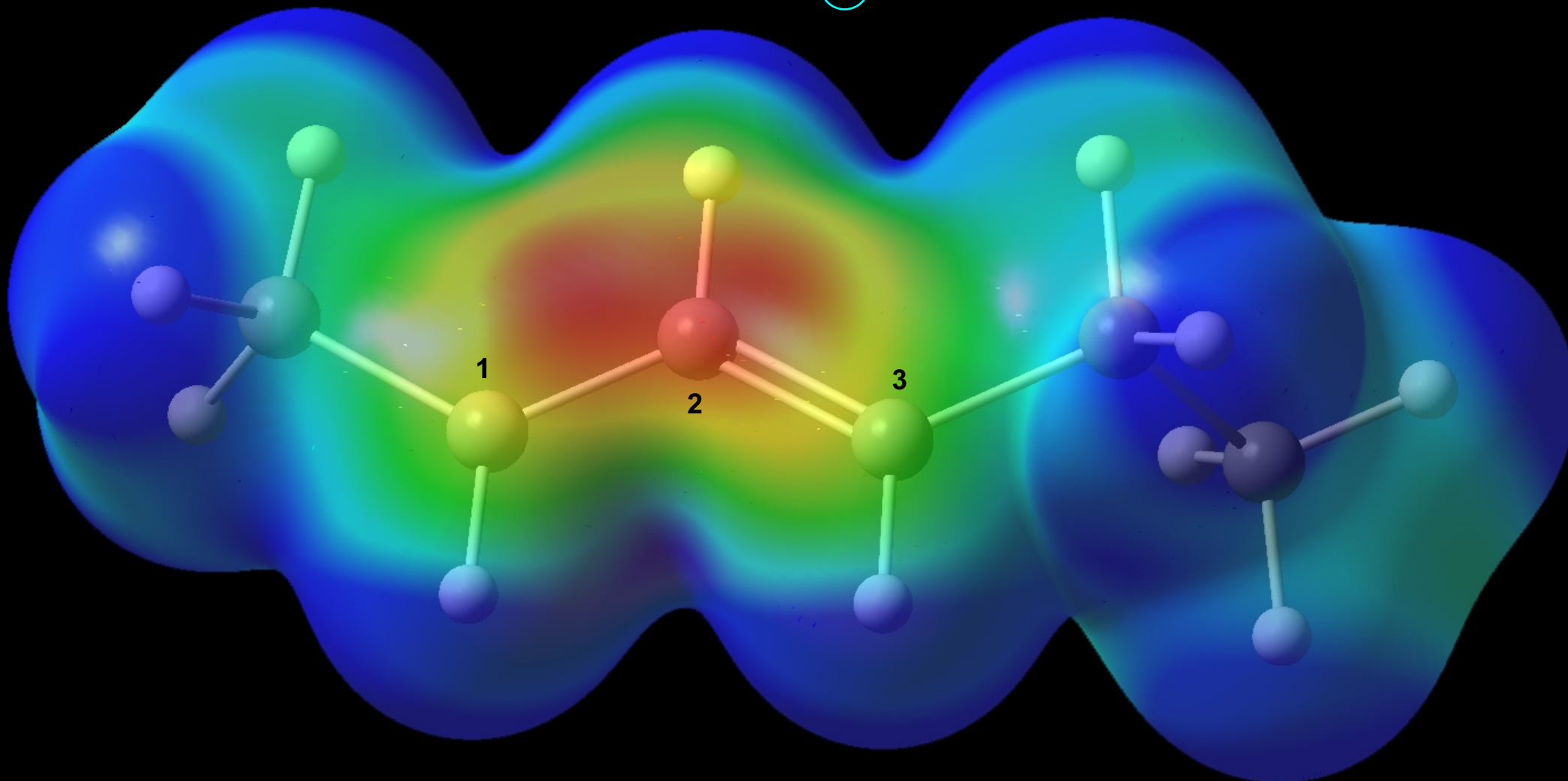
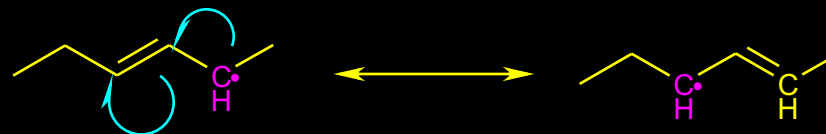


ALILNI SLOBODNI RADIKALI:

Ab Initio KVANTNO-MEHANIČKA SIMULACIJA
GEOMETRIJE I ELEKTRONSKE GUSTINE
ALIL-RADIKLA

SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

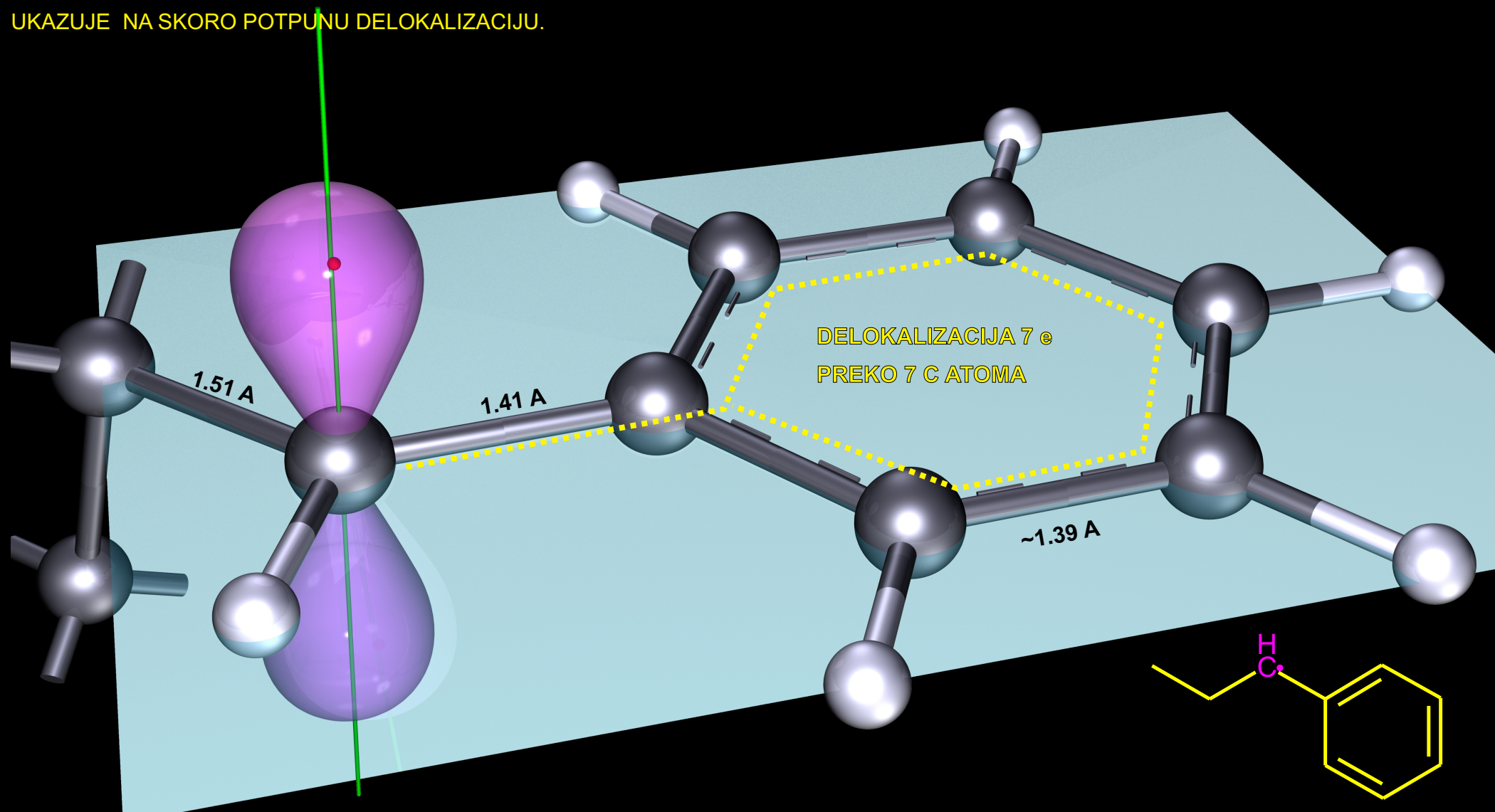
PRIMENA METODE REZONANCE U PRIKAZIVANJU
DELOKALIZACIJE 3 e I STABILNOSTI ALILNIH RADIKALA



SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

BENZILNI SLOBODNI RADIKALI:

BENZILNI SLOBODNI RADIKALI SU STABILNIJI I OD ALIL-RADIKALA. TAKOĐE POSTAJU RELATIVNO LAKO I SELEKTIVNO, A KORISTE SE U SELEKTIVNIM BENZILNIM OKSIDACIJAMA I HALOGENOVANJIMA. STABILNOST BENZILNIH RADIKALA POTIČE OD DELOKALIZACIJE 7 e PREKO 7 C ATOMA. (6π e AROMATIČNOG PRSTENA + 1 e SUSEDNOG BENZILNOG RADIKALA) . DUŽINE VEZA IZRAČUNATE SU *Ab Initio* KVANTNO-MEHANIČKIM RAČUNOM. DUŽINA BENZILNE C-C VEZE (1.41 Å) I AROMATIČNIH C-C VEZA (~1.39 Å) SU VRLO SLIČNE, ŠTO UKAZUJE NA SKORO POTPUNU DELOKALIZACIJU.

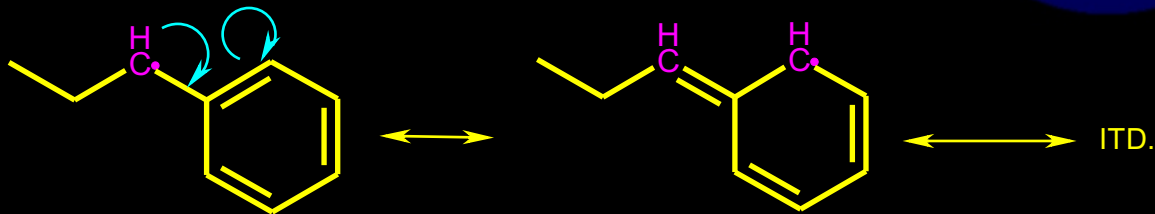
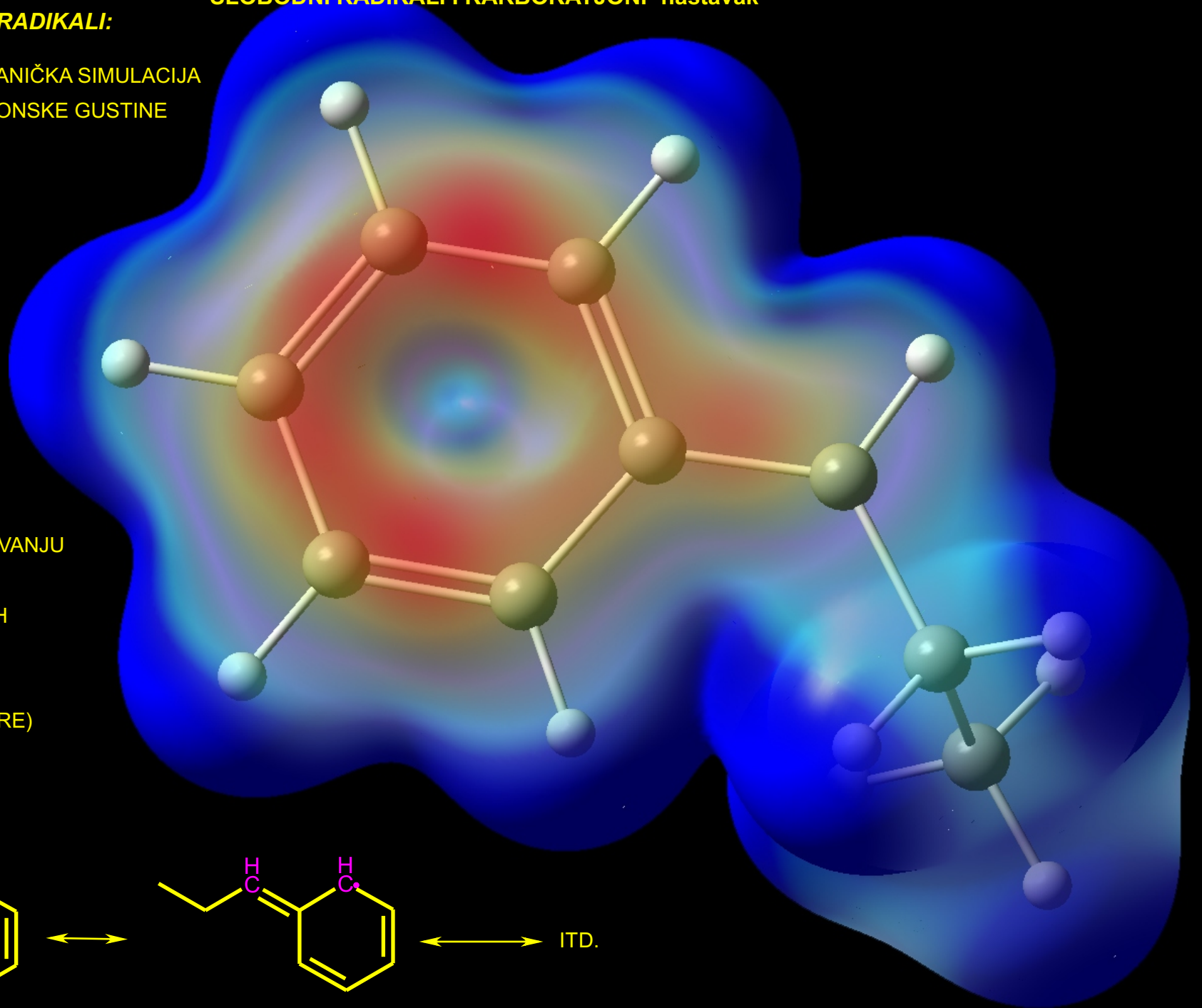


SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

BENZILNI SLOBODNI RADIKALI:

Ab Initio KVANTNO-MEHANIČKA SIMULACIJA
GEOMETRIJE I ELEKTRONSKE GUSTINE
BENZIL-RADIKLA

PRIMENA METODE
REZONANCE U PRIKAZIVANJU
DELOKALIZACIJE 7 e⁻ I
STABILNOSTI BENZILNIH
RADIKALA;
(PRIKAZANE SU SAMO
2 KANONSKE STRUKTURE)



SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

-KARBO-KATJONI POSTAJU NA RAZLIČITE NAČINE, A NAJČEŠĆE:

-HETEROLITIČKIM CEPANJEM C-X VEZA U RAZLIČITIM ORGANSKIM MOLEKULIMA.

-PROTONOVANJEM (ADICIJOM H⁺ JONA) NA C=C, C=O I DRUGIE VIŠESTRUKI VEZE KOJE SADRŽE UGLJENIK.

U SLUČAJU HETEROLITIČKOG CEPANJA, TIPIČNO DOLAZI DO RASKIDANJA VEZA C-HALOGEN ILI VEZE C-OH (KADA SU ALKOHOLI U PROTONOVANOM OBLIKU, T.J. C-OH₂⁺).

- VEZE C-HALOGENE RASKIDAJU HETEROLITIČKI JER SU POLARIZOVANE, ODN. IMAJU IZRAŽENU PARCIJALNU POZITIVNU ŠARŽU -(δ⁺) NA C ATOMU I ODGOVARAJUĆU PARCIJALNU NEGATIVNU ŠARŽU (δ⁻) NA ATOMU HALOGENA

VEZA JE POLARIZOVANA KADA SE ATOMI KOJI ČINE TU VEZU RAZLIKUJU U ELEKTRONEGATIVNOSTI ZA ~: > 0,3 (PREMA PAULING-ovoj SKALI ELEKTRONEGATIVNOSTI).

-DO HETEROLITIČKOG CEPANJA C-HALOGEN VEZA MOŽE DOĆI SPONTANO (I REVERZIBILNO) KADA JE RASTVARAČ POLARAN-(VODA, ALKOHOL) A POSTALI KARBO-KATJON TERMODINAMIČKI RELATIVNO STABILAN (TERCIJERNI, BENZILNI, ALILNI).

-SLABE VEZE, KAO C-I, LAKŠE SE RASKIDAJU OD JAČIH VEZA (NPR. C-F).

KARAKTERISTIKA SVIH KARBO-KATJONA JE DA POSEDUJU NEHIBRIDIZOVANU 2p ORBITALU KOJA JE PRAZNA, DOK JE SAM KARBO-KATJON sp² HIBRIDIZOVAN, T.J. TRIGONALNO-PLANARAN. MOLEKUL KARBO-KATJONA PO DEFINICIJI NOSI NETO POZITIVNU ŽARŽU.

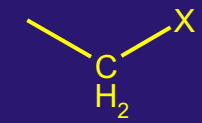
-GEOMETRIJA KARBO-KATJONA SLIČNA JE GEOMETRIJI SLOBODNIH RADIKALA, IAKO SLOBODNI RADIKALI SADRŽE POLU-POPUNJENU 2p ORBITALU, (JEDAN NESPARENI ELEKTRON) ZBOG ČEGA SU ELEKTRO-NEUTRALNI.

VELIKA VEĆINA KARBO-KATJONA SU TERMODINAMIČKI IZUZETNO NESTABILNI (SADRŽE ELEKTRONSKI SEKSTET) I RAZLAŽU SE ODN. REAGUJU VELIKOM BRZINOM, STOGA SE KARBO-KATJONI NE MOGU IZOLOVATI (IMA IZUZETAKA).

PRISUSTVO KARBO-KATJONA SE DOKAZUJE STRUKTUROM REAKCIONIH PROIZVODA, MERENJEM KINETIKE HEMIJSKIH REAKCIJA KAO I POJEDINIM SPEKTROSKOPSKIM METODAMA (POSEBNO 1H NMR SPEKTROSKOPIJOM NA NISKIM TEMPERATURAMA).

SLOBODNI RADIKALI I KARBOKATJONI -nastavak

POSTAJANJE KARBO-KATJONA SPONTANOM DISOCIJACIJOM VEZE C-HALOGEN ILI U PRISUSTVU LUIS-ovih KISELINA (AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_3 i dr)

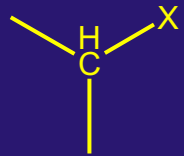


X= F, Cl, Br, I



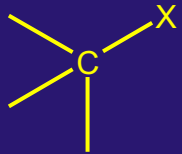
PRIMARNI KARBOKATJON

IZUZETNO NESTABILNI;
PRAKTIČNO NE POSTAJU POD
OBIČNIM USLOVIMA



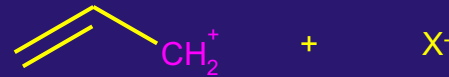
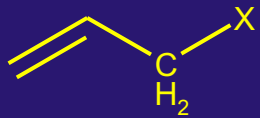
SEKUNDARNI KARBOKATJON

VRLO NESTABILNI;
MOGU DA POSTANU POD
OBIČNIM USLOVIMA



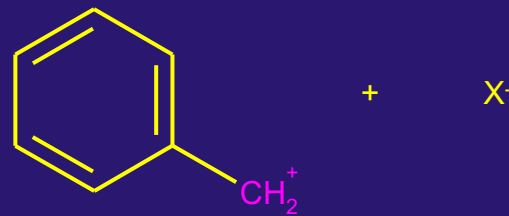
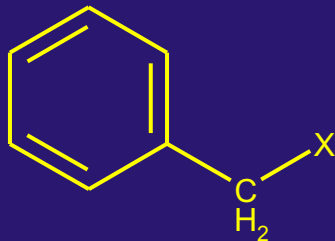
TERCIJERNI KARBOKATJON

UMERENO NESTABILNI;
POSTAJU POD OBIČNIM
USLOVIMA



ALILNI KARBOKATJON

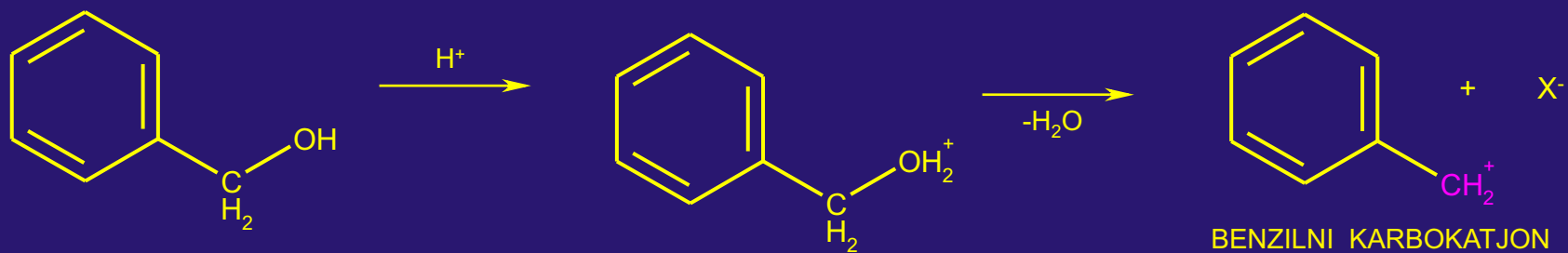
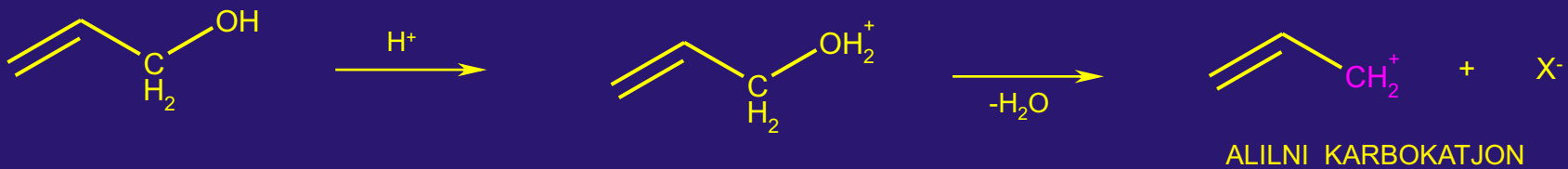
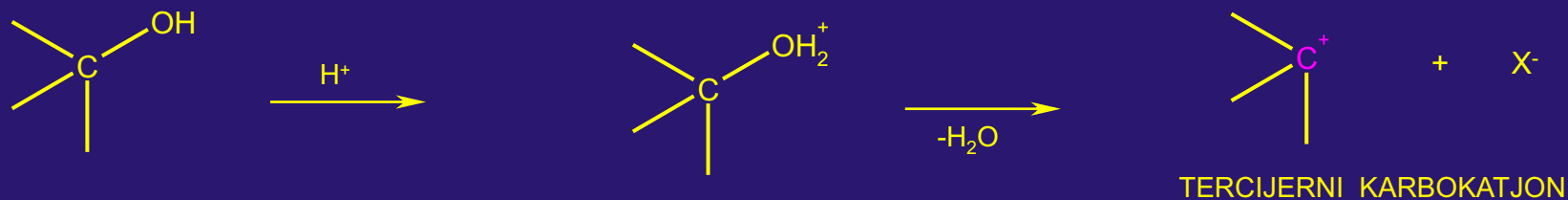
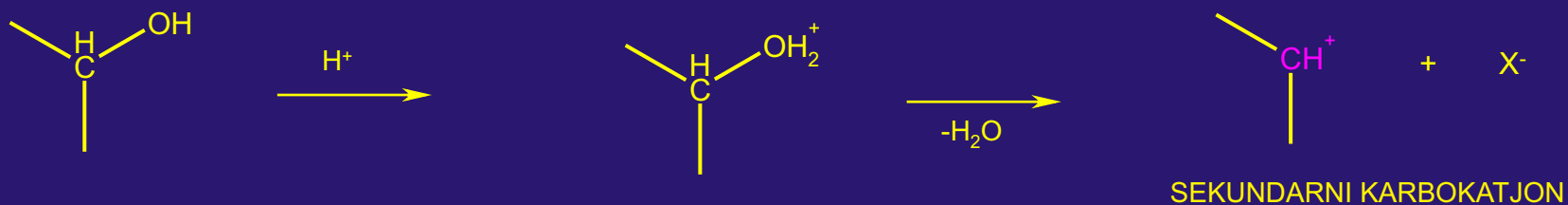
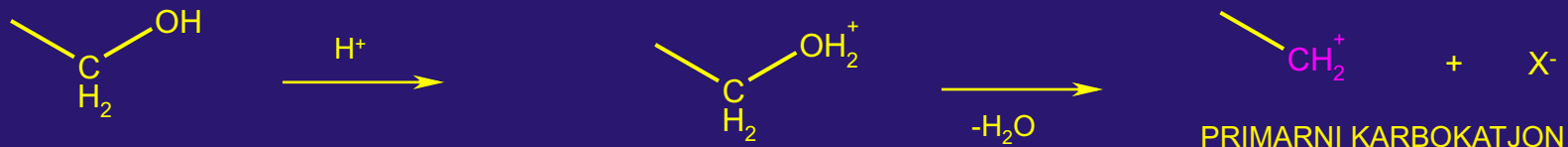
RELATIVNO STABILANI;
POSTAJU POD OBIČNIM
USLOVIMA



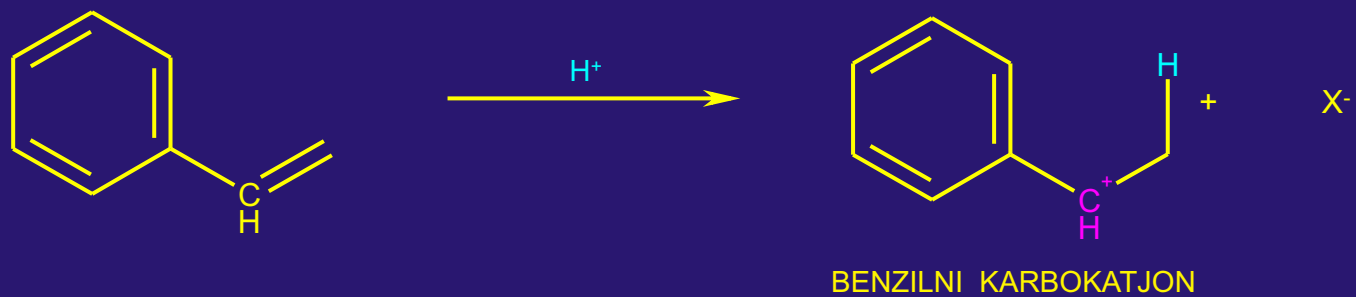
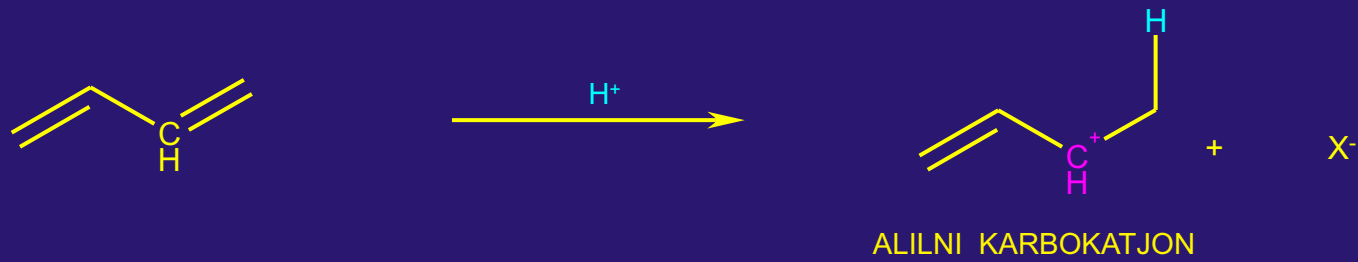
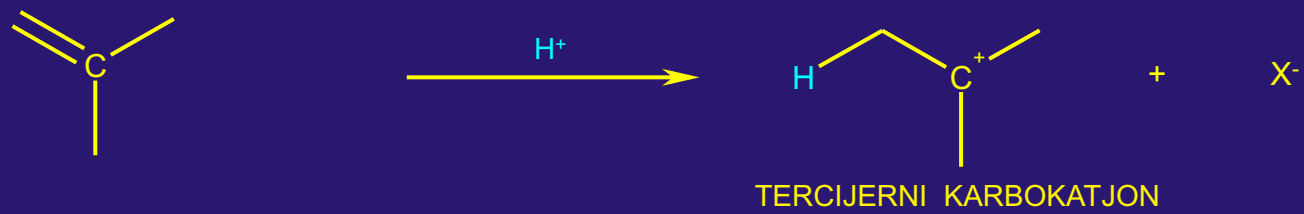
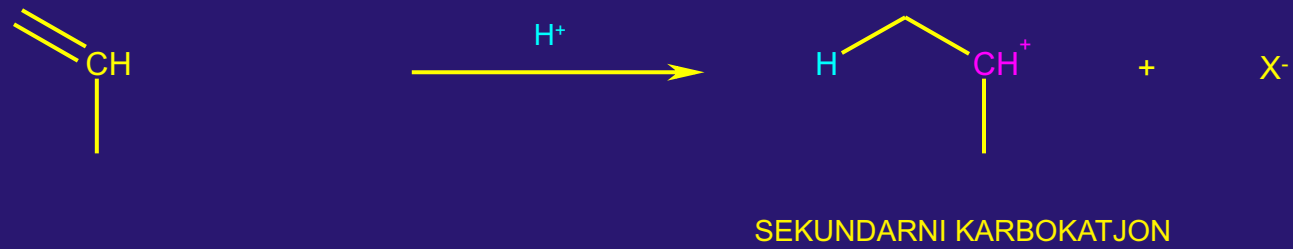
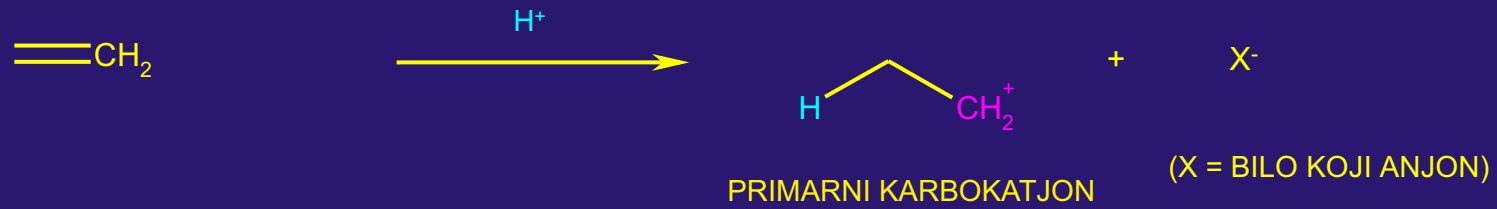
BENZILNI KARBOKATJON

JOŠ STABILNIJI OD ALILNIH ;
POSTAJU POD OBIČNIM
USLOVIMA

POSTAJANJE KARBO-KATJONA SPONTANOM DISOCIJACIJOM VEZE C-OH₂⁺)

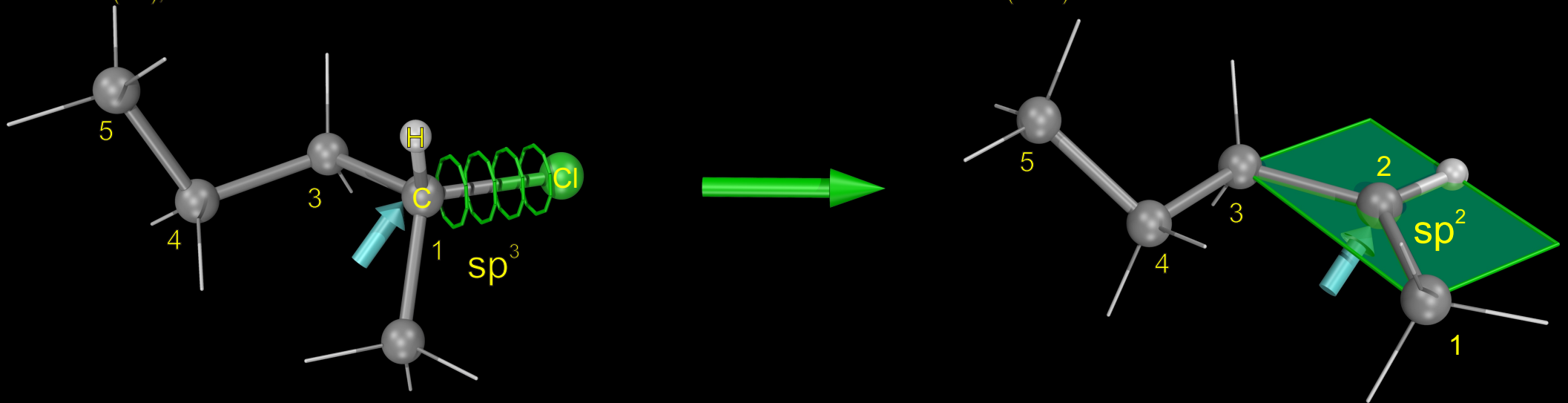


POSTAJANJE KARBO-KATJONA PROTONOVANJEM C=C VEZE

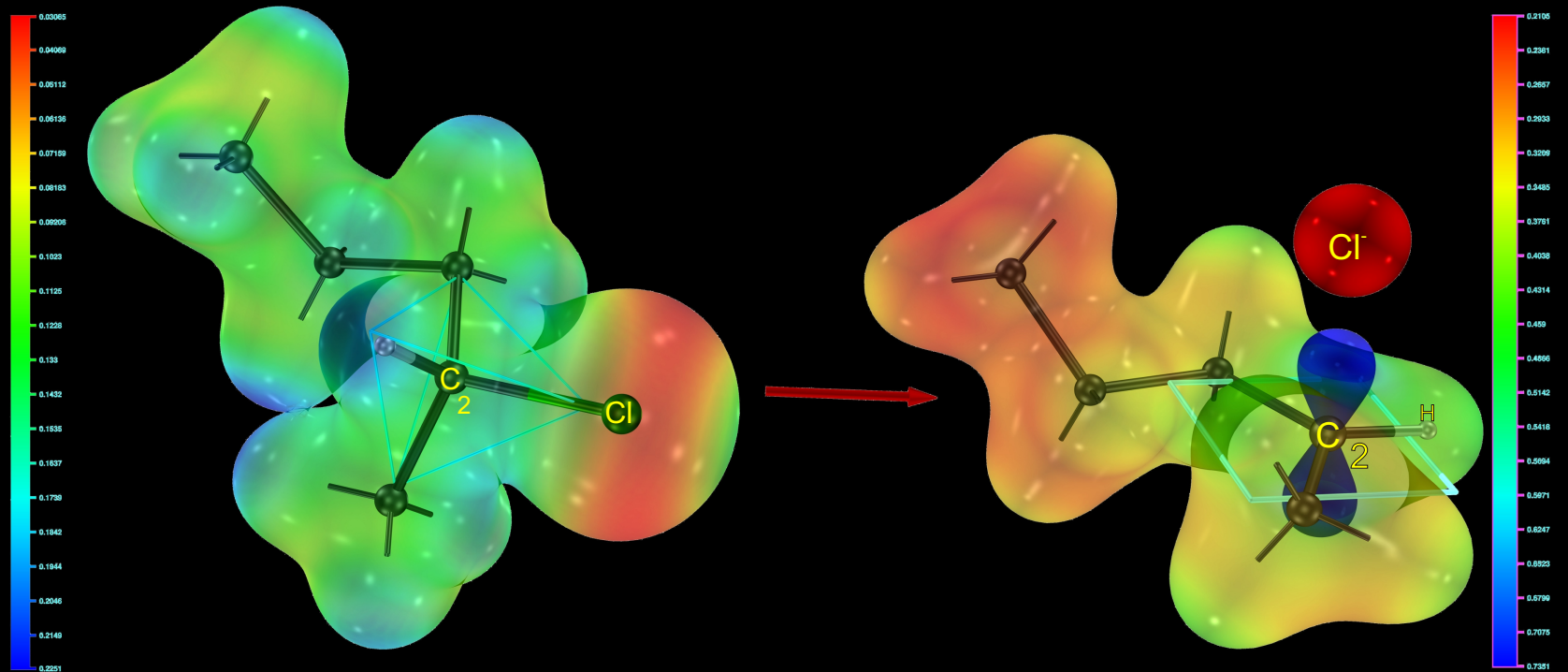


POSTAJANJE SEKUNDARNIH KARBOKATJONA

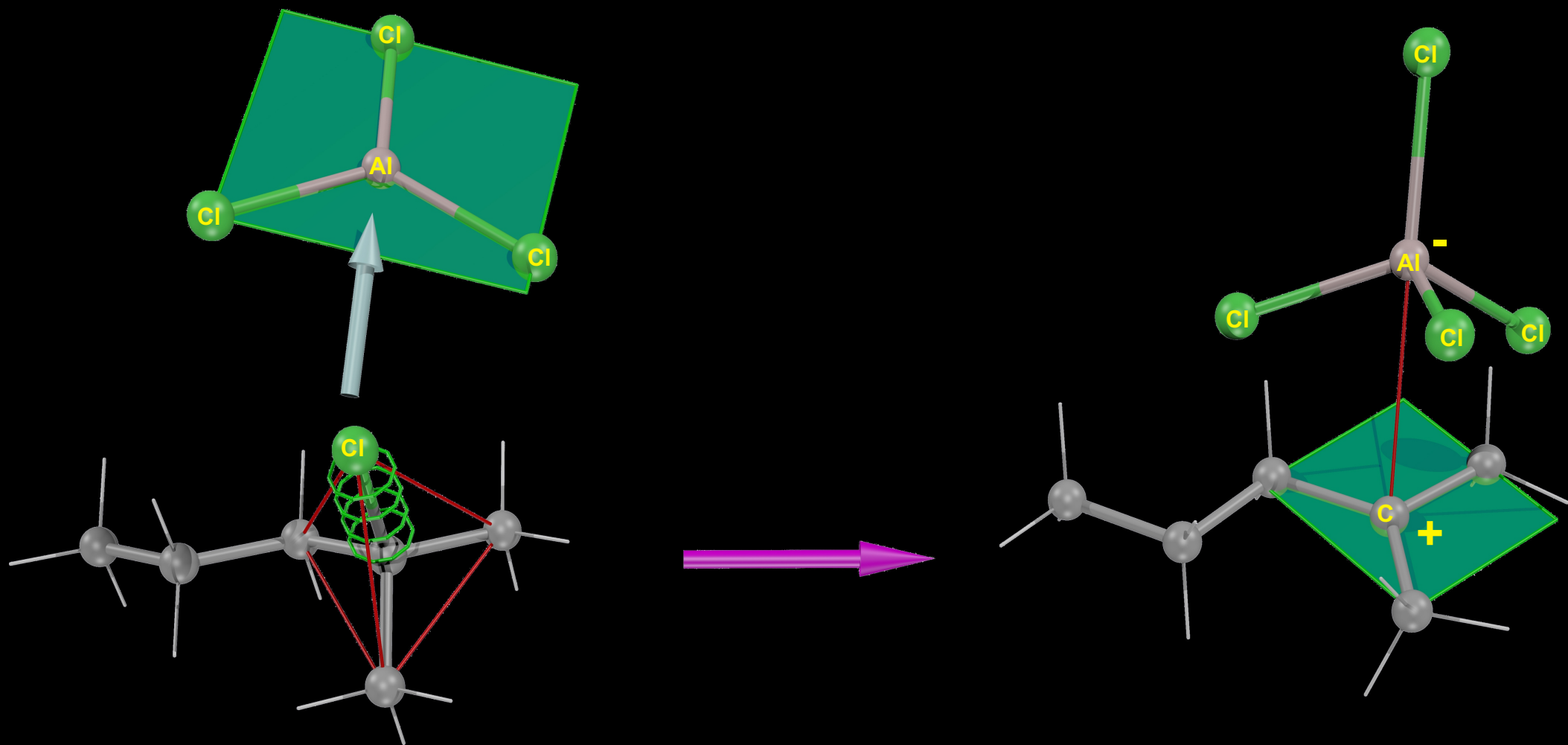
POSTAJANJE SEKUNDARNOG KARBOKATJONA - "FOTOGRAFIJA" 3D MODELA; VODONIKOV ATOM VEZAN ZA REAKCIONI CENTAR (C2), PRIKAZAN JE KAO SFERA A OSTALI KAO LINIJE. VEZA KOJA SE RASKIDA (C-CI) OBELEŽENA JE SPIRALOM.



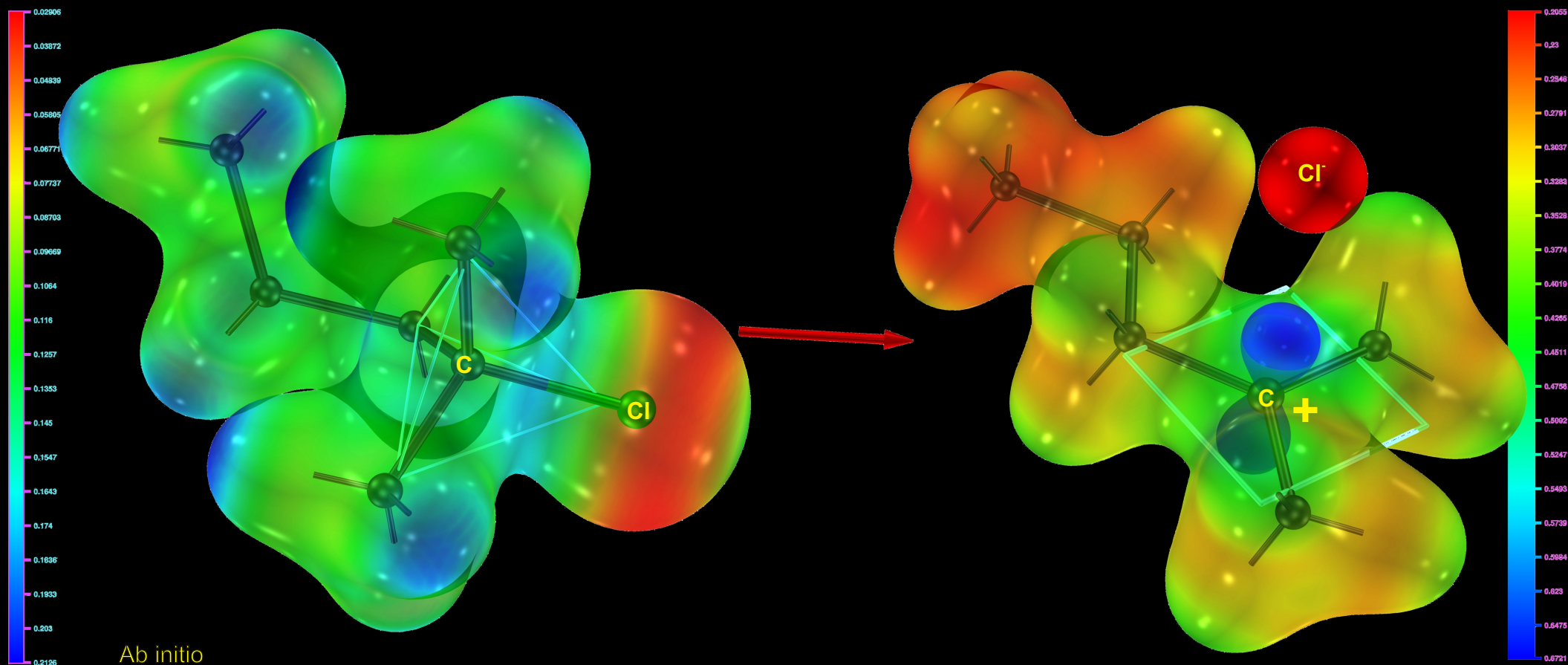
ISTA REAKCIJA
PRIKAZANA KAO
ab initio KVANTNO-
MEHANIČKA
SIMULACIJA.



POSTAJANJE TERCIJERNIH KARBOKATJONA DEJSTVOM LUISOVE KISELINE $AlCl_3$



POSTAJANJE TERCIJERNIH KARBOKATJONA - ELEKTRONSKE GUSTINE REAKTANTA I PROIZVODA



Ab initio
KVANTNO-
MEHANIČKA
SIMULACIJA.

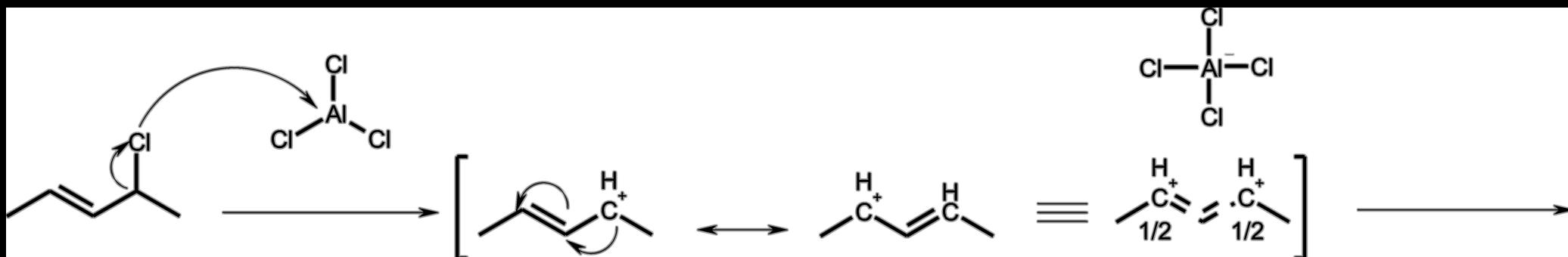
POSTAJANJE ALILNIH KARBOKATJONA

ALIL-KARBOKATJONI UOBIČAJENO POSTAJU IZ ALIL-ALKOHOLA ILI ALIL-HALOGENIDA KAO PREKURSORA. PRI TOME, DOLAZI DO HETEROLITIČKOG RASKIDANJA C-X ILI C-OH₂⁺ VEZE, A ODGOVARAJUĆI C-ATOM SE REHIBRIDIZUJE TAKO DA OD TETRAEDARSKOG (sp³) POSTAJE PLANARNI, sp², HIBRID.

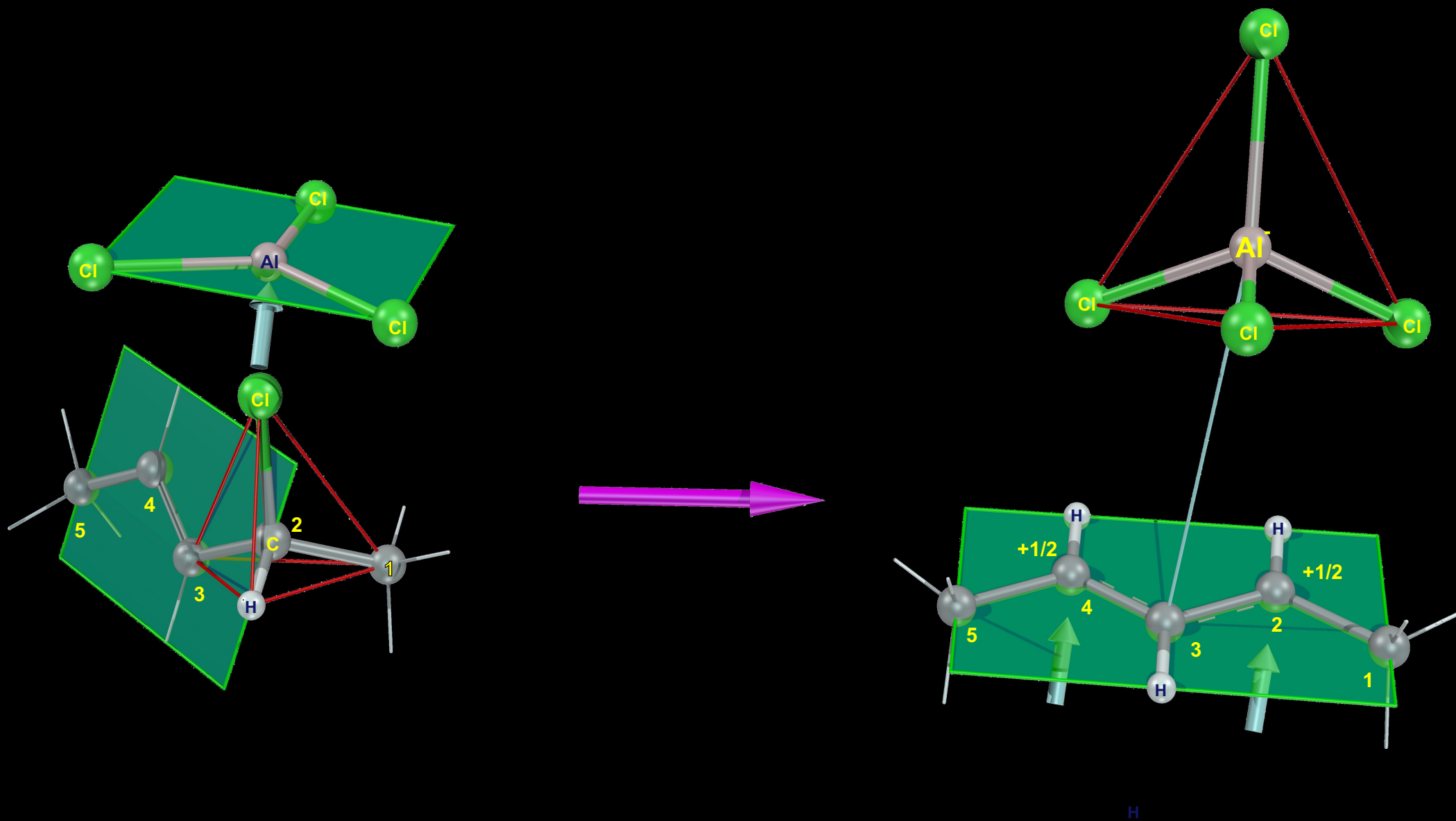
ALIL-KARBOKATJONI POKAZUJU ZNATNU TERMODINAMIČKU STABILNOST JER SU STABILIZOVANI DELOKALIZACIJOM POZITIVNE ŠARŽE PREKO TRI C ATOMA.

OVAKVI SISTEMI SE OZNAČAVAJU KAO KONJUGOVANI (SPREGNUTI) JER JE POZITIVNA ŠARŽA NA KARBOKATJONU POVEZANA SA π-ELEKTRONIMA SUSEDNE C=C VEZE.

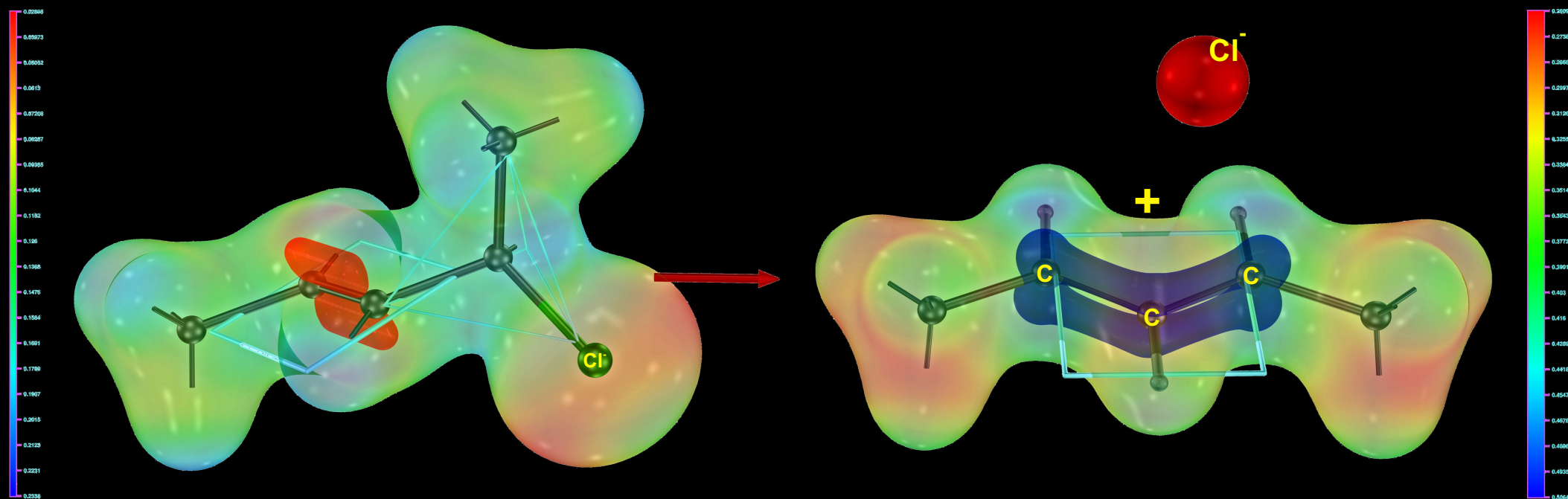
OSNOVNI USLOV DA DO OVAKVE DELOKALIZACIJE DOĐE, JESTE DA POZITIVNA ŠARŽA NA C ATOMU BUDE RAZDVOJENA SAMO JEDNOM JEDNOSTRUKOM C-C VEZOM (σ-VEZOM), OD SUSEDNOG pi-ELEKTRONSKOG SISTEMA C=C VEZE.



POSTAJANJE ALILNIH KARBOKATJONA

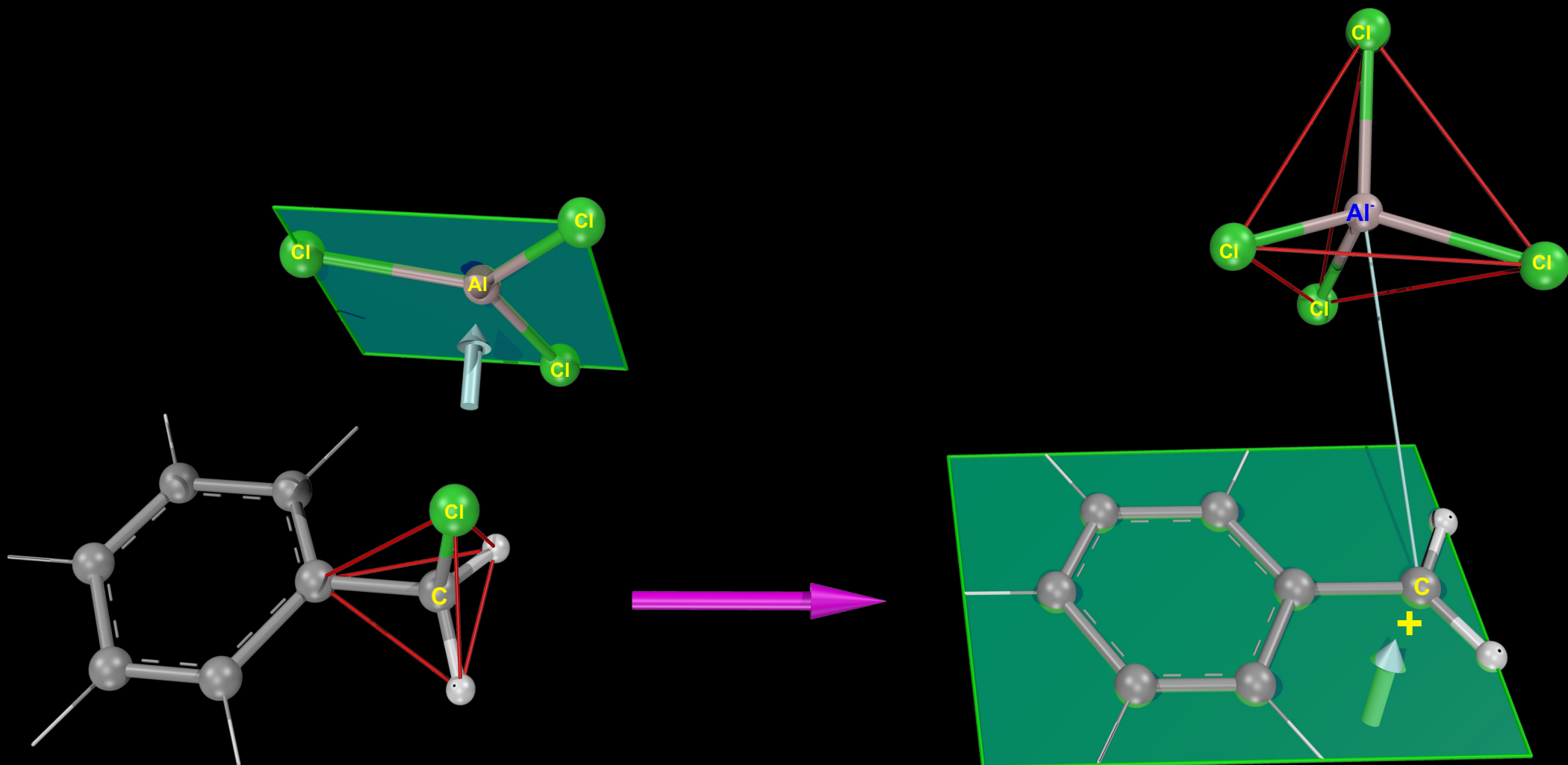


POSTAJANJE ALILNIH KARBOKATJONA - ELEKTRONSKE GUSTINE REAKTANTA I PROIZVODA

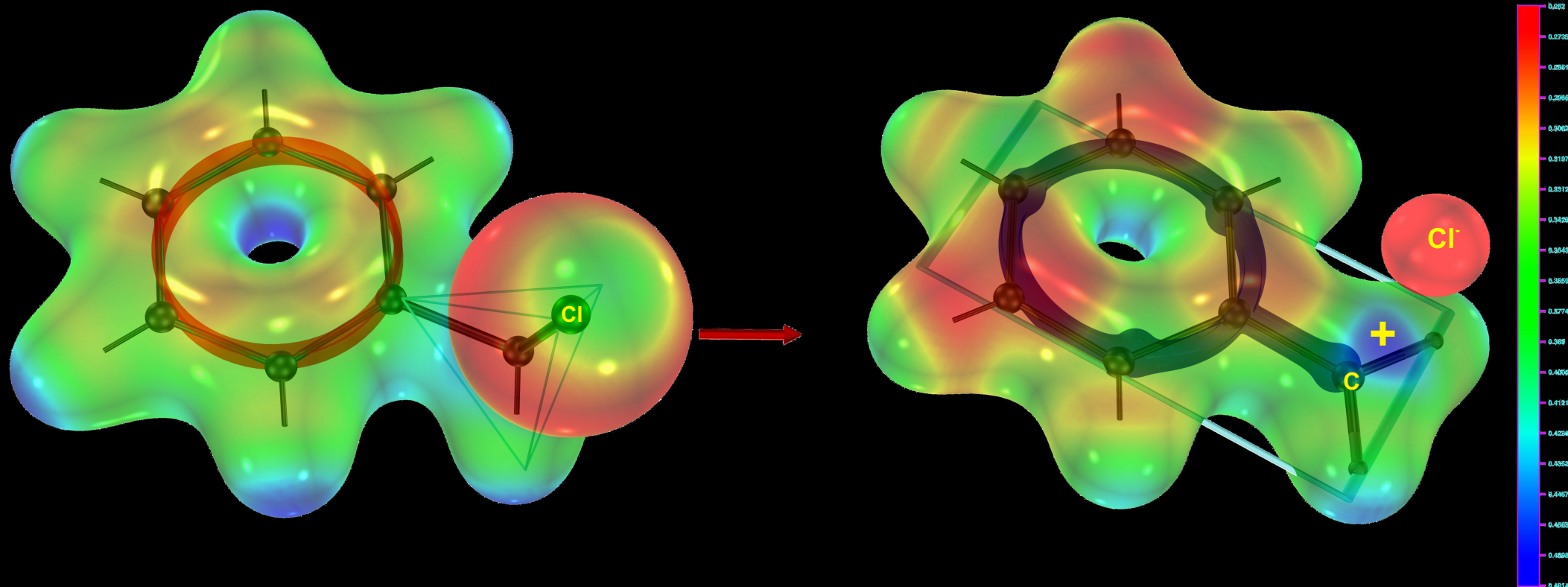


Ab initio
KVANTNO-
MEHANIČKA
SIMULACIJA.

POSTAJANJE BENZILNIH KARBOKATJONA



POSTAJANJE BENZILNIH KARBOKATJONA - ELEKTRONSKE GUSTINE REAKTANTA I PROIZVODA



Ab initio
KVANTNO-
MEHANIČKA
SIMULACIJA.