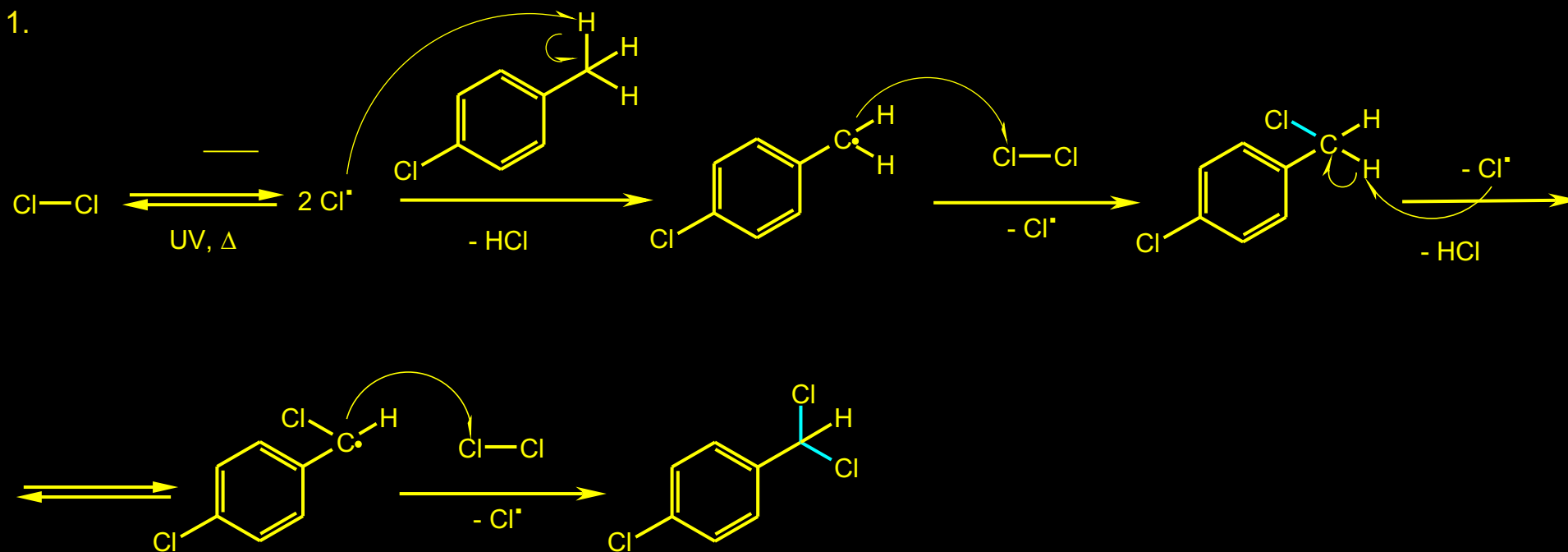


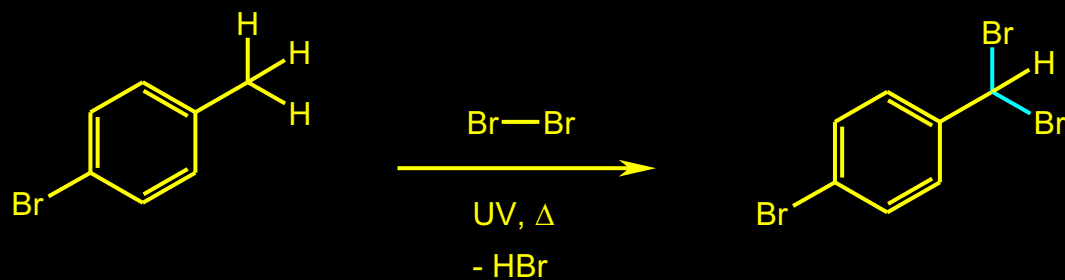
**REAKCIJE HALOGEN-ALKANA,
ALKIL-SULFONATNIH ESTARA I
DRUGIH ELEKTROFILNIH
REAKTANATA**

SLOBODNO-RADIKALSKE SUPSTITUCIJE BENZILNIH ODN. ALILNIH VODONIKOVIH ATOMA HLOROM ILI BROMOM

1.

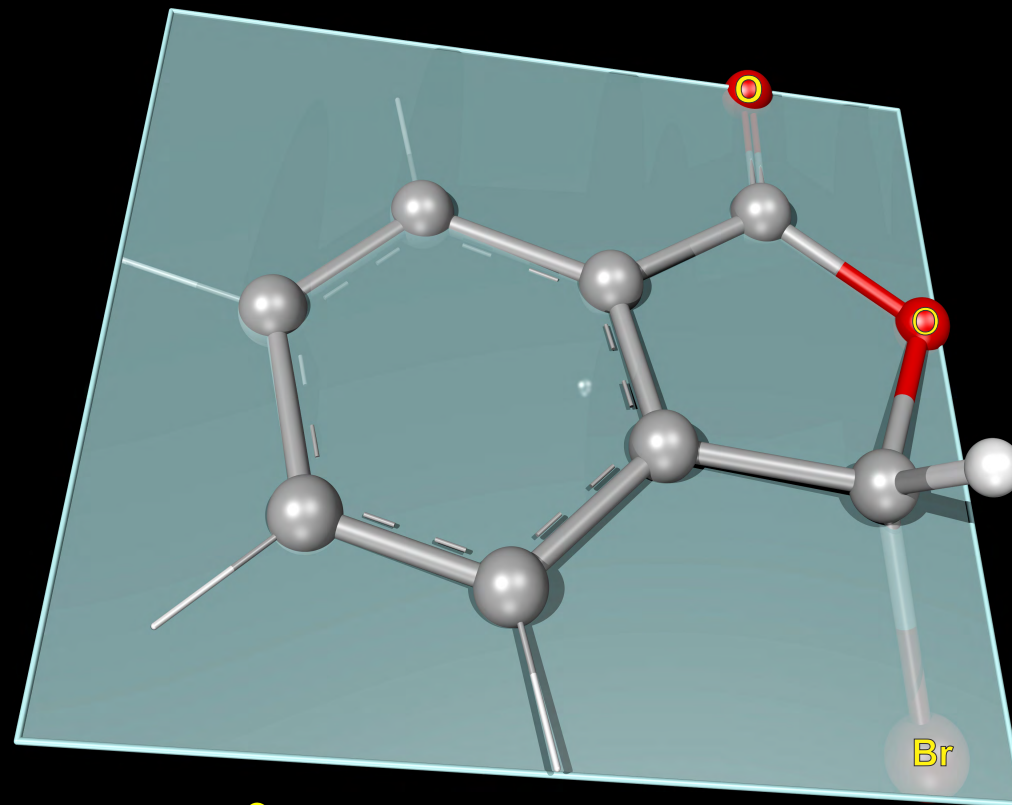
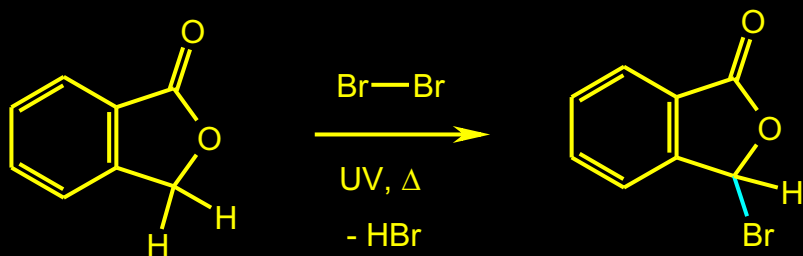


2.

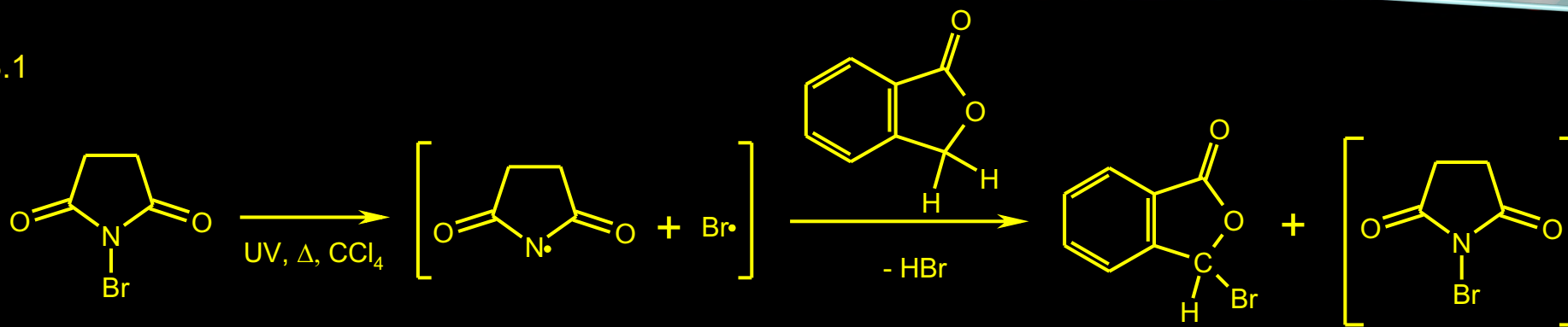


SLOBODNO-RADIKALSKE SUPSTITUCIJE BENZILNIH ODN. ALILNIH
VODONIKOVIH ATOMA HLOROM ILI BROMOM

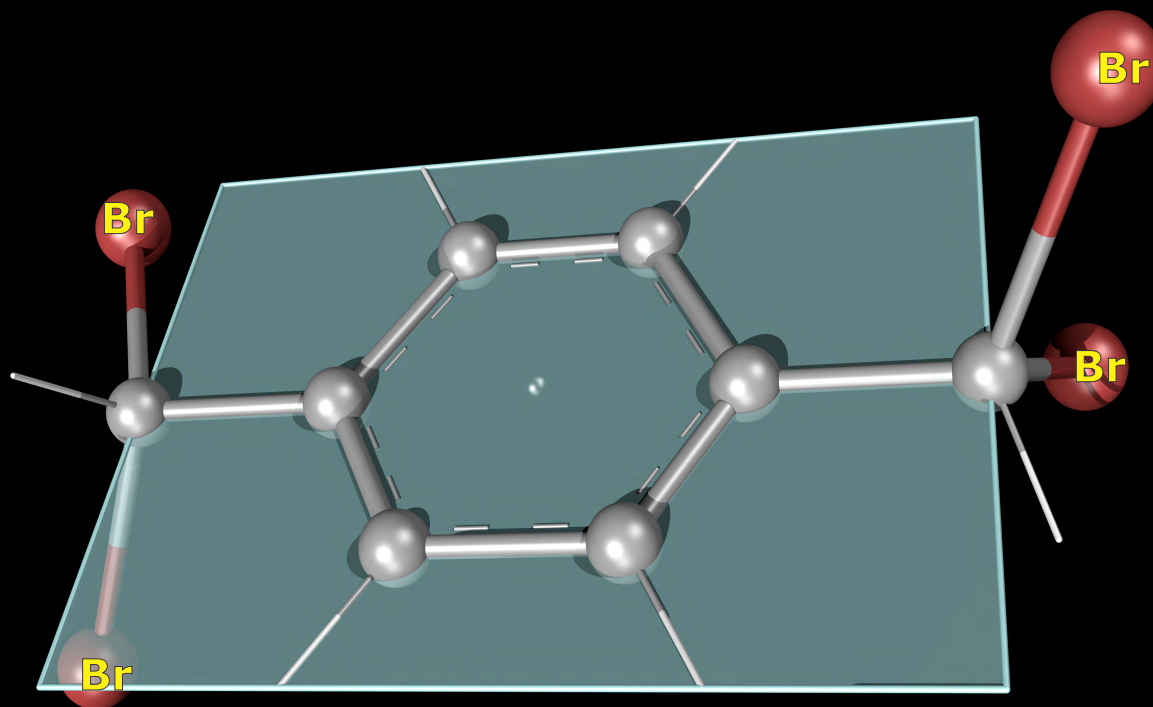
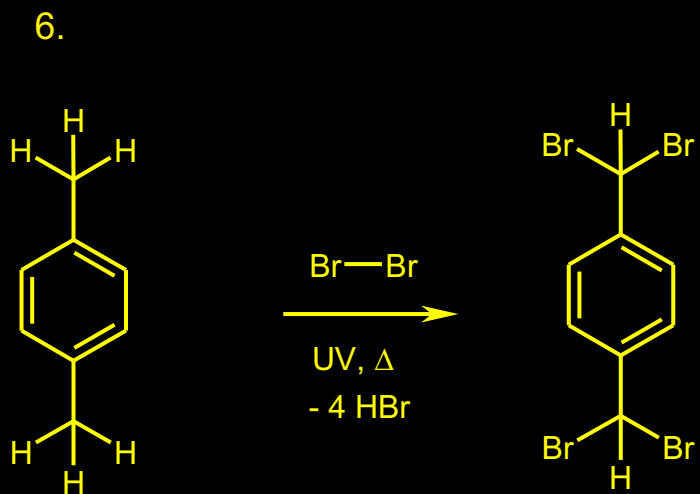
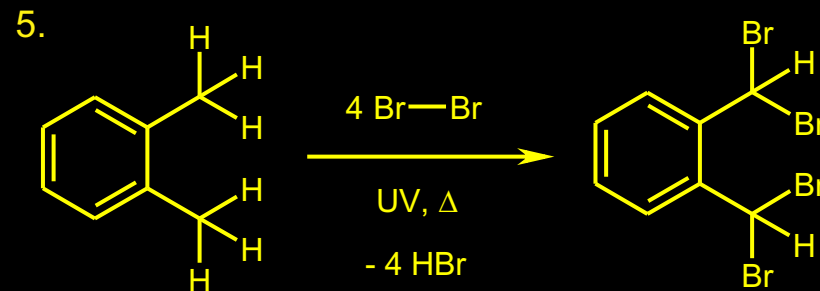
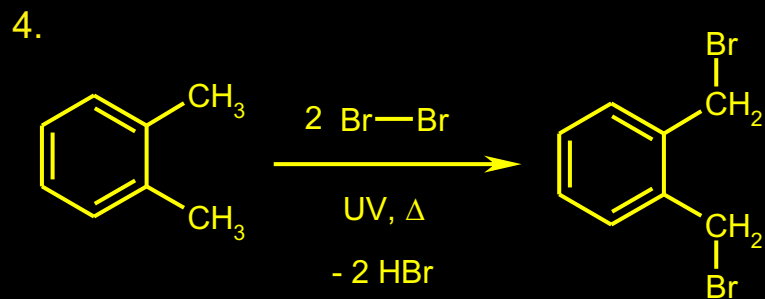
3.



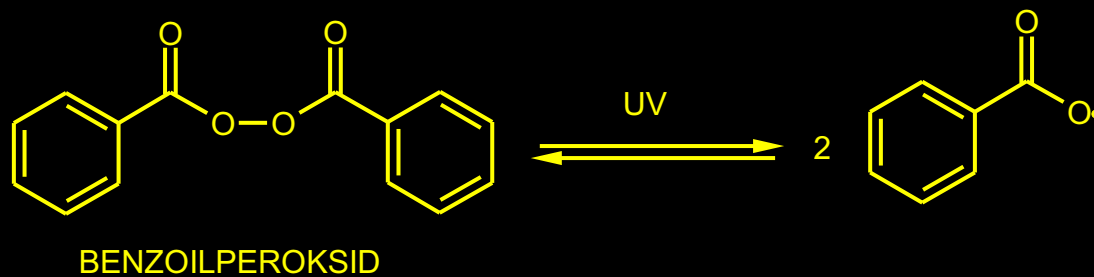
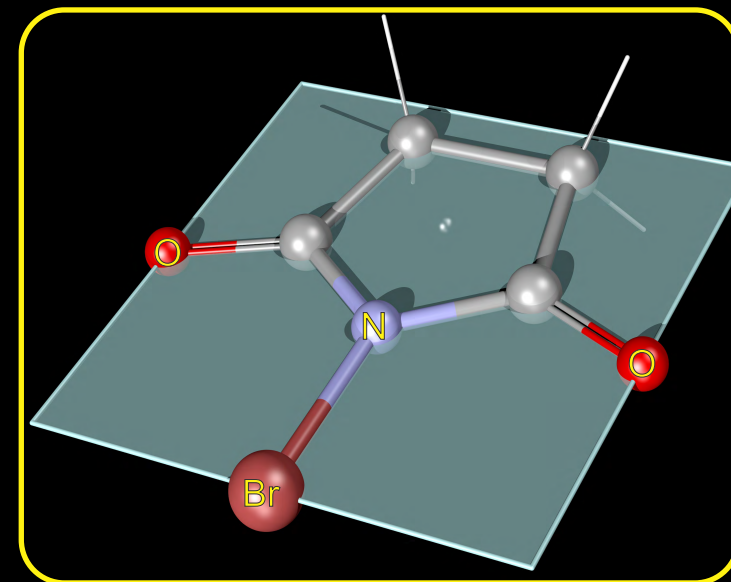
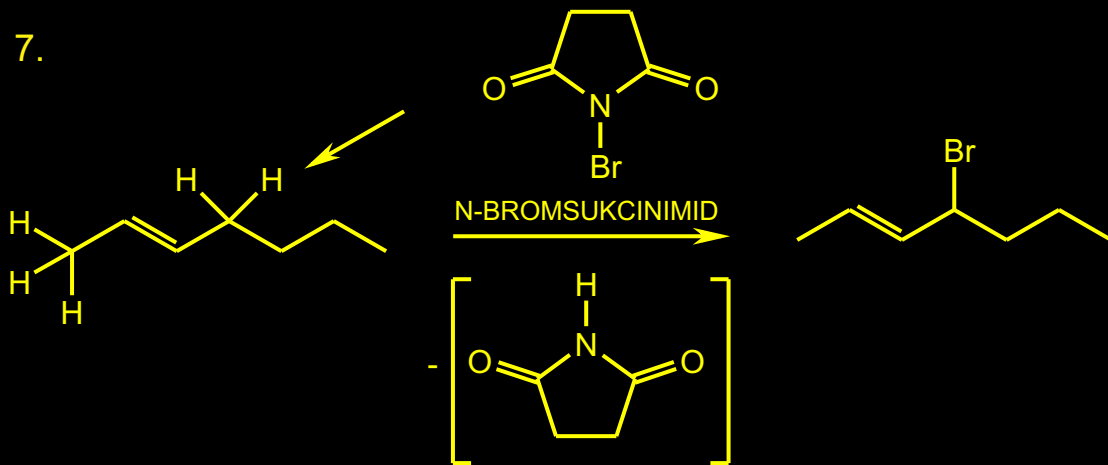
3.1



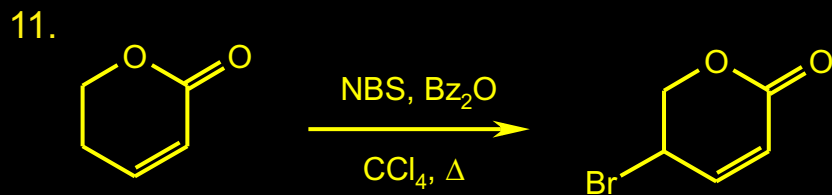
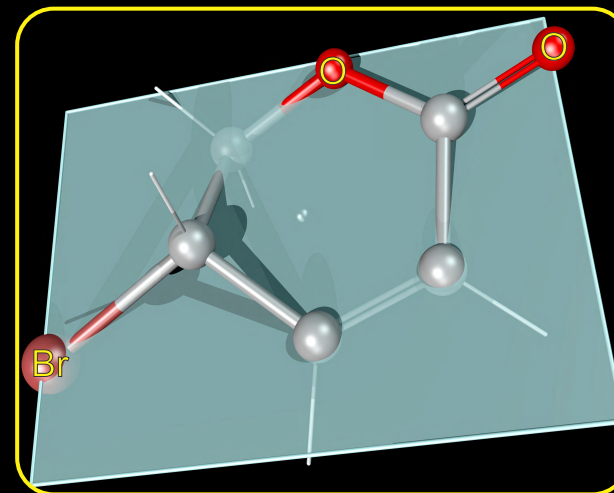
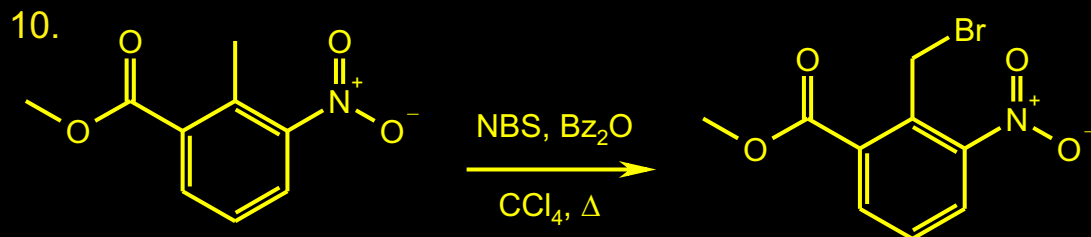
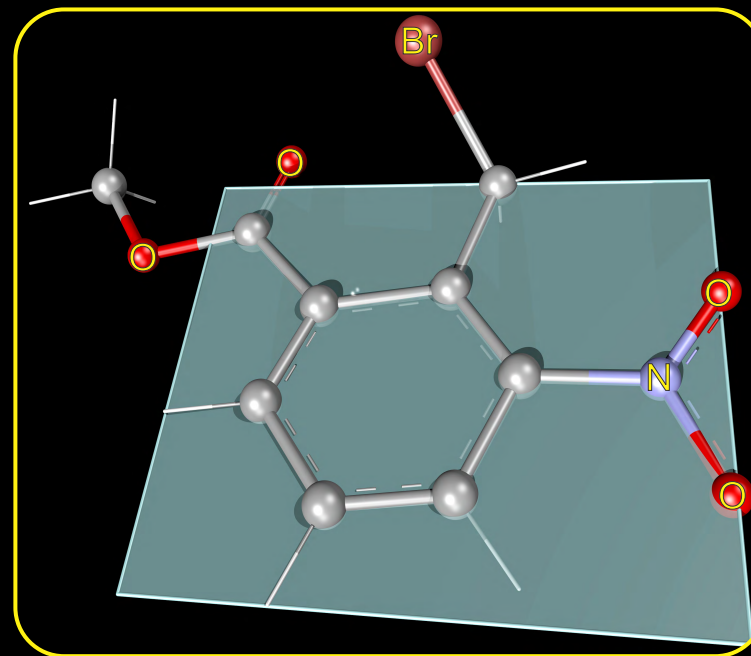
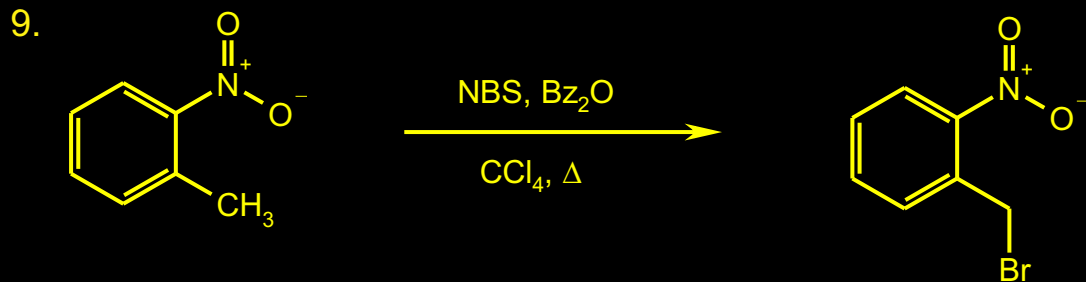
SLOBODNO-RADIKALSKE SUPSTITUCIJE BENZILNIH ODN. ALILNIH VODONIKOVIH ATOMA HLOROM ILI BROMOM



SLOBODNO-RADIKALSKE SUPSTITUCIJE BENZILNIH ODN. ALILNIH VODONIKOVIH ATOMA HLOROM ILI BROMOM

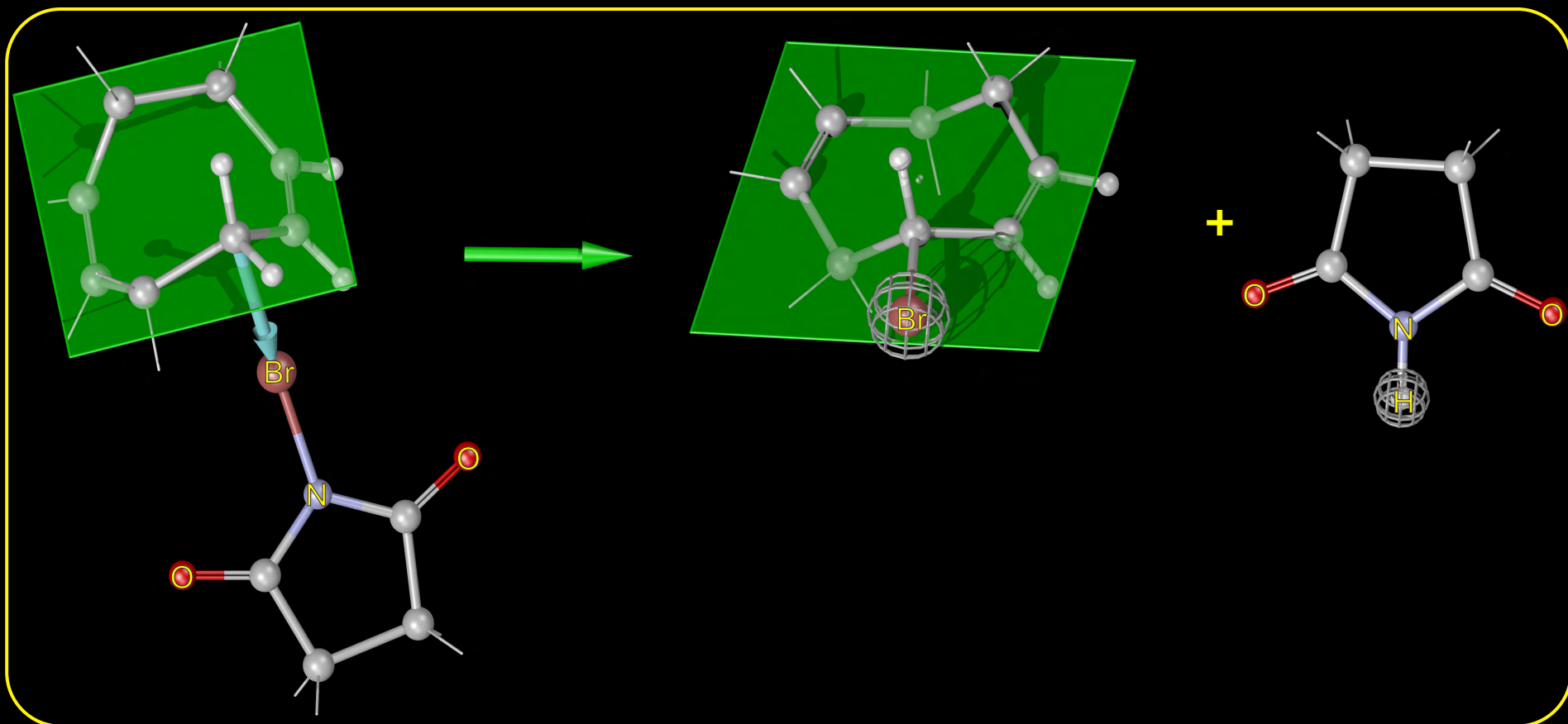


SLOBODNO-RADIKALSKE SUPSTITUCIJE BENZILNIH ODN. ALILNIH VODONIKOVIH ATOMA HLOROM ILI BROMOM



SLOBODNO-RADIKALSKE SUPSTITUCIJE BENZILNIH ODN. ALILNIH
VODONIKOVIH ATOMA HLOROM ILI BROMOM

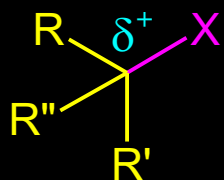
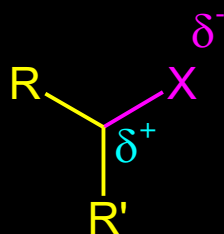
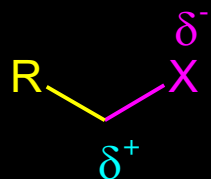
12.



REAKCIJE MOLEKULA KOJI IMAJU ODLAZEĆU GRUPU I PONAŠAJU SE KAO ELEKTROFILI

VAŽNIJE KLASSE ELEKTROFILNI REAKTANATA:

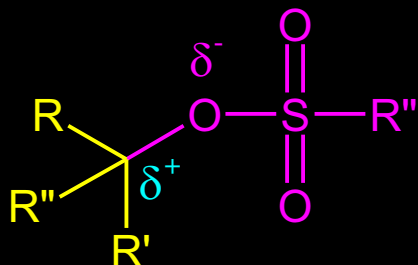
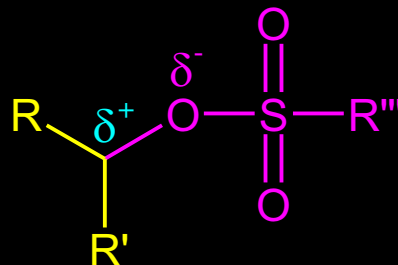
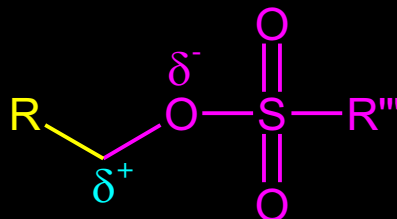
HALOGEN ALKANI



X = F, Cl, Br, I

R, R', R'' = ALKIL, ARIL

ESTRI SULFONSKIH K.

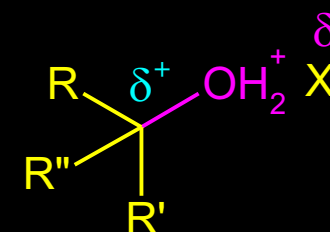
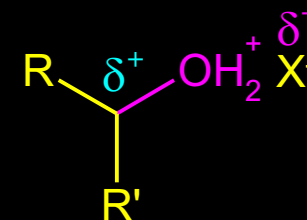
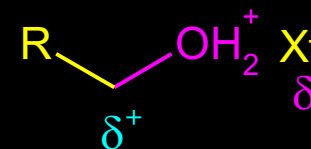


X = F, Cl, Br, I

R''' = ALKIL, ARIL

R, R', R'' = ALKIL, ARIL

ALKIL-OKSONIJUM SOLI
(PROTONOVANI ALKOHOLI)

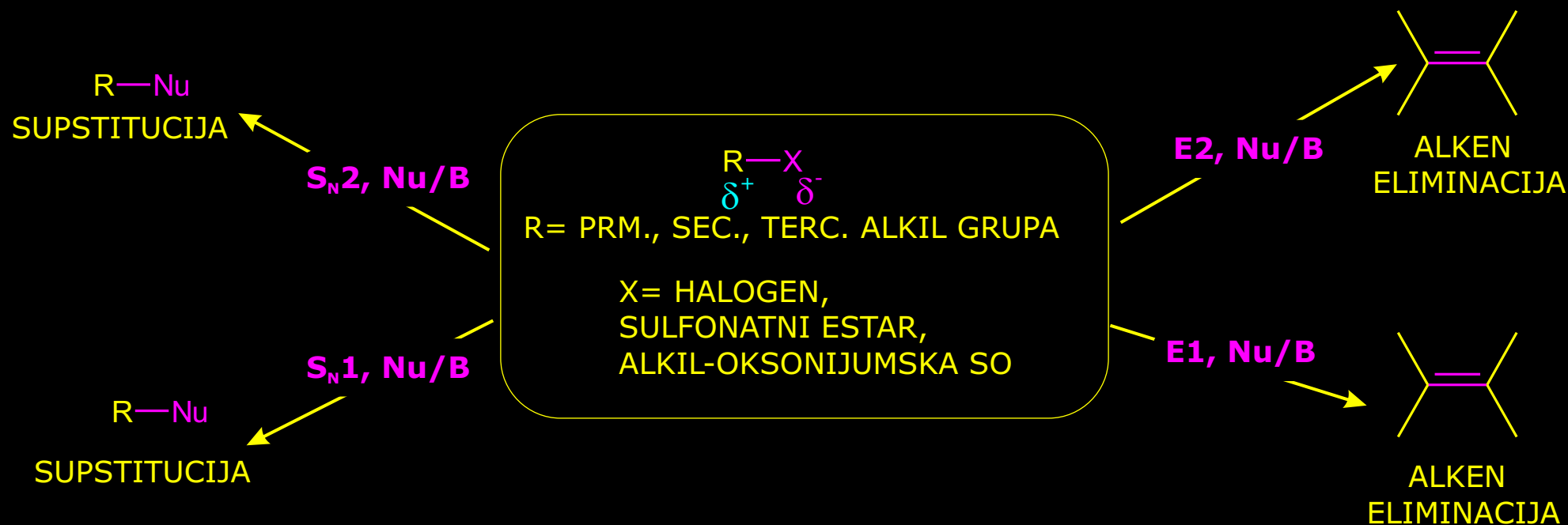


X = Cl, Br, I, HSO₄⁻

R, R', R'' = ALKIL, ARIL

REAKCIJE MOLEKULA KOJI IMAJU ODLAZEĆU GRUPU I PONAŠAJU SE KAO ELEKTROFILI (nastavak)

ZAVISNO OD STRUKTURE ELEKTROFILNOG REAGENSA, NUKLEOFILA/BAZE (Nu/B) i REAKCIONIH USLOVA, MOŽE DOĆI DO 4 RAZLIČITE REAKCIJE: **1.** BIMOLEKULSKE NUKLEOFILNE SUPSTITUCIJE, (S_N2), **2.** BIMOLEKULSKE ELIMINACIJE, ($E2$), **3.** MONOMOLEKULSKE NUKLEOFILNE SUPSTITUCIJE, (S_N1), I **4.** MONOMOLEKULSKE ELIMINACIJE, ($E1$).



NUKLEOFIL/BAZA (Nu/B): ANJONI ILI NEUTRALNI MOLEKULI KOJI IMAJU SLOBODAN ELEKTRONSKI PAR I MOGU REAGOVATI KAO NUKLEOFILI (VRŠE SUPSTITUCIJU) ILI BAZE (VRŠE ELIMINACIJU).

PRIMERI: OH^- , $R-O^-$, H_2O , $R-OH$, NH_3 , NH_2^- , H_2S , SH^- itd.

DA LI ĆE REAGOVATI KAO NUKLEOFILI, KAO BAZE ILI ISTOVREMENO I KAO BAZE I KAO NUKLEOFILI, ZAVISI OD NJIHOVE STRUKTURE, STRUKTURE ELEKTROFILA, KAO I REAKCIONIH USLOVA.

BIMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N2)

MEHANIZMI ORGANSKIH REAKCIJA MOGU SE ISPITIVATI MERENJEM KINETIKE REAKCIJA

PRIMER : HLORMETAN REAGUJE SA NATRIJUM HIDROKSIDOM PRI ČEMU POSTAJU METANOL I NATRIJUM HLORID.



BRZINA REAKCIJE SE ODREĐUJE PRAĆENJEM SMANJENJA KONCENTRACIJE JEDNOG (ILI OBA) REAKTANTA U REAKCIJI ILI PRAĆENJEM POVEĆANJA KONCENTRACIJE JEDNOG (ILI OBA) PROIZVODA. EKPERIMENTALNO JE NADENO DA BRZINA REAKCIJE HLORMETANA I NATRIJUM HIDROKSIDA ZAVISI OD POČETNIH KONCENTRACIJA OBA REAGENSA.

UDVOSTRUČAVANJE KONCENTRACIJE HIDROKSIDA UDVOSTRUČUJE BRZINU REAKCIJE. TAKODE, UZ STALNU KONCENTRACIJU HIDROKSIDA, DVOSTRUKA KONCENTRACIJA HLORMETANA IMA ISTI EFEKAT. UDVOSTRUČAVANJEM KONCENTRACIJE OBA REAKTANATA BRZINA REAKCIJE POVEĆAVA SE ČETIRI PUTA.

DAKLE, KINETIKA PROCESA JE DRUGOG REDA, PREMA JEDNAČINI:

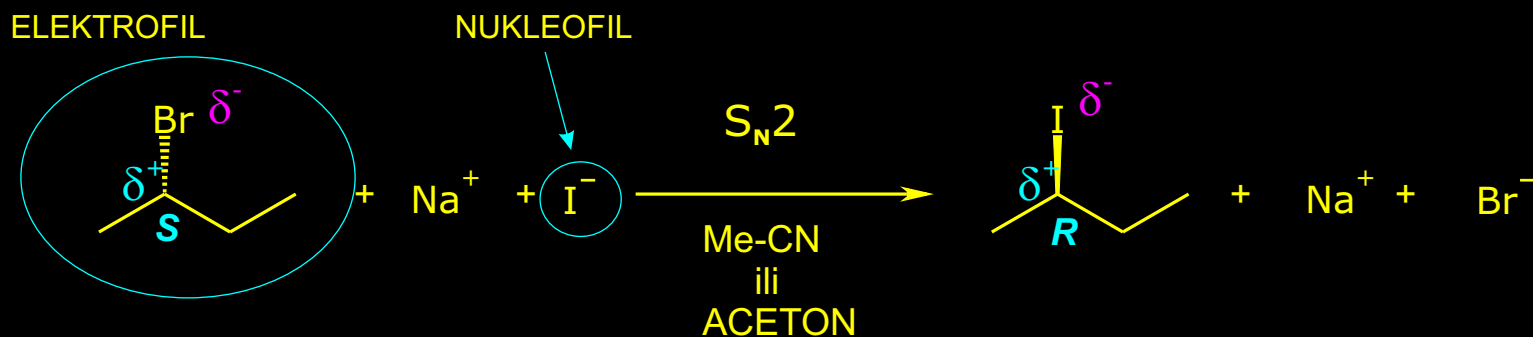
$$\text{brzina} = k [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{HO}^-] \text{ mol/L/ s}$$

REAKCIJE KOJE SLEDE OVAKVU JEDNAČINU SU BIMOLEKULSKE.

OPŠTI NAZIV ZA REAKCIJE OVE KINETIKE JE BIMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA, SKRAĆENO S_N2 (**S**= SUPSTITUCIJA, **N**= NUKLEOFILNA, **2** = BIMOLEKULSKA).

BIMOLEKULSKA SUPSTITUCIJA JE **SINHRONA** (SIMULTANA, ISTOVREMENA), JEDNOFAZNA REAKCIJA. NUKLEOFIL NAPADA HALOGENALKAN (ILI DRUGI ELEKTROFIL) UZ SIMULTANI ODLAZAK HALOGENA. DO

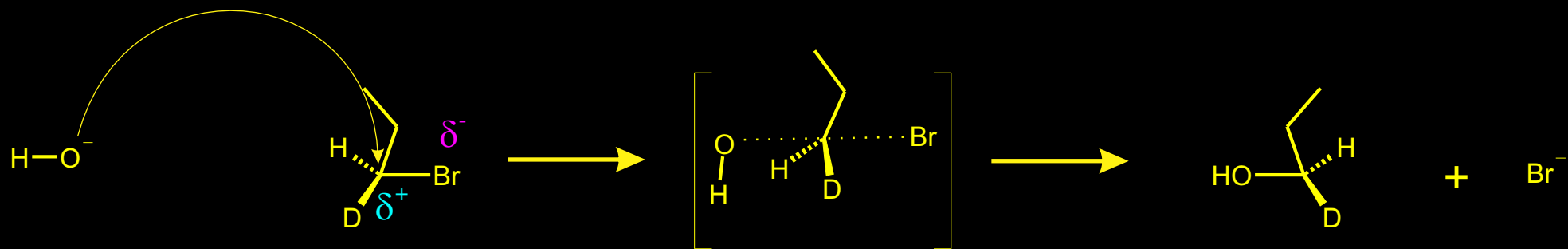
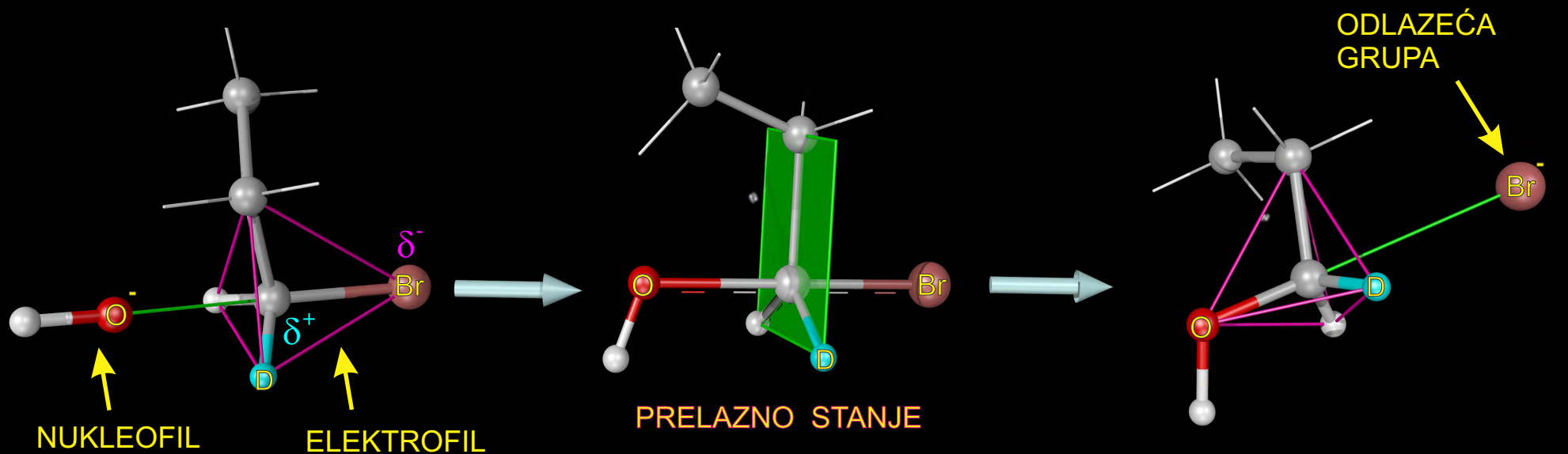
STVARANJA NOVE VEZE DOLAZI ISTOVREMENO SA RASKIDANJEM STARE VEZE. PRIMER: EKSPERIMENTALNO SE DOKAZUJE DA REAKCIJOM JODIDA I (S)-2-BROMBUTANA POSTAJE (R)-2-JODBUTAN;



- S_N2 -REAKCIJE VRŠE SE UZ *INVERZIJU KONFIGURACIJE*. TO ZNAČI DA SU OVE REAKCIJE STEREOSPECIFIČNE. UKOLIKO REKTANT IMA APSOLUTNU KONFIGURACIJU **S** NA REAKCINOM CENTRU, TADA ĆE PROIZVOD IMATI APSOLUTNU KONFIGURACIJU **R** I OBRNUTO.

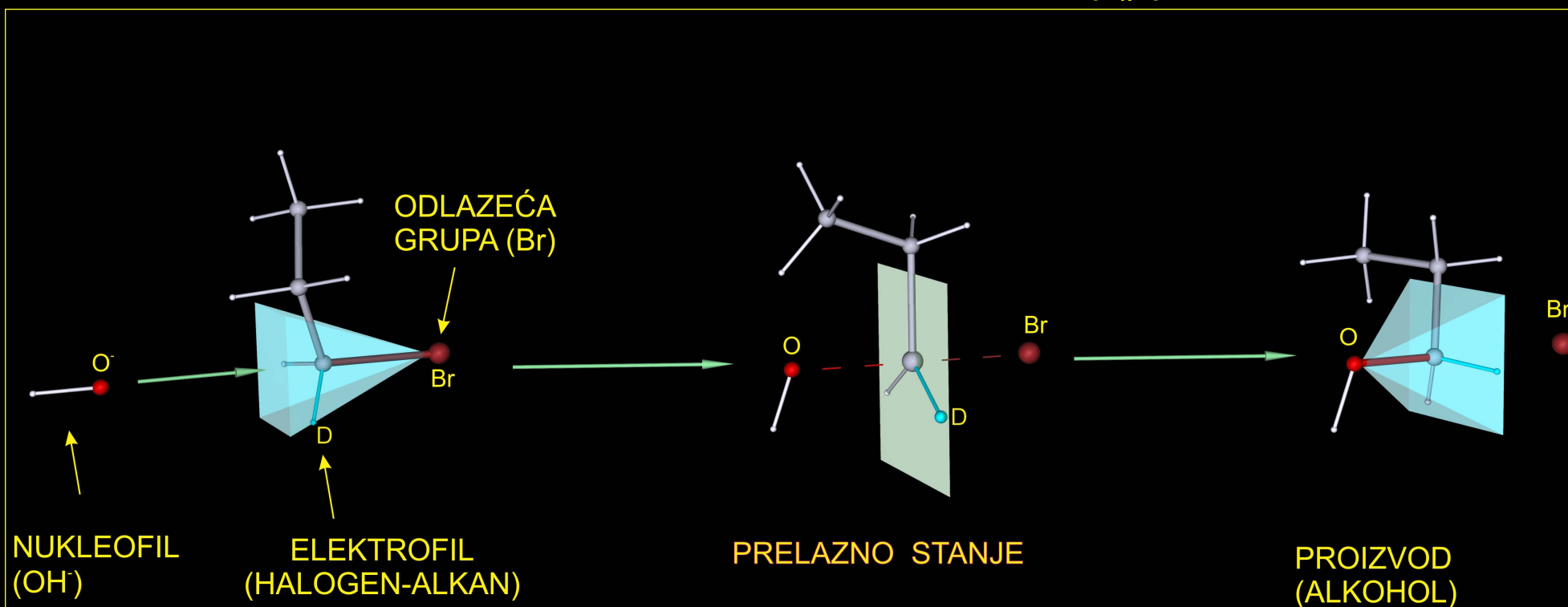
-RAZLOG ZA STEREOSPECIFIČNOST S_N2 SUPSTITUCIJA LEŽI U MEHANIZMU REAKCIJE: POŠTO NUKLEOFIL VRŠI NAPAD SA SUPROTNE STRANE OD ODLAZEĆE GRUPE, KONFIGURACIJA REAKCIONOG CENTRA SE INVERTUJE. OVO JE POZNTO I KAO "IZVRTANJE KIŠOBRANA".

REAKCIJE PRIMARNIH I SEKUNDARNIH HALOGEN-ALKANA: BIMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N2)



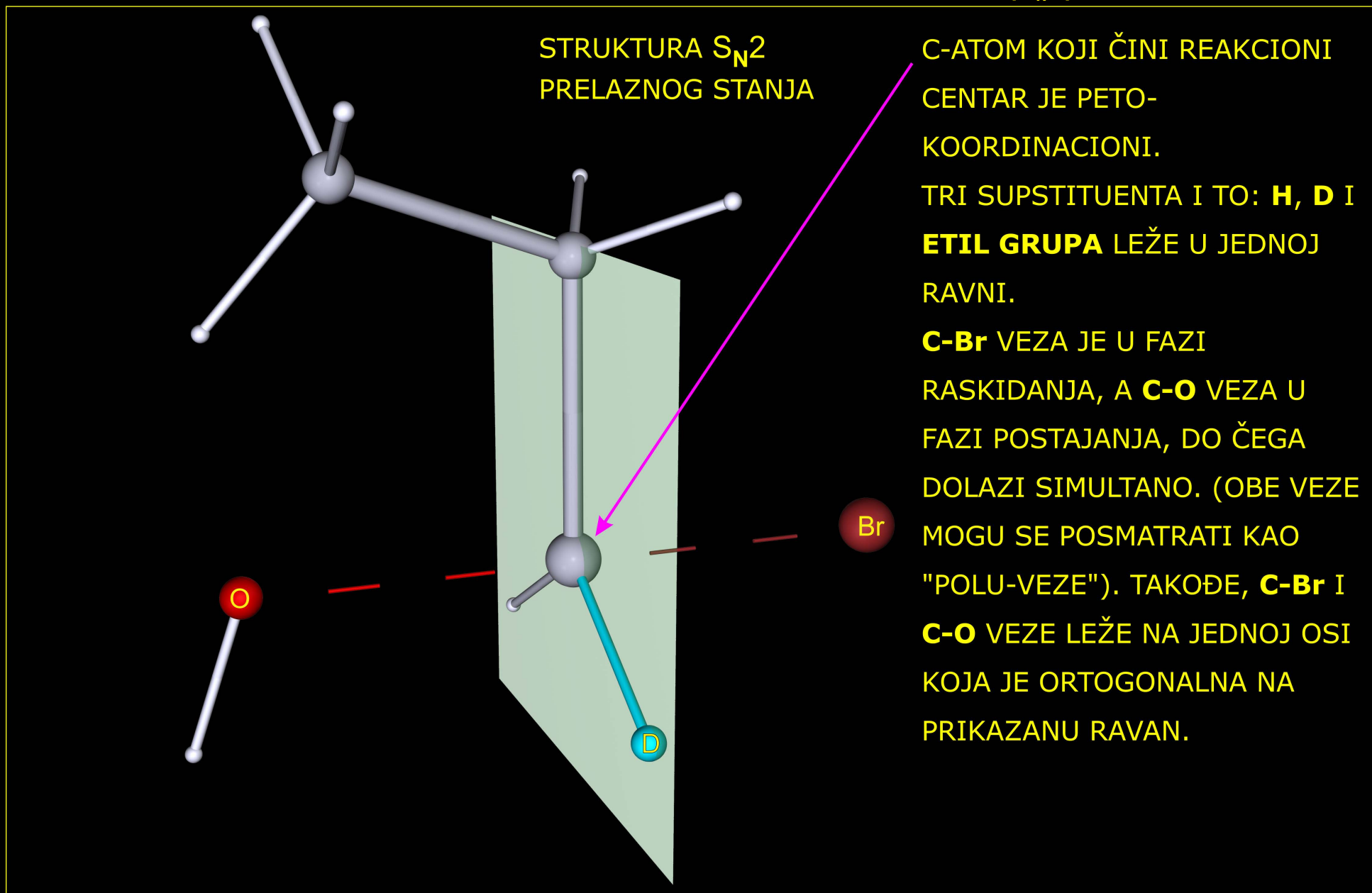
NAPOMENA: PRIMER PRIKAZUJE DEUTERIJUM (D), KAO BI SE LAKŠE UOČILA INVERZIJA KONFIGURACIJE NA C-ATOMU KOJI JE REAKCIONI CENTAR. NEMA BITNE RAZLIKE U PONAŠANJU D I H .

REAKCIJE PRIMARNIH I SEKUNDARNIH HALOGEN-ALKANA: 3D PRIKAZ MEHANIZMA BIMOLEKULSKE NUKLEOFILNE SUPSTITUCIJE (S_N2)

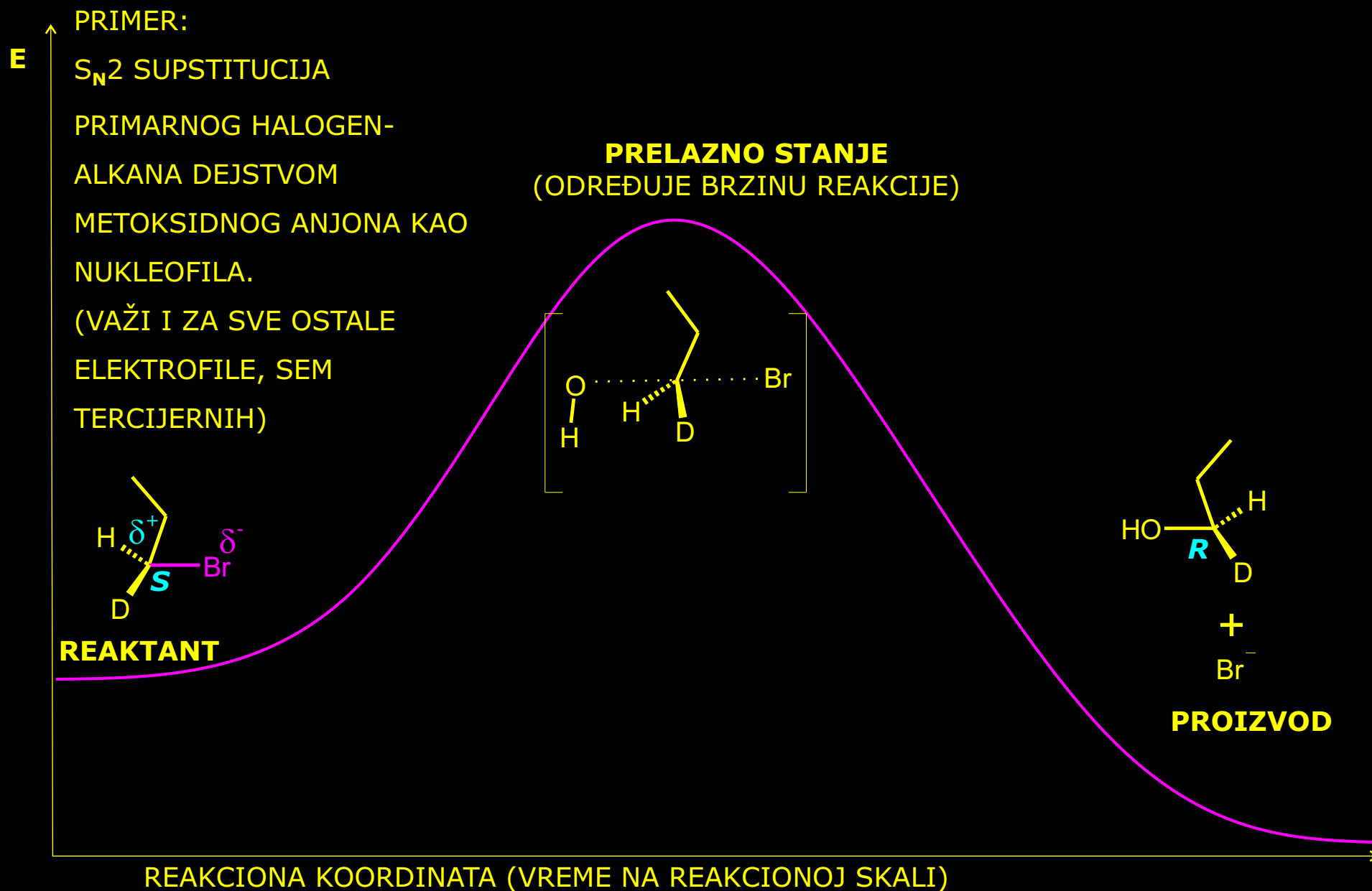


NAPOMENA: PRIMER PRIKAZUJE DEUTERIJUM (D), KAO BI SE LAKŠE UOČILA INVERZIJA KONFIGURACIJE NA C-ATOMU KOJI JE REAKCIONI CENTAR. NEMA BITNE RAZLIKE U PONAŠANJU D I H .

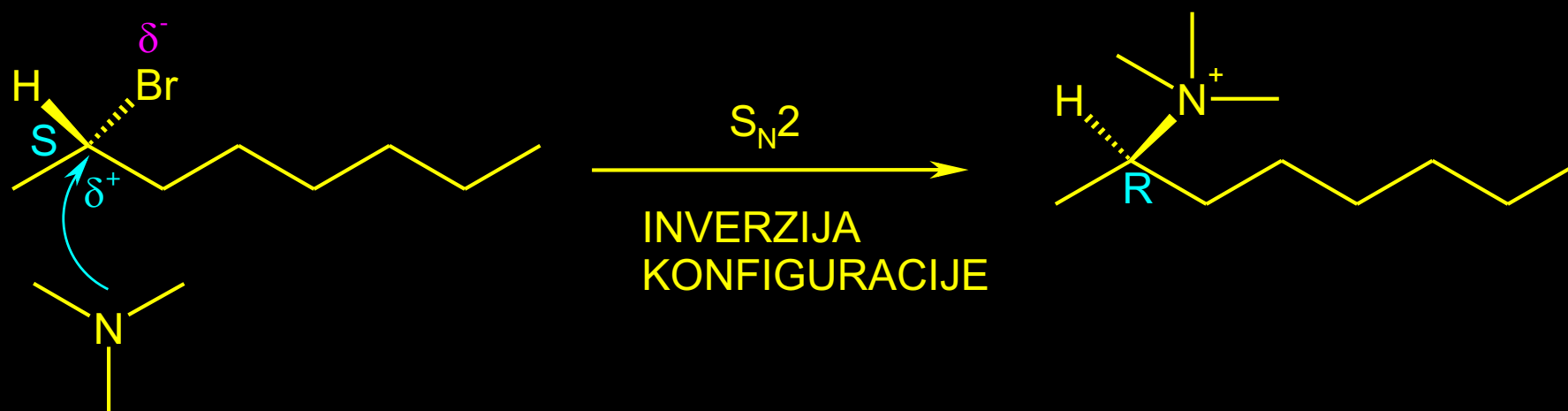
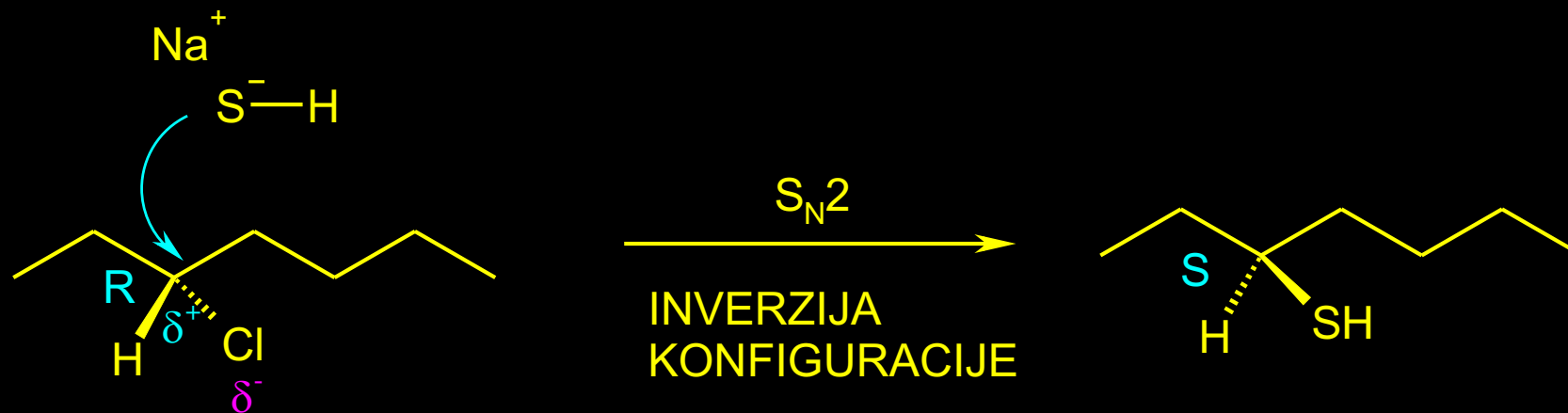
REAKCIJE PRIMARNIH I SEKUNDARNIH HALOGEN-ALKANA: 3D PRIKAZ STRUKTURE PRELAZNOG STANJA BIMOLEKULSKE NUKLEOFILNE SUPSTITUCIJE (S_N2)



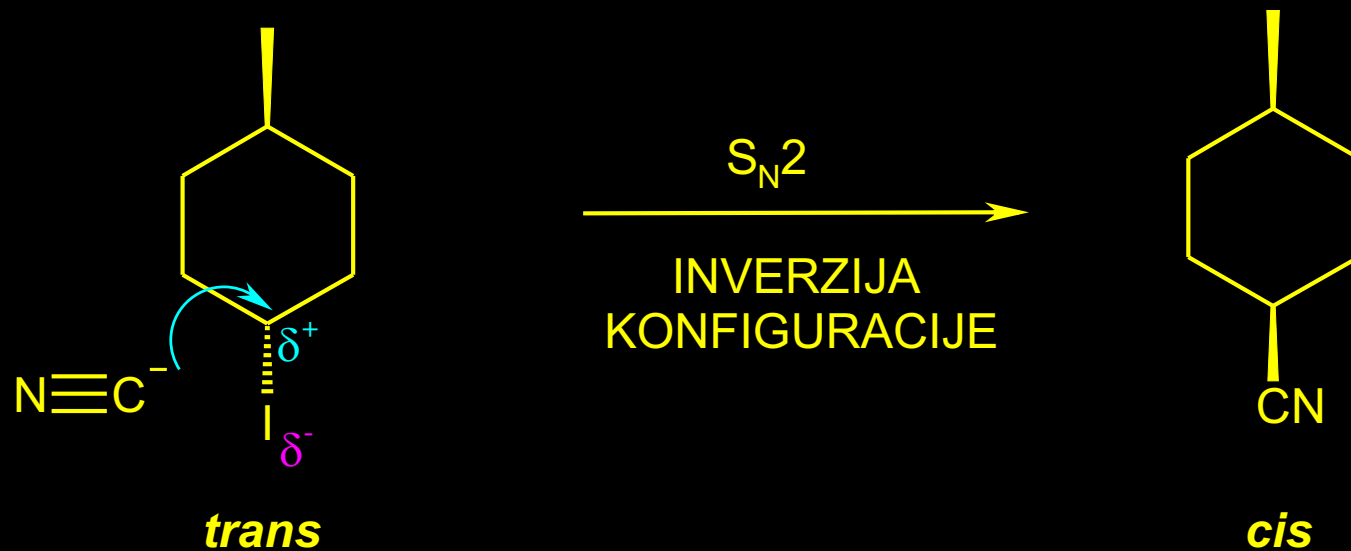
REAKCIJE ELEKTROFILA (prim. i sec. HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr.) BIMOLEKULSKA
NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N2); POJEDNOSTAVLJENI ENERGETSKI DIJAGRAM.



PRIMERI BIMOLEKULSKE NUKLEOFILNE SUPSTITUCIJE (S_N2)



PRIMERI BIMOLEKULSKE NUKLEOFILNE SUPSTITUCIJE (S_N2)



S_N2-REAKTIVNOST

RELATIVNA LAKOĆA (BRZINA) S_N2-SUPSTITUCIJE ZAVISI OD NEKOLIKO FAKTORA SVOJSTVENIH PRIRODI REAKTANATA. NEKI OD NJIH SU :

- **PRIRODA ODLAZEĆE GRUPE,**

-**PRIRODA (REAKTIVNOST) NUKLEOFILA**

-**PRIRODA RASTVARAČA (POLARNI APROTIČNI RASTVARAČI POJAČAVAJU REAKTIVNOST NUKLEOFILA, POSEBNO ANJONA**

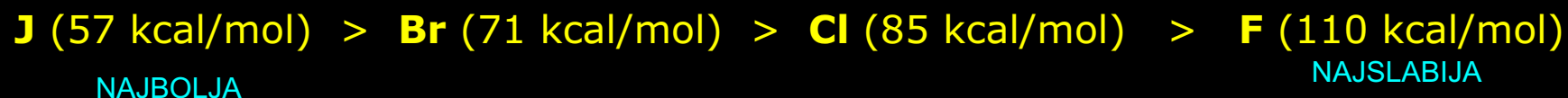
- **STRUKTURA MOLEKULA ELEKTROFILA** (HALOGEN-ALKANA I DR.), A POSEBNO DA LI JE ODLAZEĆA GRUPA VEZANA ZA **METILENSKU GRUPU** (CH₂), **METINSKU GRUPU** (CH) ILI **KVATERNERNI C-ATOM**.

UTICAJI OVIH FAKTORA SE MOGU PROCENITI MERENJEM RELATIVNIH REAKCIONIH BRZINA KAO FUNKCIJE NAVEDENIH FAKTORA (NPR. KADA SE VARIRA ODLAZEĆA GRUPA, A NE MENJAJU SE NUKLEOFIL NITI STRUKTURA ELEKTROFILA).

-**UTICAJ PRIRODE ODLAZEĆE GRUPE NA LAKOĆU (BRZINU) REAKCIJE:**

ŠTO JE VEZA UGLJENIK- ODLAZEĆA GRUPA SLABIJA, TO DATA ODLAZEĆA GRUPA LAKŠE ODLAZI.

KOD HALOGENA, LAKOĆA ODLAŽENJA OPADA KAKO RASTE ENERGIJA VEZE C-X:

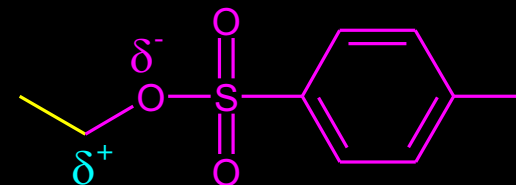
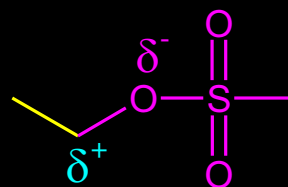
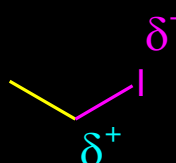
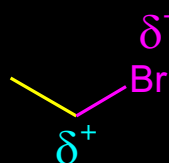
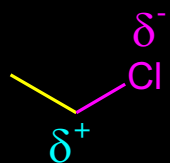


PORED HALOGENA, DOBRE ODLAZEĆE GRUPE SU I **ESTRI ALKOHOLA I SULFONSKIH KISELINA** (ALKIL-SULFONATI) KAO ŠTO SU MEZILATI, TRIFLATI I TOZILATI.

-UTICAJ PRIRODE ODLAZECE GRUPE NA LAKOĆU (BRZINU) REAKCIJE (nastavak):

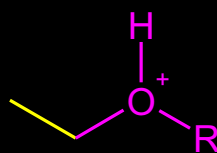
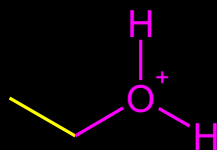
1. VAŽNIJE DOBRE ODLAZEĆE GRUPE:

(NAPOMENA: SVI ELEKTROFILI PRIKAZANI SU, PROIZVOLJNO, KAO DERIVATI ETANA)



HALOGEN-ALKANI (HLORIDI, BROMIDI, JODIDI)

ESTRI SULFONSKIH K. (MEZILATI, TOZILATI itd.)



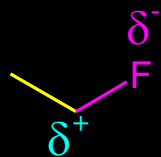
PROTONOVANI ALKOHOLI
(ALKOKSONIJUM-SOLI)

PROTONOVANI ETRI

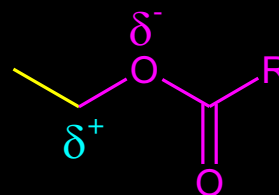
-UTICAJ PRIRODE ODLAZECE GRUPE NA LAKOĆU (BRZINU) REAKCIJE (nastavak):

2. NEKE SLABE ODLAZEĆE GRUPE:

(NAPOMENA: SVI ELEKTROFILI PRIKAZANI SU, PROIZVOLJNO, KAO DERIVATI ETANA)

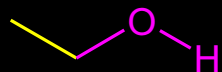


FLUOR-ALKANI

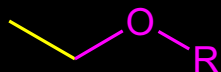


ESTRI KARBOKSILNIH K.

3. NEKE VEOMA SLABE ODLAZEĆE GRUPE ILI GRUPE KOJE NORMALNO NE ODLAZE:



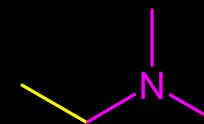
HIDROKSILNA



ALKOKSI



NITRILNA



AMINO



ALKIL

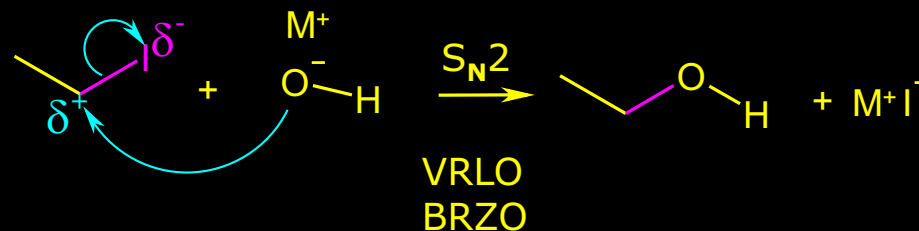
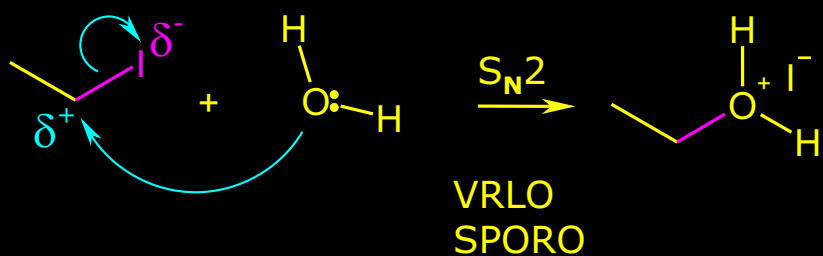


ARIL

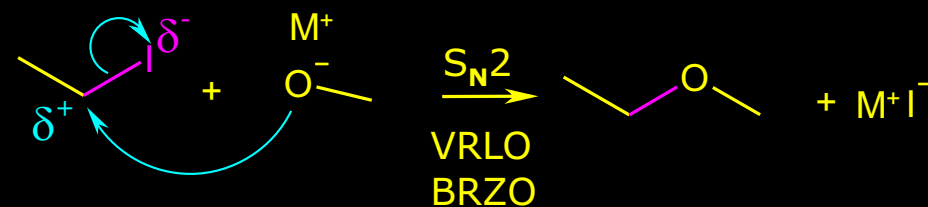
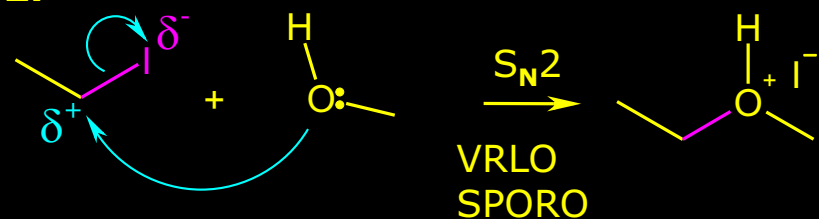
-UTICAJ PRIRODE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE:

AKO SU OSTALI FAKTORI ISTI, NUKLEOFILI SA NEGATIVNOM ŠARŽOM - ANJONI- SU AKTIVNIJI (BRŽE REAGUJU) NEGO ODGOVARAJUĆI NEUTRALNI MOLEKUL (KOJI IMA SLOBODNI ELEKTRONSKI PAR.)

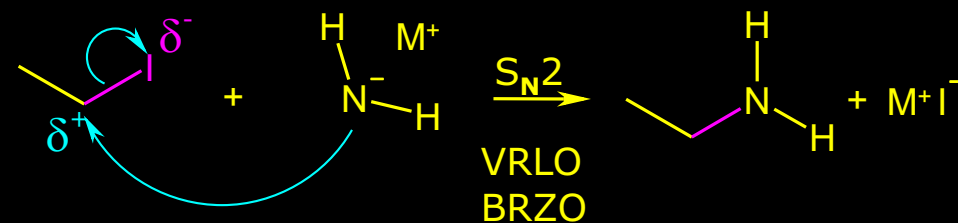
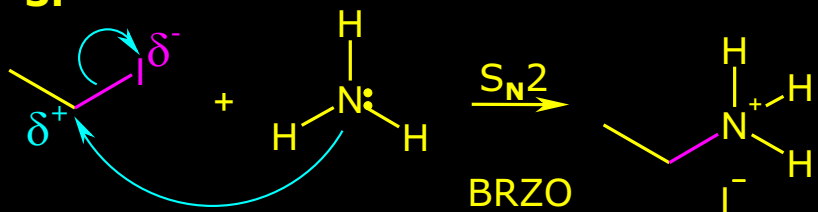
1.



2.



3.



-UTICAJ SOLVATACIJE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE:

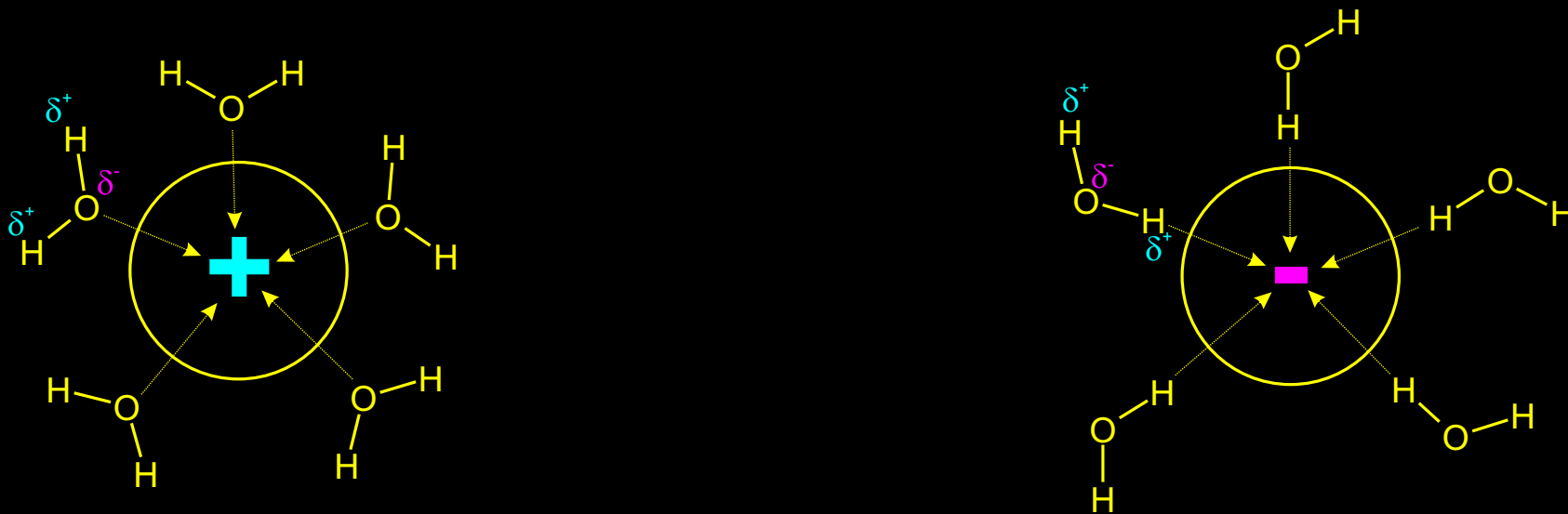
ZAVISNO OD KONKRETNOG NUKLEOFILA (PRE SVEGA ANJONA) I RASTVARAČA U KOME SE REAKCIJA DEŠAVA, JAVLJA SE SOLVATACIJA NUKLEOFILA.

U VODI, SVI ANJONI I SVI KATJONI SU SOLVATIZOVANI - OKRUŽENI SU MOLEKULIMA VODE.

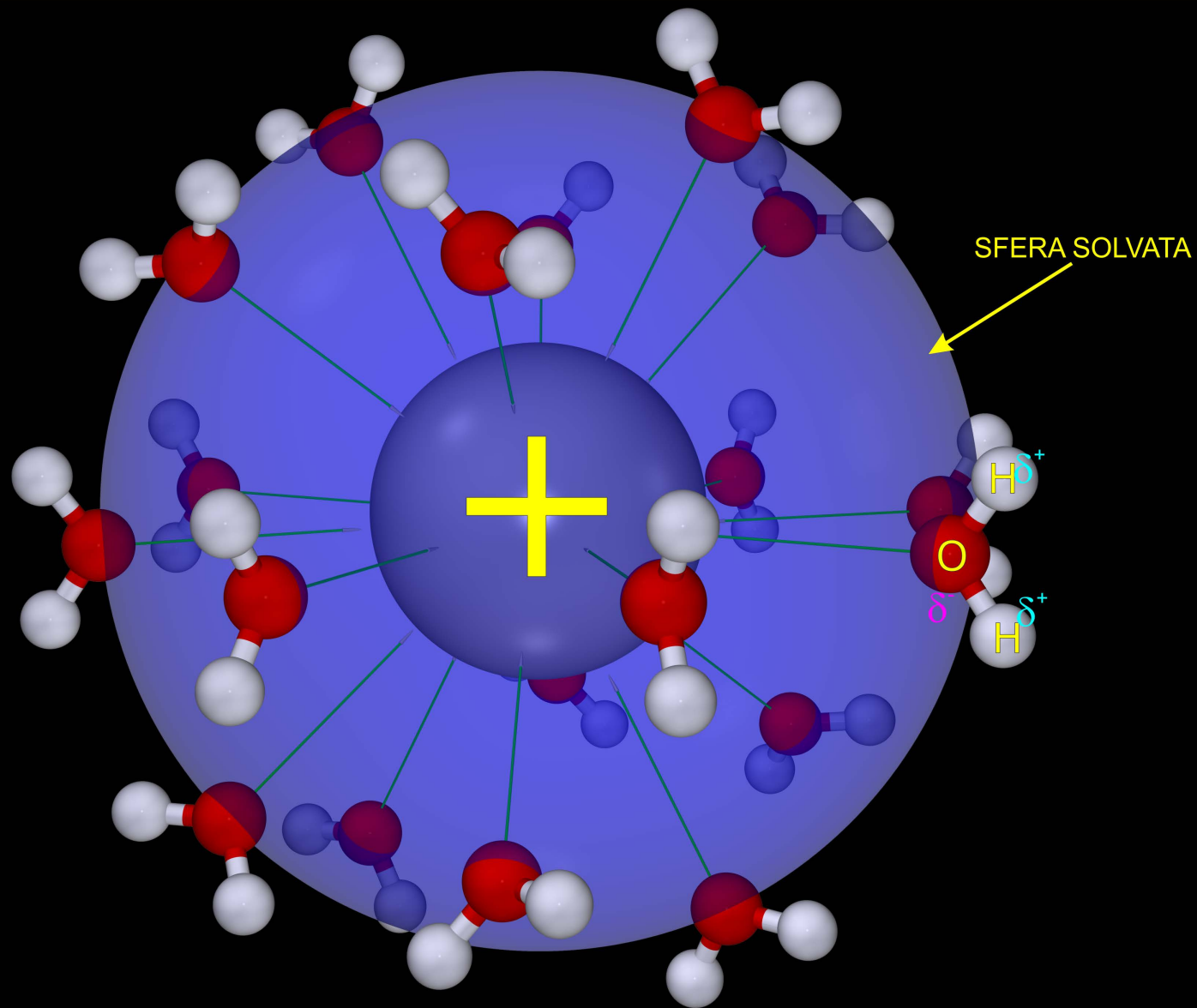
TO JE POSLEDICA JON-DIPOL INTERAKCIJA. SLIČNA SOLVATACIJA JAVLJA SE I ALKOHOLIMA, ALI JE MANJE IZRAŽENA.

KATJONI FORMIRAJU JON-DIPOL INTERAKCIJE SA PARCIJALNOM NEGATIVNOM ŠARŽOM NA KISEONIKU (δ^-)

ANJONI FORMIRAJU JON-DIPOL INTERAKCIJE SA PARCIJALNOM POZITIVNOM ŠARŽOM NA VODONIKU (δ^+). TO SU VODONIČNE VEZE.

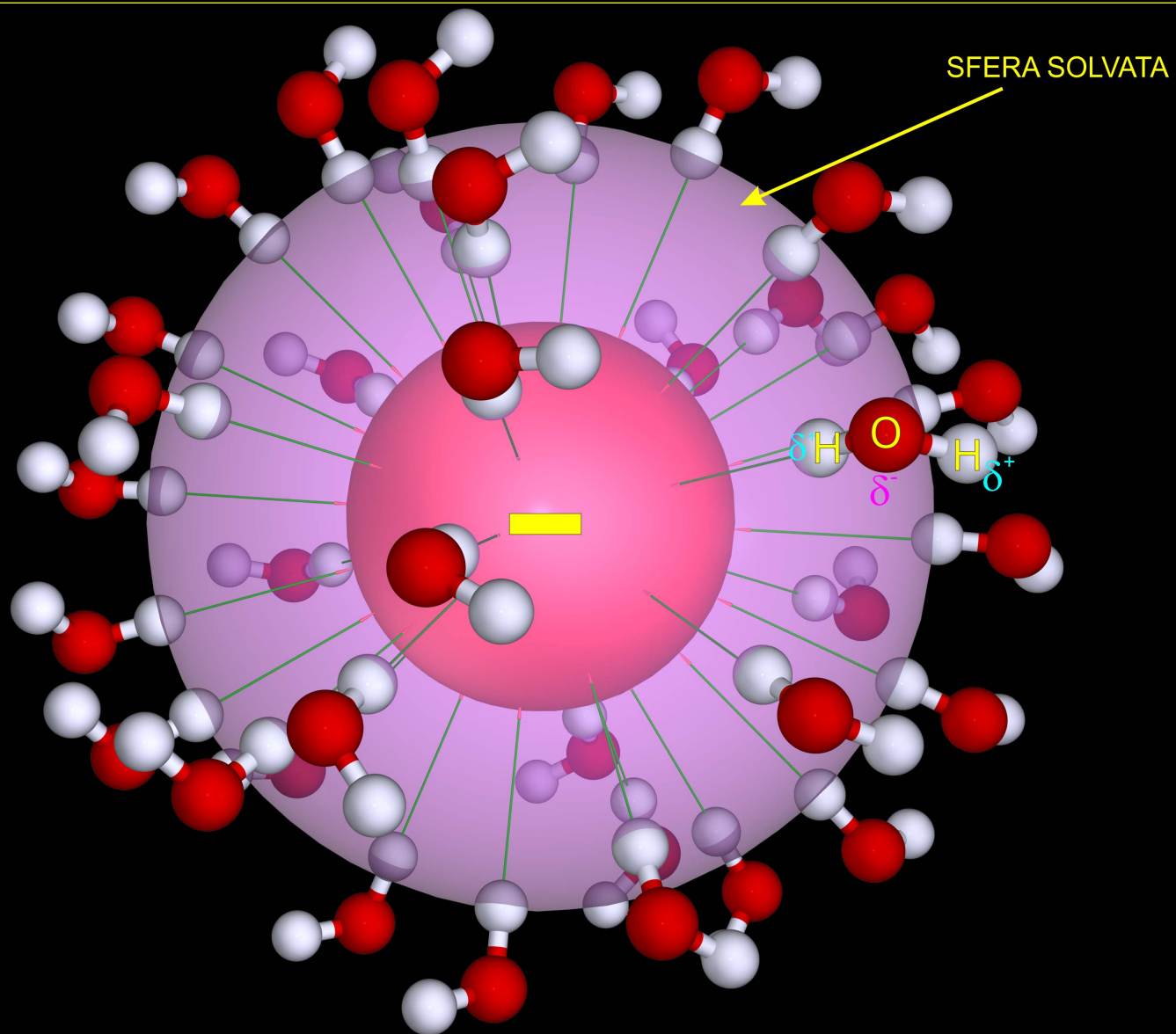


**-UTICAJ SOLVATACIJE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE: 3D MODEL SOLVATACIJE
KATJONA MOLEKULIMA RASTVARAČA (VODE)**



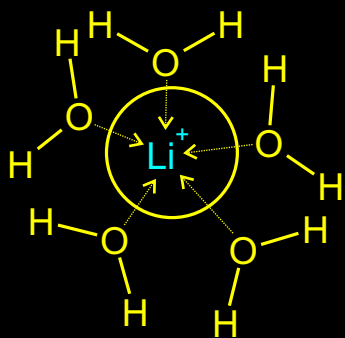
-UTICAJ SOLVATACIJE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE: 3D MODEL SOLVATACIJE

ANJONA MOLEKULIMA RASTVARAČA (VODE) - VODONIČNE VEZE

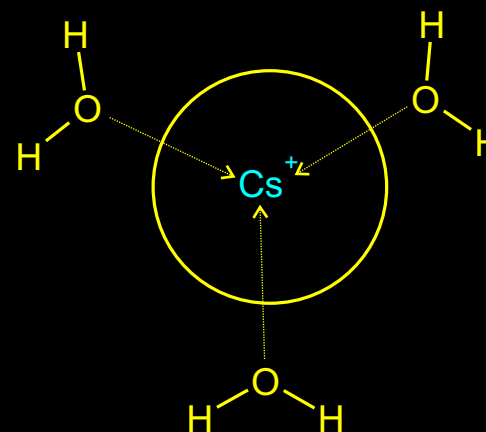


-UTICAJ SOLVATACIJE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE (nastavak):

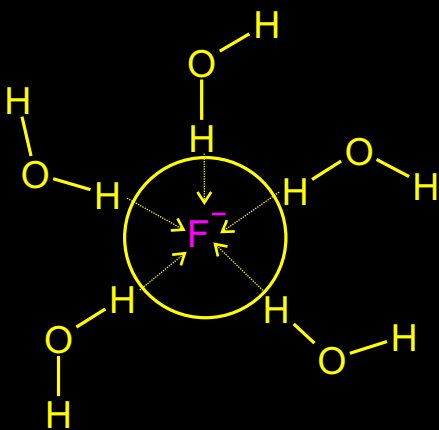
NISU SVI ANJONI I KATJONI PODJEDNAKO SOLVATIZOVANI: UKOLIKO IMAJU ISTU NETO ŠARŽU, MANJI JONI IMAJU VEĆU GUSTINU NAELEKTRISANJA (POZITIVNOG ILI NEGATIVNOG). STOGA SU ONI VIŠE SOLVATIZOVANI OD VEĆIH JONA.



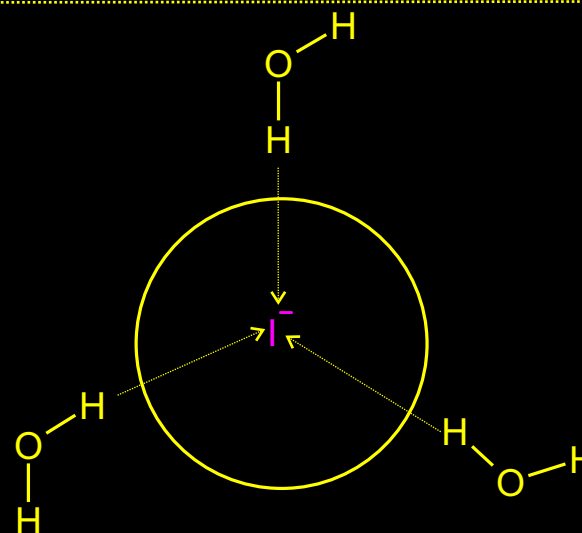
JAKA SOLVATACIJA Li⁺ KATJONA



SLABA SOLVATACIJA Cs⁺ KATJONA



JAKA SOLVATACIJA F⁻ ANJONA



SLABA SOLVATACIJA I⁻ ANJONA

-UTICAJ SOLVATACIJE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE (nastavak):

ANJONSKI NUKLEOFILI KOJI SU SLABIJE SOLVATIZOVANI, JAČI SU NUKLEOFILI OD ONIH ANJONA KOJI SU JAČE SOLVATIZOVANI.

RAZLOG: SFERA SOLVATA STVARA "OKLOP" OKO ANJONSKOG NUKLEOFILA I SMANJUJE NJEGOVU NUKLEOFILNOST. ŠTO JE SOLVATACIJA JAČA, JAČI JE I "OKLOP" A TIME JE I NUKLEOFILNOST MANJA. TAKO JE F⁻ ANJON VRLO JAKO SOLVATIZOVAN I VEOMA JE SLAB NUKLEOFIL, DOK JE I⁻ ANJON VRLO SLABO SOLVATIZOVAN I DOBAR JE NUKLEOFIL.

NAPOMENA: EFEKAT SOLVATACIJE SAMO JE JEDAN OD BROJNIH FAKTORA KOJI UTIČU NA NUKLEOFILNOST NEKOG ANJONA (ILI NEUTRALNOG MOLEKULA)

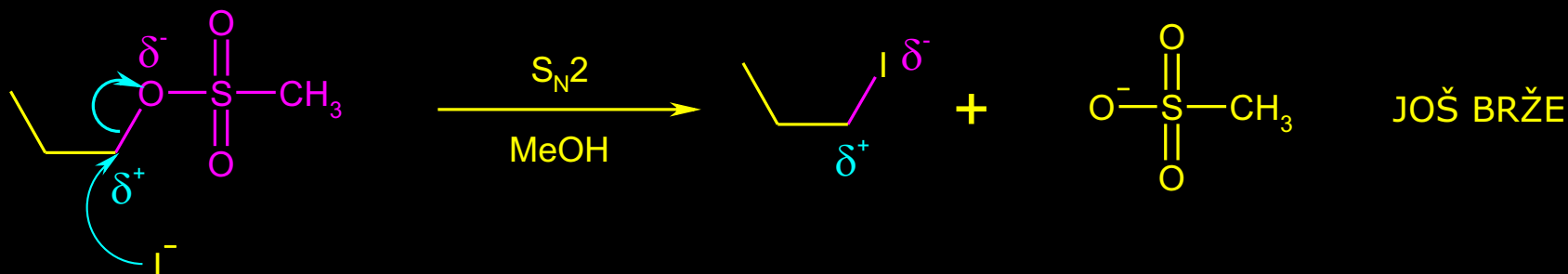
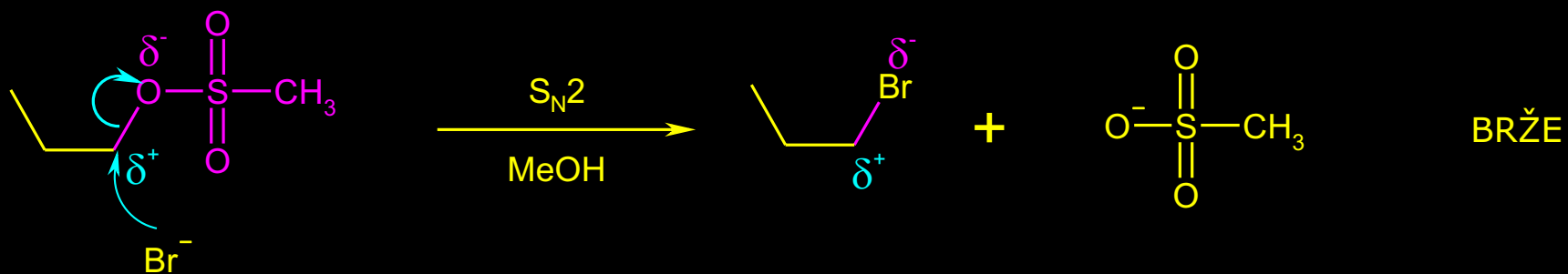
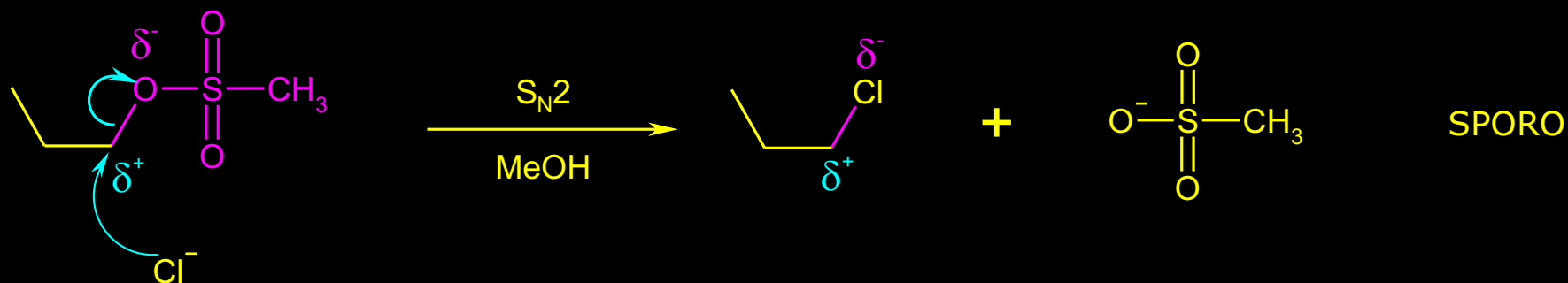
KOD HALOGENIDNIH ANJONA, NUKLEOFILNOST RASTE U NIZU (PORED DRUGIH FAKTORA I ZBOG EFEKTA SOLVATACIJE):



(ISTIM REDOSLEDOM RASTE I LAKOĆA ODLAŽENJA HALOGENA U HALOGEN-ALKANIMA).

-UTICAJ SOLVATACIJE NUKLEOFILA NA BRZINU S_N2 REAKCIJE (nastavak):

PRIMERI KOJI ILUSTRUJU RAZLIKE U NUKLEOFILNOSTI IZMEĐU Cl⁻, Br⁻ i I⁻. RAZLIKE U BRZINI REAKCIJE POTIČU USLED RAZLIKE U NUKLEOFILNOSTI. JEDAN OD FAKTORA JE OPISANI EFEKAT SOLVATACIJE.



ORGANSKI RASTVARAČI - OSNOVNA OSOBINE, APROKSIMATIVNA PODELA, PONAŠANJE I PRIMENA U ORGANSKIM REAKCIJAMA

DVA FIZIČKA PARAMETRA ZNAČAJNA ZA OSOBINE ORGANSKIH RASTVARAČA (I DRUGIH ORGANSKIH I NEORGANSKIH JEDINJENJA). PRECIZNIJE DEFINICEJE SU U DOMENU FIZIKE.

1. DIELEKTRIČNA KONSTANTA ("relative static permittivity"), ϵ_r : FIZIČKI PARAMETAR KOJI SE EKSPERIMENTALNO ODREĐUJE ZA RAZLIČITE SUPSTANCE I MATERIJALE. PO DEFINICIJI, ZA VAKUUM $\epsilon_r=1$, ZA SVE OSTALE SUPSTANCE JE VEĆA. KOD ORGANSKIH RASTVARAČA PREDSTAVLJA GRUBU MERU SEMI-KVANTITATIVNE VELIČINE POZNATE KAO "POLARNOST".

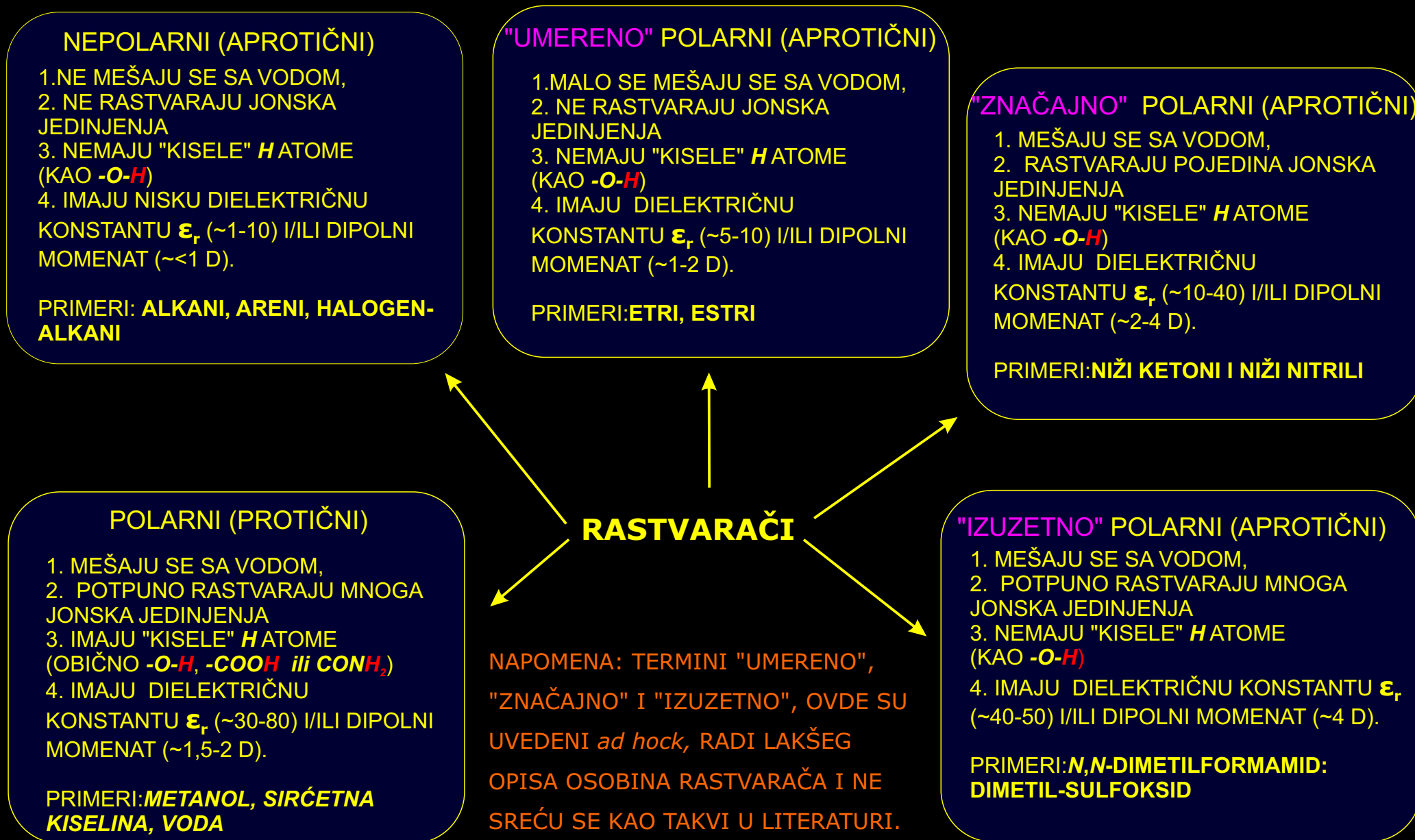
ŠTO JE DIELEKTRIČNA KONSTANTA VEĆA, RASTVARAČ JE POLARNIJI. BOLJE SE MEŠA SA VODOM I BOLJE RASTVARA JONSKE MATERIJE (SOLI). **POSTOJE BROJNA ODSUPANJA**, JER MNOGI DRUGI FAKTORI UTIČU NA OSOBINE RASTVARAČA.

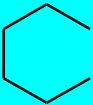
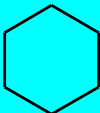
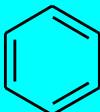
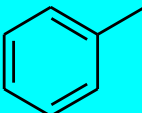
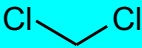
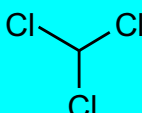
2. DIPOLNI MOMENANT MOLEKULA: FIZIČKI PARAMETAR KOJI SE EKSPERIMENTALNO ODREĐUJE ZA RAZLIČITE SUPSTANCE I MATERIJALE. IZRAŽAVA SE JEDINICOM **D** (debaj, "debye").

KOD ORGANSKIH RASTVARAČA PREDSTAVLJA GRUBU MERU SEMI-KVANTITATIVNE VELIČINE POZNATE KAO "POLARNOST".

ŠTO JE DIPOLNI MOMENANT VEĆI, RASTVARAČ JE POLARNIJI. OBIČNO, BOLJE SE MEŠA SA VODOM I BOLJE RASTVARA JONSKE MATERIJE (SOLI). **POSTOJE BROJNA ODSUPANJA**, JER MNOGI DRUGI FAKTORI UTIČU NA OSOBINE RASTVARAČA.

APROKSIMATIVNA PODELA ORGANSKIH RASTVARAČA (POSTOJE VRLO ZNAČAJNA ODSUPANJA!)



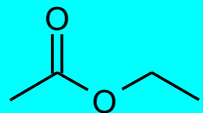


RASTVARAČ (KLASA JEDINJENJA)	STRUKTURA	TAČKA KLJUČANJA (PRIBLIZNO)	DIELEKTRIČNA KONSTANTA (ϵ_r)	DIPOLNI MOMENAT (D)	MEŠA SE SA VODOM
POJEDINI PRIMERI RELATIVNO NEPOLARNIH RASTVARAČA (PODELA JE APROKSIMATIVNA)					
HEKSAN (ALKAN)		65 °C	1.88	0,00	NE
CIKLOHEKSAN (ALKAN)		80 °C	2.02	0,00	NE
BENZEN (AREN)		80 °C	2.3	0,00	NE
TOLUEN (AREN)		111 °C	2.38	0,36	NE
DIHLORMETAN (HALOGEN-ALKAN)		40 °C	9.1	1,60	NE
TRIHLOMETAN (HALOGEN-ALKAN)		65 °C	4.81	1,04	NE

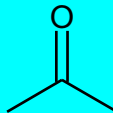
<http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Dielectric%20Constant%20.htm>

RASTVARAČ (KLASA JEDINJENJA)	STRUKTURA	TAČKA KLJUČANJA	DIELEKTRIČNA KONSTANTA (ϵ_r)	DIPOLNI MOMENT (D)	MEŠA SE SA VODOM
---------------------------------	-----------	--------------------	---	-----------------------	---------------------

POJEDINI PRIMERI "UMERENO" POLARNIH APROTIČNIH RASTVARAČA (PODELA JE APROKSIMATIVNA)

DIETILETAR (ETAR) ³³		33 °C	4.3	1,15	MALO
TETRAHIDRO- FURAN (THF) (CIKLIČNI ETAR)		65 °C	7.5	1.75	ZNAČAJNO
ETIL-ACETAT (ESTAR)		80 °C	6.02	1,78	MALO

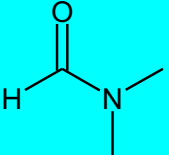
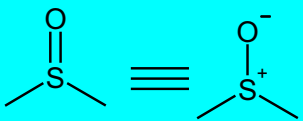
POJEDINI PRIMERI "ZNAČAJNO" POLARNIH APROTIČNIH RASTVARAČA (PODELA JE APROKSIMATIVNA)

ACETON (KETON)		58 °C	21	2,88	POTPUNO
ACETONITRIL, ETAN-NITRIL (NITRIL)	$\text{—C}\equiv\text{N}$	81 °C	37.5	3.92	POTPUNO

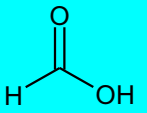
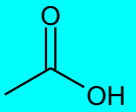
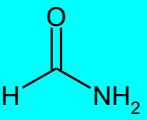
SAMO INFORMATIVNO

RASTVARAČ (KLASA JEDINJENJA)	STRUKTURA	TAČKA KLJUČANJA	DIELEKTRIČNA KONSTANTA (ϵ_r)	DIPOLNI MOMENAT (D)	MEŠA SE SA VODOM
---------------------------------	-----------	--------------------	---	------------------------	---------------------

POJEDINI PRIMERI "IZUZETNO" POLARNIH APROTIČNIH RASTVARAČA (PODELA JE APROKSIMATIVNA)

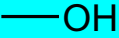

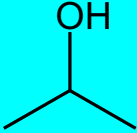
DIMETILFORM- AMID (DMF) (terc-KARBOKSAMID) ¹		155 °C	38	3,82	POTPUNO
DIMETILSULFO- KSID (DMSO) (SULFOKSID))		1181 °C	46.7	3.96	POTPUNO

POJEDINI PRIMERI PROTIČNIH RASTVARAČA (PODELA JE APROKSIMATIVNA)

METANSKA K. (MRAVLJA) (KARBOKSILNA K.)		100 °C	58	1.41	POTPUNO
ETANSKA K. (SIRČETNA) (KARBOKSILNA K.)		118 °C	6.2	1.74	POTPUNO
METANAMID (FORMAMID) (prim-KARBOKSAMID)		210 °C	109	3,7	POTPUNO

RASTVARAČ (KLASA JEDINJENJA)	STRUKTURA	TAČKA KLJUČANJA	DIELEKTRIČNA KONSTANTA (ϵ_r)	DIPOLNI MOMENAT (D)	MEŠA SE SA VODOM
---------------------------------	-----------	--------------------	---	------------------------	---------------------

POJEDINI PRIMERI PROTIČNIH RASTVARAČA -nastavak (PODELA JE APROKSIMATIVNA)

METANOL (ALKOHOL)		65 °C	33	1.70	POTPUNO
ETANOL (ALKOHOL)		80 °C	24.55	1.69	POTPUNO
2-PROPANOL (ALKOHOL)		80 °C	18	1.66	POTPUNO
VODA		100	80	1.85	-

NIŽI ALKOHOLI (I VODA) - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO POLARNI I PROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU ZNAČAJNU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim 20-30$)
3. IMAJU ZNAČAJAN DIPOLNI MOMENAT ($\sim 1,5$ D)
4. IMAJU RELATIVNO KISELE H ATOME VEZANE ZA KISEONIK
5. NIŽI ALKOHOLI (METANOL, ETANOL, 1-PROPANOL, 2-PROPANOL, 2-METIL-2-PROPANOL (terc-BUTANOL) I DR. SE NEOGRANIČENO MEŠAJU SA VODOM
6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU ~ 7 (NEUTRALNI)
7. STVARAJU SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA I ANJONIMA . USLED TOGA POSTAJU RELATIVNO STABILNA "KOMPLEKSNA JEDINJENJA" OVIH RASTVARAČA I KATJONA ODN. ANJONA.
8. VODA (I DONEKLE NIŽI ALKOHOLI) DOBRO RASTVARAJU JONSKA JEDINJENJA KAO ŠTO SU NaCl, CaBr₂, CH₃COOLi itd).
9. VODA TAKOĐE RASTVARA MNOGA NE-JONSKA JEDINJENJA KAO ŠTO SU ŠEĆERI (SAHAROZA, GLUKOZA...) AMINO-KISELINE I MNOGA DRUGA
10. ALKOHOLI SE MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVRAČA I JEDINJENJA I TO: KETONIMA I ALDEHIDIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I (UGLAVNOM) ALKANIMA

KARBOKSILNE KISELINE - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO POLARNI I PROTIČNI RASTVARAČI

2. IMAJU RELATIVNO NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim < 10$, sem HCOOH $\epsilon_r = 58$)

3. IMAJU ZNAČAJAN DIPOLNI MOMENAT ($\sim 1,5$ D)

4. IMAJU UMERENO KISELI H ATOM VEZAN ZA KISEONIK (-COOH).

5. NIŽE KARBOKSILNE KISELINE (METANSKA [MRAVLJA], ETANSKA [SIRČETNA] PROPANSKA [PROPIONSKA] I DR. SE NEOGRANIČENO MEŠAJU SA VODOM

6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU < 7 (KISELI)

7. STVARAJU SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA I ANJONIMA . USLED TOGA POSTAJU RELATIVNO STABILNA "KOMPLEKSNA JEDINJENJA" OVIH RASTVARAČA I KATJONA ODN. ANJONA.

8. NIŽE KARBOKSILNE K. MOGU DA RASTVARAJU POJEDINA JONSKA JEDINJENJA KAO ŠTO SU LiCl, CaBr₂, CH₃COOLi itd).

9. MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: KETONIMA I ALDEHIDIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I (UGLAVNOM) ALKANIMA

ZNAČAJNIJE KLASSE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

KARBOKSAMIDI (PRIMARNI, SEKUNDARNI) -OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO POLARNI I PROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU VISOKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim > 50$)
3. IMAJU VISOK DIPOLNI MOMENAT ($> 3 \text{ D}$)
4. IMAJU UMERENO KISELI H ATOM VEZAN ZA KARBOKSAMIDNI AZOT ($-\text{CONH}_2$ ili CONHR)
5. NIŽI KARBOKSAMIDI (METANAMID [FORMAMID], ETANAMID [ACETAMID] I DR. SE NEOGRANIČENO MEŠAJU SA VODOM
6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU 7 (NEUTRALNI)
7. STVARAJU SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA I ANJONIMA . USLED TOGA POSTAJU RELATIVNO STABILNA "KOMPLEKSNA JEDINJENJA" OVIH RASTVARAČA I KATJONA ODN. ANJONA.
8. NIŽI KARBOKSAMIDI MOGU DA RASTVARAJU POJEDINA JONSKA JEDINJENJA KAO ŠTO SU LiCl , CaBr_2 , CH_3COOLi itd).
9. MEŠAJU SA POLARNIJIM ORGANSKIM RASTVRAČIMA I JEDINJENJIMA I TO: KETONIMA I ALDEHIDIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA i dr.

ZNAČAJNIJE KLASSE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

KARBOKSAMIDI (TERCIJERNI) - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO "IZUZETNO" POLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU VISOKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim > 50$)
3. IMAJU VISOK DIPOLNI MOMENAT (> 3 D)
4. NEMAJU KISELE H ATOME (KAO O-H, -CONH₂ ili CONHR)
5. NIŽI KARBOKSAMIDI (KAO N,N-DIMETIL-FORMAMID) I DR. SE NEOGRANIČENO MEŠAJU SA VODOM
6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU 7 (NEUTRALNI)
7. STVARAJU SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA ALI MNOGO SLABIJE SA ANJONIMA (NE GRADE VODONIČNE VEZE).
8. NIŽI TERCIJERNI KARBOKSAMIDI MOGU DA RASTVARAJU POJEDINA JONSKA JEDINJENJA KAO ŠTO SU LiCl, CaBr₂, CH₃COOLi itd). POSTALI RASTVORI SADRŽE NE-SOLVATISANE "OGOLJENE" ANJONE KOJI SU ZBOG TOGA MNOGO JAČI NUKLEOFILI NEGO KADA SU RASTVORENI U VODI ILI ALKOHOLIMA
9. MEŠAJU SA POLARNIJIM ORGANSKIM RASTVORAČIMA I JEDINJENJIMA I TO: KETONIMA I ALDEHIDIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA i dr.

ZNAČAJNIJE KLASSE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

SULFOKSIDI (DIMETIL-SULFOKSID, DMSO) -OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO "IZUZETNO" POLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU VISOKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim 50$)
3. IMAJU VISOK DIPOLNI MOMENAT (~ 4 D)
4. NEMAJU KISELE H ATOME (KAO O-H, -CONH₂ ili CONHR)
5. NIŽI SULFOKSIDI (KAO DIMETIL-SULFOKSID) SE NEOGRANIČENO MEŠAJU SA VODOM
6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU 7 (NEUTRALNI)
7. STVARAJU SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA ALI MNOGO SLABIJE SA ANJONIMA (NE GRADE VODONIČNE VEZE).
8. NIŽI SULFOKSIDI MOGU DA RASTVARAJU POJEDINA JONSKA JEDINJENJA KAO ŠTO SU LiCl, CaBr₂, CH₃COOLi itd). POSTALI RASTVORI SADRŽE NE-SOLVATISANE "OGOLJENE" ANJONE KOJI SU ZBOG TOGA MNOGO JAČI NUKLEOFILI NEGO KADA SU RASTVORENI U VODI ILI ALKOHOLIMA.
9. MEŠAJU SA POLARNIJIM ORGANSKIM RASTVARAČIMA I JEDINJENJIMA I TO: KETONIMA I ALDEHIDIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA i dr.
10. RELATIVNO SU STABILNI NA KISELE I BAZNE USLOVE ALI LAKO PODLEŽU OKSIDACIJI I REDUKCIJI.

AMINI - OSOBINE

NH_3 , PRIMARNI, SEKUNDARNI I TERCIJERNI - REĐE SE KORISTE KAO RASTVRAČI

1. IMAJU NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU (NH_3 $\epsilon_r \sim 50$, ETIL-AMIN $\epsilon_r \sim 1$)
2. IMAJU ZNATAN DIPOLNI MOMENT ($\text{NH}_3 = 1.42 \text{ D}$, ETIL-AMIN = 1.22 D)
3. IMAJU N-H ATOM (SEM TERCIJERNIH) KOJI NIJE KISEO POD NORMALNIM USLOVIMA
4. NIŽI AMINI (AMONIJAK, METANAMIN, ETANAMIN), GRADE RELATIVNO STABILNE RASTVORE U VODI I ALKOHOLIMA.
5. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU >7 (ALKALNI) JER VEZUJU PROTON ($\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$ itd).
6. TEČNI NH_3 (t.k. -33°C), TEČNI ETAN-AMIN [ETIL-AMIN] $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$ (t.k. 16°C) KORISTE SE KAO RASTVARAČI I REGENSI U POJEDINIM REAKCIJAMA
7. NIŽI TEČNI AMINI MOGU DA RASTVARAJU POJEDINA JONSKA JEDINJENJA KAO I RAZLIČTA NE-JONSKA ORGANSKA JEDINJENJA
8. MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVRAČA I JEDINJENJA SA KOJIMA HEMIJSKI (UGLAVNOM) NE REAGUJU: KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA.
9. PIRIDIN IMA POSEBNA SVOJSTVA: HETEROCIKLIČNI AROMATIČNI AMIN KOJI JE SLABA BAZA. KAO I DRUGI AMINI GRADI SOLI SA KISELINAMA. UGLAVNOM JE HEMSKI SLABO REAKTIVAN, NEOGRANIČENO SE MEŠA SA GOTOVO SVIM RASTVARAČIMA I VODOM. **ŠIROKO SE KORISTI KAO RASTVARAČ U ORGANSKOJ HEMIJI.**

KETONI - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO "ZNAČAJNO" POLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI (ALDEHIDI SE NE KORISTE KAO RASTVARAČI JER SU ISUVIŠE HEMIJSKI REAKTIVNI)
2. IMAJU UMERENU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim 20$)
3. IMAJU ZNAČAJAN DIPOLNI MOMENAT (~ 3 D)
4. IMAJU ENOLIZABILNE ("KISELE") H ATOME VEZANE ZA C-ATOME SUSEDNE KARBONILNOM UGLJENIKU ALI ONI **NISU NI PRIBLIŽNO** KISELI KAO O-H, -CONH₂ ili CONHR .
5. NIŽI KETONI (2-PROPANON [ACETON], 2-BUTANON [METIL-ETIL KETON]) MEŠAJU SE SA VODOM
6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI SU 7 (NEUTRALNI)
7. STVARAJU SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA, ALI MNOGO SLABIJE SA ANJONIMA JER NE GRADE VODONIČNE VEZE. USLED TOGA MOGU DA RASTVARAJU I POJEDINA JONSKA JEDINJENJA (npr. NaI).
8. MEŠAJU SE SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA.

NITRILI - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO "ZNAČAJNO" POLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI. U PRAKSI, KAO RASTVARAČ SE **KORISTI SAMO JEDAN: ETAN-NITRIL [ACETONITRIL]**

IMA DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r = 37.5$)

1. IMA DIPOLNI MOMENAT (3.92 D)

2. NEMA IZRAZITO ENOLIZABILNE ("KISELE") H ATOME VEZANE ZA C-ATOM SUSEDAN $C\equiv N$ VEZI (ZA RAZLIKU OD H ATOMA KAO O-H, $-\text{CONH}_2$ ili CONHR).

3. MEŠA SE SA VODOM

4. pH VREDNOSTI RASTVORA U VODI JE 7 (NEUTRALAN)

5. STVARA SNAŽNE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA, ALI MNOGO SLABIJE SA ANJONIMA JER NE GRADE VODONIČNE VEZE. USLED TOGA MOŽE DA RASTVARA I POJEDINA JONSKA JEDINJENA (npr. NaI).

6. MEŠA SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA.

ZNAČAJNIJE KLASSE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

ESTRI - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO "UMERENO" POLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r < 10$)
3. IMAJU ZNAČAJAN DIPOLNI MOMENAT ($> 1.5 \text{ D}$)
4. NEMAJU IZRAZITO ENOLIZABILNE ("KISELE") H ATOME VEZANE ZA C-ATOME SUSEDNE KARBONILNOM UGLJENIKU (ZA RAZLIKU OD H ATOMA KAO O-H, -CONH₂ ili CONHR).
5. I NIŽI ESTRI (METANSKA K. ETIL ESTAR [ETIL-FORMIJAT], ETANSKA K. ETIL ESTAR [ETIL ACETAT] i dr. PRAKTIČNO SE NE MEŠAJU SA VODOM
6. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI/ALKOHOLIMA SU 7 (NEUTRALNI)
7. NE STVARAJU JAKE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA NITI ANJONIMA. NE RASTVARAJU UOBIČAJENA JONSKA JEDINJENJA.
8. MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA

ETRI - OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO "UMERENO" POLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ϵ_r ~5-10
2. DIPOLNI MOMENAT (~1-2 D)
3. NEMAJU ENOLIZABILNE H-ATOME
4. VEĆINA ETARA SE SLABO MEŠA SA VODOM (NEKOLIKO PROCENTA), KAO NPR. ETOKSI-ETAN [DIETIL-ETAR], 2-(izo-PROPOKSI)-PROPAN [DI-izo-PROPIL ETAR]. TETRAHIDROFURAN (THF), SE DELIMIČNO MEŠA SA VODOM. JEDINJENJA SA DVE ILI VIŠE ETARSKIH GRUPA (npr. 1,2-DIMETOKSI ETAN) POTPUNO SE MEŠAJU SA VODOM.
5. IZRAZITO SU ZAPALJIVI. AKO NISU STABILIZOVANI, GRADE PEROKSIDE SA KISEONIKOM IZ VAZDUHA, KOJI SU VRLO JAKI EKSPLOZIVI. (DEŠAVALE SU SE TEŠKE NESREĆE ZBOG EKSPLOZIJE PEROKSIDA U ETRIMA).
6. IZRAZITO SU STABILNI U ODNOSU NA BAZE (UKLJUČUJUĆI I ORGANO-METALNA JEDINJENJA).
7. SA JAKIM KISELINAMA REAGUJU RASKIDANJEM ETRASKE VEZE.
8. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI/ALKOHOLIMA SU 7 (NEUTRALNI)
9. OBIČNI ETRI NE STVARAJU JAKE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA NITI ANJONIMA. NE RASTVARAJU UOBIČAJENA JONSKA JEDINJENJA. (KRUNSKI ETRI SU IZUZETAK).
10. MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ALKOHOLIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA

ZNAČAJNIJE KLASE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

HALOGEN-ALKANI -OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO NEPOLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU, $\epsilon_r \sim 2-10$. 3. IMAJU NIZAK DIPOLNI MOMENAT ($\sim < 1$ D).
4. NEMAJU ENOLIZABILNE H-ATOME
5. IZUZETNO SLABO SE MEŠAJU SA VODOM (PRAKTIČNO SE NE MEŠAJU), KAO NPR. 1,1-DI-HLOR-METAN (**METILEN-HLORID**), 1,1,1-TRI-HLOR-METAN (**HLOROFORM**), 1,1,1,1-ČETIRI-HLOR-METAN (**UGLJEN TETRAHLORID**), **1,2-DI-HLOR-ETAN** itd. OSIM ČETIRI NAVEDENA PRIMERA, DRUGI HALOGEN-ALKANI SE REĐE KORISTE KAO RASTVARAČI.
6. POD OBIČNIM USLOVIMA NISU ZAPALJIVI NITI EKSPLOZIVNI.
7. OSIM **METILEN-HLORID-a**, POKAZUJU VISOKU HRONIČNU TOKSIČNOST I KANCEROGENOST.
8. STABILNI SU U ODNOSU NA OBIČNE KISELINE.
9. REAGUJU SA BAZAMA RAZLIČITIM REKCIJAMA (SUPSTITUCIJE, ELIMINACIJE i dr.)
10. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI/ALKOHOLIMA SU 7 (NEUTRALNI)
11. NE STVARAJU JAKE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA NITI ANJONIMA. NE RASTVARAJU UOBIČAJENA JONSKA JEDINJENJA.
12. MEŠAJU SE SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ALKOHOLIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA
13. FREONI SADRŽE VIŠE C-F I C-Cl VEZA I ALKANSKI NIZ RAZLIČITE DUŽINE. NISU TOKSIČNI, KANCEROGENI NITI REAKTIVNI, A KORISTE SE U RASHLADNIM UREĐAJIMA KAO MEDIJUM ZA IZMENJVANJE TOPLOTE.

ZNAČAJNIJE KLASSE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

AROMATIČNI UGLJOVODONICI -OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO NEPOLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU VRLO NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU, $\epsilon_r \sim 2$
3. IMAJU VRLO NIZAK DIPOLNI MOMENAT (~ 0.0 D)
4. NEMAJU ENOLIZABILNE H-ATOME
5. IZUZETNO SLABO SE MEŠAJU SA VODOM (PRAKTIČNO SE NE MEŠAJU).

KAO RASTVARAČI DANAS SE PRETEŽNO KORISTE TOLUEN I KSILENI (1,2-DIMETIL-BENZEN [o-KSILEN, 1,3-DIMETIL-BENZEN [m-KSILEN] I 1,4-DIMETIL-BENZEN [p-KSILEN]). IMAJU NISKU AKUTNU TOKSIČNOST, ALI ZNAČAJNU HRONIČNU TOKSIČNOST. BENZEN SE VIŠE NE KORISTI KAO RASTVARAČ, ZBOG VISOKE KANCEROGENOSTI, ALI SE EKSTENZIVNO KORISTI U INDUSTRIJI KAO REAKTANT.

6. ZAPALJIVI SU KAO VEĆINA DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA.
7. STABILNI SU U ODNOSU NA OBIČNE KISELINE I BAZE .
8. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI/ALKOHOLIMA SU 7 (NEUTRALNI)
9. NE STVARAJU JAKE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA NITI ANJONIMA. NE RASTVARAJU UOBIČAJENA JONSKA JEDINJENJA.
10. MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ALKOHOLIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA I ALKANIMA

ZNAČAJNIJE KLASSE ORGANSKIH RASTVARAČA

SAMO INFORMATIVNO

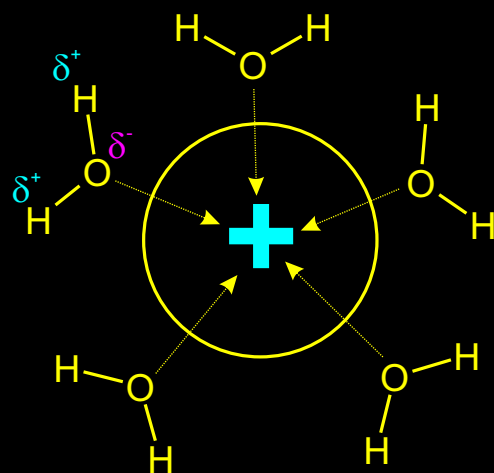
ALKANI -OSOBINE

1. KLASIFIKUJU SE KAO NEPOLARNI I APROTIČNI RASTVARAČI
2. IMAJU VRLO NISKU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ($\epsilon_r \sim 2$)
3. IMAJU VRLO NIZAK DIPOLNI MOMENAT (~ 0.0 D)
4. NEMAJU ENOLIZABILNE H-ATOME
5. IZUZETNO SLABO SE MEŠAJU SA VODOM (PRAKTIČNO SE NE MEŠAJU).
EKSTENZIVNO SE KORISTE KAO RASTVARAČI (PENTAN, HEKSAN, HEPTAN, CIKLOHEKSAN, SMESE ALKANA POZNATE KAO PETROL-ETAR I MEDICINSKI BENZIN [ZAVISNO OD INTERVALA KLJUČANJA]).
6. ZAPALJIVI SU KAO VEĆINA DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA.
7. STABILNI SU U ODNOSU NA OBIČNE KISELINE I BAZE .
8. pH VREDNOSTI NJIHOVIH RASTVORA U VODI/ALKOHOLIMA SU 7 (NEUTRALNI)
9. NE STVARAJU JAKE JON-DIPOL INTERAKCIJE SA KATJONIMA NITI ANJONIMA. NE RASTVARAJU UOBIČAJENA JONSKA JEDINJENJA.
10. MEŠAJU SA VEĆINOM DRUGIH ORGANSKIH RASTVARAČA I JEDINJENJA I TO: ALKOHOLIMA, ESTRIMA, KARBOKSILNIM KISELINAMA, KARBOKSAMIDIMA, NITRILIMA, ETRIMA, HALOGEN-ALKANIMA, AROMATIČNIM UGLJOVODONICIMA.

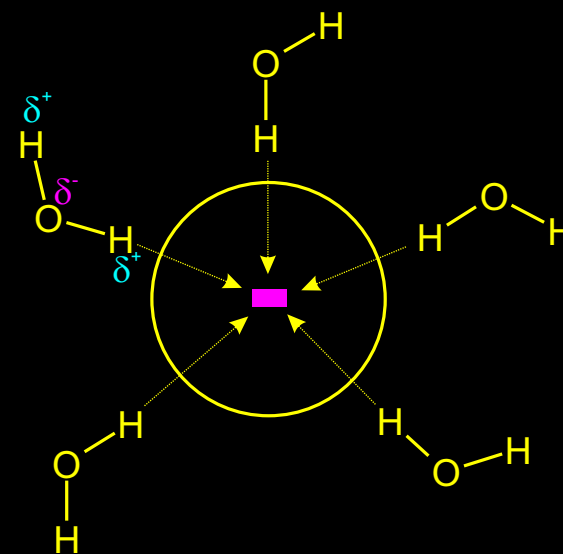
-UTICAJ RASTVARAČA NA S_N2 SUPSTITUCIJE

PROTIČNI RASTVARAČI (ALKOHOLI, VODA, KARBOKSILNE KISELINE) SOLVATIZUJU I KATJONE I ANJONE, KAO ŠTO JE PRETHODNO PRIKAZANO. SOLVATACIJA ANJONA SMANJUJE NJIHOVU AKTIVNOST KAO NUKLEOFILA.

SOLVATACIJA KATJONA I ANJONA U PROTIČNIM RASTVARAČIMA. PRIMER: VODA



DOBRA SOLVATACIJA



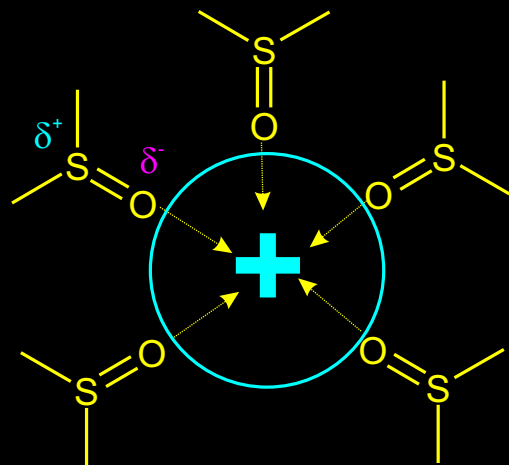
DOBRA SOLVATACIJA

I KATJONI I ANJONI SU DOBRO SOLVATIZOVANI. ANJONI SU SOLVATIZOVANI TAKO ŠTO GRADE VODONIČNE VEZE SA RASTVARAČEM (VODA, ALKOHOLI).

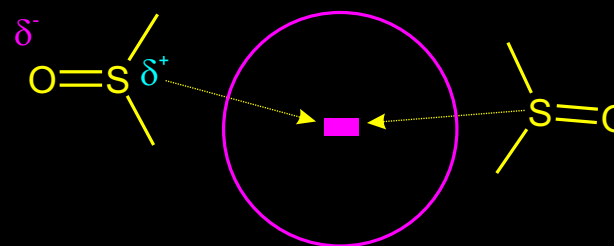
POŠTO SU ANJONI I NUKLEOFILI (npr. Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃-O⁻ itd.) SOLVATACIJA IH DEAKTIVIRA (SMANJUJE IM NUKLEOFILNOST), JER SU OKRUŽENI "OKLOPOM" RASTVARAČA.

-UTICAJ RASTVARAČA NA S_N2 SUPSTITUCIJE

SOLVATACIJA KATJONA I ANJONA U POLARNIM APROTIČNIM RASTVARAČIMA. PRIMER: DMSO



DOBRA SOLVATACIJA



SLABA SOLVATACIJA

APROTIČNI POLARNI RASTVARAČI (DMSO, *N,N*-DI-METIL-FORMAMID [DMF], ACETON, CH₃-CN) DOBRO SOLVATIZUJU KATJONE. MEĐUTIM, POŠTO NE MOGU DA GRADE VODONIČNE VEZE, SLABO SOLVATIZUJU ANJONE.

ANJONI KOJI SU NUKLEOFILI (npr. Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃-O⁻ itd.), **DALEKO SU AKTIVNIJI KADA NISU SOLVATIZOVANI**, JER TADA NISU OKRUŽENI "OKLOPOM" RASTVARAČA.

POSLEDICA: BRZINA S_N2 SUPSTITUCIJE SA ANJONSKIM NUKLEOFILIMA SE POVEĆAVA, ČESTO DRASTIČNO, U APROTIČNIM POLARNIM RASTVARAČIMA (DMSO, DMF itd).

-UTICAJ RASTVARAČA NA S_N2 SUPSTITUCIJE

"ZNAČAJNO" POLARNI APROTIČNI RASTVARAČI I "IZUZETNO" POLARNI APROTIČNI RASTVARAČI MNOGOSTRUKO UBRZAVAJU S_N2 SUPSTITUCIJE, POSEBNO KADA JE NUKLEOFIL ANJON.

RAZLOG: ANJON JE "OGOLJEN", TJ. NIJE SOLVATIZOVAN I STOGA BRŽE REAGUJE SA ELEKTROFILIMA KAO ŠTO SU HALOGEN-ALKANI, SULFONATNI ESTRI I DR..

"ZNAČAJNO" POLARNI (APROTIČNI)

1. MEŠAJU SE SA VODOM,
2. RASTVARAJU POJEDINA JONSKA JEDINJENJA
3. NEMAJU "KISELE" *H* ATOME
(KAO *-O-H*)
4. IMAJU DIELEKTRIČNU KONSTANTU ϵ_r
(~10-40) I/ILI DIPOLNI MOMENAT (~2-4 D).

PRIMERI: ACETON, CH₃CN

MOGU DA UBRZAJU S_N2 SUPSTITUCIJU

**>~1000 X, U ODNOSU NA ALKOHOLNE
RASTVARAČE ILI VODU**

"IZUZETNO" POLARNI (APROTIČNI)

1. MEŠAJU SE SA VODOM,
2. POTPUNO RASTVARAJU MNOGA JONSKA JEDINJENJA
3. NEMAJU "KISELE" *H* ATOME
(KAO *-O-H*)
4. IMAJU DIELEKTRIČNU KONSTANTU
 ϵ_r (~40-50) I/ILI DIPOLNI MOMENAT (~4 D).

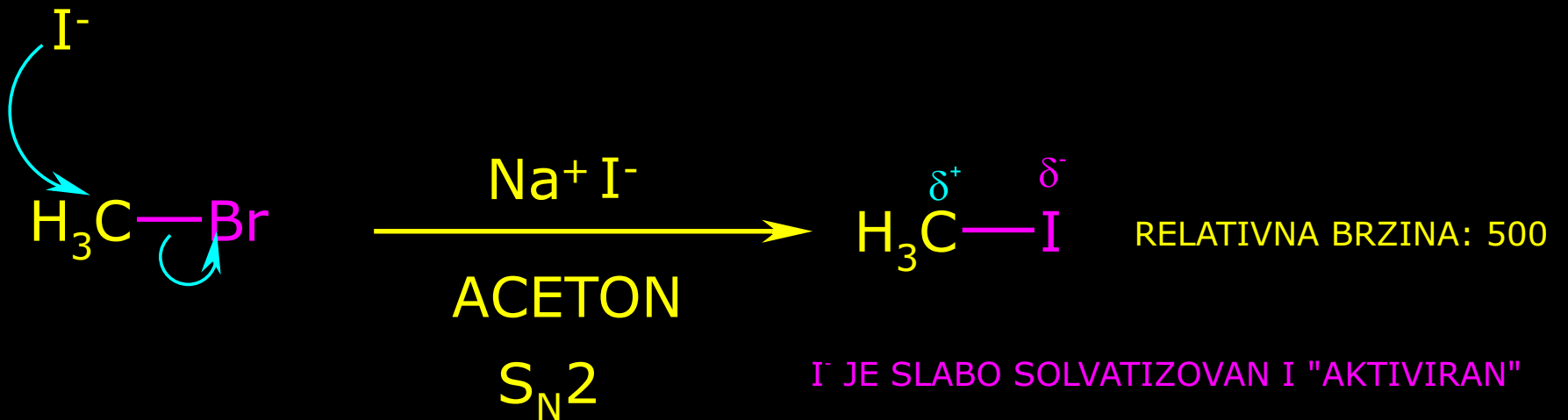
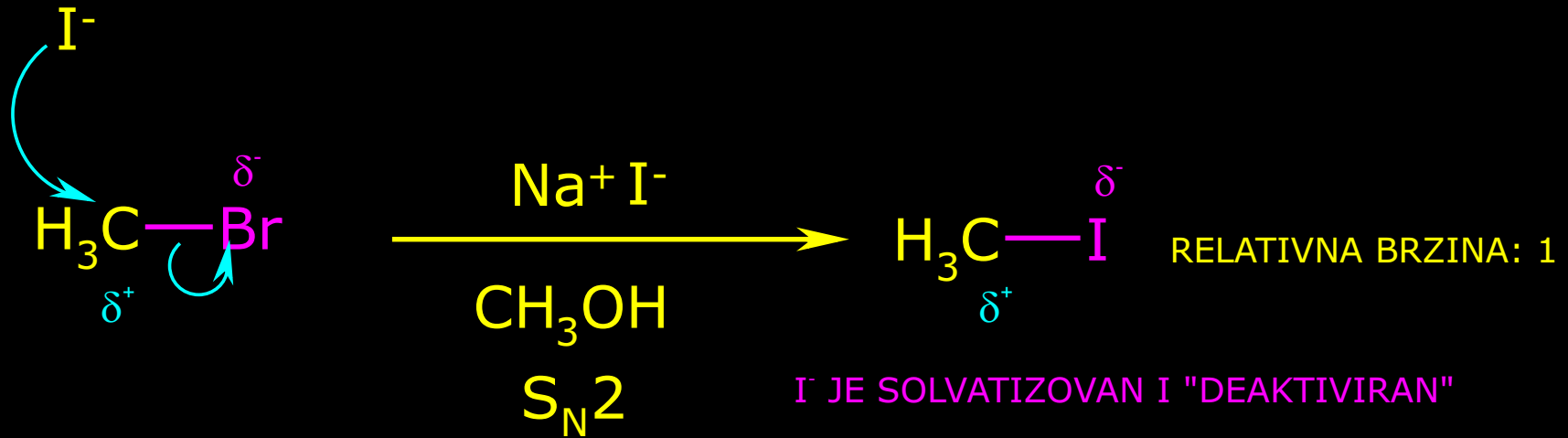
PRIMERI: N,N-DIMETILFORMAMID, (DMF),
DIMETIL-SULFOKSID, (DMSO)

MOGU DA UBRZAJU S_N2 SUPSTITUCIJU

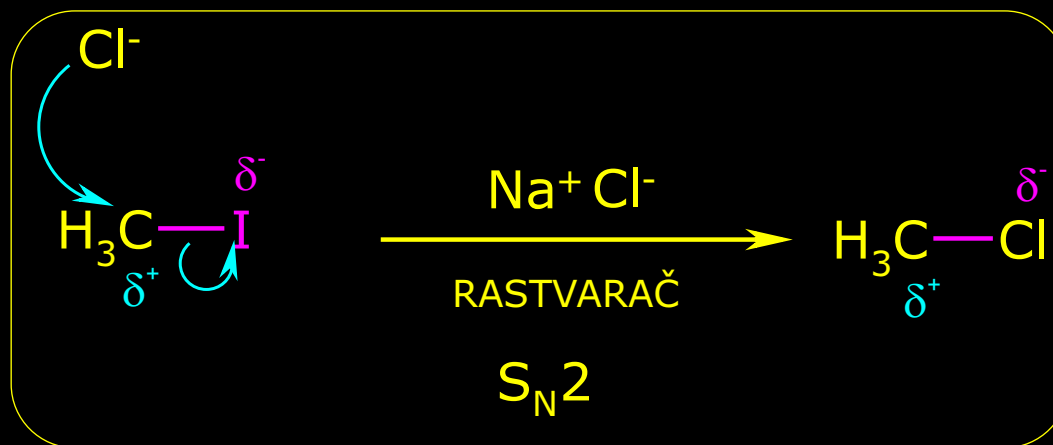
**>~1 000 000 X, U ODNOSU NA
ALKOHOLNE RASTVARAČE ILI VODU**

-UTICAJ RASTVARAČA NA S_N2 SUPSTITUCIJE

PRIMER:



-UTICAJ RASTVARAČA NA S_N2 SUPSTITUCIJE

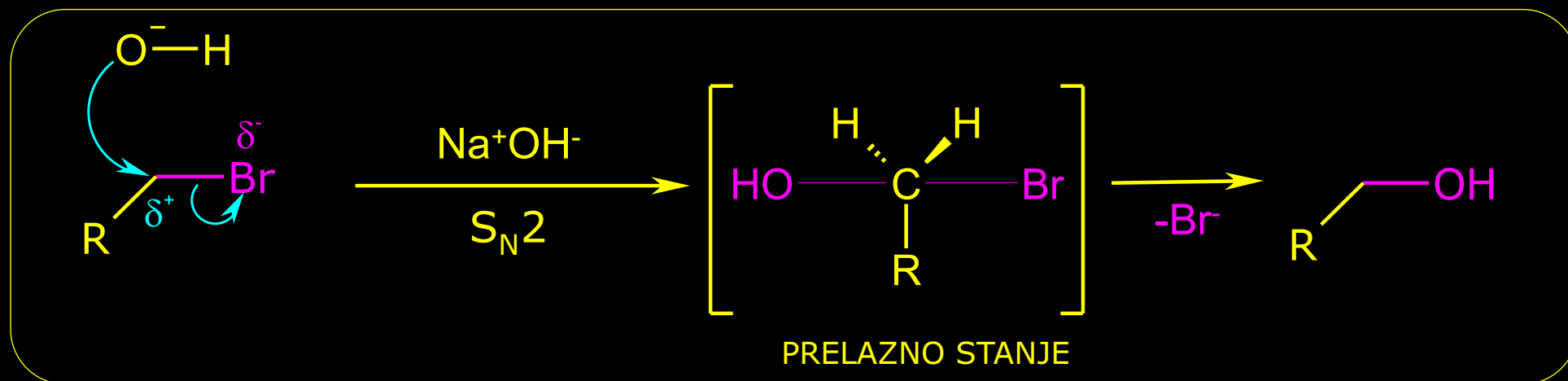


RASTVARAČ		RELATIVNA BRZINA REAKCIJE	UZROK
CH ₃ -O-H	PROTIČAN	1	Cl ⁻ JE SOLVATIZOVAN I "DEAKTIVIRAN"
	PROTIČAN	12,5	
	PROTIČAN	45,3	
	"IZUZETNO" POLARAN, APROTIČAN	1 200 000	

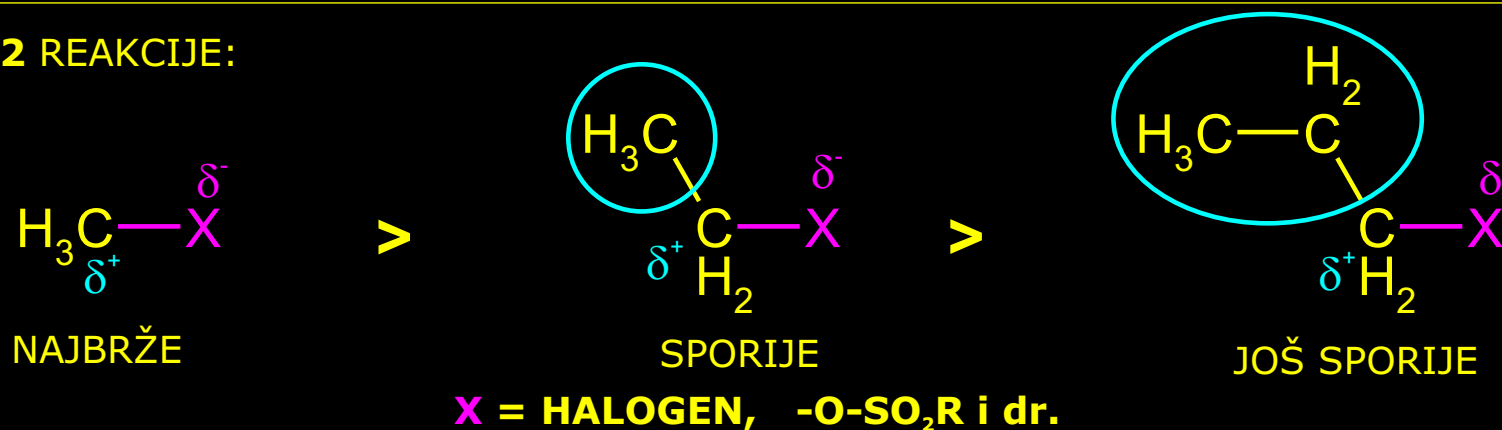
-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE

KOD ELEKTROFILNIH REAKTANATA, KAO ŠTO SU PRIMARNI HALOGEN-ALKANI, SULFONATNI ESTRI I DRUGI, JAVLJA SE STERNO NAGOMILAVANJE OKO REAKCIONOG CENTRA. STERNO NAGOMILAVANJE ZAVISI OD VELIČINE SUPSTITUENTA (R GRUPE), KOJI JE SUSEDAN REAKCIONOM CENTRU (HEMA NIŽE). UKOLIKO JE R GRUPA VEĆA, UTOLIKO ĆE SE PRELAZNO STANJE TEŽE FORMIRATI I REAKCIJA BITI SPORIJA.

OPŠTI PRIMER:



BRZINA S_N2 REAKCIJE:



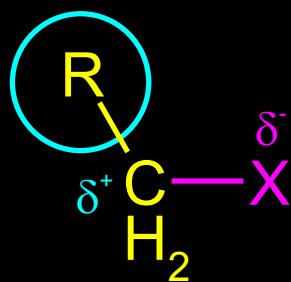
-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE (nastavak)

KOD ELEKTROFILNIH REAKTANATA (HALOGEN-ALKANI, SULFONATNI ESTRI I DRUGI), STERNO NAGOMILAVANJE OKO REAKCIONOG CENTRA IZUZETNO RASTE U NIZU **PRIMARNI, SEKUNDARNI TERCIJERNI**.

ZBOG TOGA JE PRELAZNO STANJE KOD SEKUNDARNIH REAKTANATA DALEKO MANJE STABILNO NEGO KOD PRIMARNIH, USLED ČEGA JE I REAKCIJA DALEKO SPORIJA.

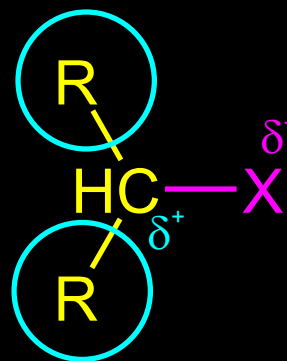
KOD TERCIJERNIH REAKTANATA, PRELAZNO STANJE PRAKTIČNO I NE POSTAJE NITI DOLAZI DO S_N2 SUPSTITUCIJE. DOLAZI DO ALTERNATIVNE REAKCIJE, PRE SVEGA E2 ELIMINACIJE.

RELATIVNA BRZINA S_N2 REAKCIJE:

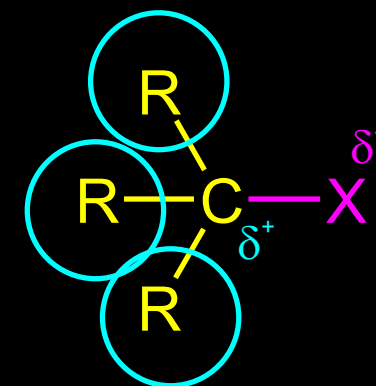


BRZO

>>



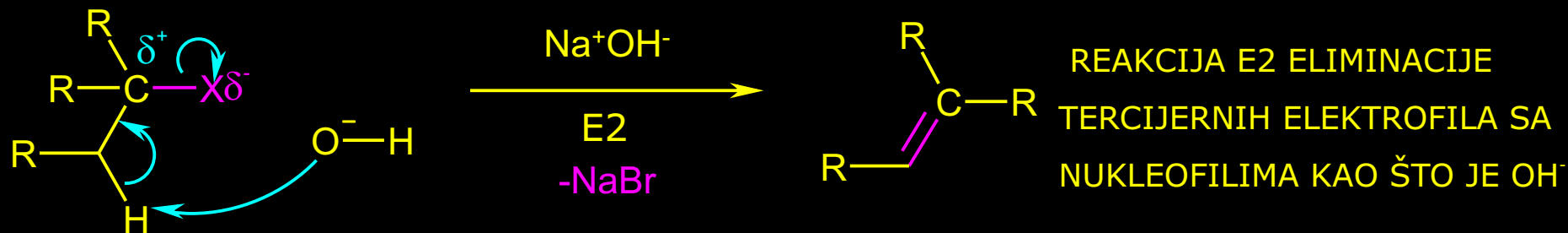
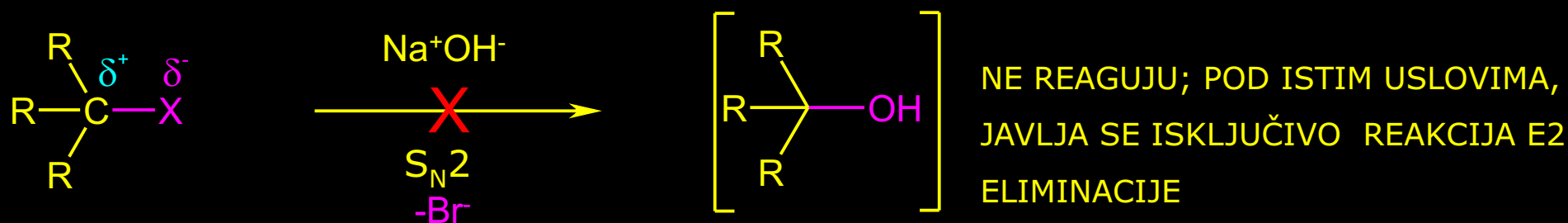
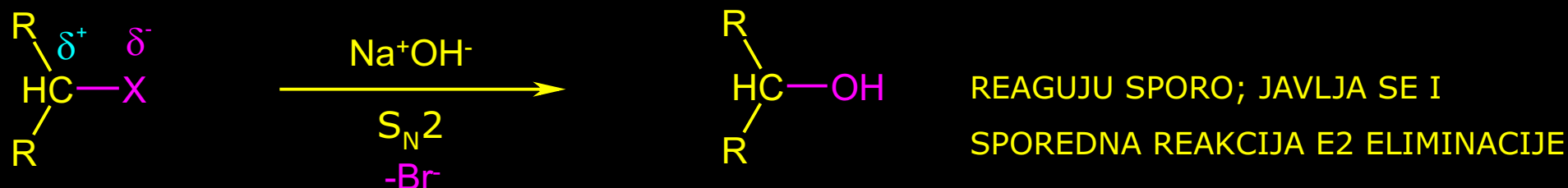
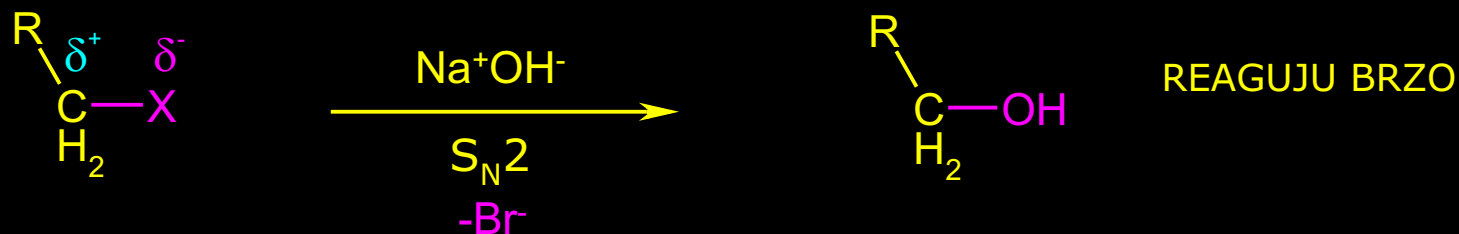
DALEKO SPORIJE



NE REAGUJE

X = HALOGEN, -O-SO₂R i dr.

-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE (nastavak)

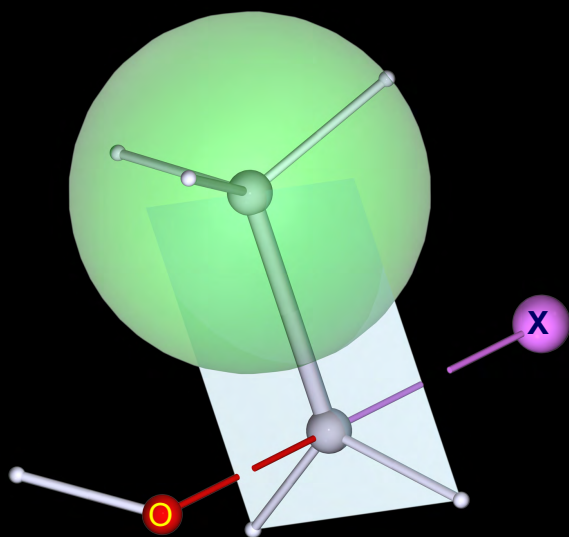


X = HALOGEN, -O-SO₂R i dr.

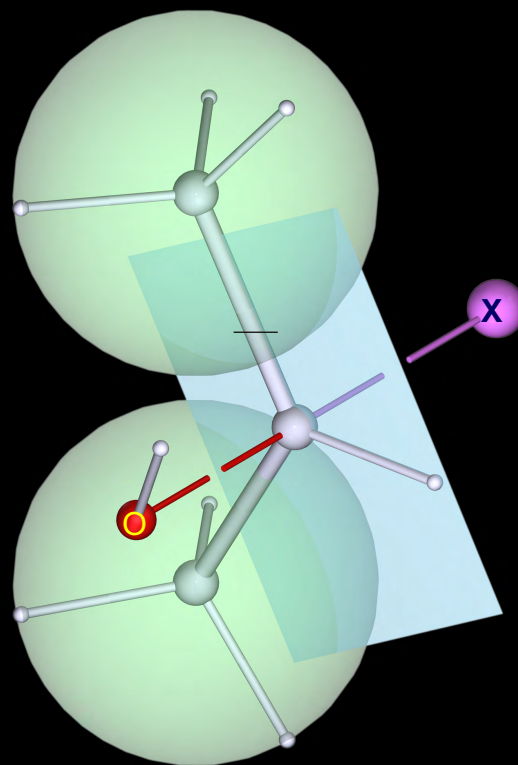
-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE (nastavak)

STRUKTURA S_N2 PRELAZNIH STANJA KOD PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH ELEKTROFILNIH REAKTANATA (HALOGEN-ALKANI, SULFONATNI ESTRI I DRUGI),

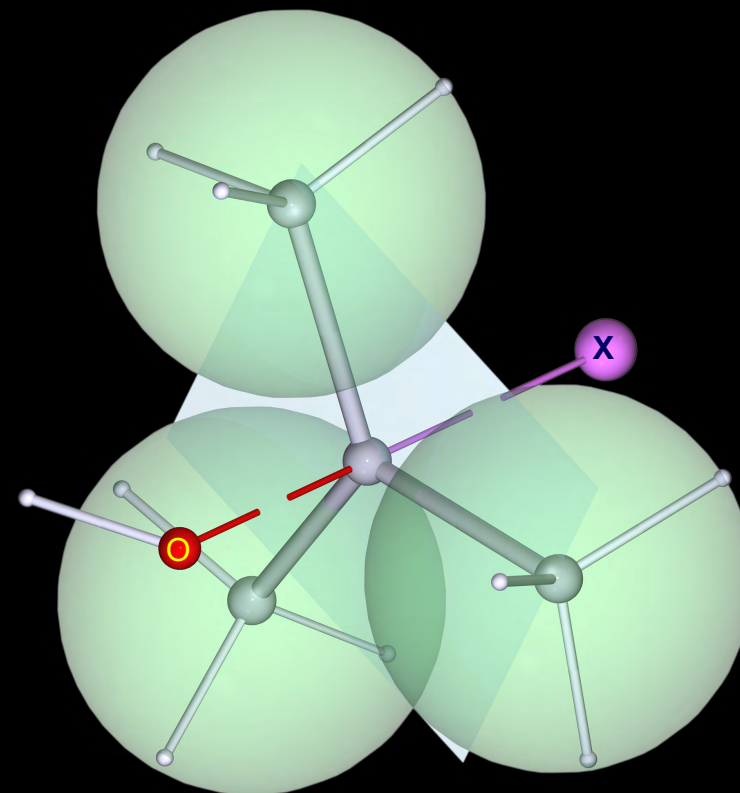
PRELAZNA STANJA - SADRŽE PETO-KOORDINACIONI ("PETO-KOVALENTNI" !!!) UGLJENIK



PRIMARNI; PRELAZNO STANJE LAKO POSTAJE I ENERGETSKI JE POVOLJNO



SEKUNDARNI; PRELAZNO STANJE TEŠKO POSTAJE I ENERGETSKI JE RELATIVNO NEPOVOLJNO

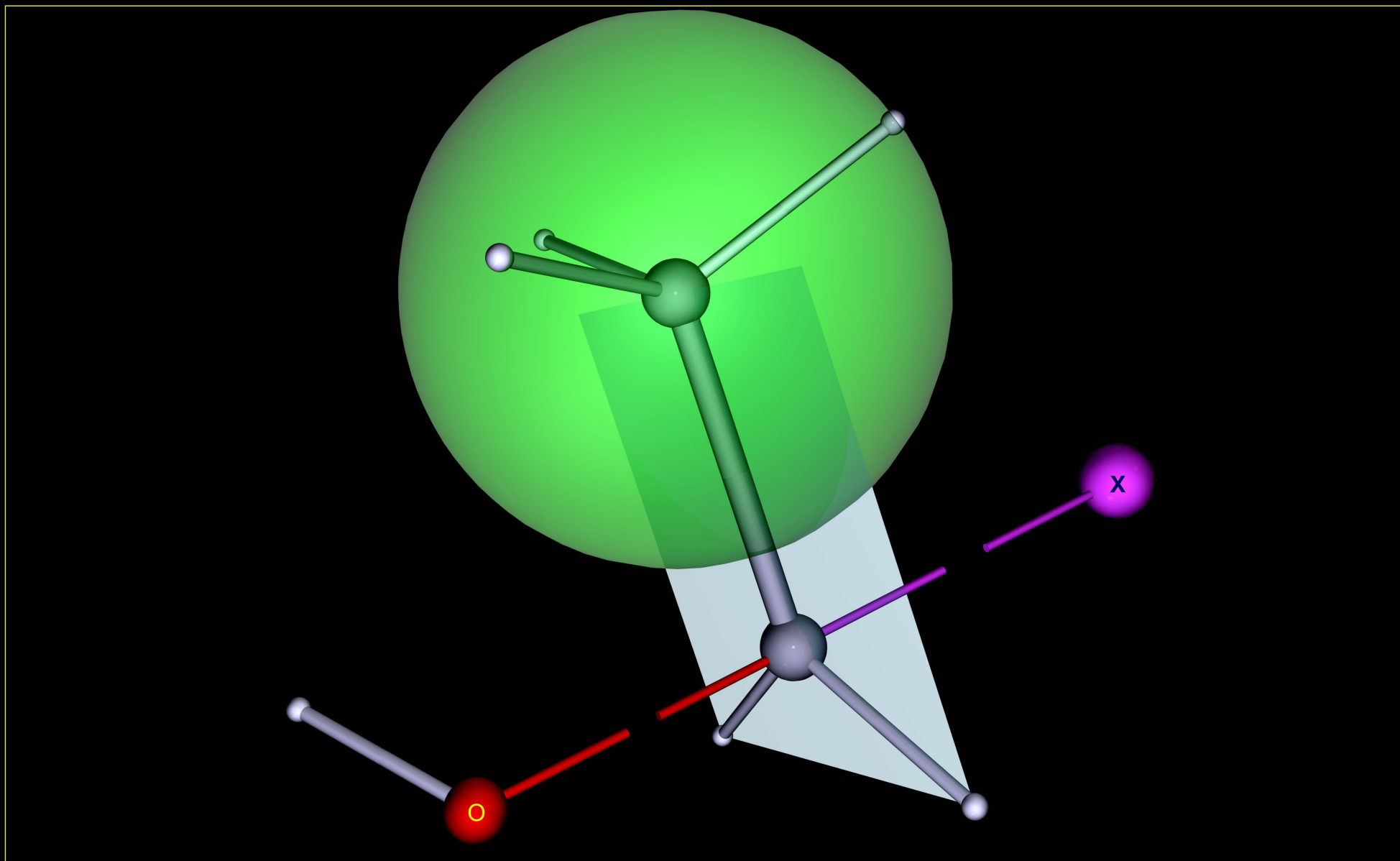


TERCIJERNI; PRELAZNO STANJE PRAKTIČNO NE POSTAJE I ENERGETSKI JE KRAJNJE NEPOVOLJNO

X = HALOGEN, -O-SO₂R i dr.

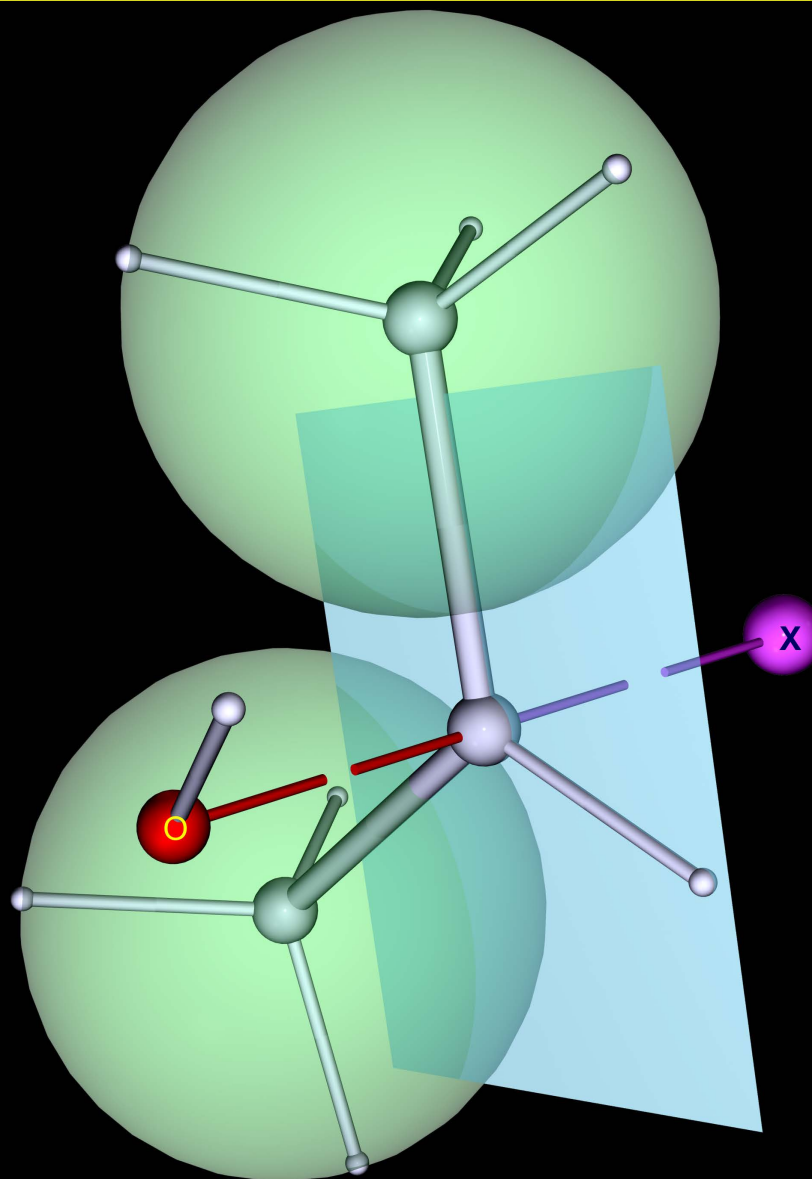
-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE (nastavak)

3D MODEL PRELAZNOG STANJA KOD PRIMARNIH ELEKTROFILA (PRIM. HALOGEN-ALKANA i dr).



-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE (nastavak)

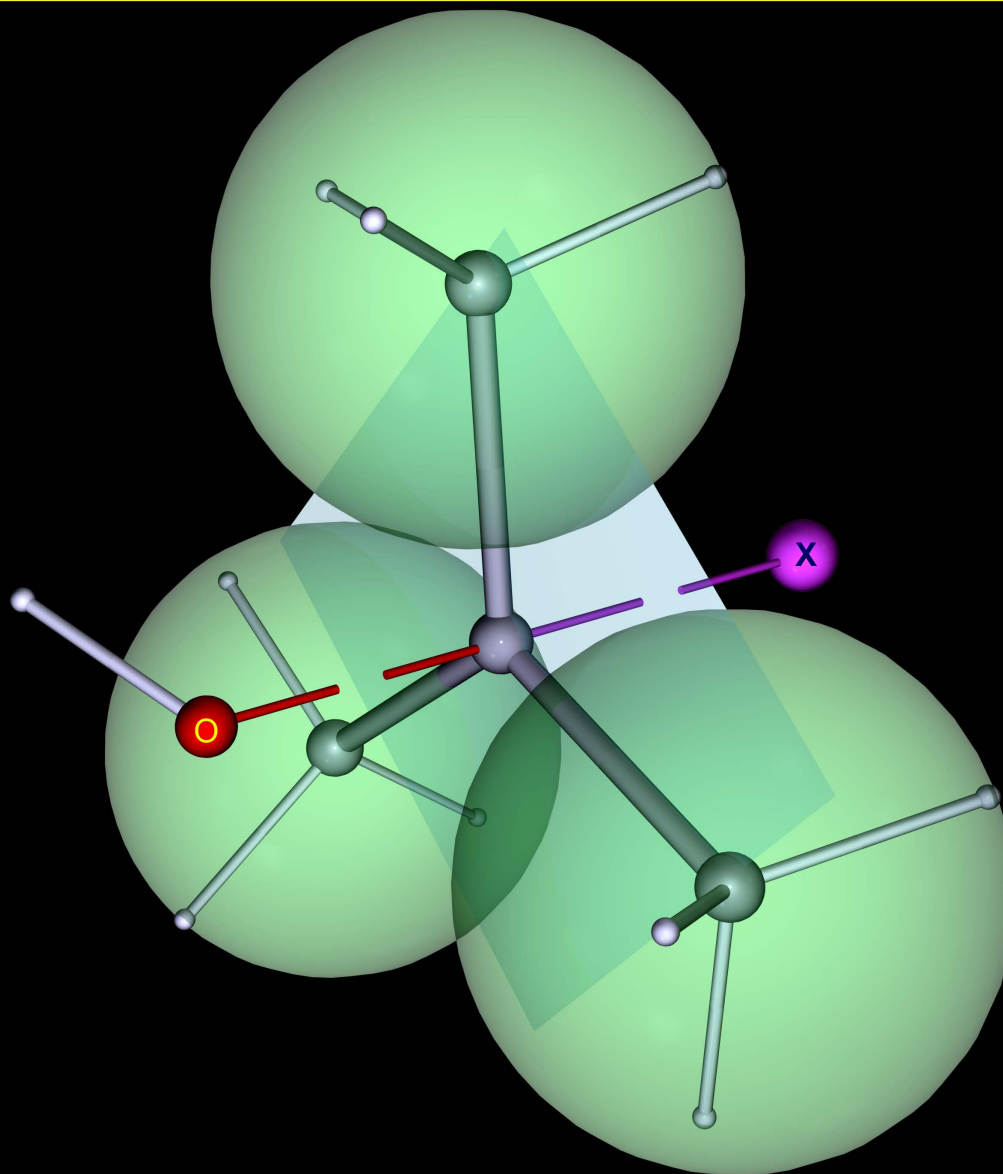
3D MODEL PRELAZNOG STANJA KOD SEKUNDARNIH ELEKTROFILA (SEK. HALOGEN-ALKANA i dr).



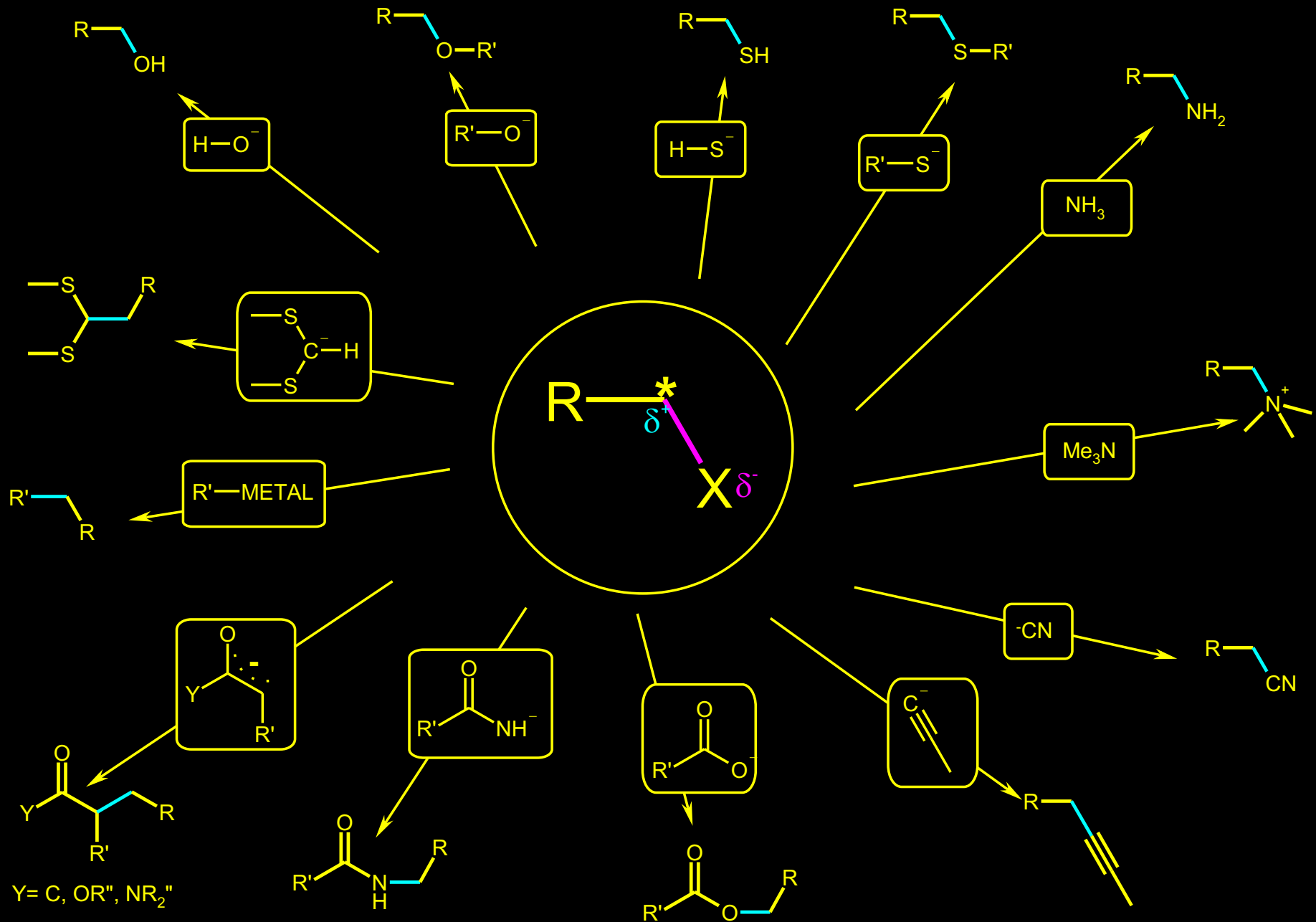
-UTICAJ 3D STRUKTURE PRELAZNOG STANJA NA S_N2 SUPSTITUCIJE (nastavak)

3D MODEL PRELAZNOG STANJA KOD TERCIJERNIH ELEKTROFILA (TERC. HALOGEN-ALKANA i dr).

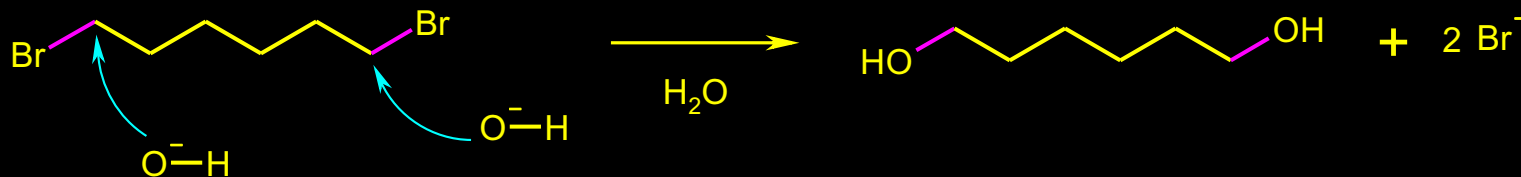
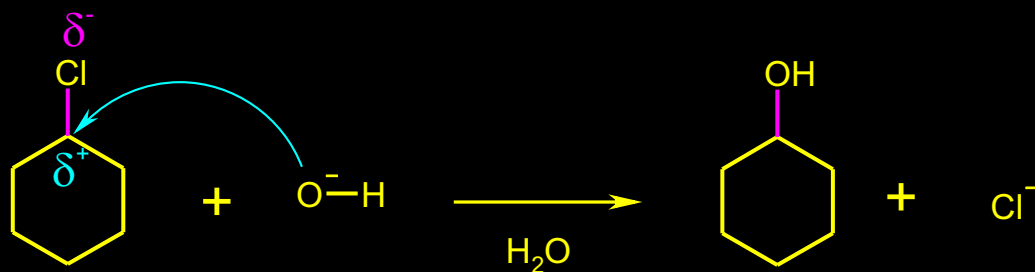
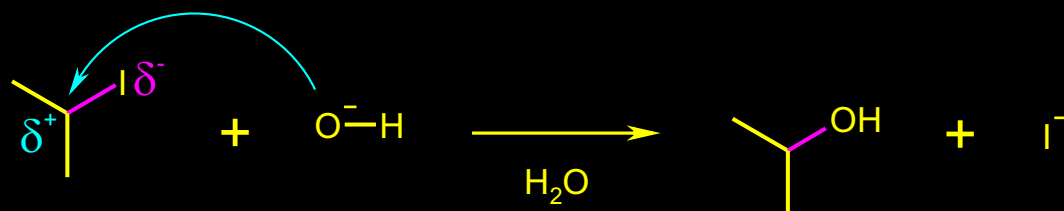
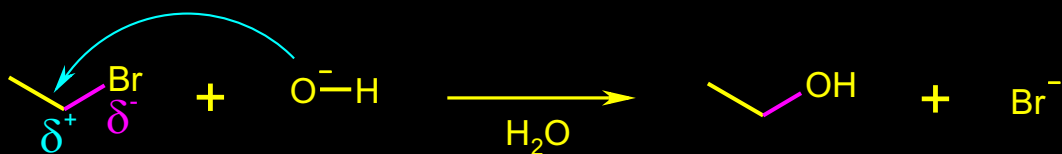
- PRAKTIČNO NE POSTAJE



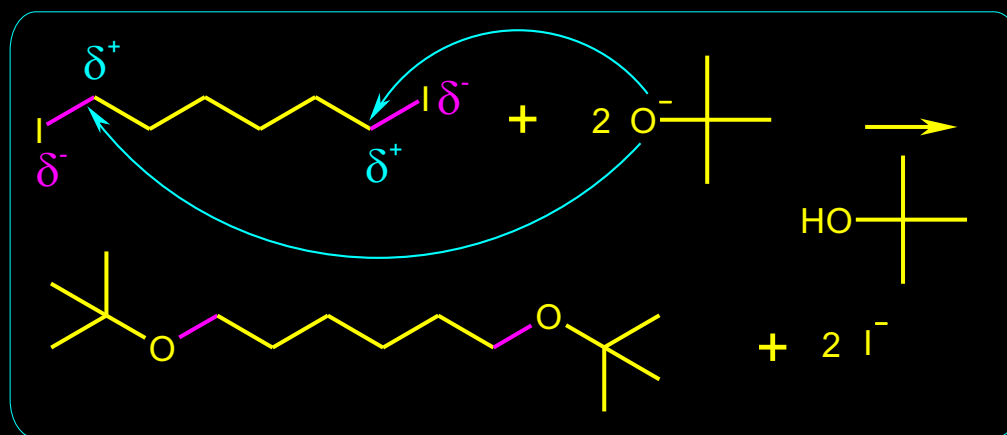
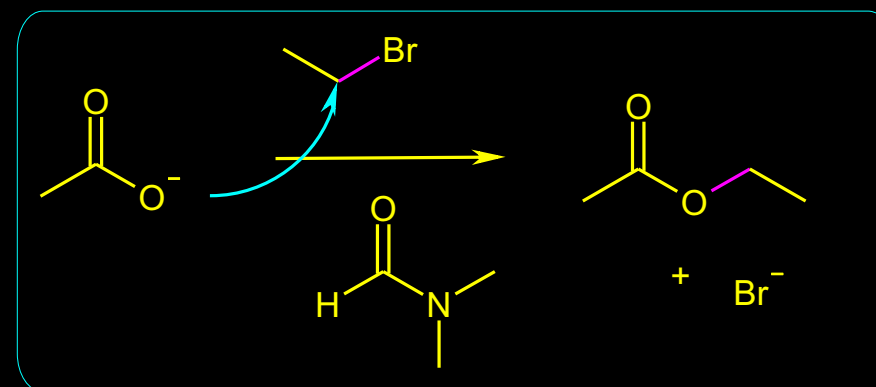
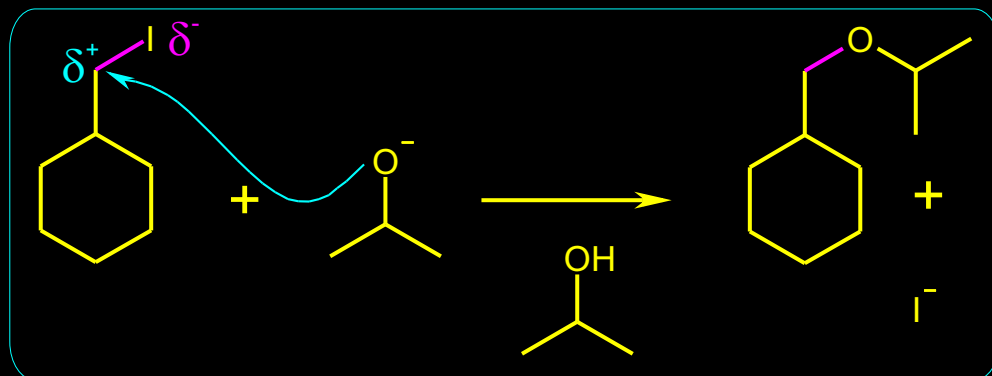
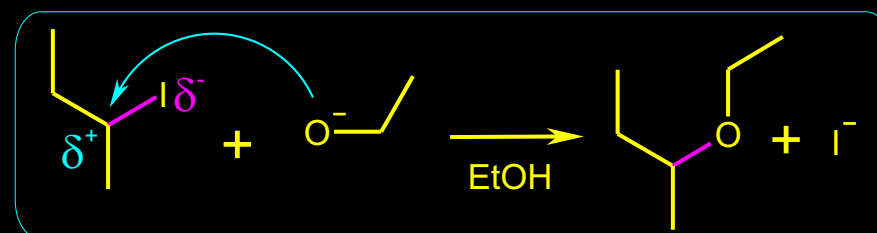
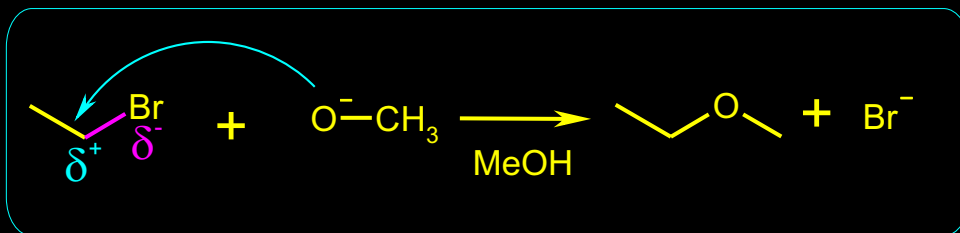
SHEMATSKI PREGLED BIMOLEKULSKIH NUKLEOFILNIH SUPSTITUCIJA (S_N2) PRIMARNIH I SEKUNDARNIH HALOGEN-ALKANA RAZLIČITIM NUKLEOFILIMA:



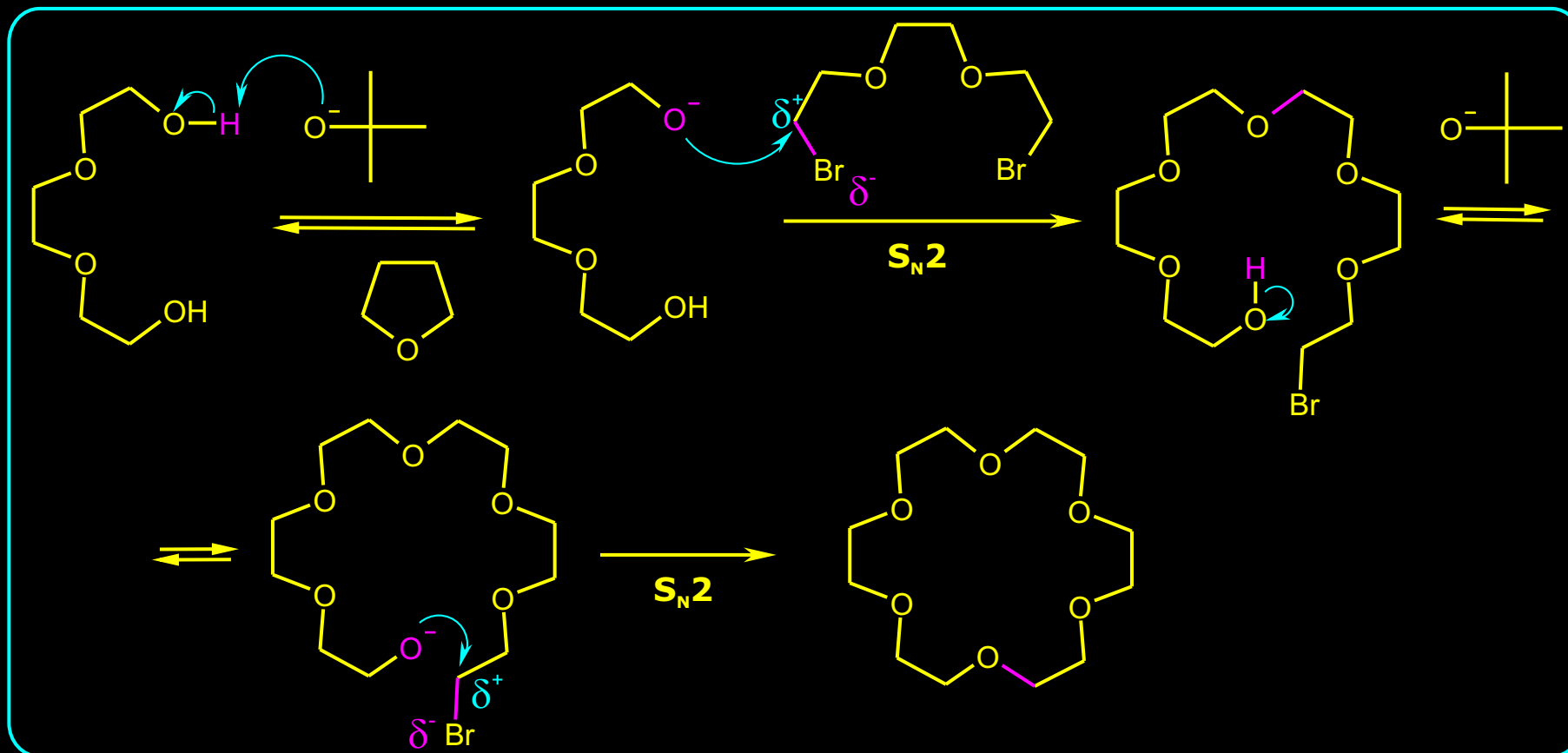
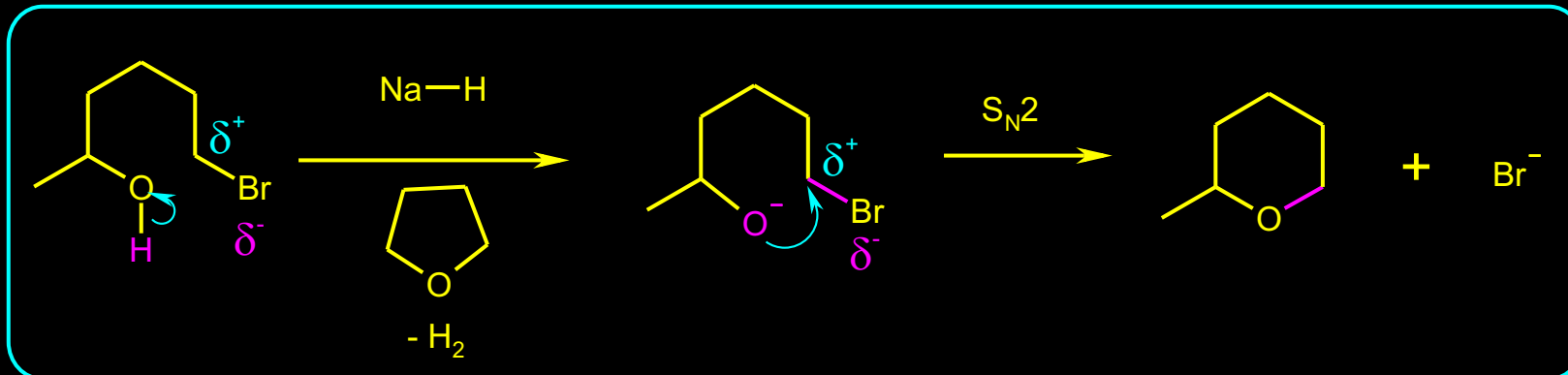
KISEONIČNI NUKLEOFILI : POSTAJANJE ALKOHOLA IZ PRIMARNIH
(I SEKUNDARNIH) HALOGEN-ALKANA



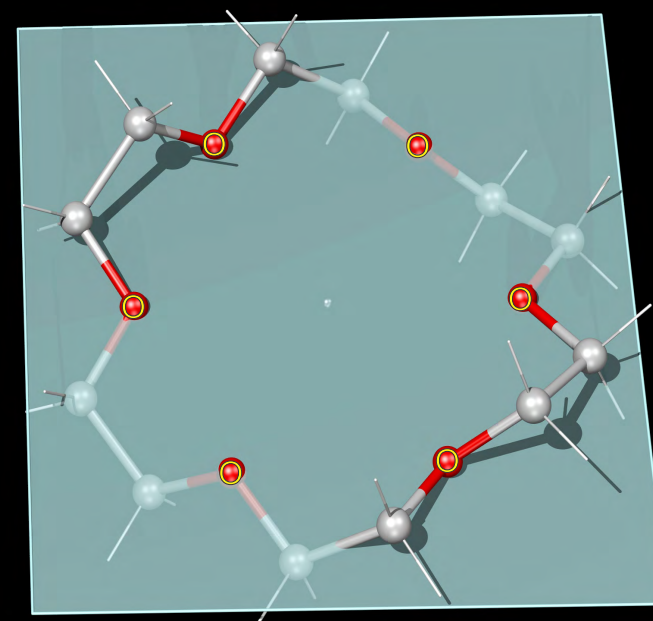
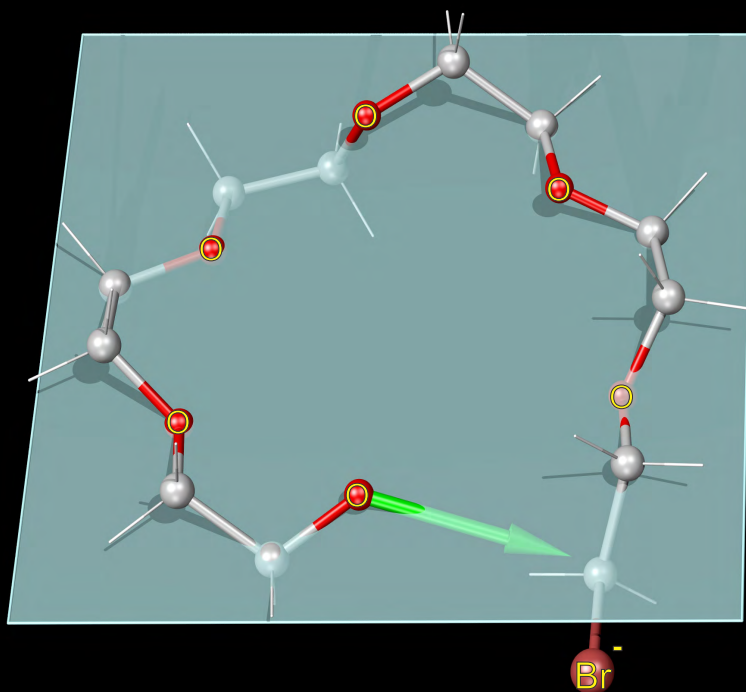
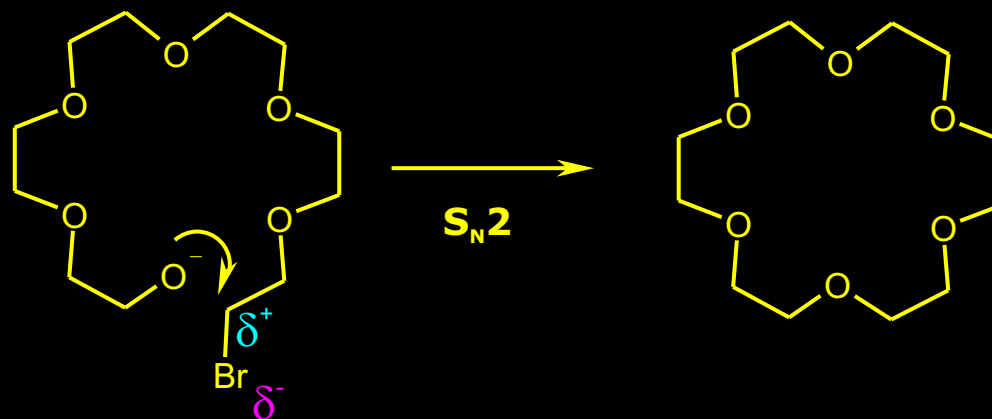
KISEONIČNI NUKLEOFILI : POSTAJANJE ETARA I ESTARA IZ PRIMARNIH
(I SEKUNDARNIH) HALOGEN-ALKANA



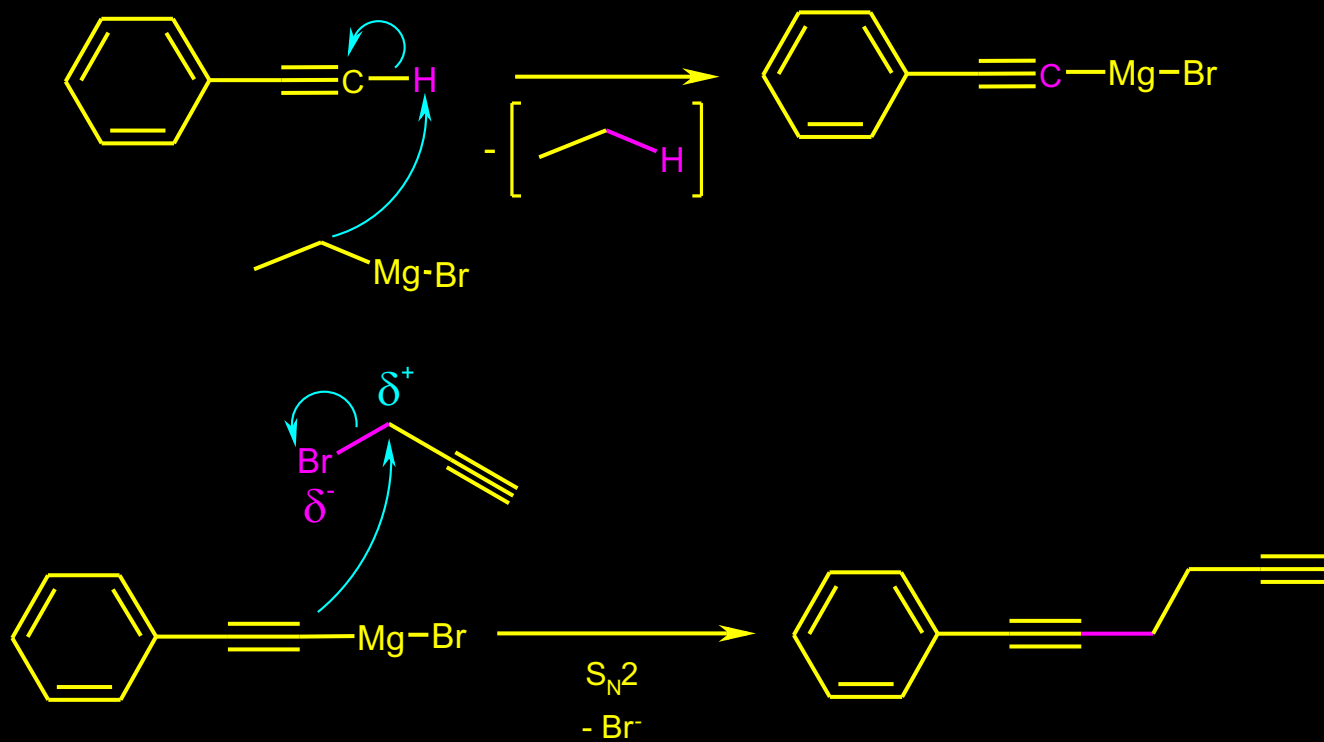
KISEONIČNI NUKLEOFILI : POSTAJANJE CIKLIČNIH ETARA IZ HALOGEN-ALKANA



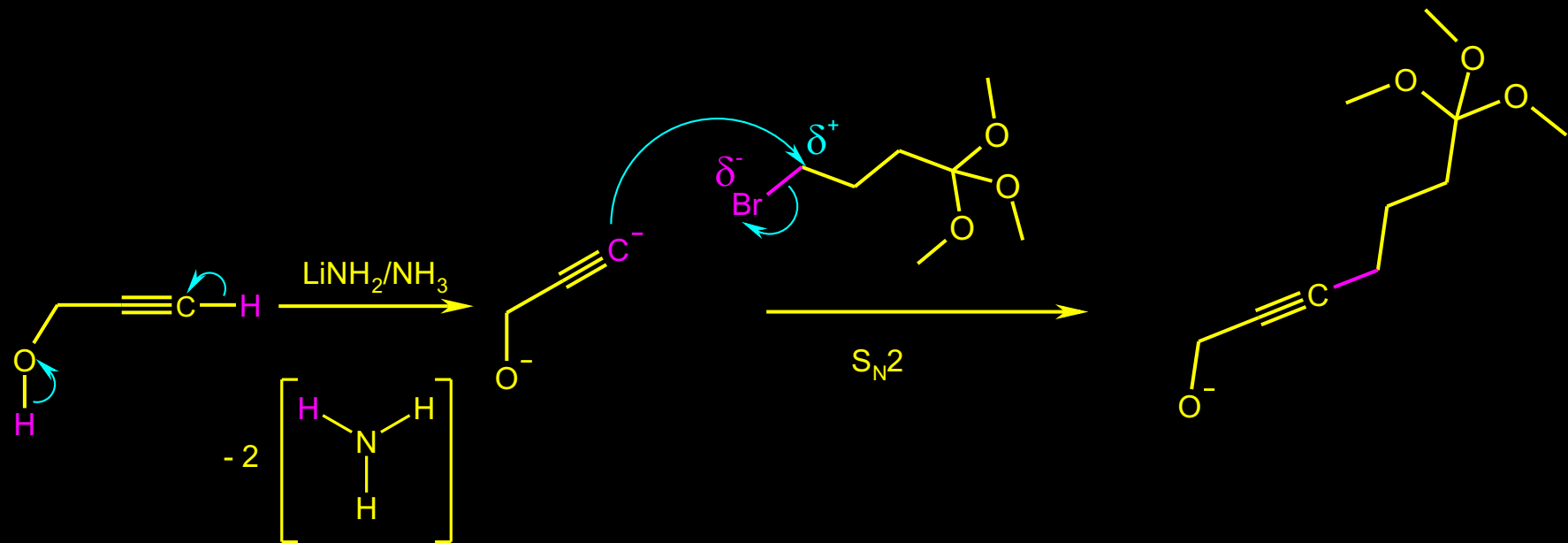
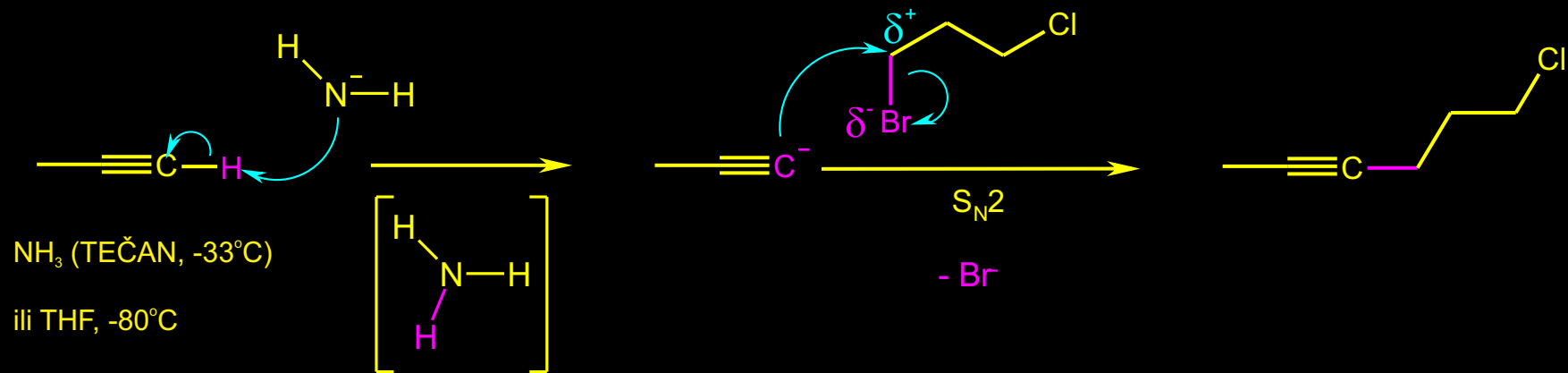
KISEONIČNI NUKLEOFILI : POSTAJANJE ALKOHOLA, ETARA I ESTARA IZ PRIMARNIH
(I SEKUNDARNIH) HALOGEN-ALKANA



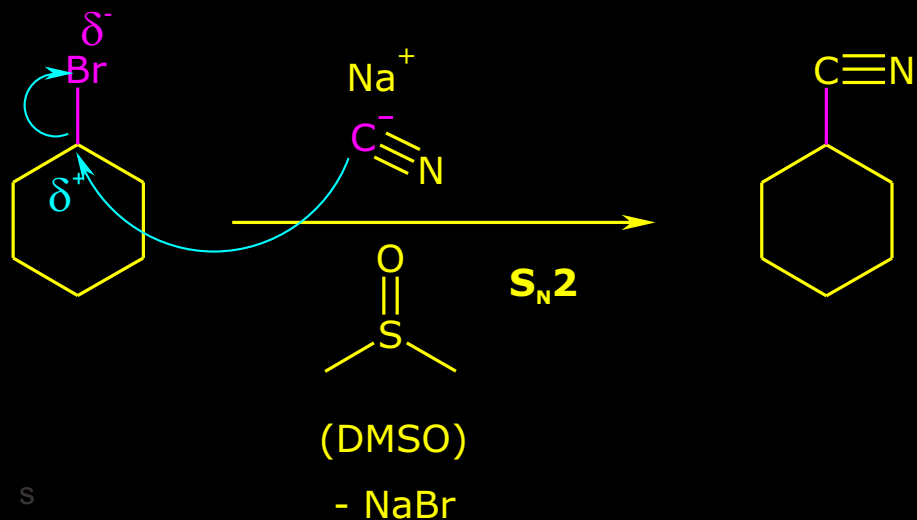
UGLJENIČNI NUKLEOFILI (KARBANJONI) : POSTAJANJE NOVE C-C VEZE
ACETILIDNI ANJONI KAO NUKLEOFILI



UGLJENIČNI NUKLEOFILI (KARBANJONI) : POSTAJANJE NOVE C-C VEZE
ACETILIDNI ANJONI KAO NUKLEOFILI

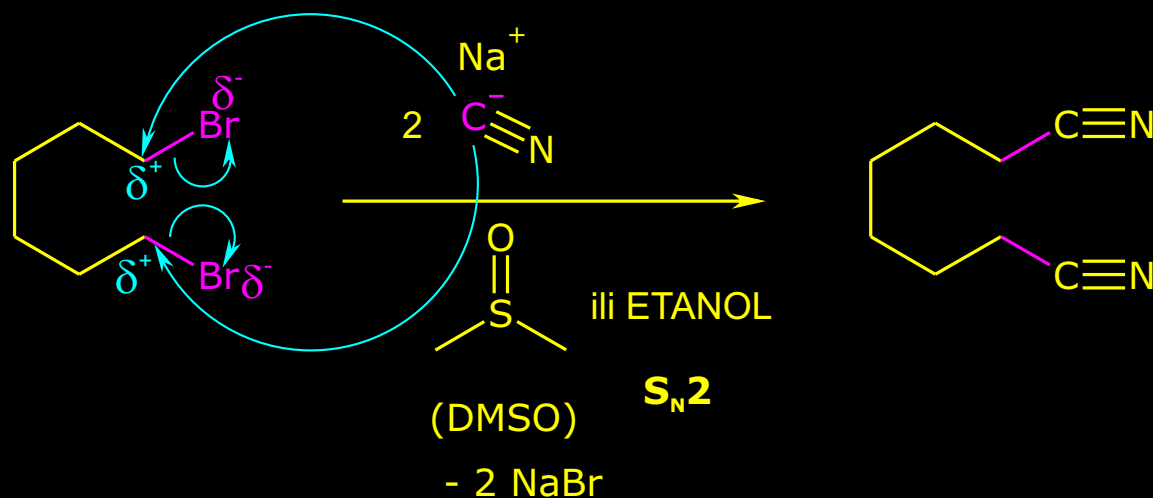


UGLJENIČNI NUKLEOFILI (KARBANJONI) : POSTAJANJE NOVE C-C VEZE
CIJANIDNI ANJON KAO NUKLEOFIL

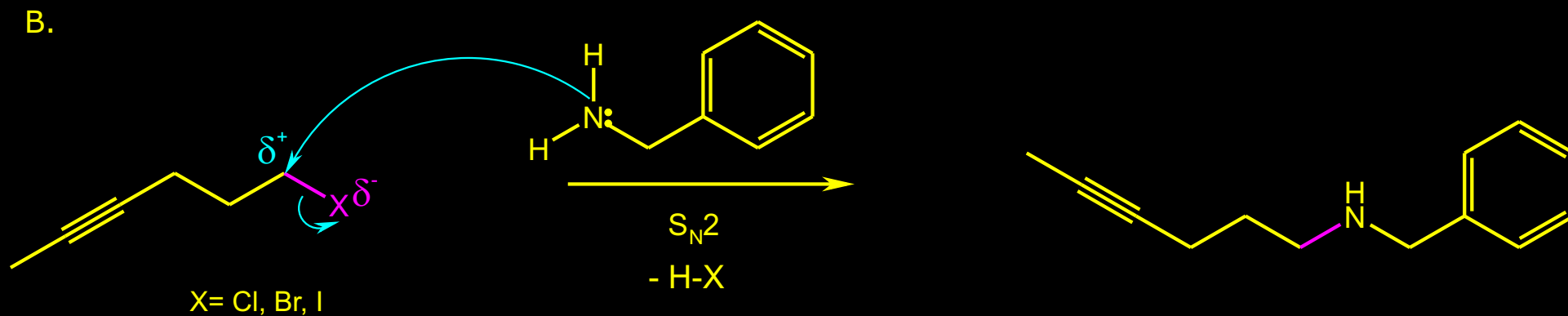
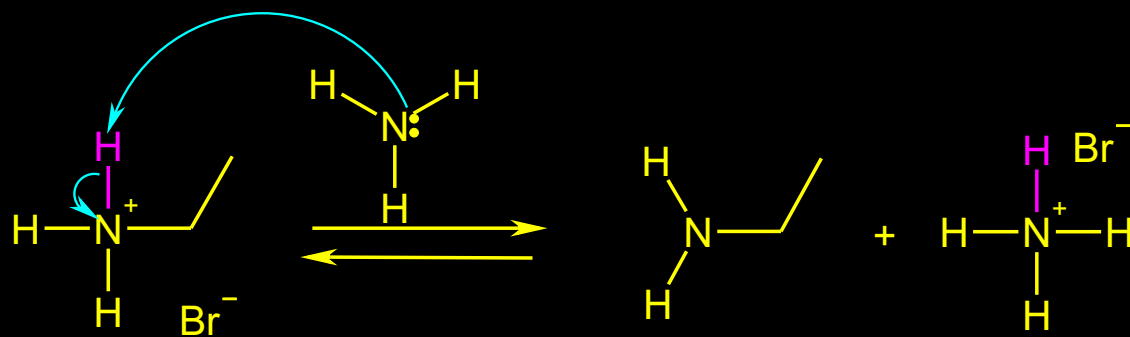
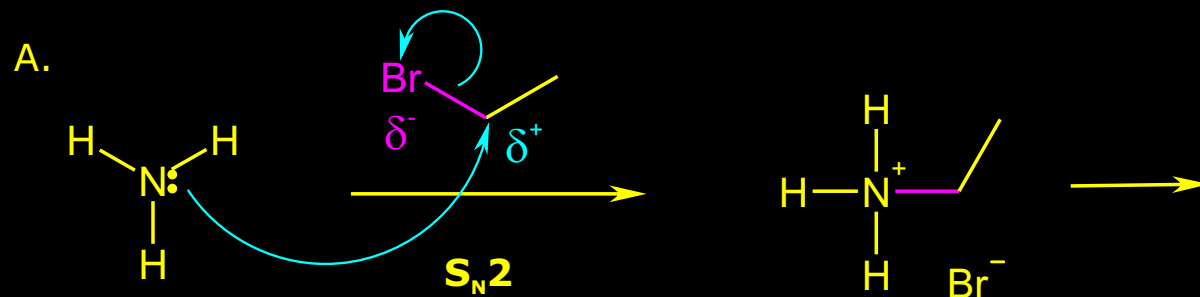


NAPOMENA:

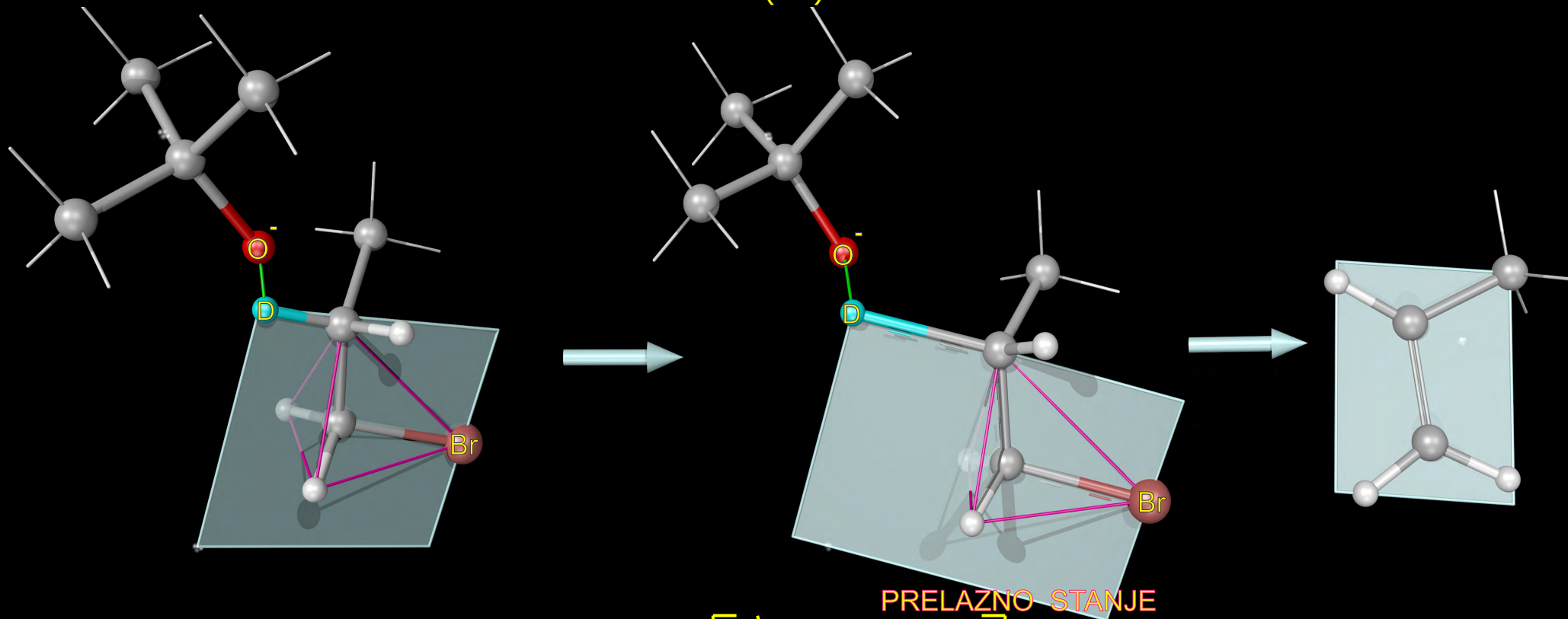
REAKCIJA SE MOŽE IZVODITI U "IZUZETNO" POLARNOM, APROTIČNOM RASTVARAČU (DMSO) ILI U POLARNOM PROTIČNOM RASTVARAČU (METANOL, ETANOL) U PRVOM SLUČAJU JE MNOGOSTRUKO BRŽA JER CIJANIDNI ANJON NIJE SOLVATIZOVAN. (TJ. NIJE DEAKTIVIRAN "OKLOPOM" RASTVARAČA).



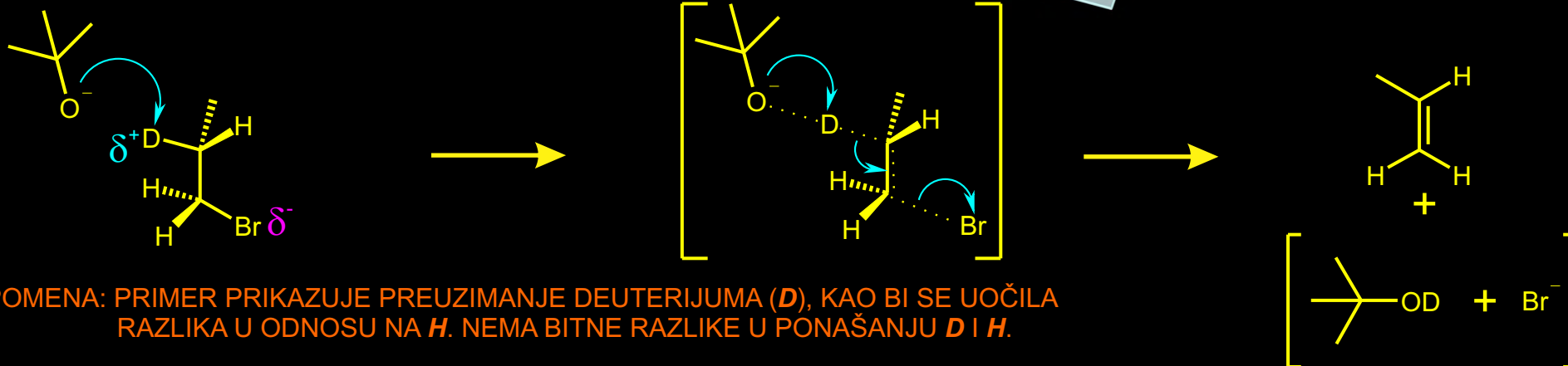
AZOTNI NUKLEOFILI: POSTAJANJE NOVE C-N VEZE



REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA NUKLEOFILNA ELIMINACIJA (E2) : POSTAJANJE C=C VEZE

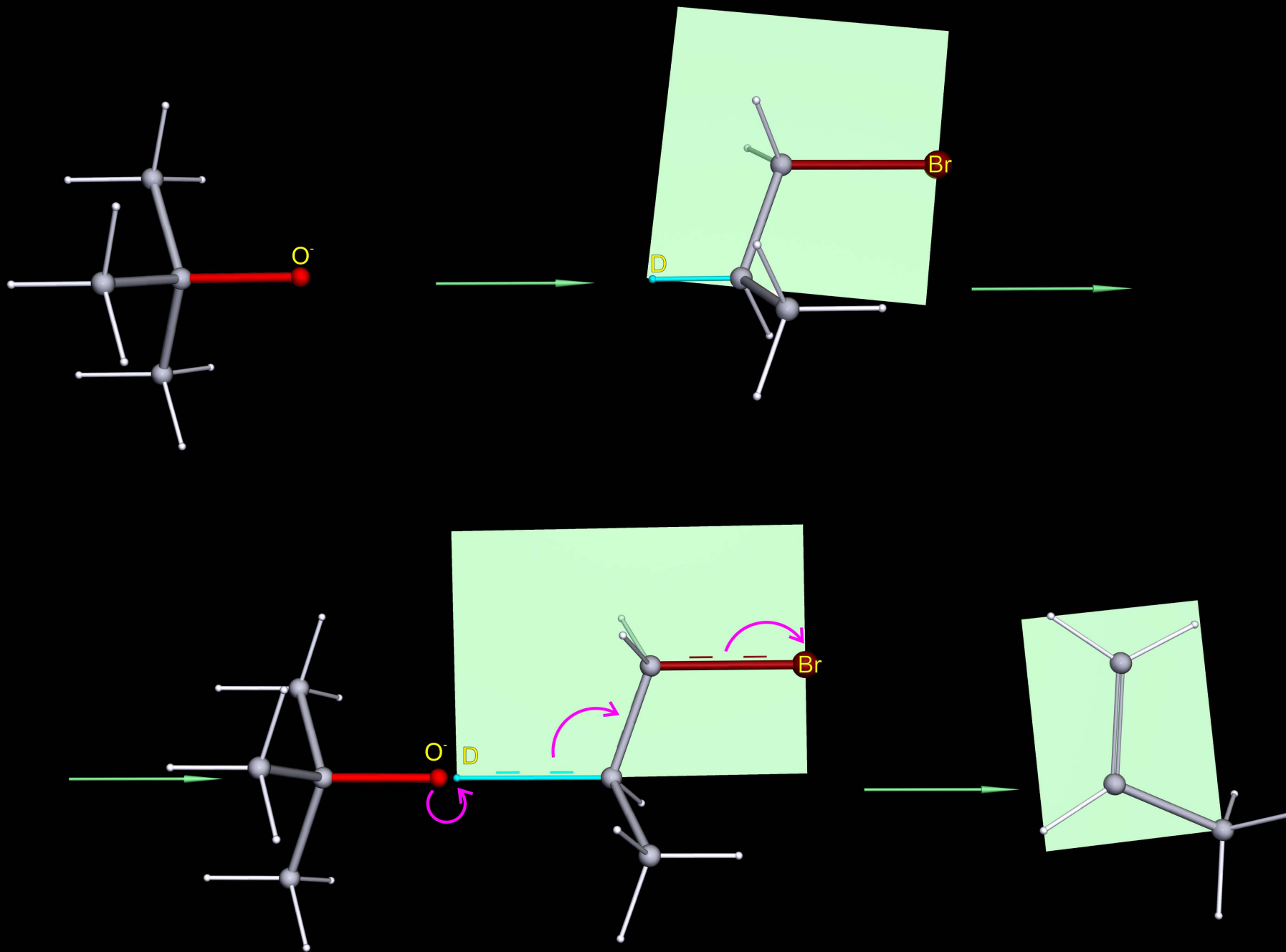


PRELAZNO STANJE

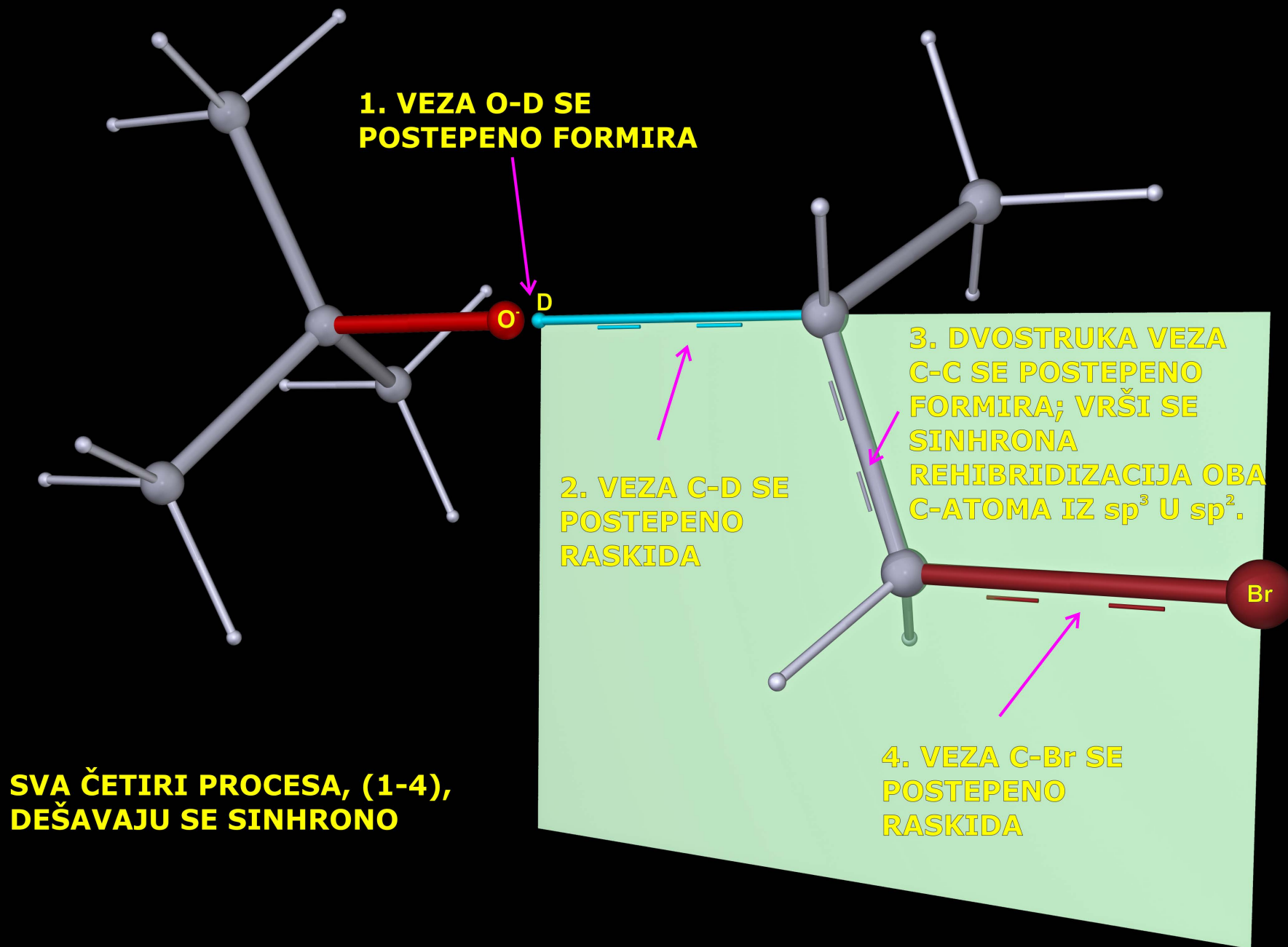


NAPOMENA: PRIMER PRIKAZUJE PREUZIMANJE DEUTERIJUMA (D), KAO BI SE UOČILA RAZLIKA U ODNOSU NA H. NEMA BITNE RAZLIKE U PONAŠANJU D I H.

REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA
NUKLEOFILNA ELIMINACIJA (E2) : 3D MODEL

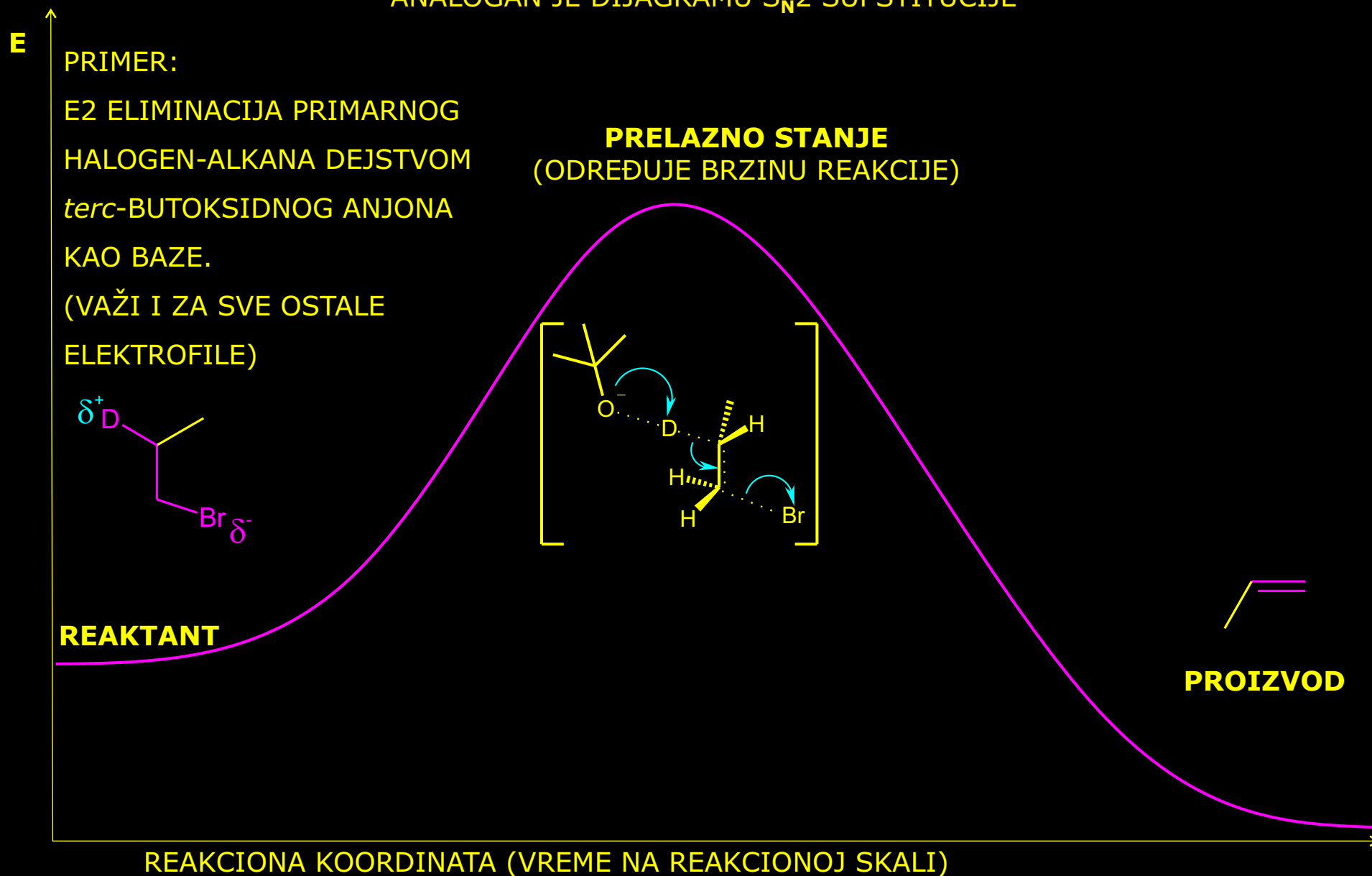


REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E2) : 3D MODEL PRELAZNOG STANJA



REAKCIJE ELKTROFILA (prim., sec., i terc. HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr.)
BIMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E2); POJEDNOSTAVLJENI ENERGETSKI DIJAGRAM.

ANALOGAN JE DIJAGRAMU S_N2 SUPSTITUCIJE

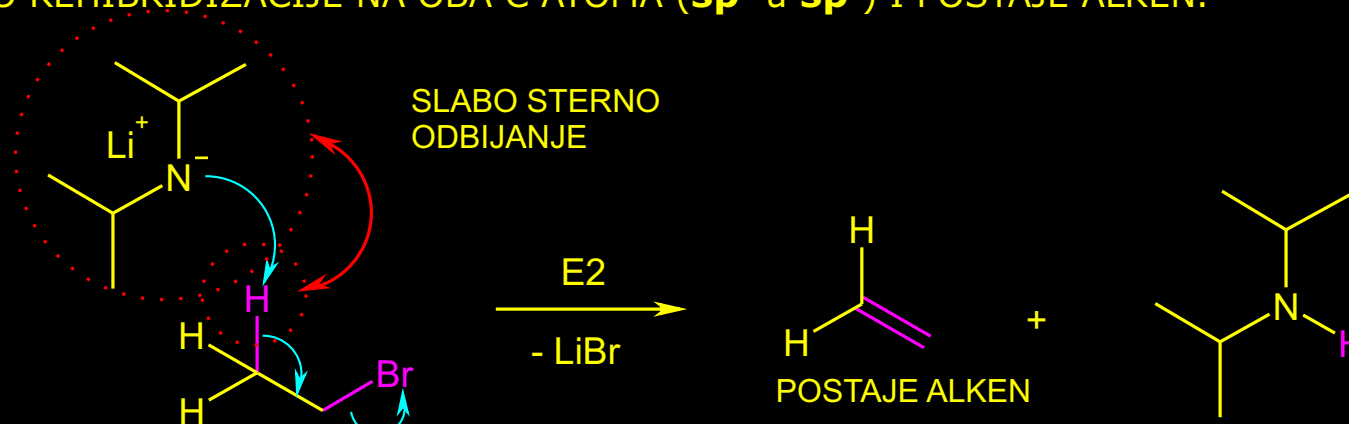


REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA :
BIMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E2) : POSTAJANJE C=C VEZE

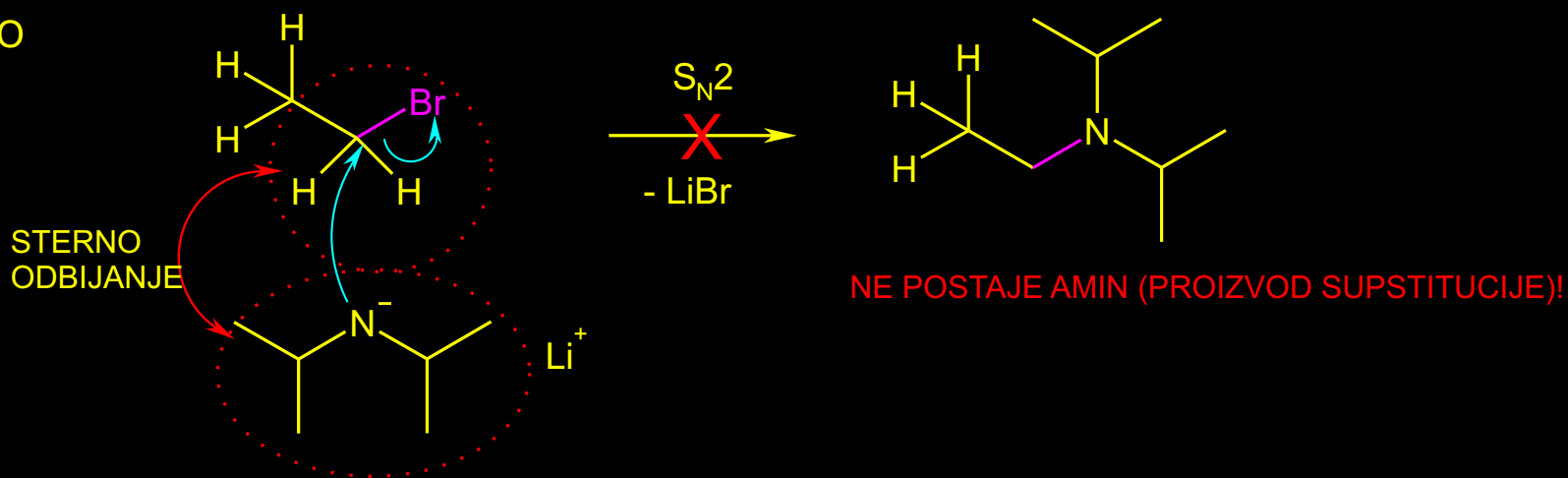
SVI PRIMARNI, SEKUNDARNI I TERCIJERNI HALOGEN-ALKANI KAO I SULFONATNI ESTRI, REAGUJU SA JAKIM I VOLUMINOZNIM BAZAMA, PRI ČEMU DOLAZI DO ELIMINACIJE I POSTAJU ALKENI.

1. KOD PRIMARNIH HALOGEN-ALKANA ELIMINACIJU IZAZIVAJU SAMO ONE BAZE/NUKLEOFILI KOJE SU VOLUMINOZNE (LITIJUM DI-IZO-PROPIL AMID, **LDA**, i sl). POŠTO NE MOGU DA PRIĐU C-ATOMU I IZVRŠE SUPSTITUCIJU, ONI PREUZIMAJU SUSEDNI H-ATOM (KAO H⁺), DOK SE ODLAZEĆA GRUPA (HALOGEN) ELIMINUJE. DOLAZI DO REHIBRIDIZACIJE NA OBA C ATOMA (**sp³** u **sp²**) I POSTAJE ALKEN.

A. DOLAZI DO
ELIMINACIJE



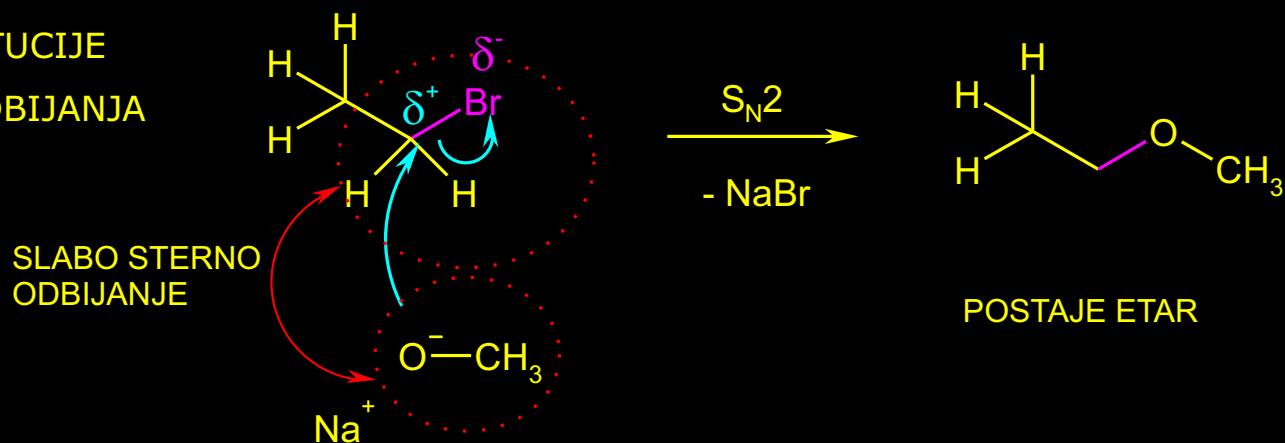
B. NE DOLAZI DO
SUPSTITUCIJE
ZBOG STERNOG
ODBIJANJA



REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E2) : POSTAJANJE C=C VEZE (nastavak)

1. KOD PRIMARNIH HALOGEN-ALKANA, SUPSTITUCIJU IZAZIVAJU ONE BAZE/NUKLEOFILI KOJE **NISU** VOLUMINOZNE (npr. NATRIJUM METOKSID i sl). TAKVE BAZE/NUKLEOFILI **MOGU** DA PRIĐU C-ATOMU I IZVRŠE SUPSTITUCIJU HALOGENA. **NE PREUZIMAJU** SUSEDNI H-ATOM (H^+) I NE VRŠE ELIMINACIJU.

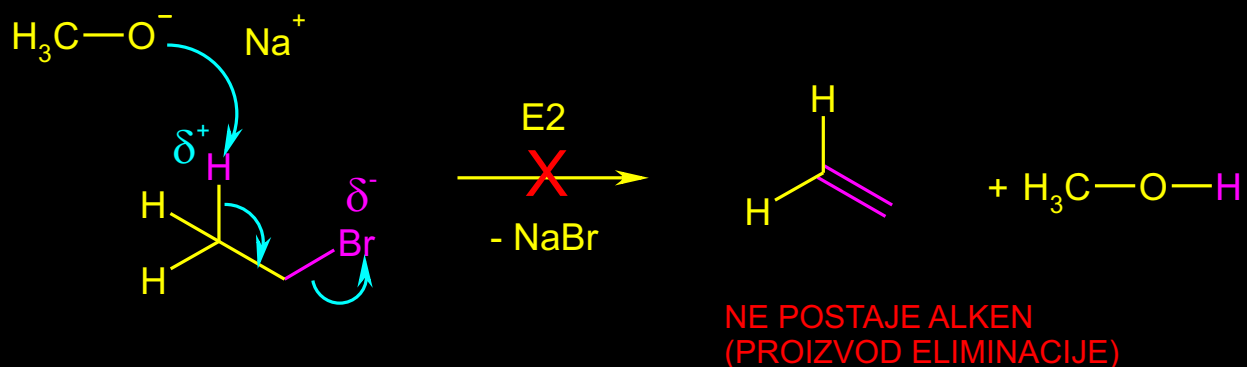
A. DOLAZI DO SUPSTITUCIJE
JER NEMA STERNOG ODBIJANJA



A. UGLAVNOM **NE DOLAZI DO**

ELIMINACIJE JER JE

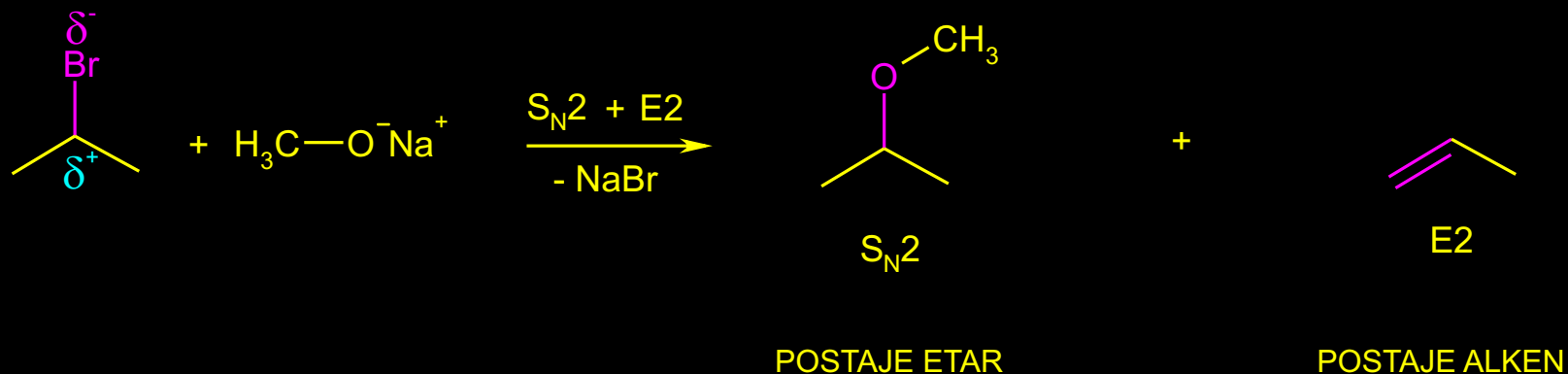
SUPSTITUCIJA ENERGETSKI
POVOLJNIJA



REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E2) : POSTAJANJE C=C VEZE (nastavak)

2. KOD SEKUNDARNIH HALOGEN-ALKANA **DELIMINIČNU ELIMINACIJU** IZAZIVAJU ČAK I ONE BAZE/NUKLEOFILI KOJE NISU VOLUMINOZNE (npr. NATRIJUM METOKSID, i sl). PARALELNO SA **ELIMINACIJOM**, DOLAZI I DO **SUPSTITUCIJE**.

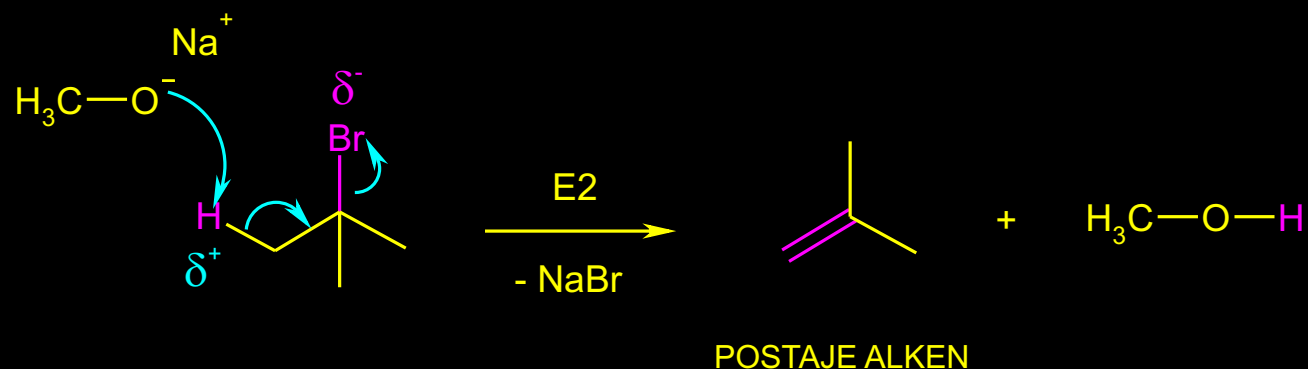
DOLAZI I DO SUPSTITUCIJE I DO ELIMINACIJE



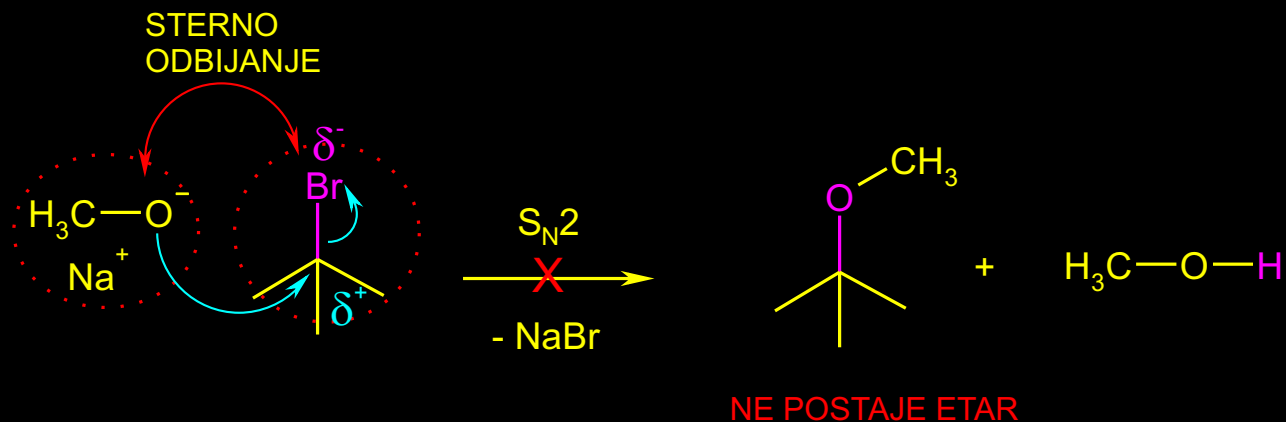
REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E2) : POSTAJANJE C=C VEZE (nastavak)

3. KOD TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA **POTPUNU ELIMINACIJU** IZAZIVAJU ČAK I ONE BAZE/NUKLEOFILI KOJE NISU VOLUMINOZNE (npr. NATRIJUM METOKSID, i sl). UZROK JE STERNE PRIRODE

A. DOLAZI DO ELIMINACIJE



B. NE DOLAZI DO SUPSTITUCIJE ZBOG STERNOG ODBIJANJA



REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : BIMOLEKULSKA
ELIMINACIJA (E2) : KINETIKA

SVI PRIKAZANI PRIMERI BIMOLEKULSKE ELIMINACIJE IMAJU HEMIJSKU KINETIKU DRUGOG REDA.
BRZINA SVIH OVIH REAKCIJA ZAVISI KAKO OD **KONCENTRACIJE BAZE/NUKLEOFILA** TAKO I OD
KONCENTRACIJE ELEKTROFILA (HALOGEN-ALKAN i dr).

1. brzina = $k [\text{LDA}][\text{PRIMARNI HALOGEN-ALKAN}] \text{ mol/L/ s}$

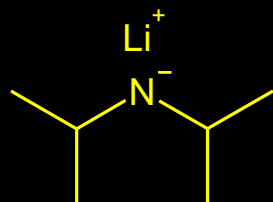
2. brzina = $k [\text{MeONa}][\text{SEKUNDARNI HALOGEN-ALKAN}] \text{ mol/L/ s}$

3. brzina = $k [\text{MeONa}] [\text{TERCIJERNI HALOGEN-ALKAN}] \text{ mol/L/ s}$

GENERALNO:

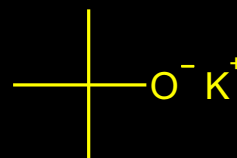
$$\text{brzina} = k [\text{BAZA}][\text{ELEKTROFIL}] \text{ mol/L/ s}$$

REAKCIJE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA : PRIMERI ANJONA KOJI SE PONAŠAJU KAO BAZE I/ILI NUKLEOFILI U **E2** ELIMINACIJAMA ODN. **S_N2** SUPSTITUCIJAMA



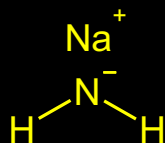
LDA

ISKLJUČIVO KAO BAZA (E2)

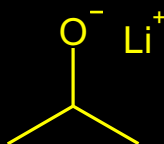


KALIJUM *terc*-BUTOKSID

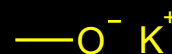
OBIČNO KAO BAZA (E2) , REĐE KAO NUKLEOFIL (S_N2)



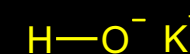
NATRIJUM AMID



LITIJUM *izo*-PROPOKSID



KALIJUM METOKSID



KALIJUM HIDROKSID

I KAO BAZE (E2) I KAO NUKLEOFILI (S_N2), ZAVISNO OD STRUKTURE ELEKTROFILA I REAKCIONIH USLOVA



CIJANIDNI ANJON



JODIDNI ANJON



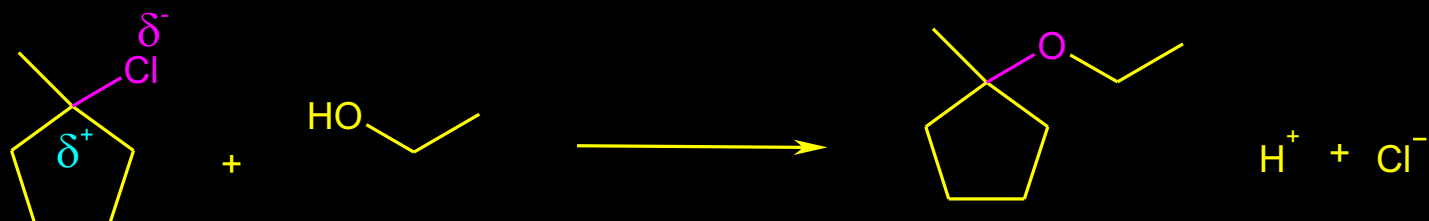
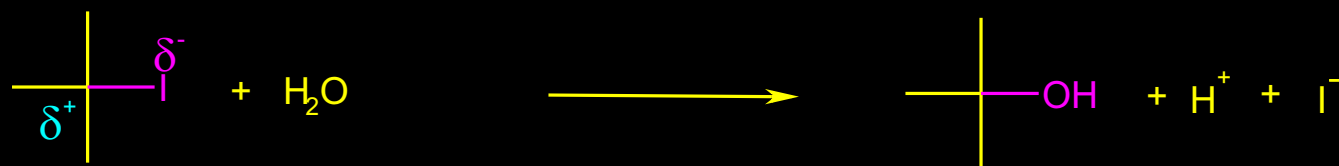
BROMIDNI ANJON

SKORO UVEK KAO NUKLEOFILI (S_N2)

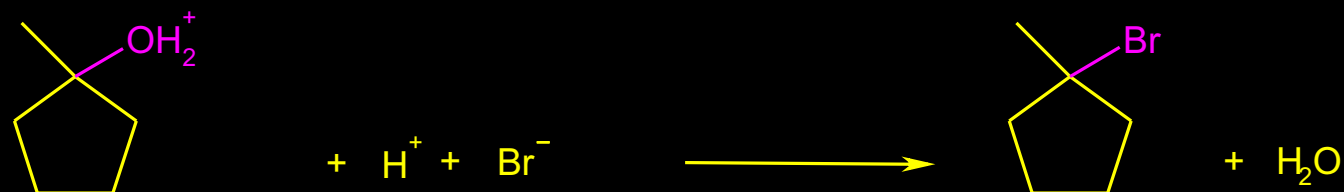
REAKCIJE SUPSTITUCIJE TERCIJERNIH ELEKTROFILA (*terc*-HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr) : MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1);

POZNATO JE DA TERCIJERNI ELEKTROFILI REAGUJU SA VEOMA SLABIM NUKLEOFILIMA/BAZAMA KAO ŠTO SU VODA ILI ALKOHOLI, PRI ČEMU POSTAJU PROIZVODI SUPSTITUCIJE (ALKOHOLI ODN. ETRI).

PRIMERI:



POD KISELIM USLOVIMA, SLIČNO REAGUJU I TERCIJERNI ALKOHOLI, (PREKO ALKOKSONIJUMSKOG KATJONA KAO INTERMEIDIJERA), PRI ČEMU POSTAJU HALOGEN-ALKANI



REAKCIJE SUPSTITUCIJE TERCIJERNIH ELEKTROFILA (*terc*-HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr) : MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1);

POŠTO SU VODA I ALKOHOLI VEOMA SLABI NUKLEOFILI/BAZE, A TERCIJERNI HALOGEN-ALKANI REAGUJU SA JAKIM NUKLEOFILIMA/BAZAMA REAKCIJOM ELIMINACIJE, POSTAVILO SE PITANJE MEHANIZMA OVAKVIH SUPSTITUCIJA.

PRVO SU VRŠENA ODREĐIVANJE KINETIKE OVIH REAKCIJA:

NAĐENO JE DA JE BRZINA SUPSTITUCIJE PROPORCIONALNA SAMO KONCENTRACIJI ELEKTROFILA (*terc*-HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr). KONCENTRACIJA NUKLEOFILA (VODE, ALKOHOLA) NE UTIČE NA BRZINU REAKCIJE.

NA PRIMER:

BRZINA HIDROLIZE *terc*-BUTIL BROMIDA, PROPORCIONALNA JE SAMO KONCENTRACIJI ELEKTROFILA (*terc*-BUTIL BROMIDA), ALI NE I KONCENTRACIJI VODE.

DAKLE :

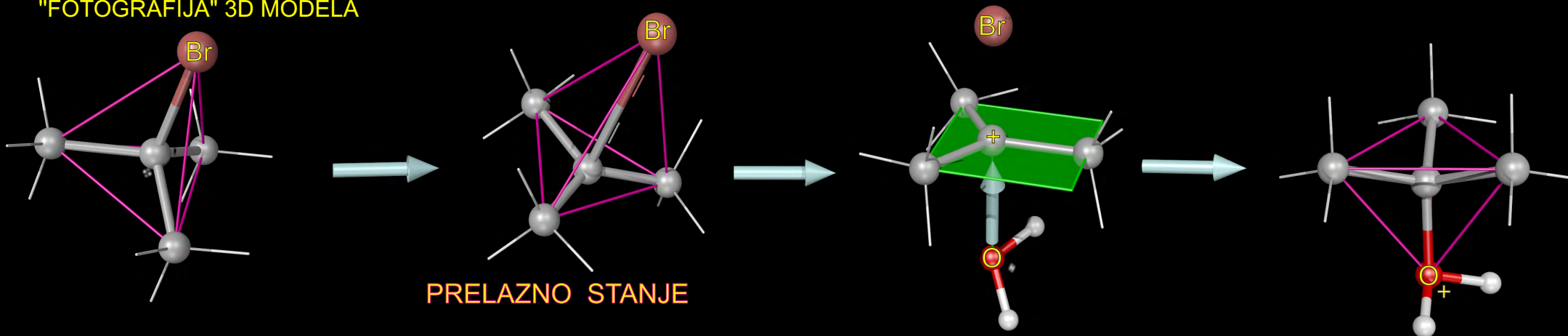
$$\text{brzina} = k [\textit{terc}\text{-BUTIL BROMID}] \text{ mol /L} \cdot \text{s}$$

IZ HEMIJSKE KINETIKE JE POZNATO DA UKUPNU BRZINU HEMIJSKE REAKCIJE, BEZ OBZIRA NA BROJ FAZA, ODREĐUJE **NAJSPORIJA FAZA**. POŠTO SE U JEDNAČINI ZA BRZINU NE JAVLJA KONCENTRACIJA NUKLEOFILA (VODE), SLEDI DA JE NAJSPORIJA FAZA SPONTANI PROCES FORMIRANJA NEKOG INTERMEDIJERA IZ ELEKTROFILA, BEZ UŠEĆĆA NUKLEOFILI/BAZE. KASNIJE JE UTVRĐENO DA JE TAJ INTERMEDIJER KARBOKATJON.

REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); MEHANIZAM

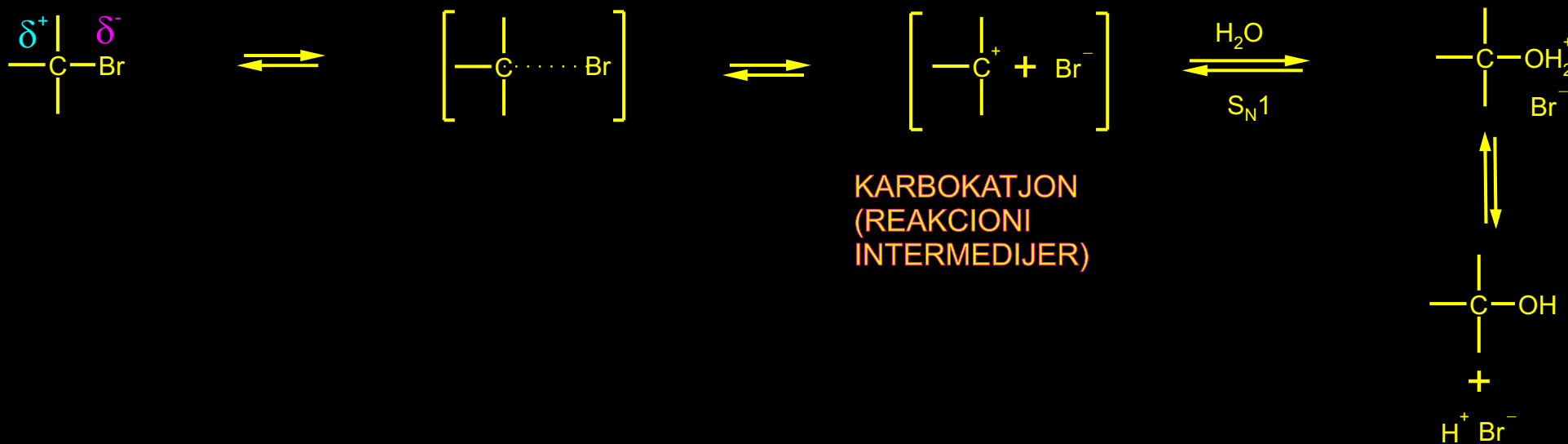
MEHANIZAM S_N1 SUPSTITUCIJE:

"FOTOGRAFIJA" 3D MODELA



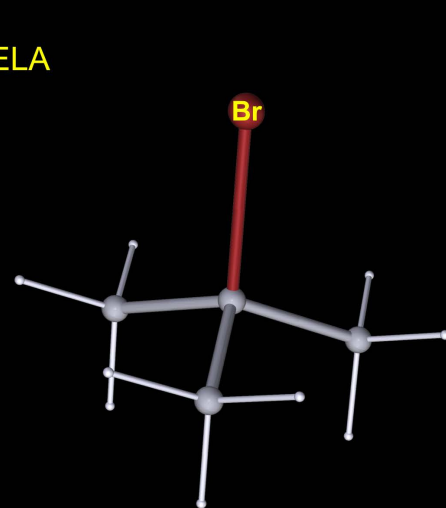
PRELAZNO STANJE

KARBOKATJON
(REAKCIONI
INTERMEDIJER)

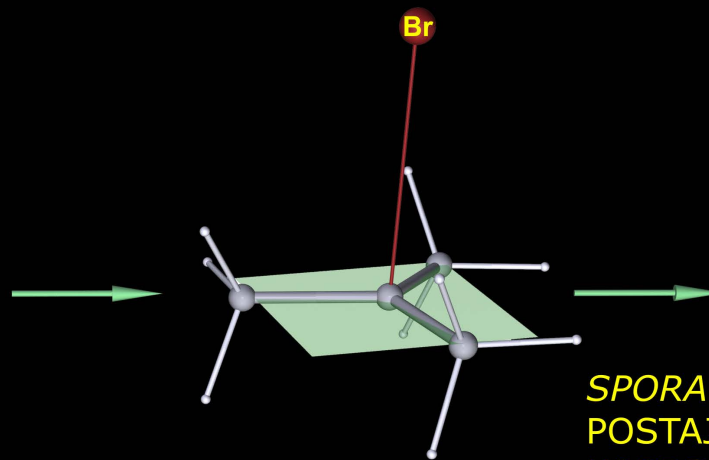


REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); 3D MODEL MEHAZMA

"FOTOGRAFIJA" 3D MODELA

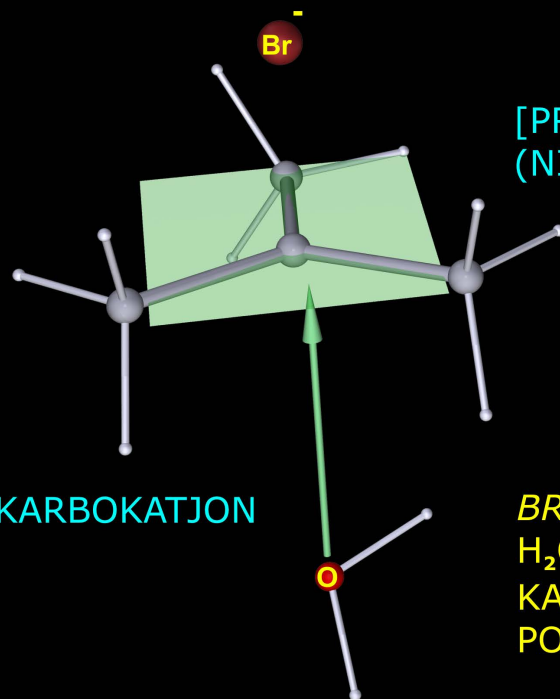


tert-BROM-BUTAN



PRELAZNO STANJE 1

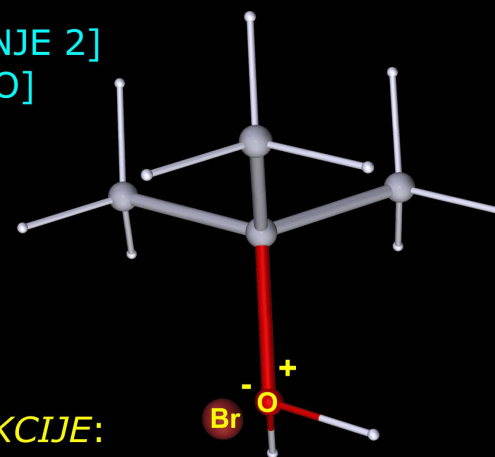
SPORA FAZA REAKCIJE:
POSTAJANJE
KARBOKATJONA



KARBOKATJON

[PRELAZNO STANJE 2]
(NIJE PRIKAZANO)

BRZA FAZA REAKCIJE:
H₂O REAGUJE SA
KARBOKATJONOM I
POSTAJE ALKOHOL

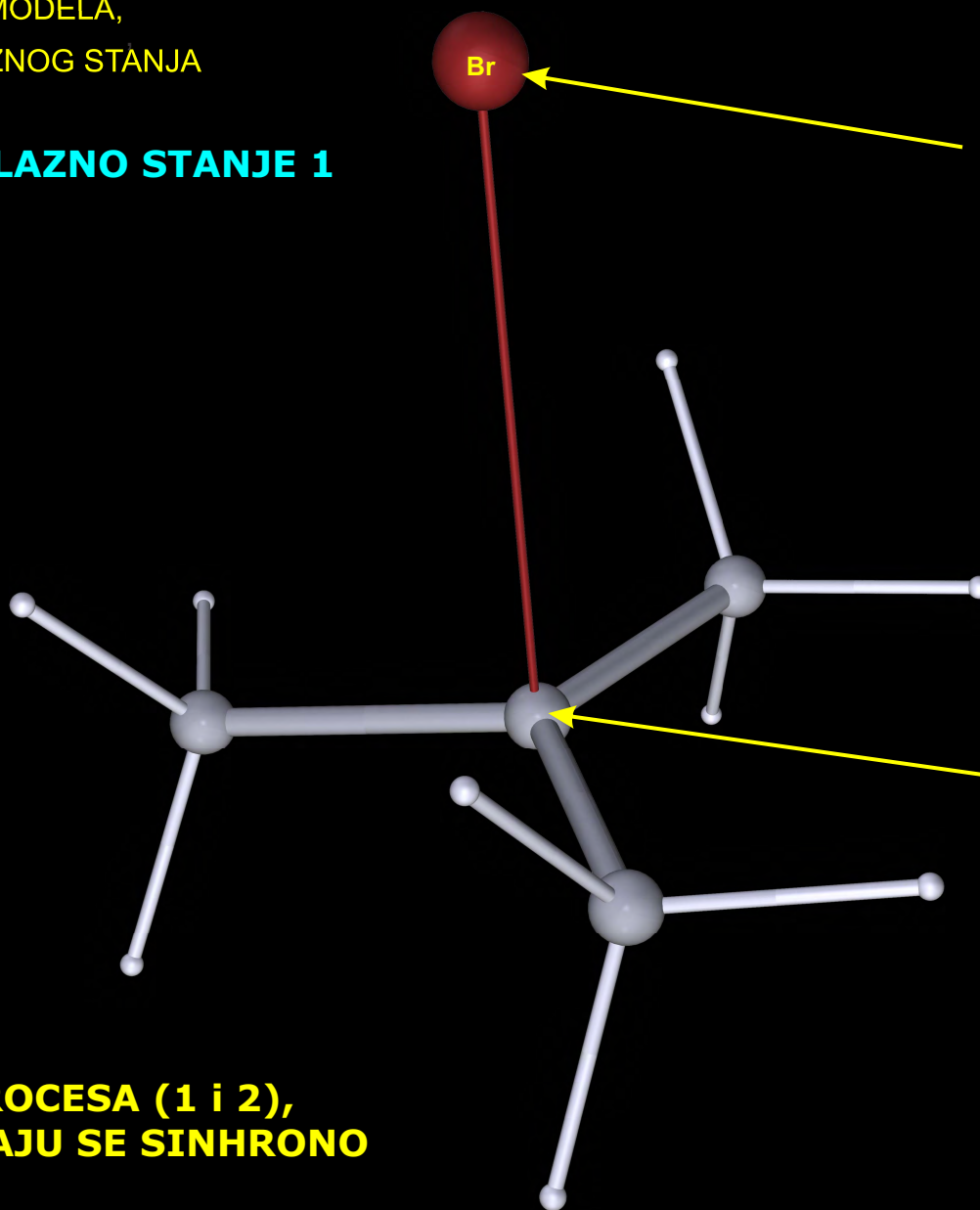


PROTONOVANI ALKOHOL
(ALKOKSONIJUM JON)

REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); STRUKTURA PRELAZNOG STANJA

"FOTOGRAFIJA" 3D MODELA,
STRUKTURA PRELAZNOG STANJA

PRELAZNO STANJE 1

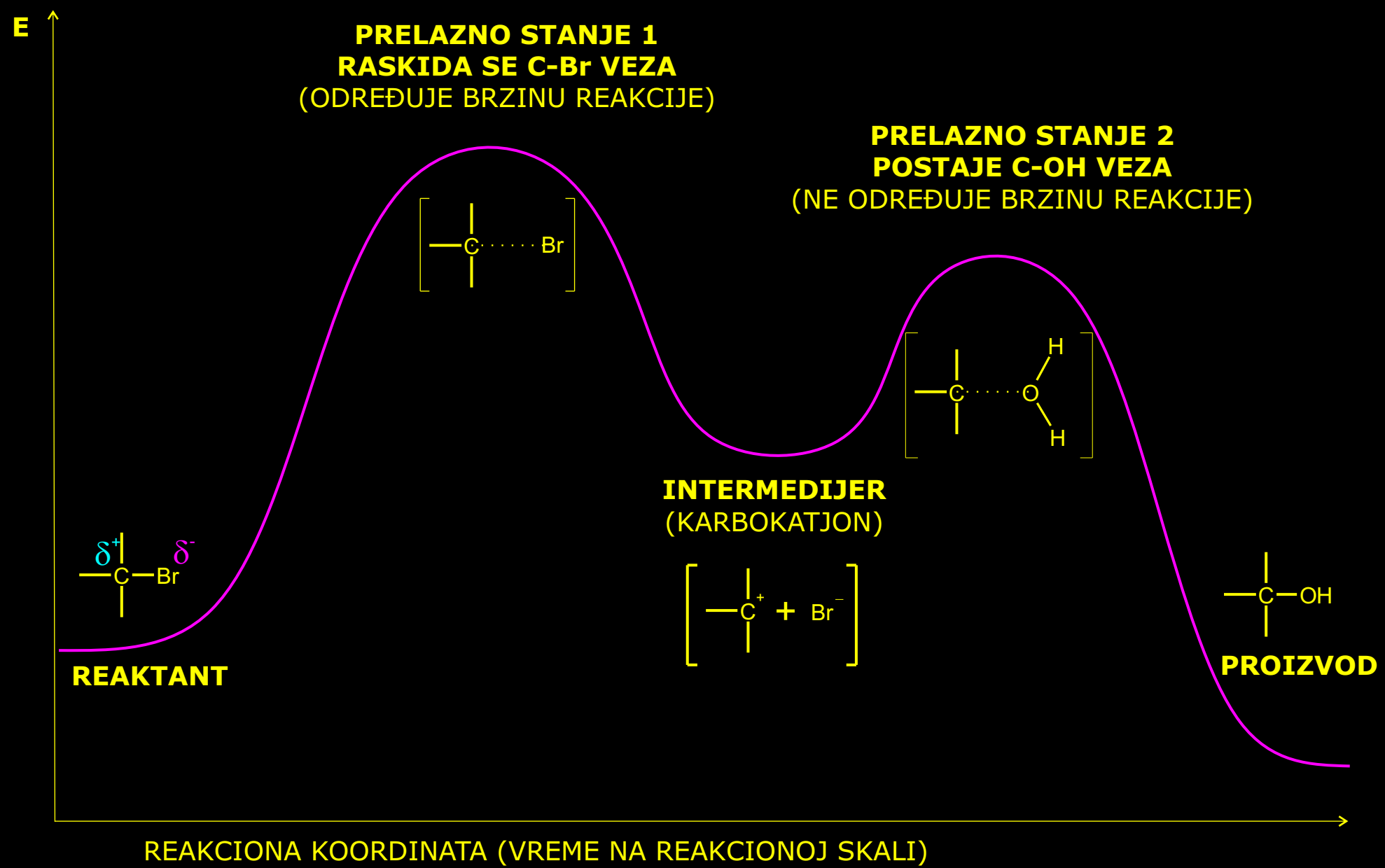


1. **C-Br** VEZA JE JAKO
IZDUŽENA I OSLABLJENA;
NALAZI SE U FAZI
RASKIDANJA, ALI JOŠ UVEK
POSTOJI

2. **C** ATOM JE U FAZI
RE-HIBRIDIZACIJE;
IZ sp^3 , PRELAZI U STANJE sp^2
HIBRIDIZACIJE.
(GEOMETRIJA SE MENJA IZ
TETRAEDARSKE U
TRIGONALNO-PLANARNU).
TAKOĐE, POSTEPENO
PRELAZI U KARBOKATJON.

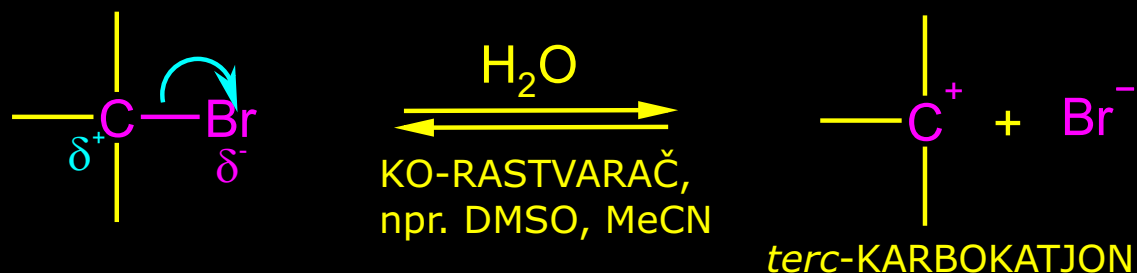
**OBA PROCESA (1 i 2),
DEŠAVAJU SE SINHRONO**

REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1);
POJEDNOSTAVLJENI ENERGETSKI DIJAGRAM



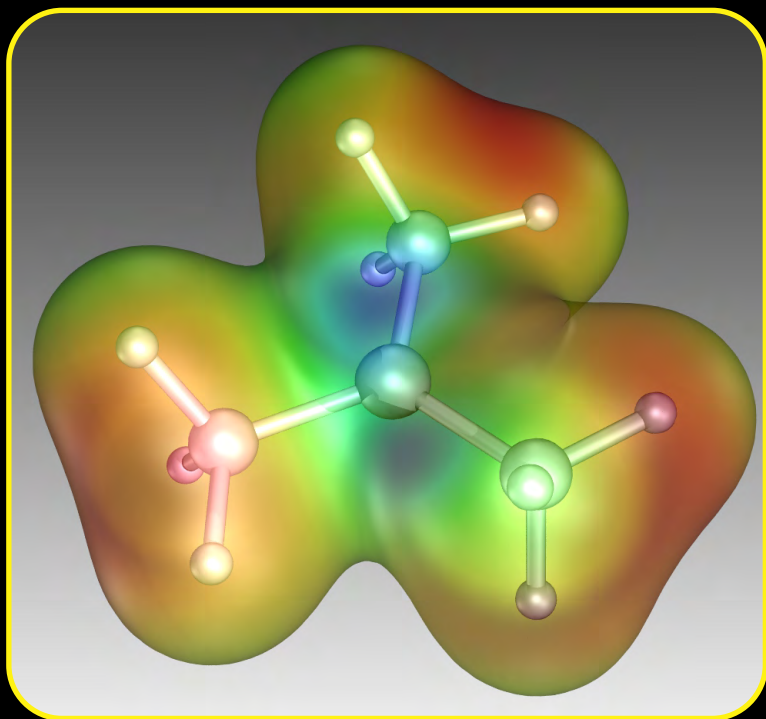
REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); KARBOKATJONSKI INTERMEDIJERI

U PRISUSTVU POLARNIH PROTIČNIH RASTVARAČA (VODA, ALKOHOLI) TERCIJERNI HALOGEN ALKANI PODLEŽU SPONTANOJ I REVERZIBILNOJ HETEROLITIČKOJ DISOCIJACIJI C-X VEZE, PRI ČEMU POSTAJU REAKTIVNE I TERMODINAMIČKI NESTABILNE VRSTE - KARBOKATJONI.



NAPOMENA: HALOGEN ALKANI SE PRAKTIČNO NE RASTVARAJU U VODI. STOGA SE REAKCIJA MOŽE IZVODITI U:

1. EMULZIJI (SISTEM SA DVE ODVOJENE TEČNE FAZE) ILI
2. U PRISUSTVU KO-RASTVARAČA KOJI SE MEŠA I SA VODOM I SA HALOGEN-ALKANOM, KAKO BI SE DOBILA HOMOGENA SMESA (SISTEM SA JEDNOM TEČNOM FAZOM). TAKVI KO-RASTVARAČI SU: ACETON, ACETONITRI, DMSO, DMF i sl).



terc-KARBOKATJONI POSTAJU ZBOG TOGA ŠTO SU TERMODINAMIČKI RELATIVNO STABILNI. POD ISTIM USLOVIMA, SEKUNDARNI KARBOKATJONI POSTAJU DALEKO SPORIJE, DOK PRIMARNI NE POSTAJU UOPŠTE. IPAK, **SVI KARBOKATJONI SU TERMODINAMIČKI VRLO NESTABILNE VRSTE**, KOJE LAKO I SPONTANO PODLEŽU RAZGRADNJI, ODN. REAKCIJAMA U KOJIMA NASTAJU STABILNI PROIZVODI.

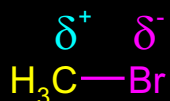
REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: POREĐENJE BRZINE HIDROLIZE PRIMARNIH, SEKUNDARNIH I TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA SA VODOM KAO NUKLEOFILOM. DO SUPSTITUCIJE PREKO KARBOKATJONSKOG INTERMEDIJERA (S_N1 MEHANIZAM), DOLAZI KOD TERCIJERNIH I (DALEKO SPORIJE), SEKUNDARNIH HALOGEN-ALKANA. PRIMARNI HALOGEN-ALKANI NE REAGUJU.

ELEKTROFIL
(BROMALKAN)

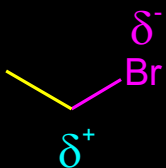
NUKLEOFIL

PROIZVOD
(ALKOHOL)

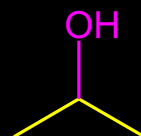
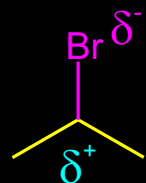
RELATIVNA BRZINA



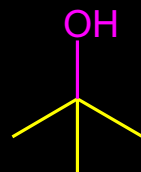
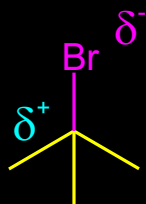
1
(NE REAGUJE)



1
(NE REAGUJE)

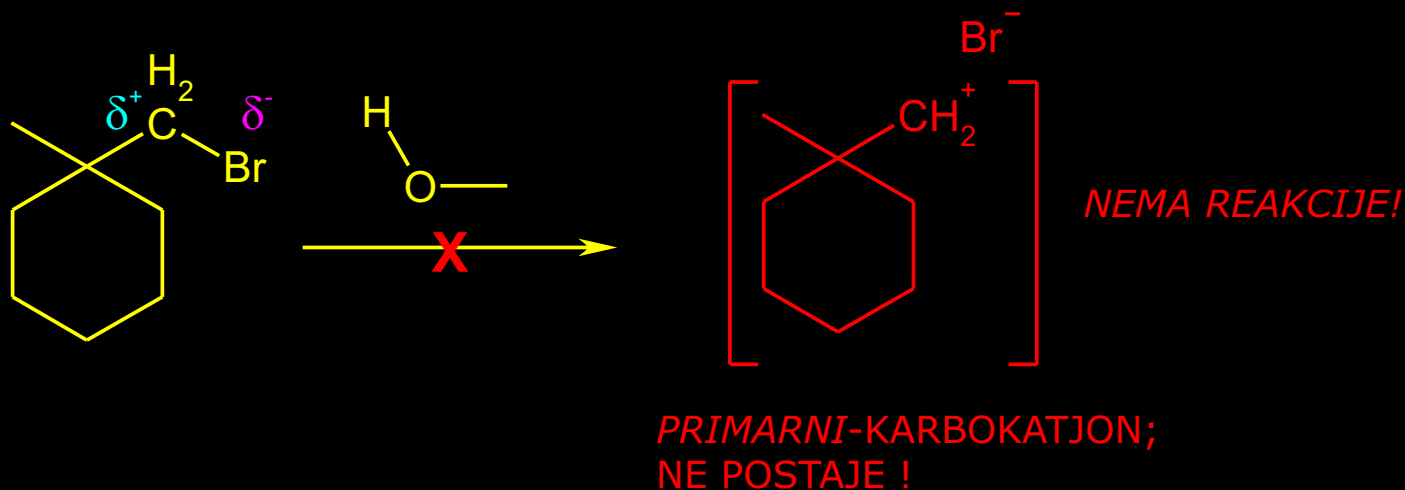
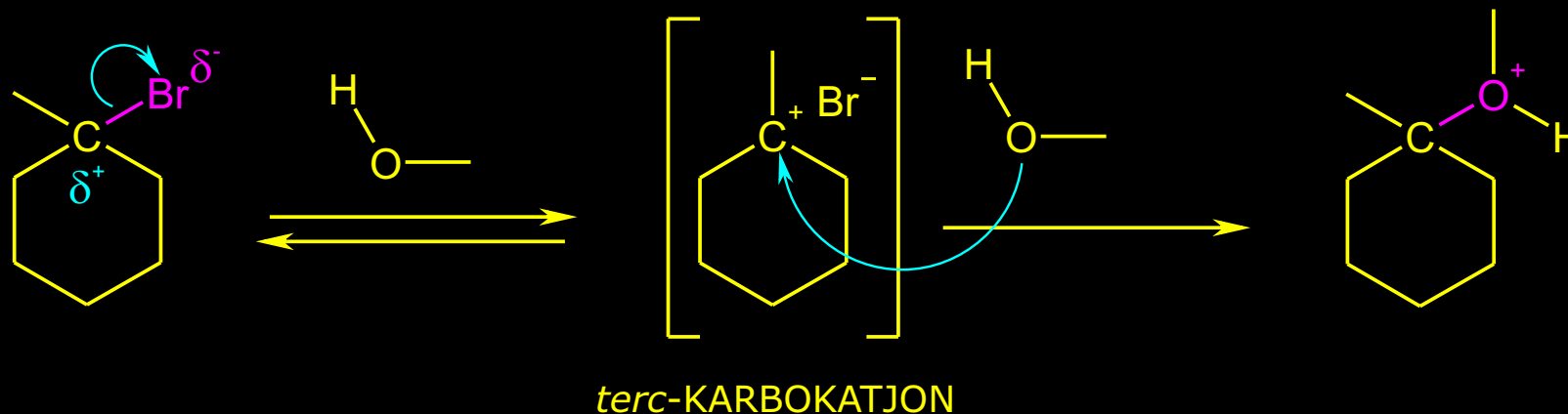


12
(EKSTREMNO SPORO)



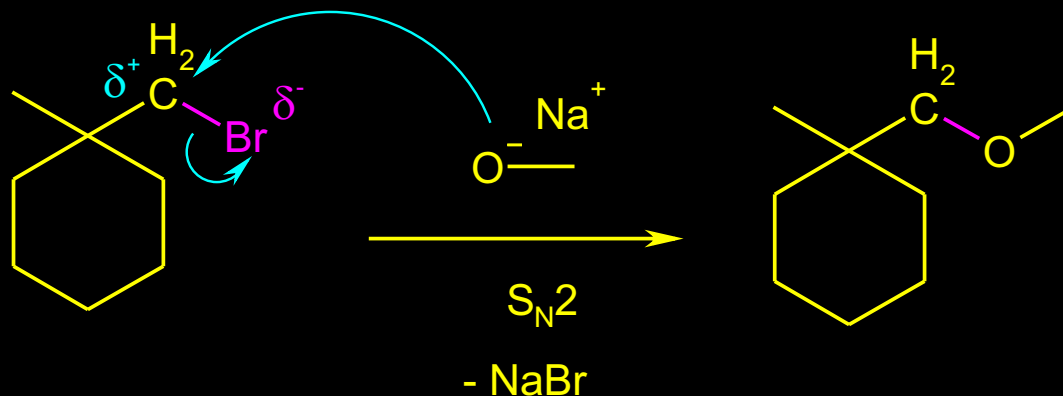
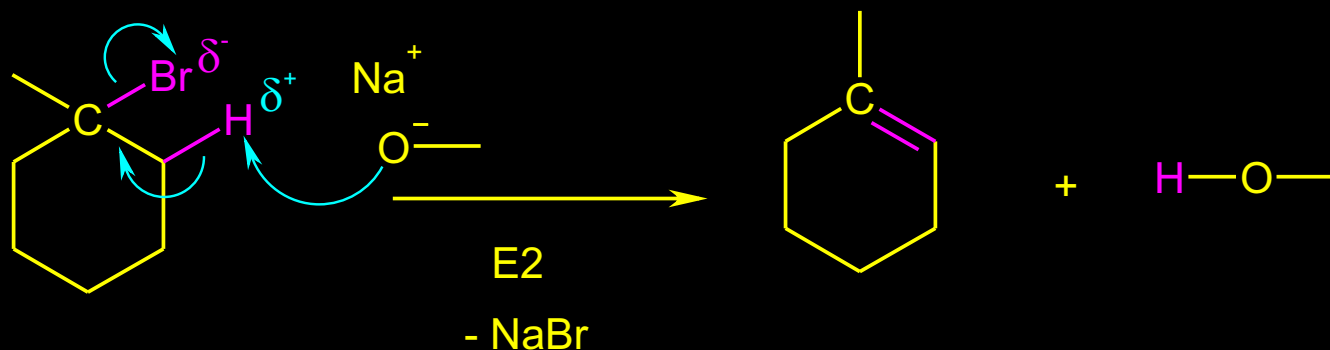
1.2×10^6
(RELATIVNO BRZO)

REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: POREĐENJE REAKTIVNOSTI TERCIJERNOG I PRIMARNOG BROM-ALKANA SA SLABIM NUKLEOFILOM/BAZOM (METANOL). TERCIJERNI HALOGEN ALKAN REAGUJE JER MOŽE DA GRADI KARBOKATJON. PRIMARNI NE REAGUJE JER NE MOŽE DA GRADI KARBOKATJON.



REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: POREĐENJE REAKTIVNOSTI TERCIJERNOG I PRIMARNOG BROM-ALKANA SA JAKIM NUKLEOFILOM/BAZOM (METOKSIDNI ANJON). TERCIJERNI HALOGEN ALKAN REAGUJE ELIMINACIJOM (E2). PRIMARNI REAGUJE SUPSTITUCIJOM (S_N2).

KARBOKATJONI NE POSTAJU.

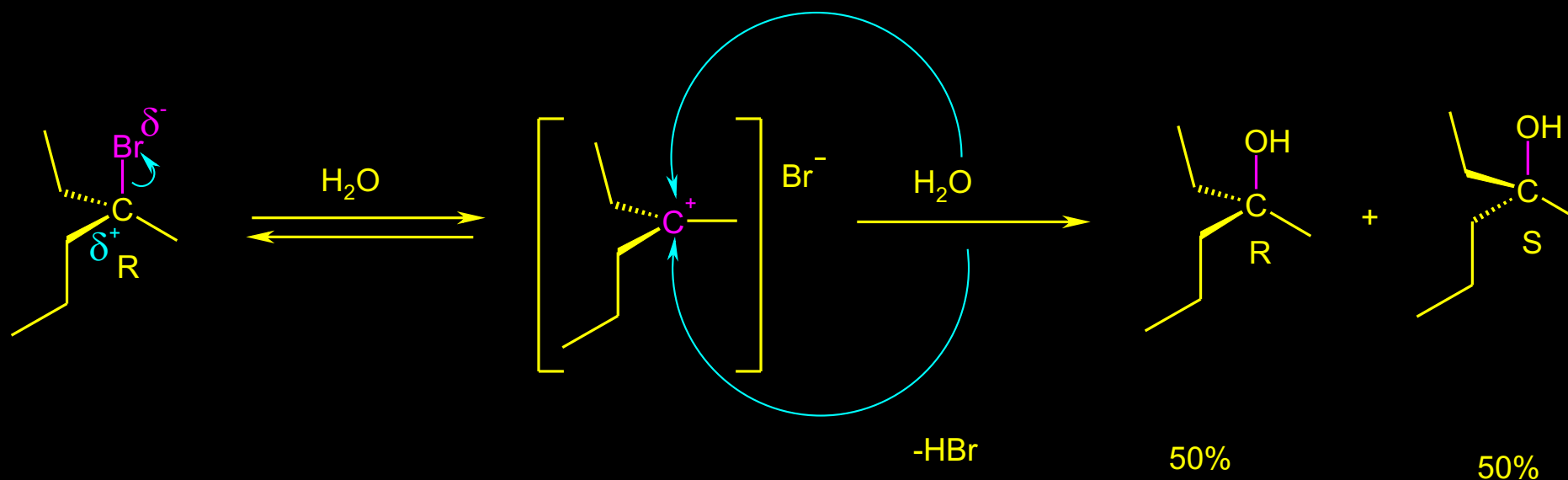


REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); STEREOHEMIJA REAKCIJE

STEREOHEMIJA S_N1 SUPSTITUCIJE

-KARBOKATJONI SU TRIGONALNO-PLANARNI, SADRŽE sp^2 HIBRIDIZOVANI C-ATOM I NE MOGU BITI HIRALNI . (RAVAN U KOJOJ LEŽE UJEDNO JE I RAVAN SIMETRIJE).

STOGA, KADA SE POĐE OD OPTIČKI AKTIVNOG TERCIJERNOG ILI SEKUNDARNOG HALOGEN-ALKANA, S_N1 MEHANIZMOM UVEK POSTAJU RACEMSKI PROIZVODI (ALKOHOLI, ETRI I DR).



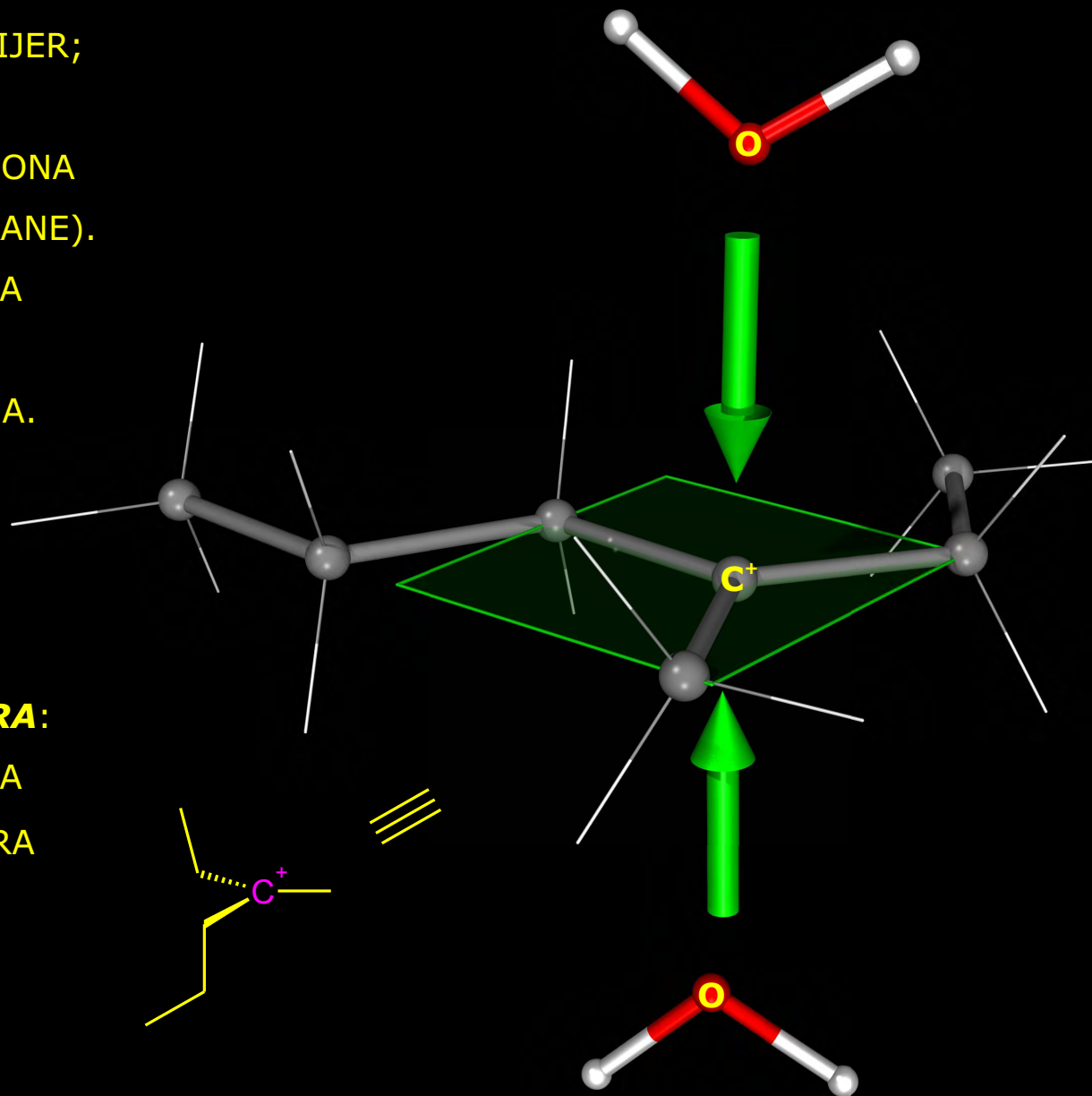
REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); STEREOHEMIJA REAKCIJE

PLANARNI KARBOKATJONSKI INTERMEDIJER;
"FOTOGRAFIJA" 3D MODELA.

SLIKA PRIKAZUJE REAKCIJU KARBOKATJONA SA VODOM (HEMA SA PRETHODNE STRANE).
POSTOJI PODJEDNAKA VEROVATNOĆA DA MOLEKUL VODE PRIĐE SA GORNJE ILI SA DONJE STRANI RAVNI KARBOKATJONA.

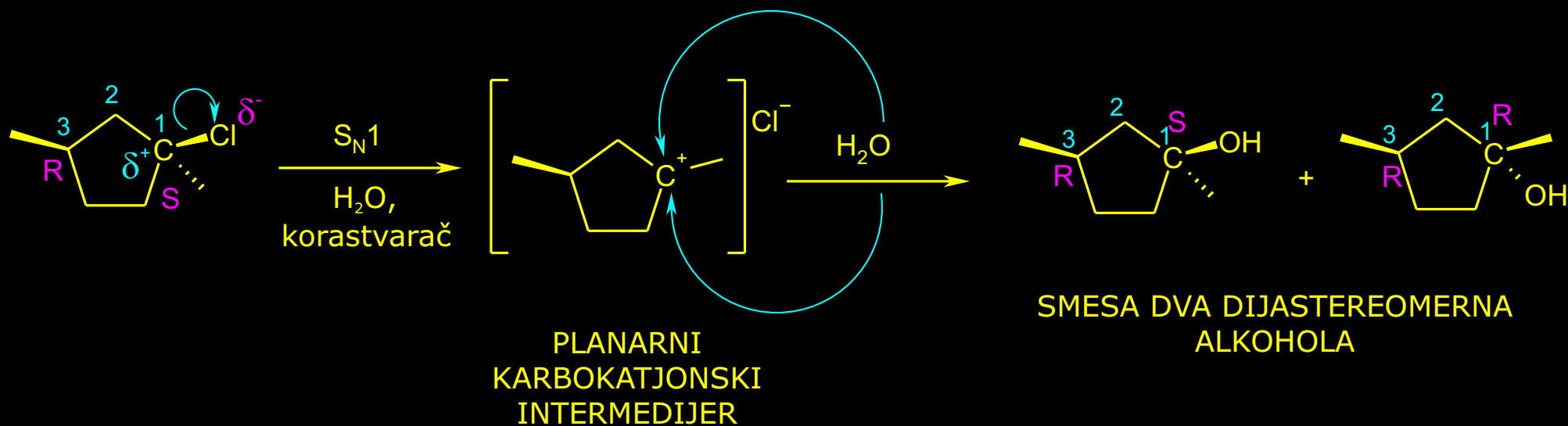
POSLEDICA: POSTAJE RACEMSKI ALKOHOL (R/S), IAKO JE POLAZNI HALOGEN-ALKAN BIO HIRALAN (R ili S).

REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA:
PRAKTIČNO U SVIM S_N1 SUPSTITUCIJAMA HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA I DRUGIH ELEKTROFILNIH REAKTANATA, POSTAJU RACEMSKI PROIZVODI, ODN. NESTAJE HIRALNOST NA REAKCIONOM CENTRU.



REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA (S_N1); STEREOHEMIJA REAKCIJE

UKOLIKO REAKTANT (ELEKTROFIL) SADRŽI DVA ILI VIŠE HIRALNIH CENTARA, TADA MOGU POSTATI DIJASTEREOMERNI PROIZVODI. PRIMER PRIKAZUJE S_N1 SUPSTITUCIJU HIRALNOG HLOR-CIKLOALKANA HIDROKSILNOM GRUPOM ODN. VODOM. REAKCIONI CENTAR JE U POLOŽAJU **1** I IMA KONFIGURACIJU **S**, DOK SE U POLOŽAJU **3** NALAZI DRUGI HIRALNI CENTAR, KONFIGURACIJE **R**, NA KOME PROMENA KONFIGURACIJE NIJE MOGUĆA (TO JE ALKANSKI DEO MOLEKULA KOJI UOPŠTE NE REAGUJE). TOKOM REAKCIJE, PREKO KARBOKATJONSKOG INTERMEIDIJERA, DOLAZI DO RACEMIZACIJE U POLOŽAJU **1**. KAKO SE KONFIGURACIJA HIRALNOG CENTRA U POLOŽAJU **3** NE MENJA, POSTAJE SMESA DIJASTEREOMERNIH ALKOHOLA.



REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA NUKLEOFILNA SUPSTITUCIJA
(S_N1); UTICAJ ODLAZEĆE GRUPE

DOBRE ODLAZEĆE GRUPE UBRZAVAJU S_N1-SUPSTITUCIJE

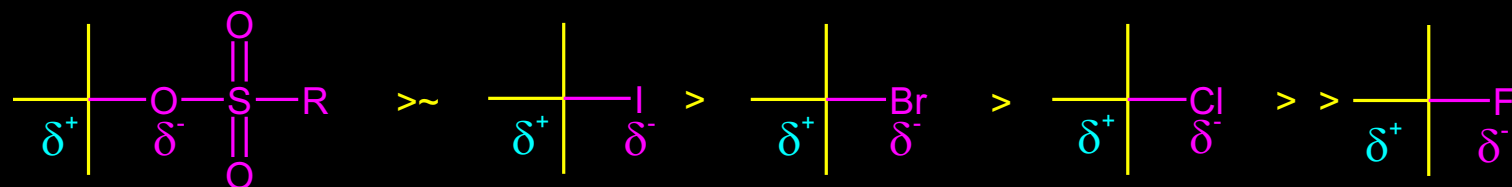
-VEZA **UGLJENIK-ODLAZEĆA GRUPA** DISOSUJE U NAJSPORIJOJ FAZI REAKCIJE - POSTAJANJU KARBOKATJONA.

-TO JE ONA FAZA KOJA ODREĐUJE UKUPNU BRZINU S_N1 SUPSTITUCIJE

-STOGA UKUPNA BRZINA REAKCIJE ZAVISI OD TOGA KOLIKO SE VEZA **UGLJENIK-ODLAZEĆA GRUPA** LAKO RASKIDA.

-LAKOĆA RASKIDANJA VEZE **UGLJENIK-ODLAZEĆA GRUPA** ZAVISI PRE SVEGA OD NJENE ENERGIJE: ŠTO JE ENERGIJA VEZE **UGLJENIK-ODLAZEĆA GRUPA** NIŽA, UTOLIKO SE LAKŠE RASKIDA.

PREMA TOME, KOD TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA, BRZINA REAKCIJE OPADA U NIZU



KOD SEKUNDARNIH HALOGEN ALKANA, UKOLIKO REAGUJU S_N1 MEHANIZMOM, VAŽI ISTI REDOSLED, MADA JE REAKCI DALEKO SPORIJA. (I KADA REAGUJU S_N2 MEHANIZMOM, REDOSLED JE ISTI).

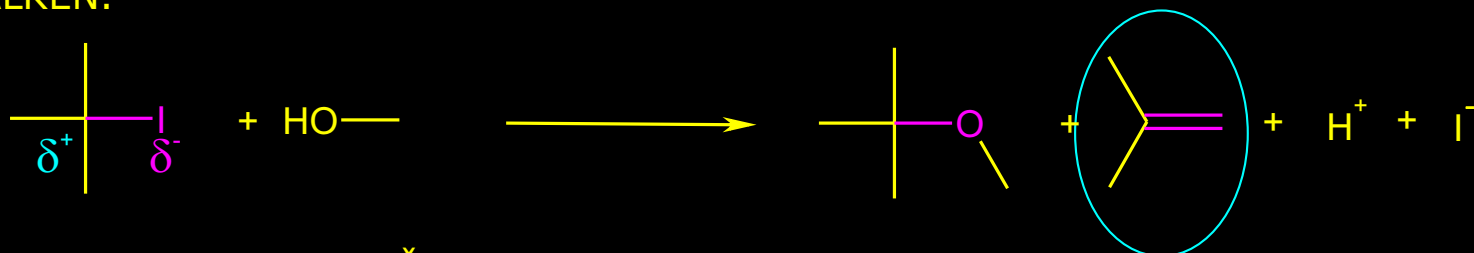
PRIMARNI HALOGEN ALKANI PODLEŽU SUPSTITUCIJI ISKLJUČIVO S_N2 MEHANIZMOM, ALI I TU VAŽI ISTI REDOSLED REAKTIVNOSTI, U ODNOSU NA ODLAZEĆU GRUPU.

REAKCIJE ELIMINACIJE TERCIJERNIH ELEKTROFILA (*terc*-HALOGEN-ALKANA,

SULFONATNIH ESTARA i dr) : MONOMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E1);

EKSPERIMENTALNO JE NAĐENO DA TERCIJERNI ELEKTROFILI VRLO ČESO DAJU SMESE (BAR) DVA PROIZVODA, KADA REAGUJU SA VEOMA SLABIM NUKLEOFILIMA/BAZAMA, KAO ŠTO SU VODA I ALKOHOLI. JEDAN PROIZVOD JE ALKOHOL ODN. ETAR KOJI POSTAJE S_N1 SUPSTITUCIJOM. DRUGI PROIZVOD JE ALKEN.

NA PRIMER:



POSTAVILO SE PITANJE NA KOJI NAČIN POSTAJU ALKENI, KADA NISU PRISUTNE JAKE BAZE/NUKLEOFILI KOJE DOVODE DO E2 ELIMINACIJE.

KINETIČKA MERENJA POKAZALA SU DA JE BRZINA ELIMINACIJE PROPORCIONALNA SAMO KONCENTRACIJI ELEKTROFILA (*terc*-HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr). KONCENTRACIJA NUKLEOFILA/BAZE (VODE, ALKOHOLA) NE UTIČE NA BRZINU REAKCIJE (ZA RAZLIKU OD E2 ELIMINACIJE).

NA PRIMER:

BRZINA ELIMINACIJE *terc*-BUTIL JODIDA, PROPORCIONALNA JE SAMO KONCENTRACIJI ELEKTROFILA (*terc*-BUTIL JODIDA) A **NE ZAVISI** OD KONCENTRACIJE BAZE/NUKLEOFILA (VODA, ALKOHOLI)

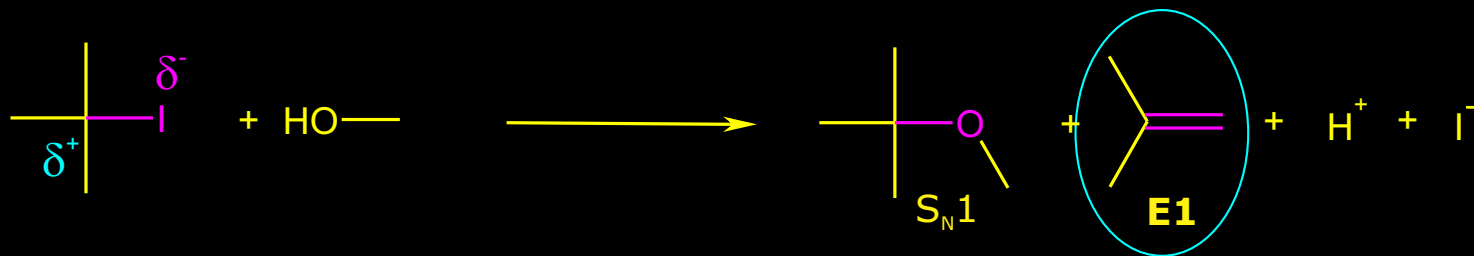
DAKLE :

$$\text{brzina} = k [\textit{terc}\text{-BUTIL JODID}] \text{ mol /L} \cdot \text{s}$$

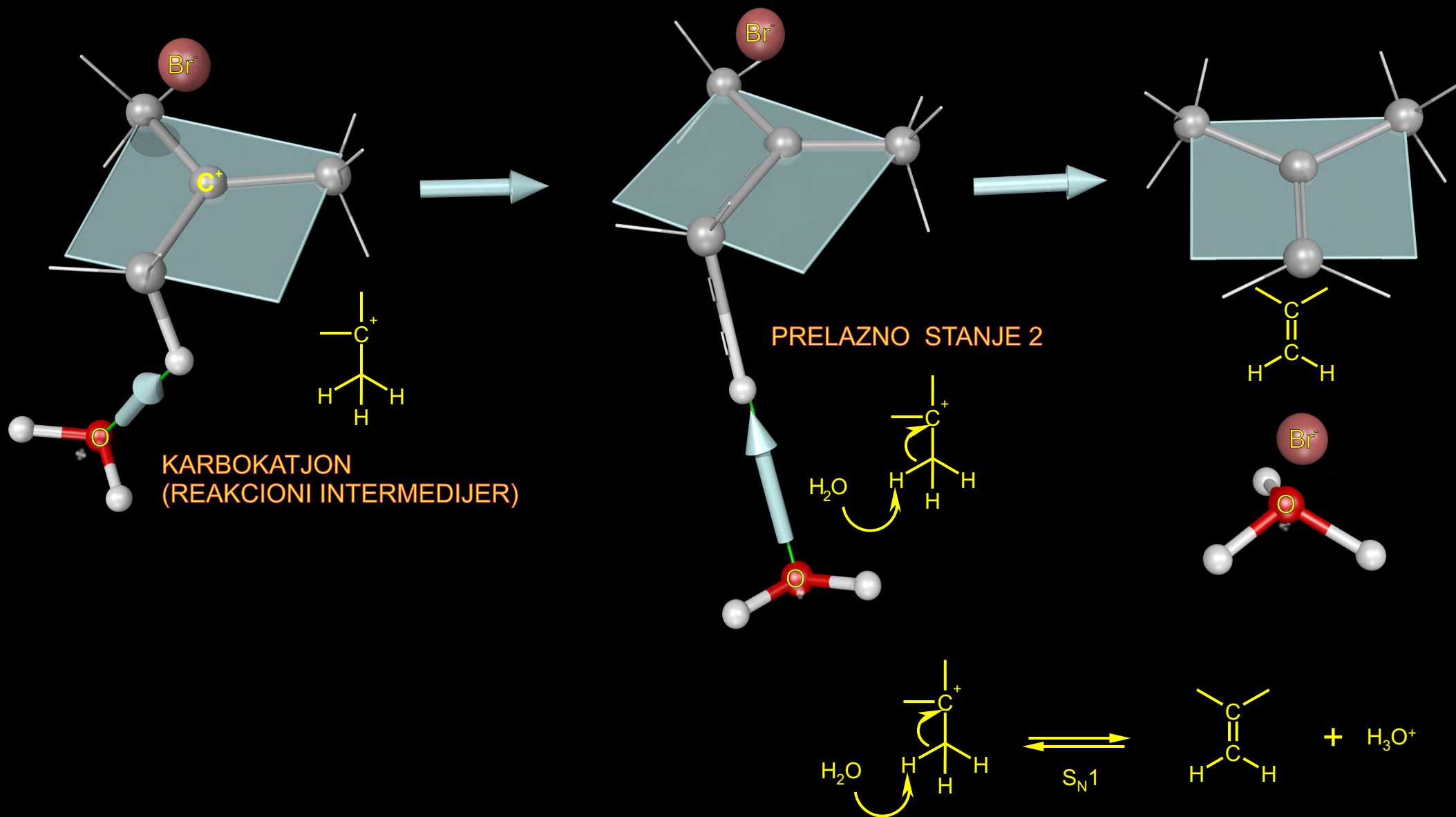
REAKCIJE ELIMINACIJE TERCIJERNIH ELEKTROFILA (*terc*-HALOGEN-ALKANA, SULFONATNIH ESTARA i dr) : MONOMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E1);

DAKLE, KINETIKA OVIH ELIMINACIJA JE MONOMOLEKULSKA, ANALOGNO KINETICI S_N1 SUPSTITUCIJA. TAKOĐE, POŠTO SE U JEDNAČINI ZA BRZINU NE JAVLJA KONCENTRACIJA NUKLEOFILA/BAZE (VODE, ALKOHOLA), SLEDI DA JE NAJSPORIJA FAZA SPONTANI PROCES FORMIRANJA NEKOG INTERMEDIJERA IZ SAMOG ELEKTROFILA, BEZ UČEŠĆA NUKLEOFILA/BAZE. NAĐENO JE DA JE TAJ INTERMEDIJER KARBOKATJON, ISTA VRSTA KOJA SE JAVLJA U S_N1 SUPSTITUCIJAMA.

PREMA TOME, IZ ISTOG PREKURSORA (TERCIJERNIH ELEKTROFILA), POD ISTIM USLOVIMA, PRVO POSTAJE TERCIJERNI KARBOKATJON, KOJI ZATIM MOŽE DA REAGUJE NA DVA NAČINA: S_N1 SUPSTITUCIJOM I **E1** ELIMINACIJOM. TIPIČNO, POD REAKCIONIM USLOVIMA, POSTAJU DVA PROIZVODA I TO PROIZVOD S_N1 SUPSTITUCIJE (ALKOHOL, ETAR) I PROIZVOD **E1** ELIMINACIJE (ALKEN). OVO JE POSLEDICA VELIKE REAKTIVNOSTI I TERMODINAMIČKE NESTABILNOSTI KARBOKATJONA, KOJI TEŽE DA SE RAZGRADE I STABILIZUJU BILO KOJOM POGODNOM REAKCIJOM. U VEĆINI SLUČAJEVA, REAKCIJE PREKO KARBOKATJONSKIH INTERMEDIJERA JE TEŠKO KONTROLISATI, NASTAJU SMESE PROIZVODA I ONE IMAJU OGRANIČENU PRUMENU U ORGANSKOJ SINTEZI.

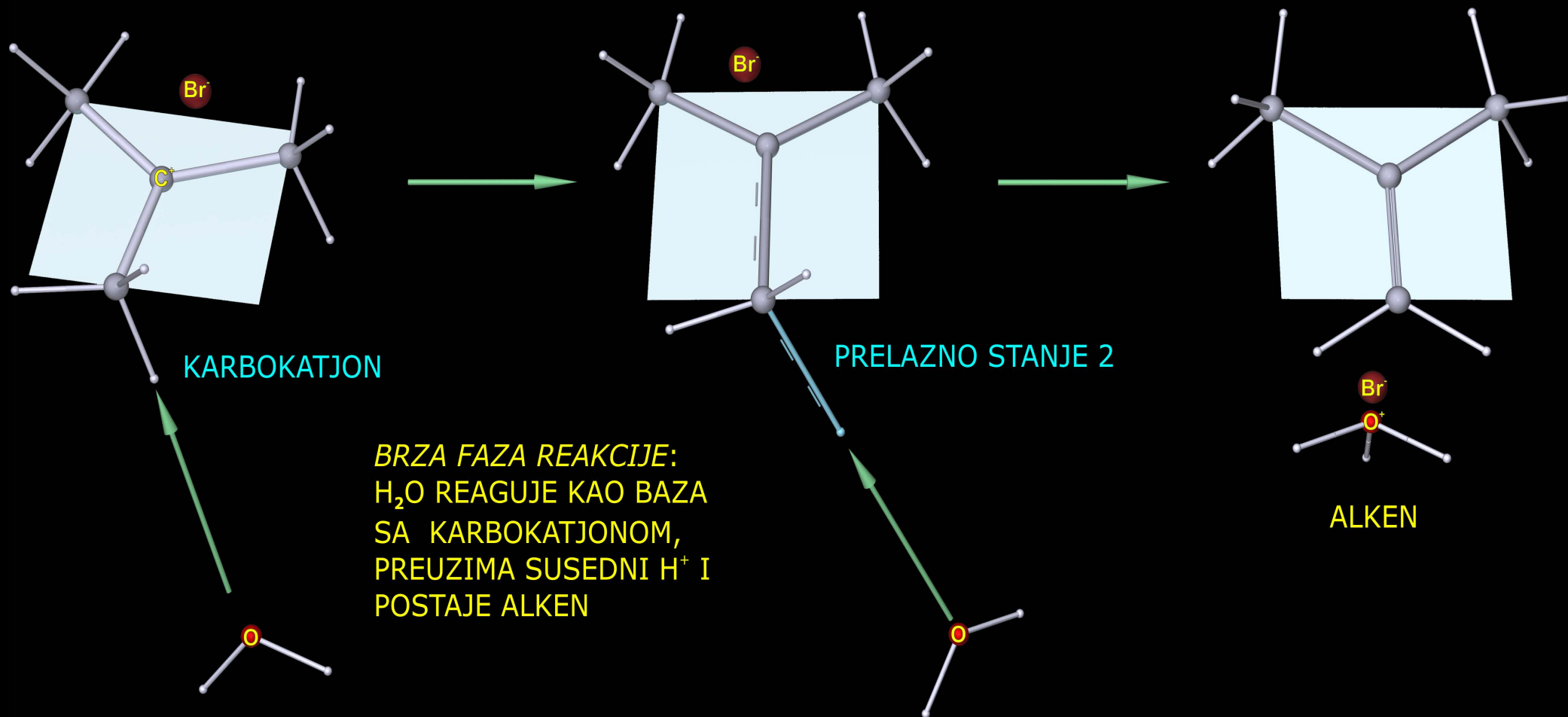


REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MEHANIZAM MONOMOLEKULSKJE ELIMINACIJE (E1);
PREKO KARBOKATJONSKOG INTERMEDIJERA



REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E1); MEHANIZAM - 3D MODEL

"FOTOGRAFIJA" 3D MODELA



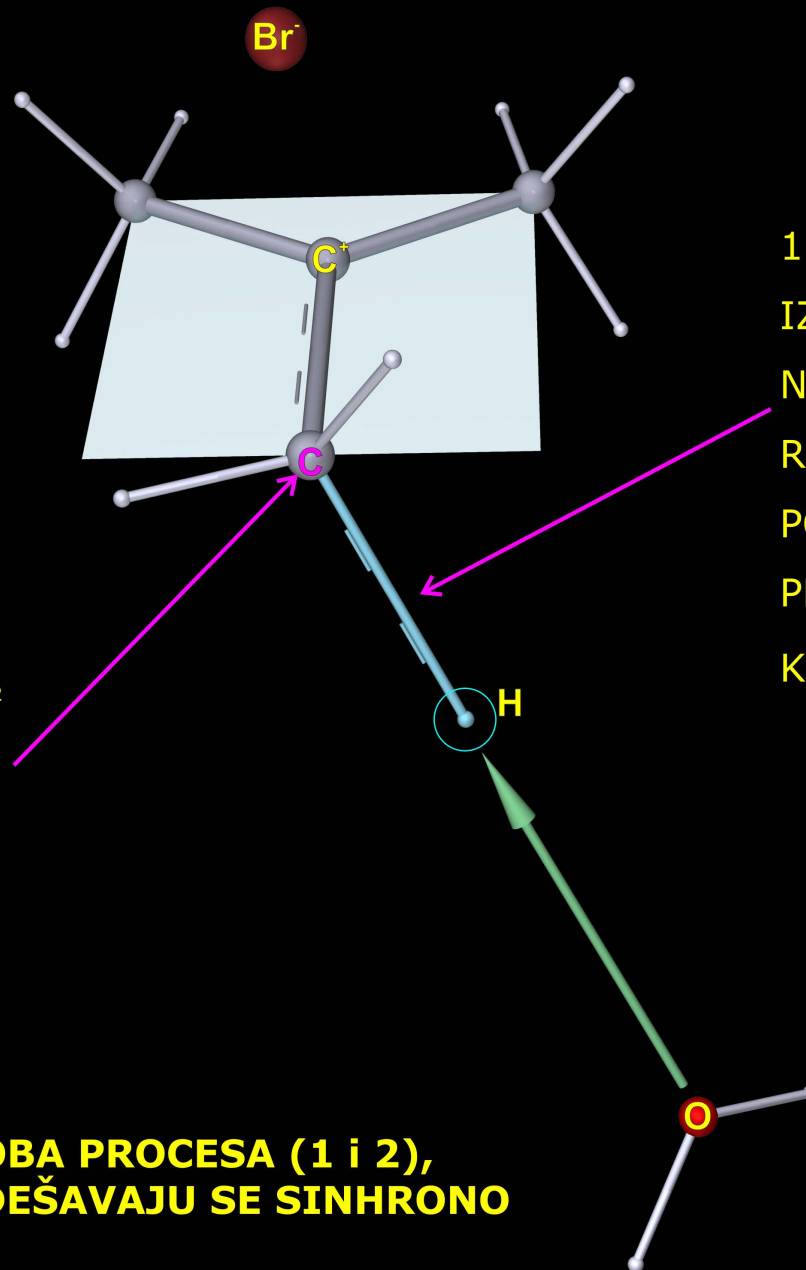
REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E1); MEHANIZAM

"FOTOGRAFIJA" 3D MODELA,
STRUKTURA PRELAZNOG
STANJA 2 KOD
E1 ELIMINACIJE
(NE ODREĐUJE BRZINU
REAKCIJE)

2. OZNAČENI C ATOM JE U
FAZI RE-HIBRIDIZACIJE;
IZ sp^3 , PRELAZI U STANJE sp^2
HIBRIDIZACIJE.

POSTEPENO FORMIRA C=C
VEZU SA SUSEDNIM
KARBOKATJONSKIM C
ATOMOM.

OBA PROCESA (1 I 2),
DEŠAVAJU SE SINHRONO



1. C-H VEZA JE JAKO
IZDUŽENA I OSLABLJENA;
NALAZI SE U FAZI
RASKIDANJA, ALI JOŠ UVEK
POSTOJI. H⁺ POSTEPENO
PRELAZI NA H₂O, KOJI DELUJE
KAO BAZA.

REAKCIJE TERCIJERNIH HALOGEN-ALKANA: MONOMOLEKULSKA ELIMINACIJA (E1);
POJEDNOSTAVLJENI ENERGETSKI DIJAGRAM. ANALOGAN JE DIJAGRAMU S_N1 SUPSTITUCIJE

