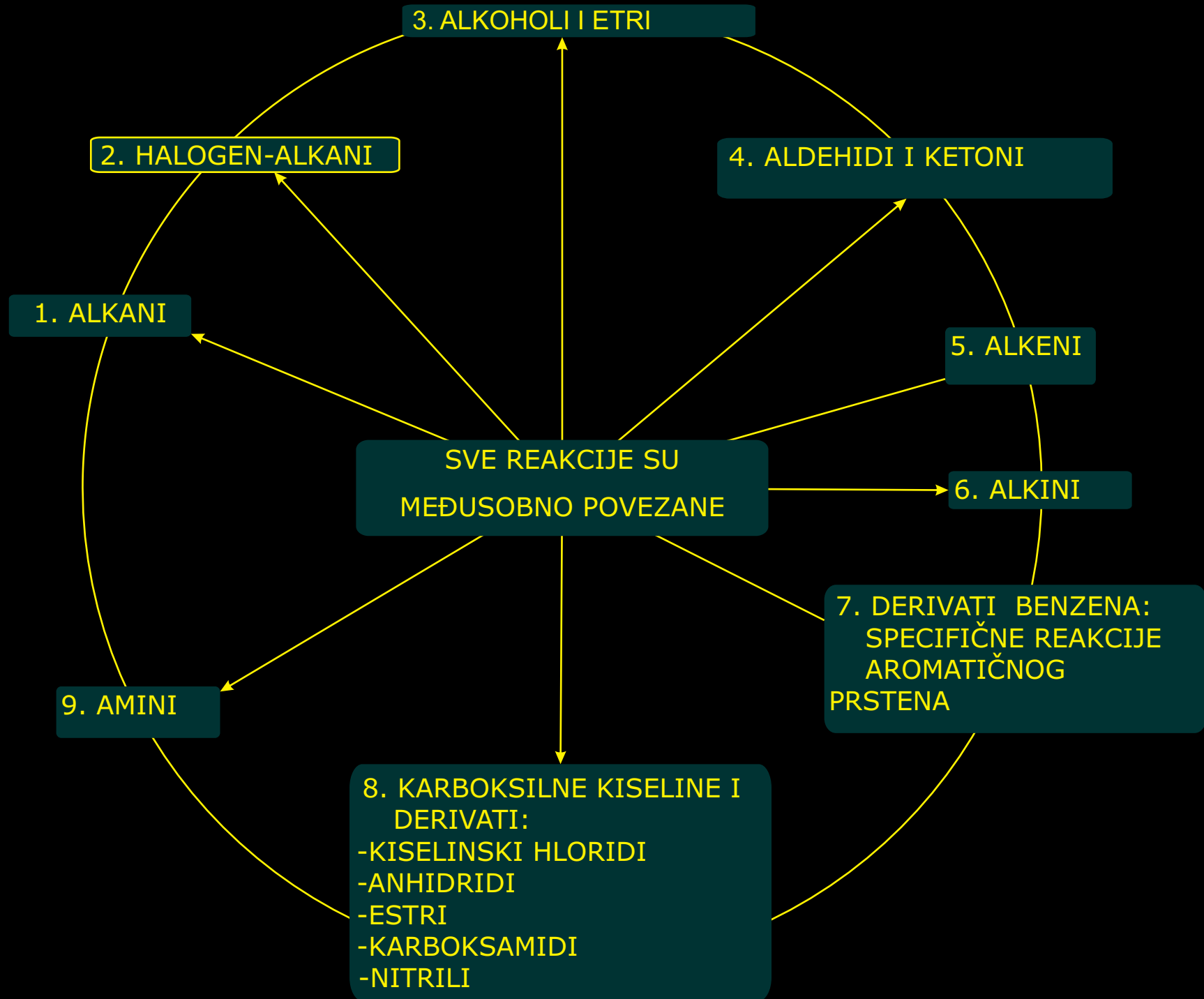


# SINTEZE I REAKCIJE OSNOVNIH KLASA ORGANSKIH JEDINJENJA



# REAKCIJE ALKANA

ALKANI SU JEDINJENJA BEZ FUNKCIONALNIH GRUPA -NE POSTOJI DEO MOLEKULA KOJI POKAZUJE SPECIFIČNU REAKTIVNOST.

-NAPROTIV, SVI DELOVI MOLEKULA ALKANA (SVE C-H I C-C VEZE) REAGUJU SLIČNO, NPR. PRI HALOGENOVANJU ILI OKSIDACIJI (SAGOREVANJU).

#### GLAVNI PRIRODNI IZVORI ALKANA:

**1. PRIRODNI GAS** (NIŽI ALKANI KOJI SU GASOVITI PRI OBIČNOM PRITISKU I TEMPERATURI): SASTOJI SE UGLAVNOM OD SMESE METANA,  $\text{CH}_4$ ; ETANA,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; PROPANA,  $\text{C}_3\text{H}_8$  I BUTANA,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . (U MANJOJ MERI SARŽI I DRUGE UGLJOVODONIKE, POSEBNO ALKENE, KAO I DRUGA ORGANSKA JEDINJENJA)

**2. NAFTA** - TEČNA SMESA RAZLIČITIH ORGANSKIH JEDINJENJA KOJA POSEBNO SARŽI VIŠE ALKANE (SA VEĆIM BROJEM C ATOMA), DRUGE UGLJOVODONIKE (ALKENE, AROMATIČNE UGLJOVODONIKE) KAO I DRUGA ORGANSKA JEDINJENJA.

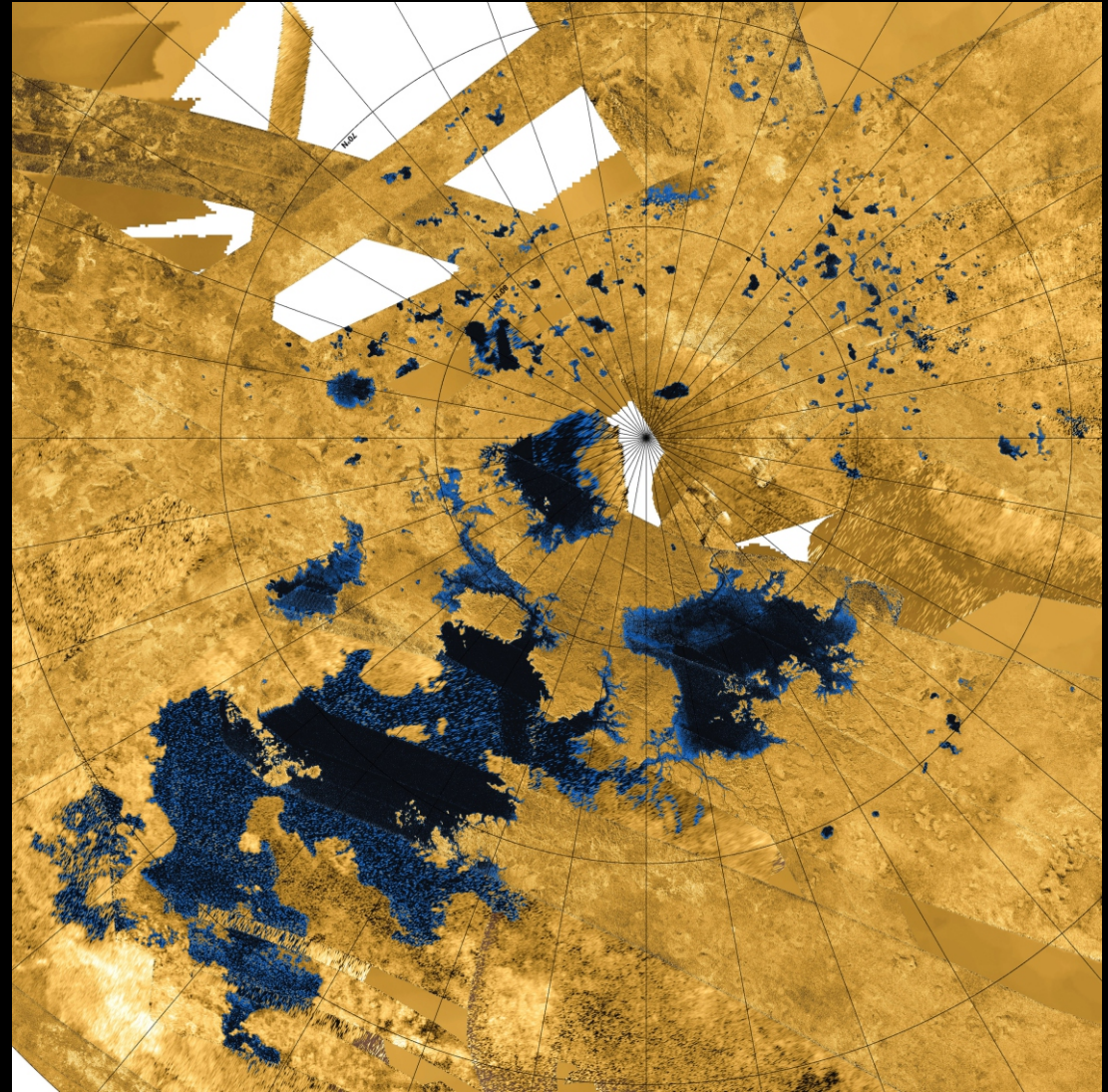
-PRIRODNI GAS I NAFTA IMAJU BIOGENO POREKLO. POSTAJU TRANSFORMACIJOM BIOLOŠKOG MATERIJALA (BILJKE, ŽIVOTINJE) POD SPECIFIČNIM USLOVIMA (PRITISAK, TEMPERATURA, ODSUSTVO KISEONIKA) U GEOLOŠKIM SLOJEVIMA NA DUBINI OD VIŠE KILOMETARA. PROCES JE VEOMA SPOR I TRAJE MILIONIMA GODINA.

- ORGANSKA JEDINJENJA POSTAJU I RAZLIČITIM NE-BIOGENIM PROCESIMA. JEDNOSTAVNA JEDINJENJA, KAO  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  I  $\text{H}_2$  REAGUJU POD DEJSTVOM TOPLOTE, PRITISKA I/ILI UV ZRAČENJA PRI ČEMU POSTAJU SMESE ORGANSKIH JEDINJENJA. METAN SE ČESTO JAVLJA U GASOVIMA VULKANSKOG POREKLA.

## MORA I JEZERA UGLJOVODONIKA (METAN, ETAN, PROPAN....) NA TITANU

FOTOGRAFIJA TITANA U VIDLJIVOM I BLISKOM INFRACRVENOM SPEKTRALNOM PODRUČJU.

U GORNJEM LEVOM UGLU UOČAVAJU SE MORA I JEZERA U REGIONU SEVERNOG POLA ( $t \sim -180^{\circ}\text{C}$ ).  
(SONDA CASSINI, NASA).



KOMPOZITNA RADARSKA SLIKA TITANA (REGION SEVERNOG POLA). MORA, JEZERA I REKE (PLAVO) TEČNIH UGLJOVODONIKA I TEČNOG AZOTA. (BOJE SU DODATE KOMPJUTERSKI, "False-colors").

## **PRIMENA PRIRODNOG GASA I NAFTE:**

-**PRIRODNI GAS** SE NEPOSREDNO (ILI UZ MINIMALNO PREČIŠĆAVANJE) KORISTI KAO GORIVO;

-TAKOĐE SE KORISTI I KAO SIROVINA U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI, POSEBNO ZA DOBIJANJE NIŽIH HLOR- I BROM-ALKANA

-**SIROVA NAFTA** SE UOBIČAJENO NE KORISTI KAO TAKVA, VEĆ SE RAFINIRA DESTILACIJOM A TAKOĐE I EKSTENZIVNO HEMIJSKI MODIFIKUJE PROCESIMA KOJI SU U PETROHEMIJI POZNATI KAO *KREKOVANJE I REFORMING.*

-NA OVAJ NAČIN POSTAJU RAZLIČITE VRSTE TEČNIH GORIVA NIŽE TAČKE KLJUČANJA  $< \sim 100^{\circ}\text{C}$  (BENZINI), KAO I BROJNE FRAKCIJE VIŠE TAČKE KLJUČANJA (MAZUT, BITUMEN, ASFALT I DR.)

-VIŠE FRAKCIJE SE TAKOĐE KORISTE KAO GORIVA (NPR. DIZEL) ALI I U GRAĐEVINSKOJ INDUSTRIJI (BITUMEN, ASFALT I DR.), MAŠINSKOJ INDUSTRIJI (NPR. ULJA ZA PODMAZIVANJE), KAO RASTVARAČI U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI (PENTAN, HEKSAN, HEPTAN, MEDICINSKI BENZIN).

SMESE ALKANA POZNATE KAO PETROL-ETRI, PARAFINSKA ULJA).

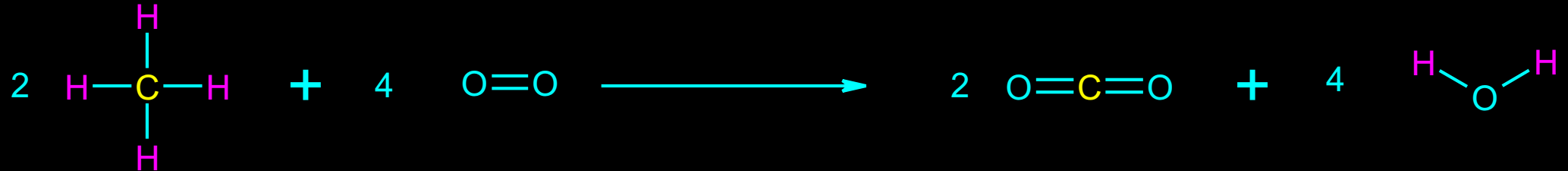
FRAKCIJE NAFTE (PENTAN ITD., TAKOĐE SE KORISTE I KAO SIROVINE U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI, POSEBNO ZA DOBIJANJE VIŠIH HLOR- I BROM-ALKANA

## HEMIJSKE OSOBINE ALKANA

-IAKO NEMAJU FUNKCIONALNIH GRUPA, ALKANI VRLO LAKO I SPONTANO PODLEŽU JEDNOJ HEMIJSKOJ REAKCIJI - OKSIDACIJI TJ. SAGOREVANJU.

IAKO SU IZUZETNO ZNAČAJNI KAO GORIVA, OKSIDACIJE ALKANA SE NE MOGU IZVODITI SELEKTIVNO (UZ REĐE IZUZETKE).

-UKOLIKO IMA DOVOLJNO KISEONIKA, CEO MOLEKUL SPONTANO IZGORI (HEMA DOLE, PRIMER METANA), PRI ČEMU POSTAJU SAMO VODA I UGLJEN-DIOKSID, A OSLOBAĐA SE VELIKA KOLIČINA ENERGIJE (TOPLOTA, SVETLOST).



-UKOLIKO NEMA DOVOLJNO KISEONIKA, POSTAJU SLOŽENE SMESE, KOJE UKLJUČUJU UGLJEN-MONOKSID (C=O), ORGANSKA JEDINJENJA RAZLIČITE STRUKTURE, KAO I ELEMENTARNI UGLJENIK (ČAĐ, GAR)

-U SVAKOM SLUČAJU, OKSIDACIJA ALKANA SE NE MOŽE, (ILI VEOMA RETKO), PRIMENJIVATI U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI ZA SELEKTIVNU FUNKCIONALIZACIJU ALKANA, PRI ČEMU BI (HIPOTETIČNO) POSTAJALA DRUGA JEDINJENJA KAO NPR. ALKOHOLI, KARBOKSILNE KISELINE ITD.

-DA BI SE KAO SIROVINE (REAKTANTI) KORISTILI U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI, ALKANI SE TIPIČNO FUNKCIONALIZUJU NA DRUGE NAČINE - NAPRIMER KONVERZIJOM U HALOGEN-ALKANE, POSEBNO HLOOR-ALKANE I BROM-ALKANE.

-OVE REAKCIJE IZVODE SE DEJSTVOM ELEMENTARNOG HALOGENA ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) NA ALKAN, POD DEJSTVOM, ULTRA-LJUBIČASTOG ZRAČENJA (UV).

-ULOGA UV ZRAČENJA JESTE DA INICIRA POSTAJANJE SLOBODNIH RADIKALA, A CEO PROCES SE OZNAČAVA KAO SLOBODNO-RADIKALSKA SUPSTITUCIJA.

-SLOBODNO-RADIKALSKA SUPSTITUCIA PREDSTAVLJA ZAMENU POJEDINIH C-H VEZA HALOGENOM, TAKO DA POSTAJU NOVE C-Cl ILI C-Br VEZE. (TAKOĐE DOLAZI I DO RASKIDANJA C-C VEZA).

-SLOBODNO-RADIKALSKA SUPSTITUCIJE UVEK UKLJUČUJU HOMOLITIČKO CEPANJE VEZE IZMEĐU DVA ATOMA, PRI ČEMU POSTAJU ELEKTRO-NEUTRALNE, ALI TERMODINAMIČKI NESTABILNE VRSTE, POZNATE KAO SLOBODNI RADIKALI.

- OSNOVNA OSOBINA SLOBODNIH RADIKALA JESTE DA POSEDUJU **1** NESPARENI ELEKTRON, TJ. POLU-POPUNJENU ORBITALU.

-HOMOLITIČKO CEPANJE KOVALENTNIE VEZE OBIČNO SE JAVLJA KADA DVA ATOMA KOJA ČINE VEZU IMAJU SLIČNU ELEKTRONEGATIVNOST, TJ. KADA KOVALENTNA VEZA NIJE IZRAZITO POLARIZOVANA. PREMA PAULING-U, TO JE SLUČAJ AKO JE RAZLIKA U ELEKTRONEGATIVNOSTI DVA ATOMA KOJA ČINE VEZU  $\sim < 0,3$  (NA PAULING-OVOJ SKALI ELEKTRONEGATIVNOSTI). U TOJ KATEGORIJI NALAZE SE, PORED MOLEKULA HALOGENA ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ) PRE SVEGA ALKANI.

**ENERGIJA KOJU JE POTREBNO ULOŽITI ZA HOMOLITIČKU DISOCIJACIJU POJEDINIH X-H VEZA**

		kcal/mol
$\text{H}-\text{H}$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{H}\cdot$	104
$\text{H}-\text{F}$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{F}\cdot$	135
$\text{H}-\text{Cl}$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot$	103
$\text{H}-\text{Br}$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{Br}\cdot$	87
$\text{H}-\text{I}$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{I}\cdot$	71
$\text{H}-\text{OH}$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{HO}\cdot$	119
$\text{H}-\text{NH}_2$	$\longrightarrow$ $\text{H}\cdot + \text{NH}_2\cdot$	107

TOPLOTA SE VEZUJE - REAKCIJA JE ENDOTERMNA

**ENERGIJA KOJA SE OSLOBAĐA PRI HETEROLITIČKOJ DISOCIJACIJU VEZA U HALOGENO-VODONICIMA**

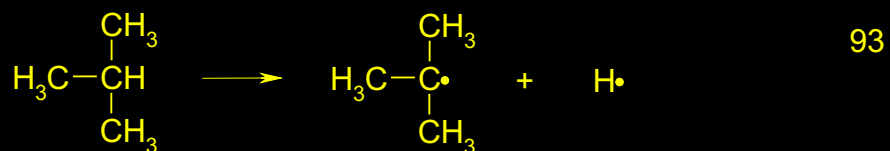
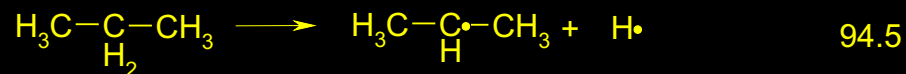
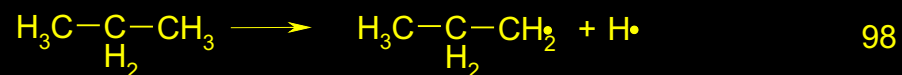
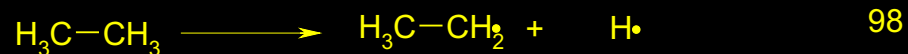
		kcal/mol
$\text{H}-\text{F}$ (gas)	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{H}^+$ (hidrat) + $\text{F}^-$ (hidrat)	EGZOTERMNO
$\text{H}-\text{Cl}$ (gas)	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{H}^+$ (hidrat) + $\text{Cl}^-$ (hidrat)	EGZOTERMNO
$\text{H}-\text{Br}$ (gas)	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{H}^+$ (hidrat) + $\text{Br}^-$ (hidrat)	EGZOTERMNO
$\text{H}-\text{I}$ (gas)	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{H}^+$ (hidrat) + $\text{I}^-$ (hidrat)	EGZOTERMNO

TOPLOTA SE OSLOBAĐA - REAKCIJA JE EGZOTERMNA

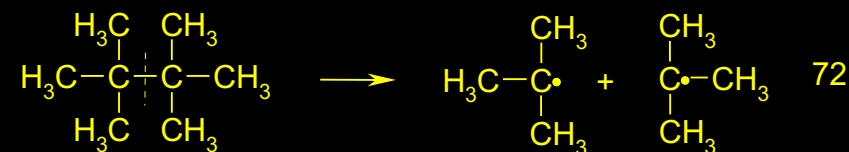
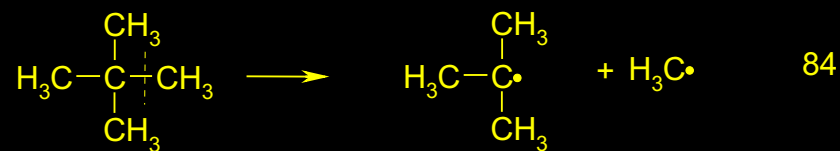
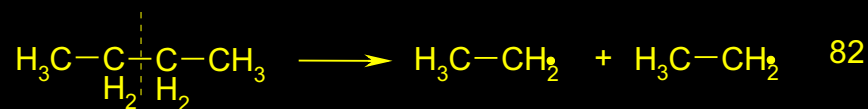
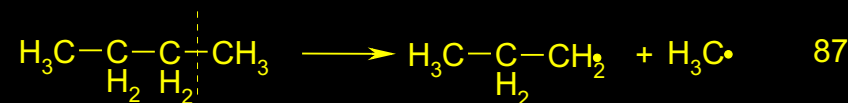
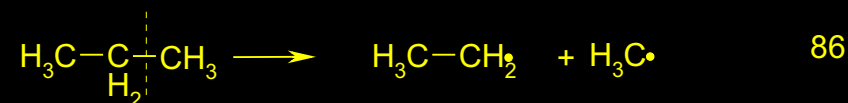


# NEKI PRIMERI HOMOLITIČKE DISOCIJACIJE C-H VEZA (A) i C-C VEZA, (B) , kcal/mol

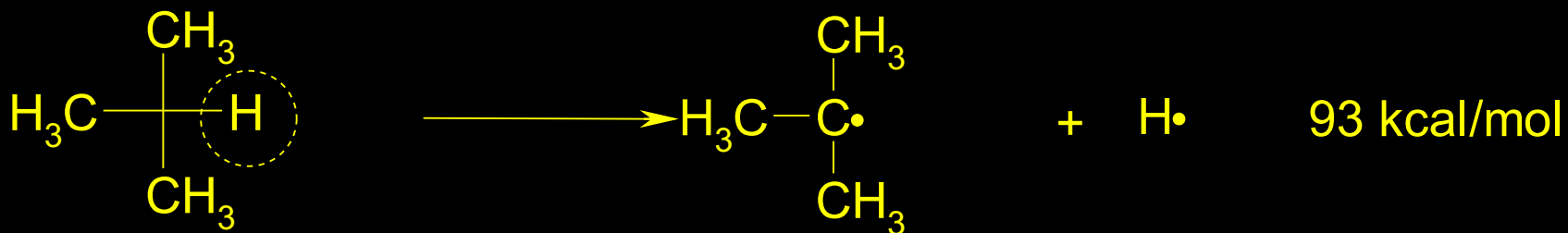
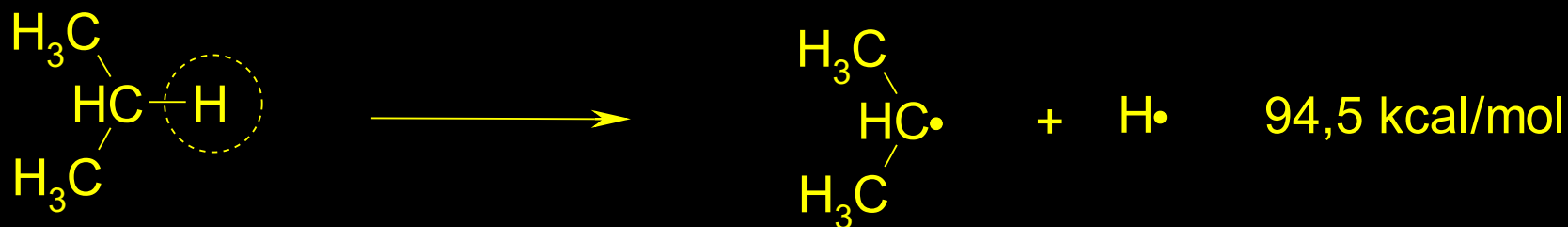
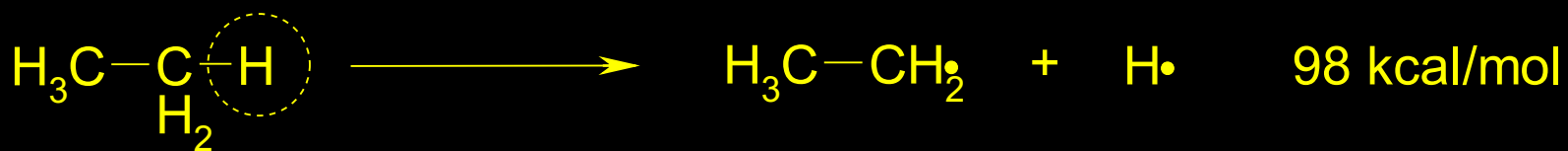
## (A) DISOCIJACIJE C-H VEZA



## (B) DISOCIJACIJE C-C VEZA

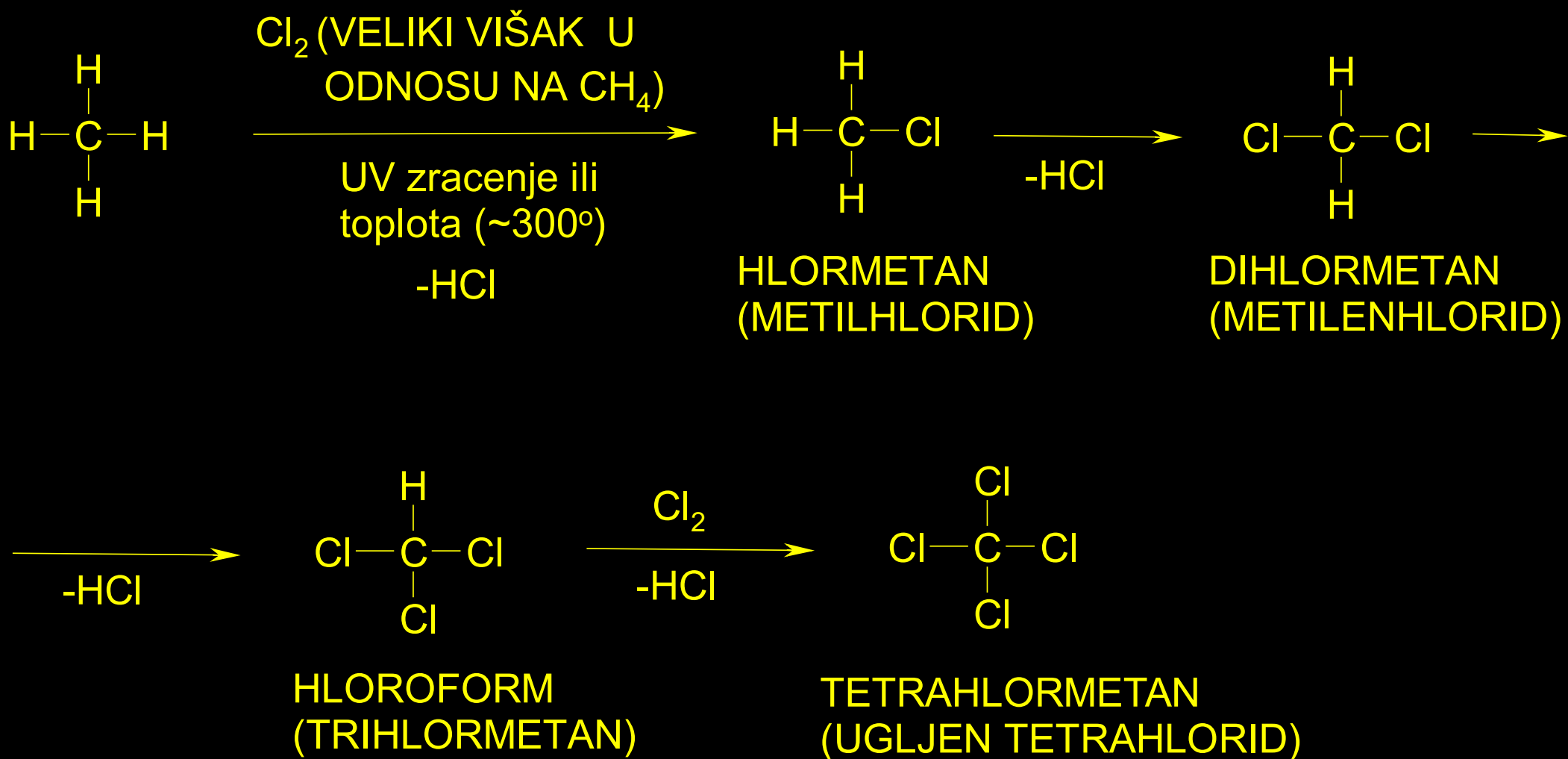


KOD JEDNOSTAVNIH ALKANA VAŽI PRAVILO DA SU TERMODINAMIČKI NAJSTABILNIJI TERCIJERNI ALKIL-RADIKALI, ZATIM SEKUNDARNI, A NAJMANJE SU STABILNI PRIMARNI ALKIL RADIKALI.

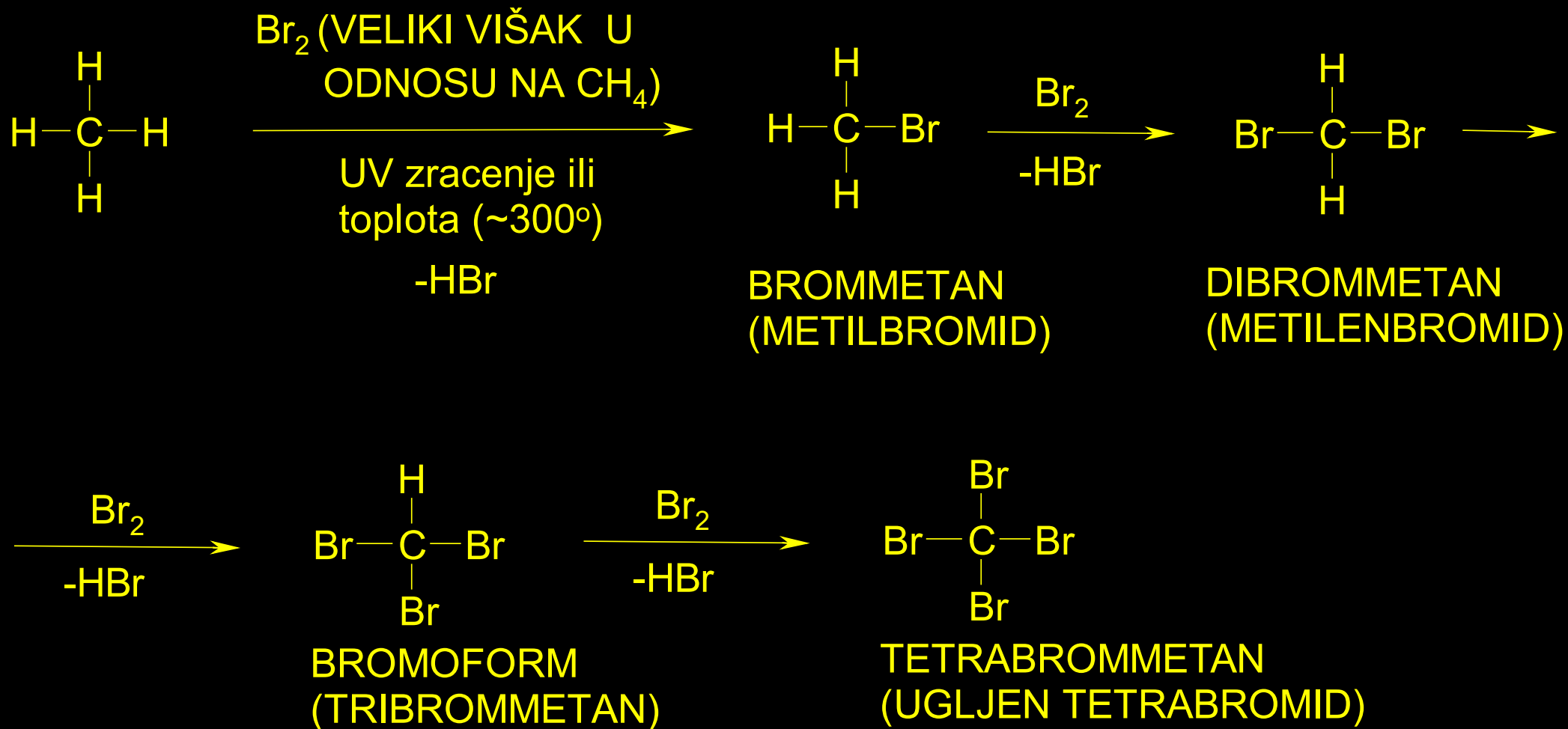


# PRIMERI: HLOROVANJE, BROMOVANJE I FLUROVANJE METANA;

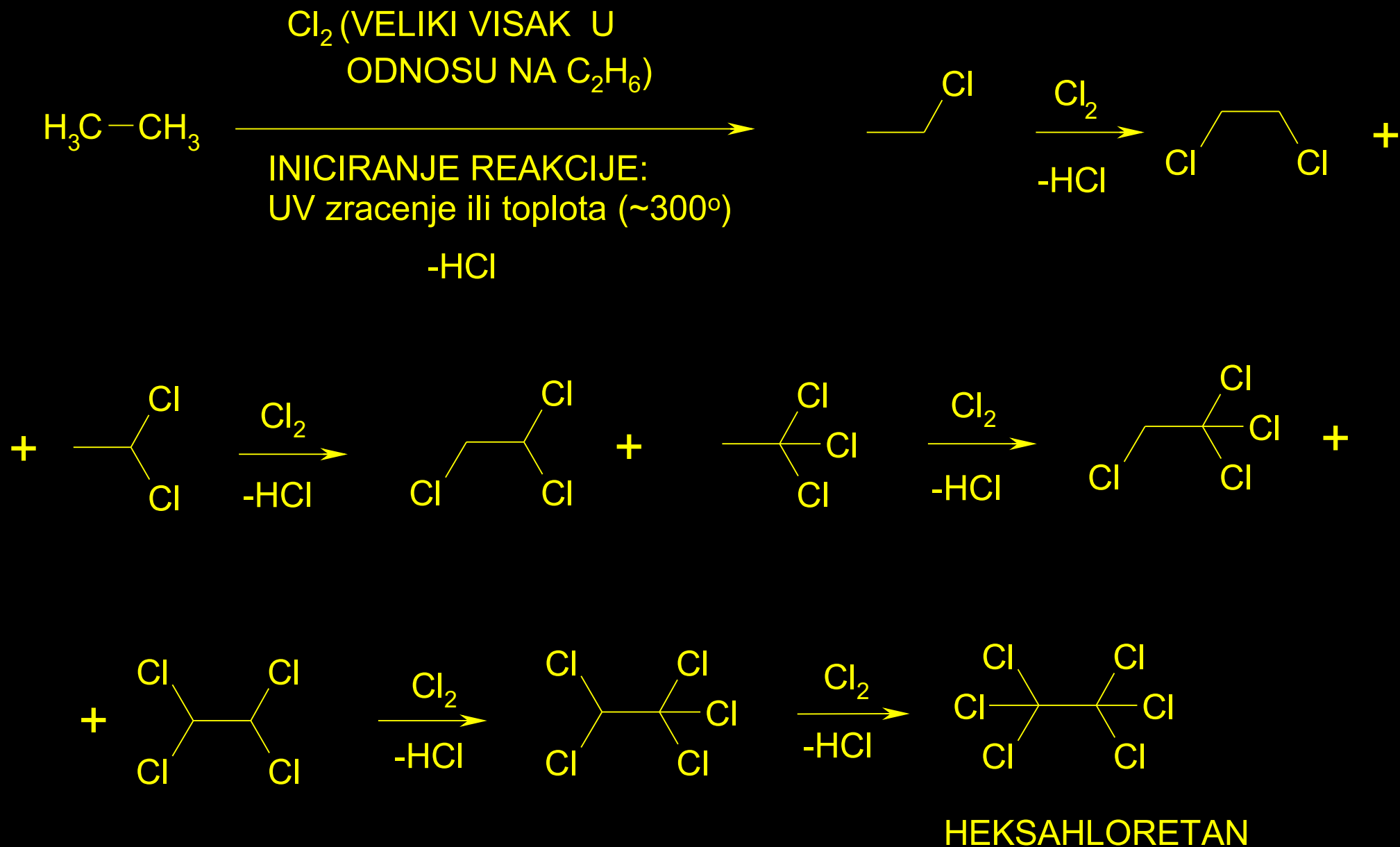
## HLOROVANJE ETANA



**PRIMERI: HLOROVANJE I BROMOVANJE METANA;  
BROMOVANJE ETANA**



**PRIMERI: SUKCESIVNO SLOBODNO-RADIKALSKO HLOROVANJE ETANA:**

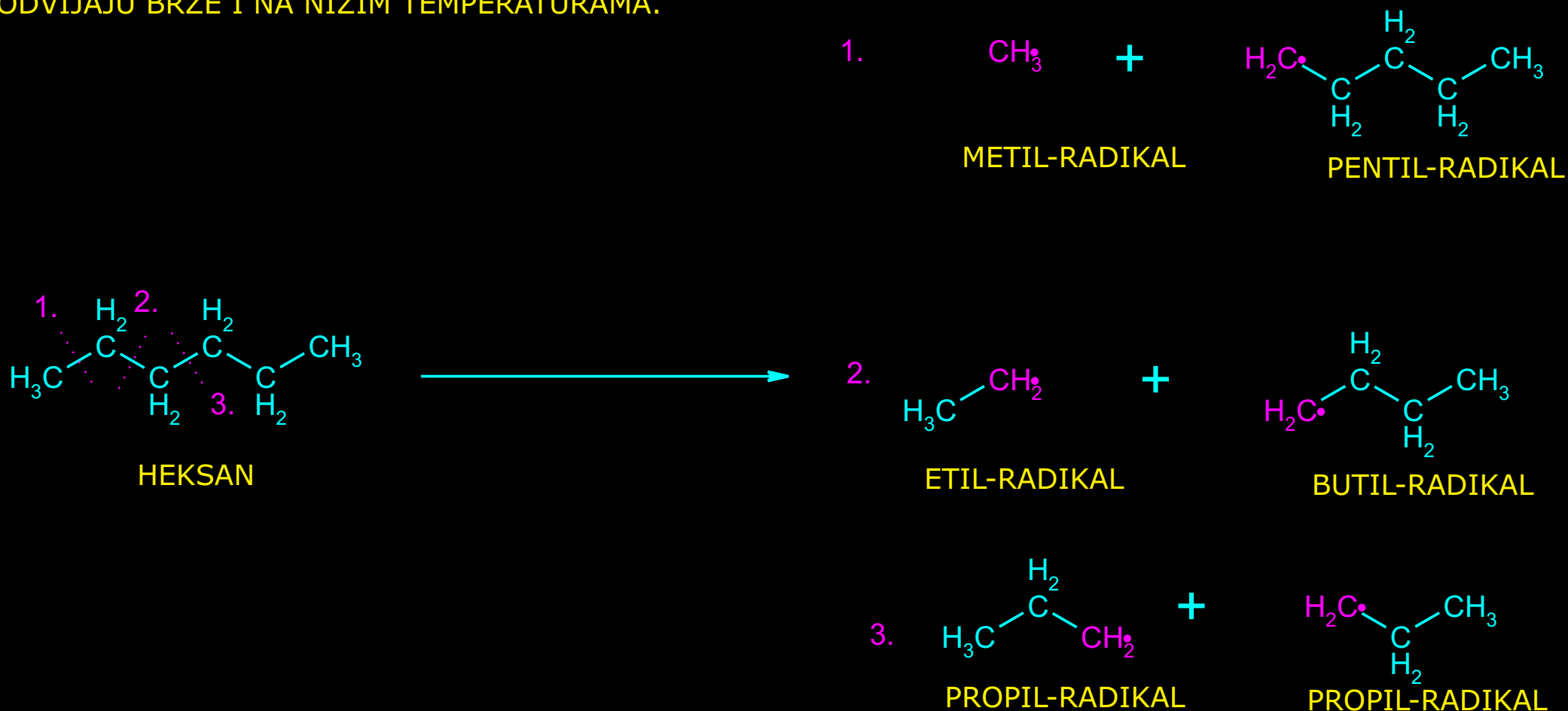


## PRERADA NAFTE: PIROLIZA - HOMOLIZA VEZE PROUROKOVANA JE VISOKIM TEMPERATURAMA

PRIMER POSTAJANJA SLOBODNIH RADIKALA RAZLAGANJEM MOLEKULA HEKSANA.

POD DEJSTVOM TOPLOTE ILI UV ZRAČENJA, DOLAZI DO HOMOLITIČKOG CEPANJA POJEDINIH C-C VEZA U MOLEKULU HEKSANA. (TAKOĐE SE CEPAJU I C-H VEZE). PRI TOME POSTAJU ODGOVARAJUĆE NEUTRALNE ČESTICE - SLOBODNI RADIKALI.

UKOLIKO JE PRISUTAN I KATALIZATOR (NA BAZI PLEMENITIH METALA I DR.), OVE REAKCIJE SE ČESTVO ODVIJAJU BRŽE I NA NIŽIM TEMPERATURAMA.

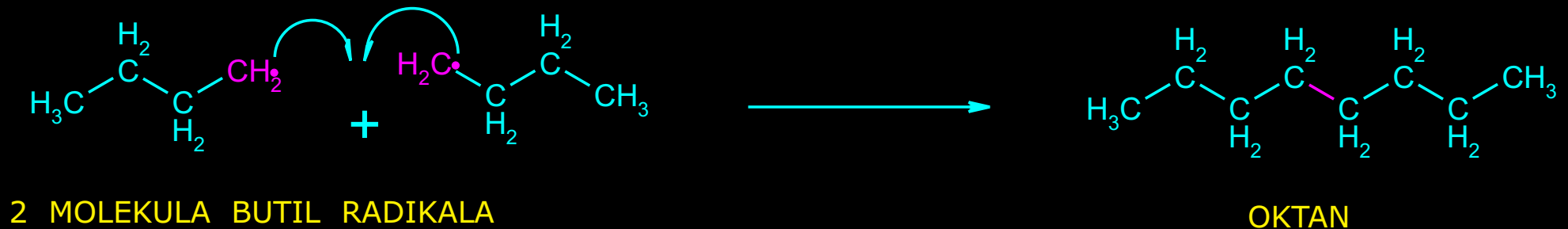
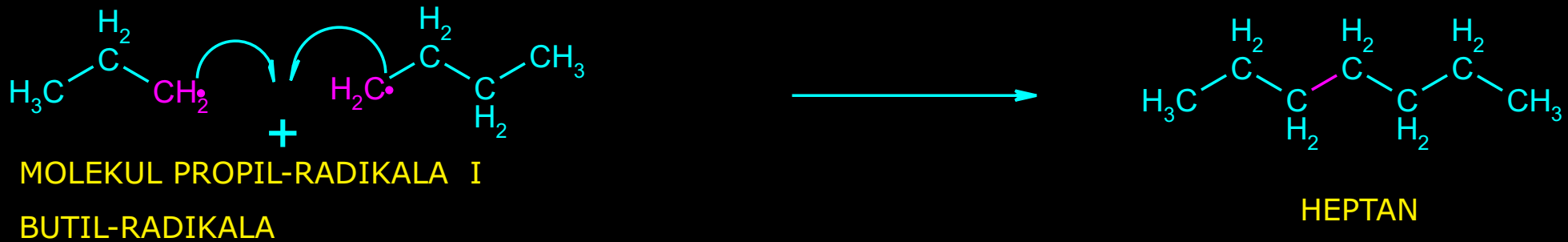


## PRERADA NAFTE: PIROLIZA - HOMOLIZA VEZE PROUROKOVANA JE VISOKIM TEMPERATURAMA nastavak

PRIMER REAKCIJE SLOBODNIH RADIKALA POSTALIH RAZLAGANJEM MOLEKULA HEKSANA

-ZBOG TOGA ŠTO SU IZUZETNO REAKTIVNI, SLOBODNI RADIKALI VEOMA BRZO REAGUJU - ČESTO TAKO ŠTO DVA RADIKALA FORMIRAJU NOVU C-C VEZU, PRI ČEMU POSTAJE NOV MOLEKUL ALKANA.

-PRIMERI:

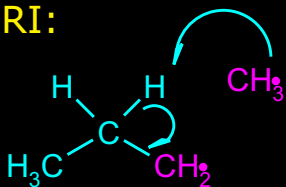


# PRERADA NAFTE: PIROLIZA - HOMOLIZA VEZE PROUROKOVANA JE VISOKIM TEMPERATURAMA nastavak

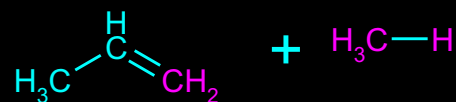
PRIMER ALTERNATIVNE REAKCIJE SLOBODNIH RADIKALA POSTALIH RAZLAGANJEM MOLEKULA HEKSANA

-SLOBODNI RADIKALI MOGU DA REAGUJU I TAKO ŠTO PREUZIMAJU VODONIK SA DRUGOG SLOBODNOG RADIKALA PRI ČEMU POSTAJE PO JEDAN NOV MOLEKUL ALKANA I ALKENA.

-PRIMERI:



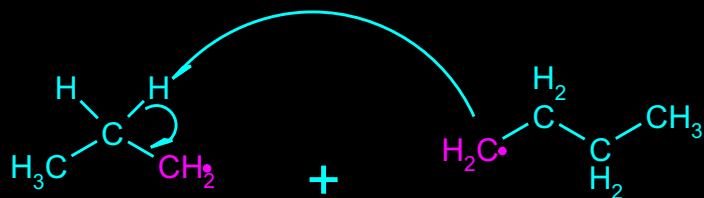
METIL-RADIKAL + PROPIL-RADIKAL



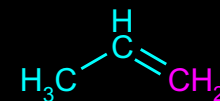
PROPEN

+

METAN

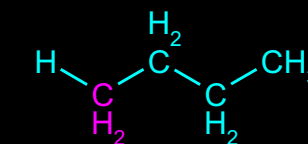


PROPIL-RADIKAL + BUTIL-RADIKAL

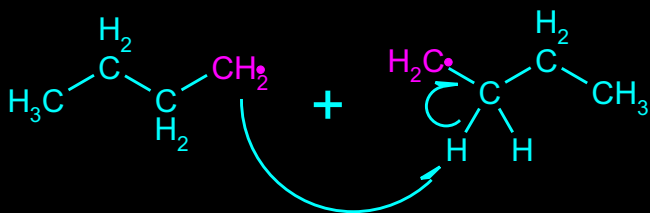


PROPEN

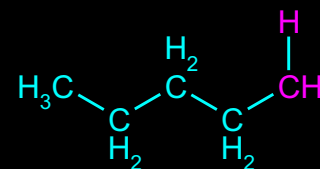
+



BUTAN

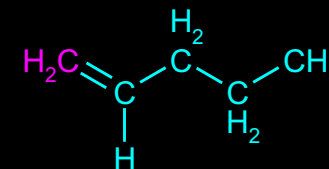


BUTIL-RADIKAL + BUTIL-RADIKAL



BUTAN

+



1-BUTEN



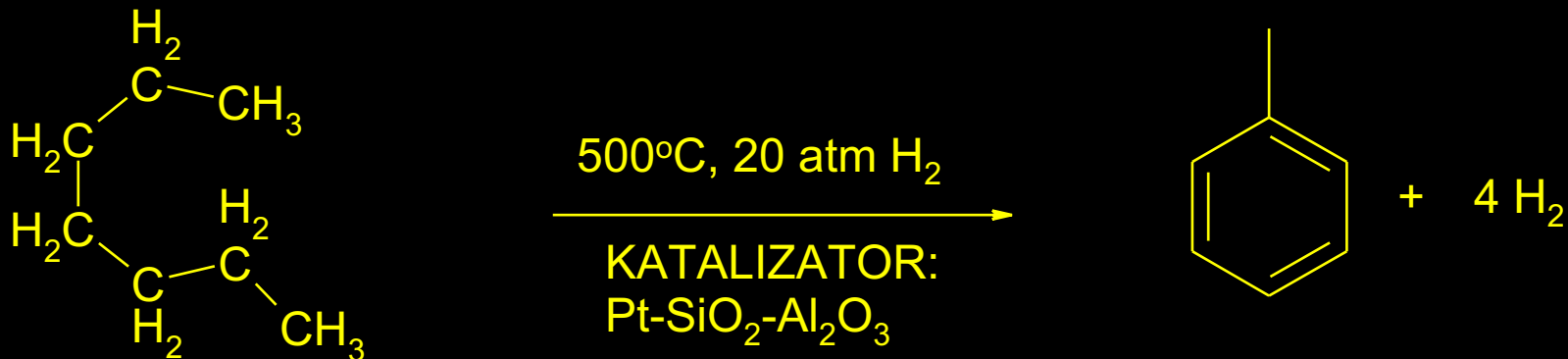
## PRERADA NAFTE: REFORMING

-POD POSEBNIM USLOVIMA, IZ ALKANA SE MOGU DOBITI ARENI -  
SUPSTITUISANI BENZENI (TOLUEN I DR.)

-DO TOGA DOLAZI NA POVIŠENOJ TEMPERATURI, POD PRITISKOM VODONIKA I U PRISUSTVU  
KATALIZATORA.

-REAKCIJA SE ODVIJA SLOŽENIM MEHANIZMOM, PREKO SLOBODNO-RADIKALSKIH INTERMEDIJERA.

-PROCES JE VEOMA ZNAČAJAN JER OBEZBEĐUJE DOVOLJNE KOLIČINE ARENA ZA POTREBE HEMIJSKE  
INDUSTRIJE



## MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA

SVAKO SLOBODNO-RADIKALSKO HALOGENOVANJE ALAKNA ZAPOČINJE FAZOM INICIJACIJE - HOMOLITIČKIM CEPANJEM MOLEKULA HLOVA (Cl-Cl ili Br-Br).

PRI TOME POSTAJU ATOMI Cl<sup>•</sup> (ili Br<sup>•</sup>) KOJI SU PO SVOJOJ STRUKTURI SLOBODNI RADIKALI, JER SADRŽE JEDAN NESPARENI ELEKTRON.

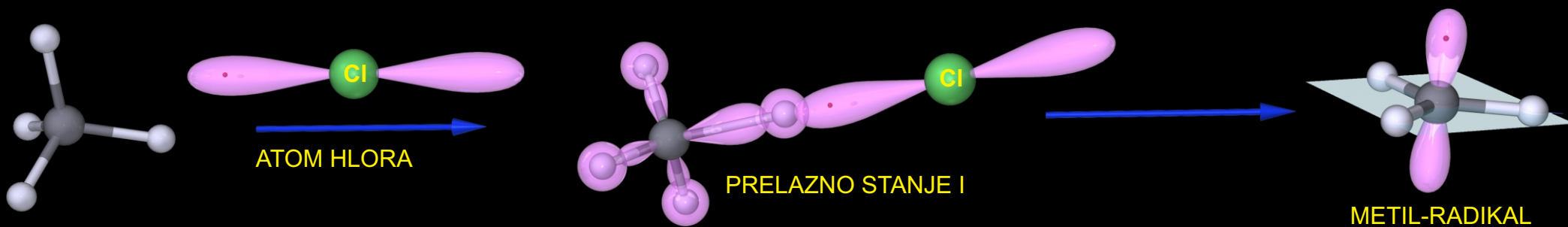
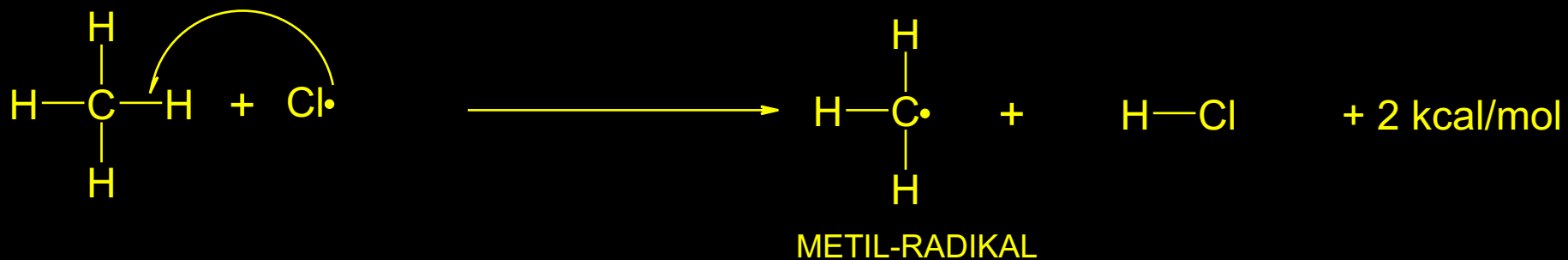
OVA FAZA JE ENDOTERMNA, JER ZAHTEVA DOVOĐENJE ENERGIJE (U OBLIKU UV ZRAČENJA). MEĐUTIM, TA ENERGIJA JE POTREBNA SAMO DA ZAPOČNE REAKCIJU, JER HLOR-RADIKAL ZATIM POSTAJE SPONTANO, REAKCIJOM SA METIL-RADIKALOM.



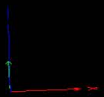
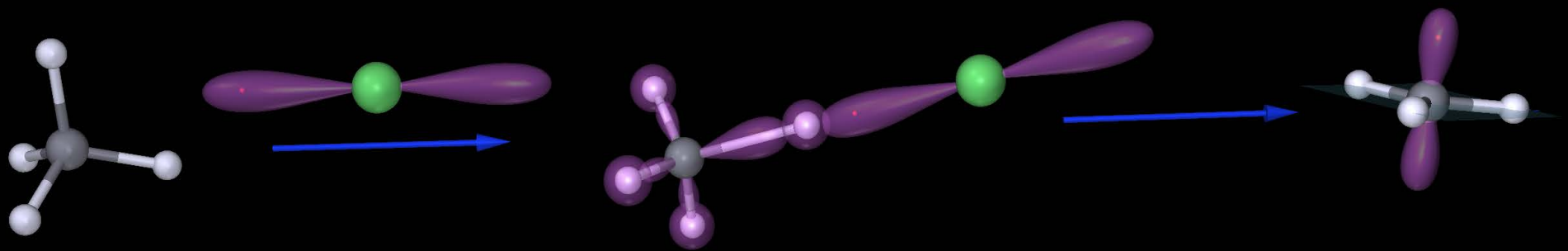
# MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA

## PROPAGACIONA FAZA I

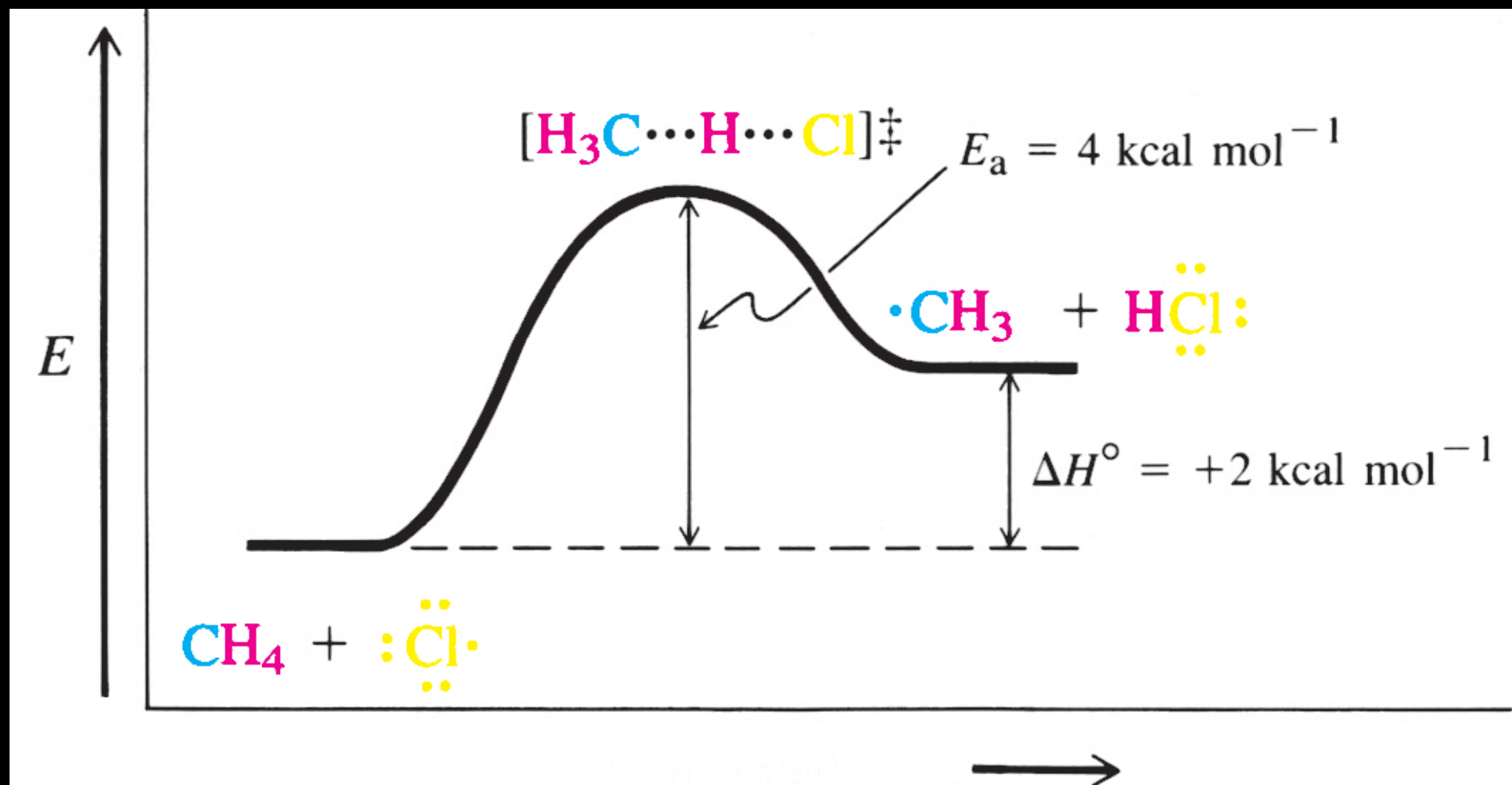
I OVA FAZA JE ENDOTERMNA (TROŠI 2 kcal/mol)



# PROPAGACIONA FAZA I

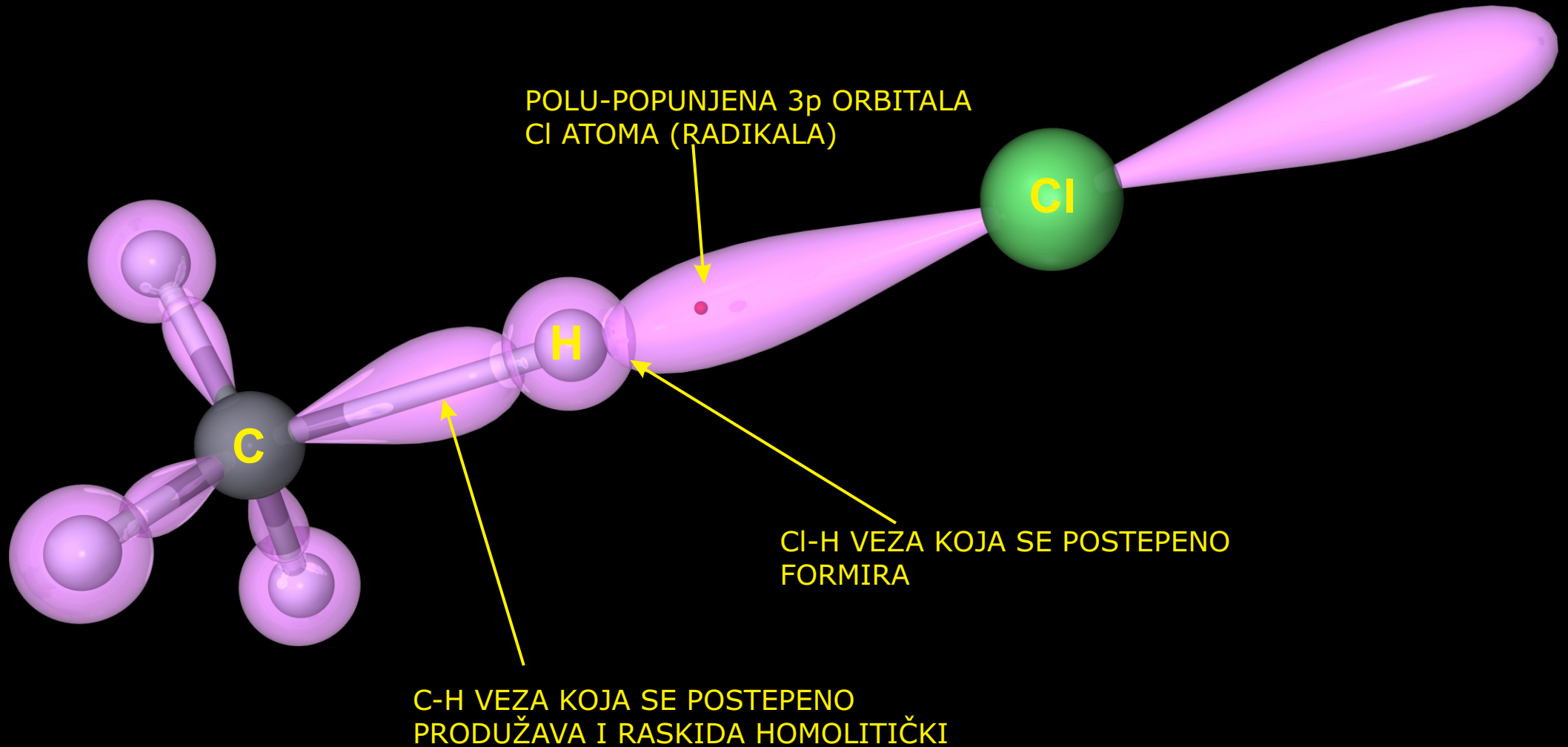


# ENERGETSKI DIJAGRAM PROPAGACIONE FAZE I



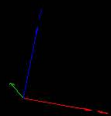
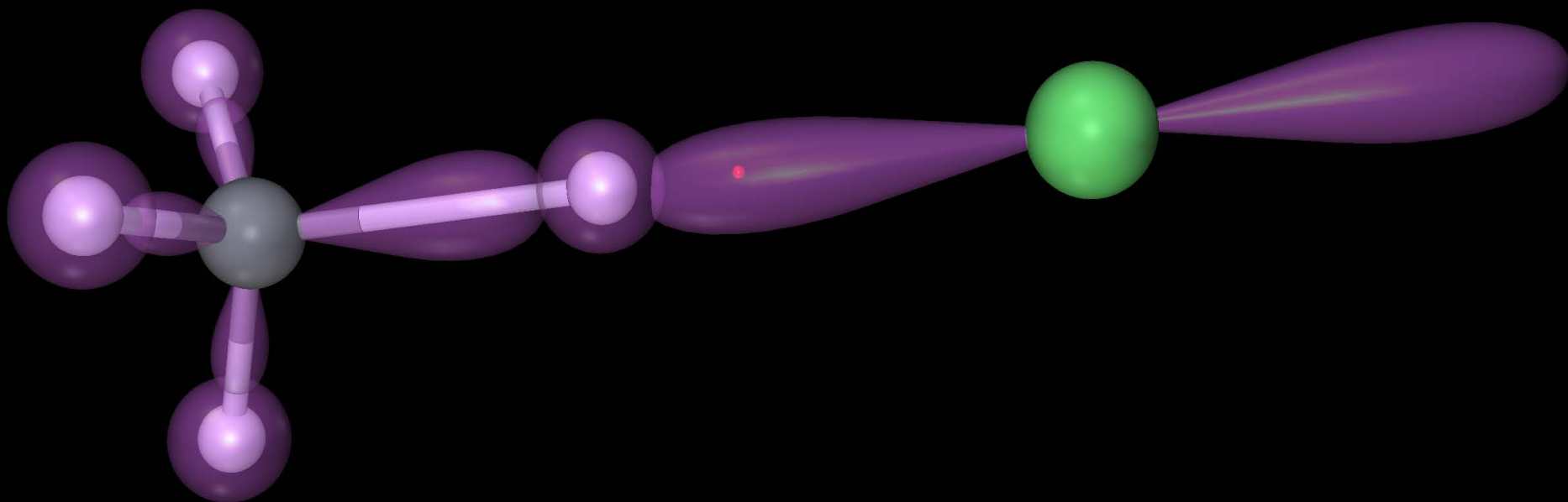
# MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA

PROPAGACIONA FAZA I: PRIBLIŽNI IZGLED PRELAZNOG STANJA I (UVEĆANO SA PRETHODNE SLIKE)



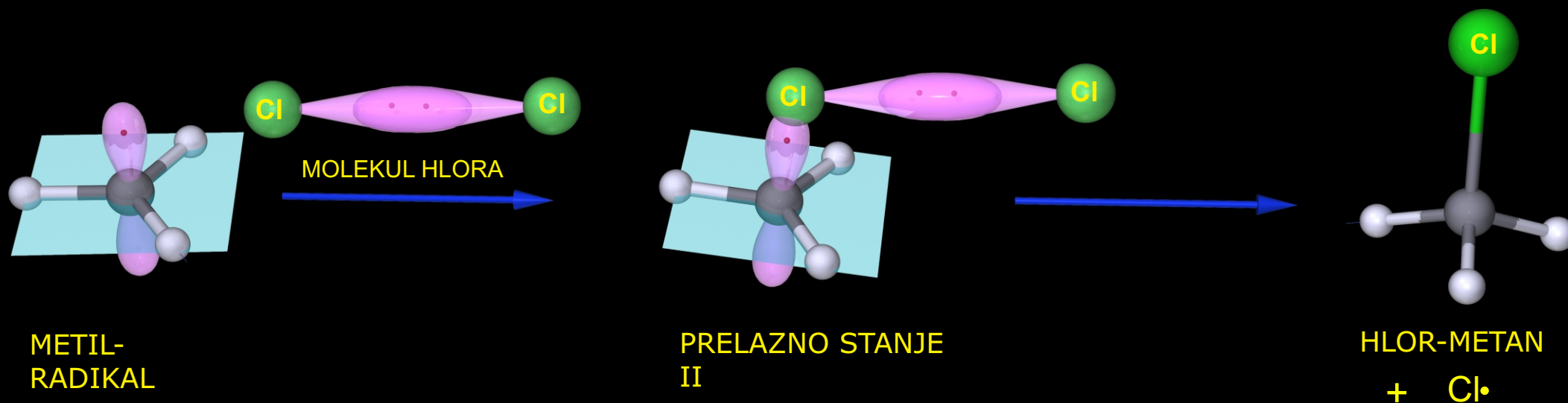
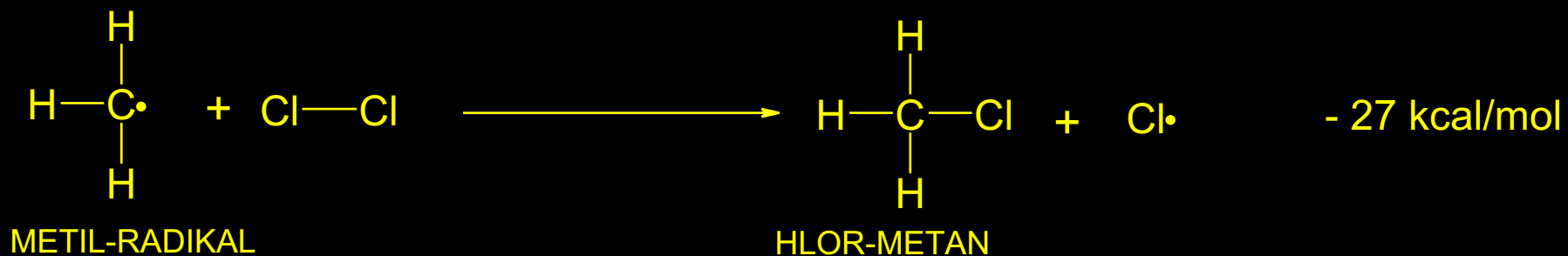
VREMENSKA SKALA:  $< 10^{-10}$ s

PROPAGACIONA FAZA I: PRIBLIŽNI IZGLED PRELAZNOG STANJA I



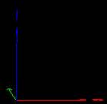
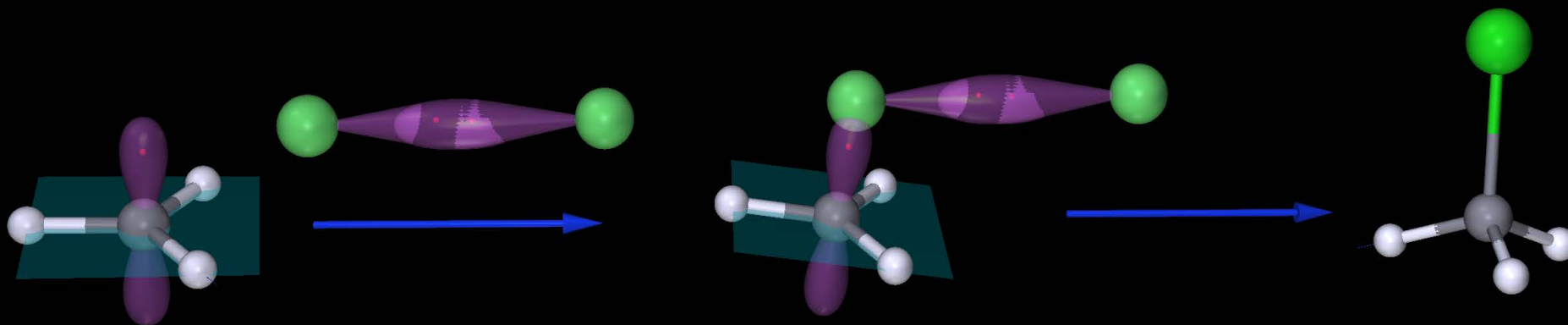
# MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA

## PROPAGACIONA FAZA II

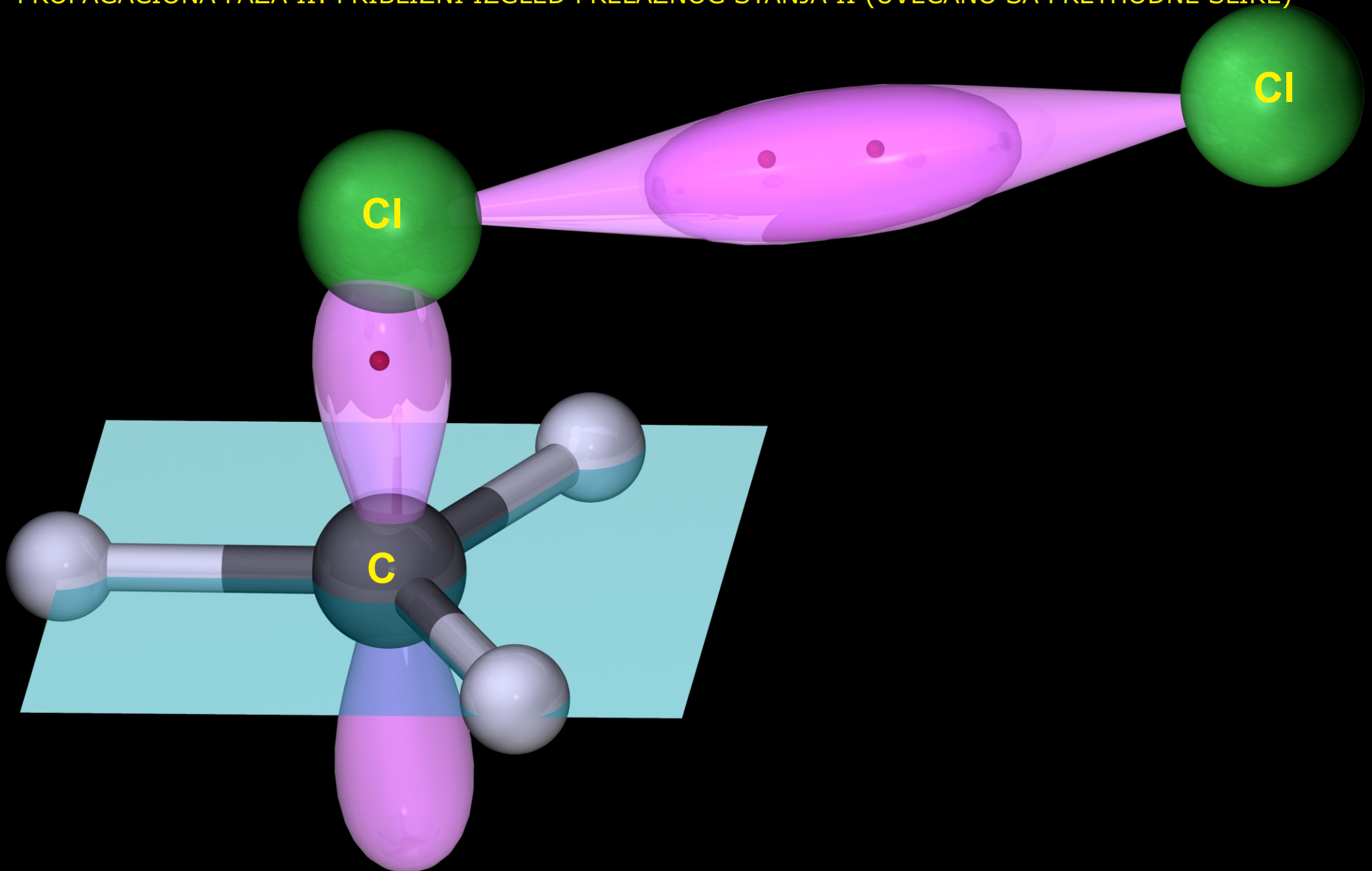




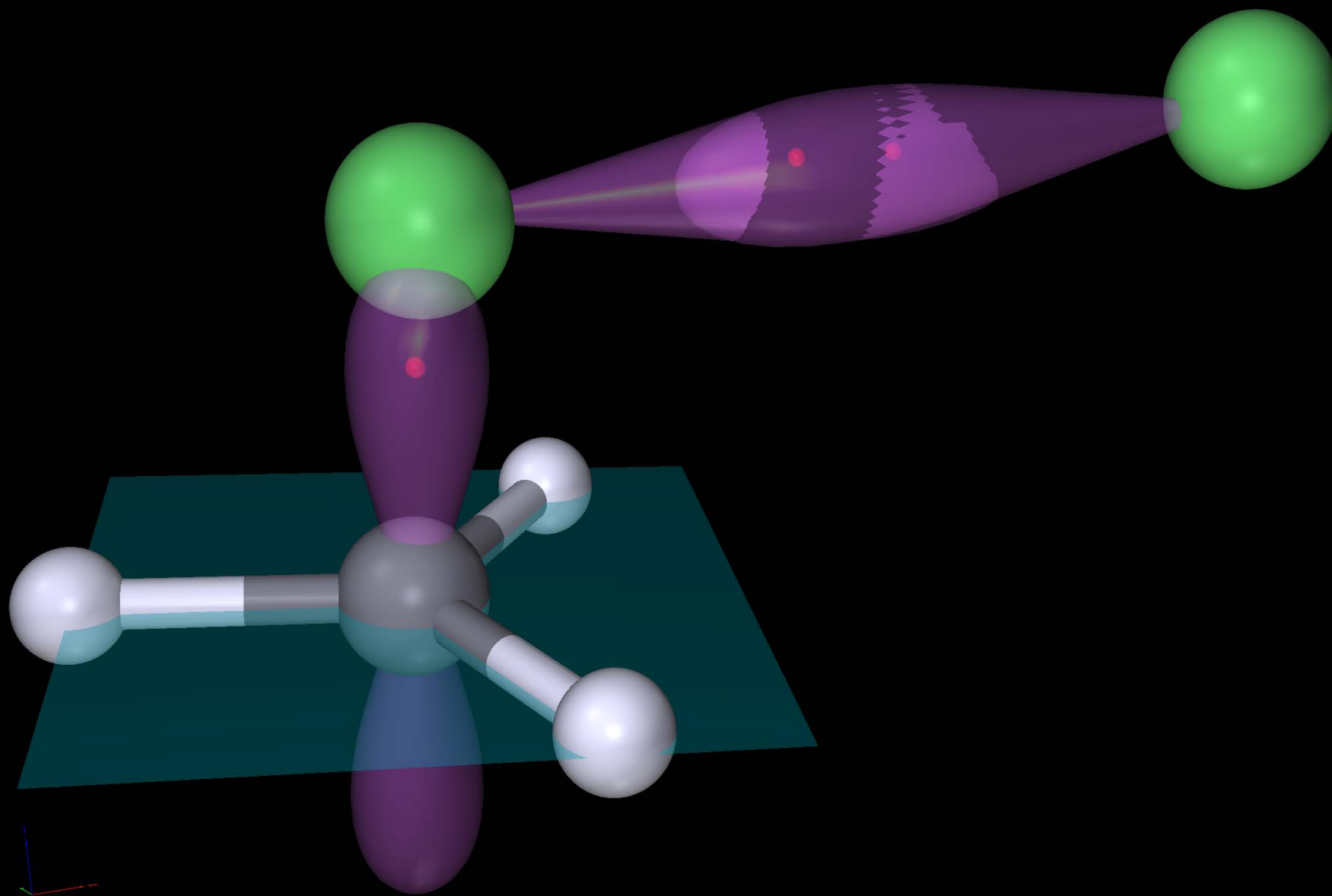
# PROPAGACIONA FAZA II



MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA  
PROPAGACIONA FAZA II: PRIBLIŽNI IZGLED PRELAZNOG STANJA II (UVEĆANO SA PRETHODNE SLIKE)

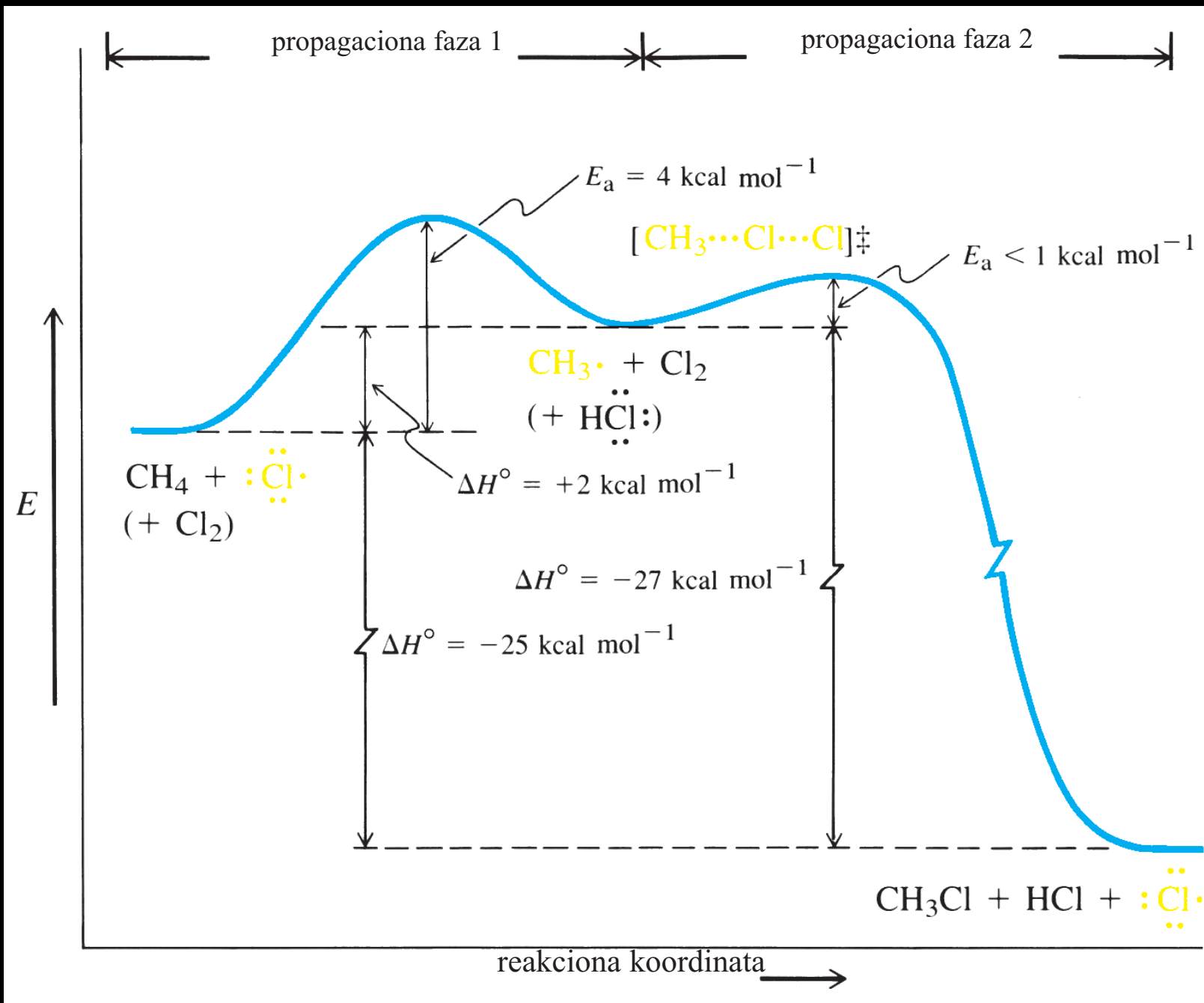


PROPAGACIONA FAZA II: PRIBLIŽNI IZGLED PRELAZNOG STANJA II

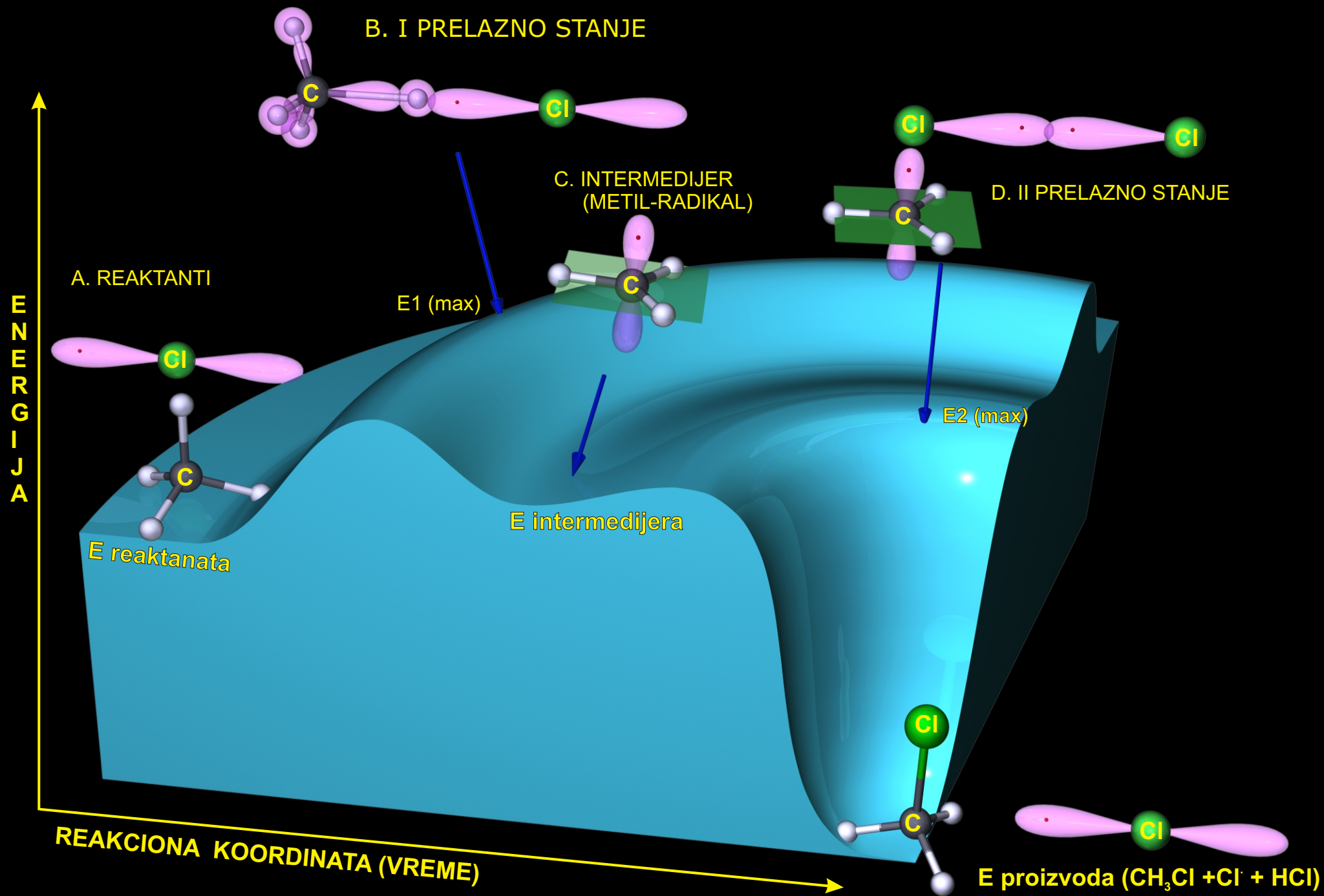


# MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOOROVANJA METANA

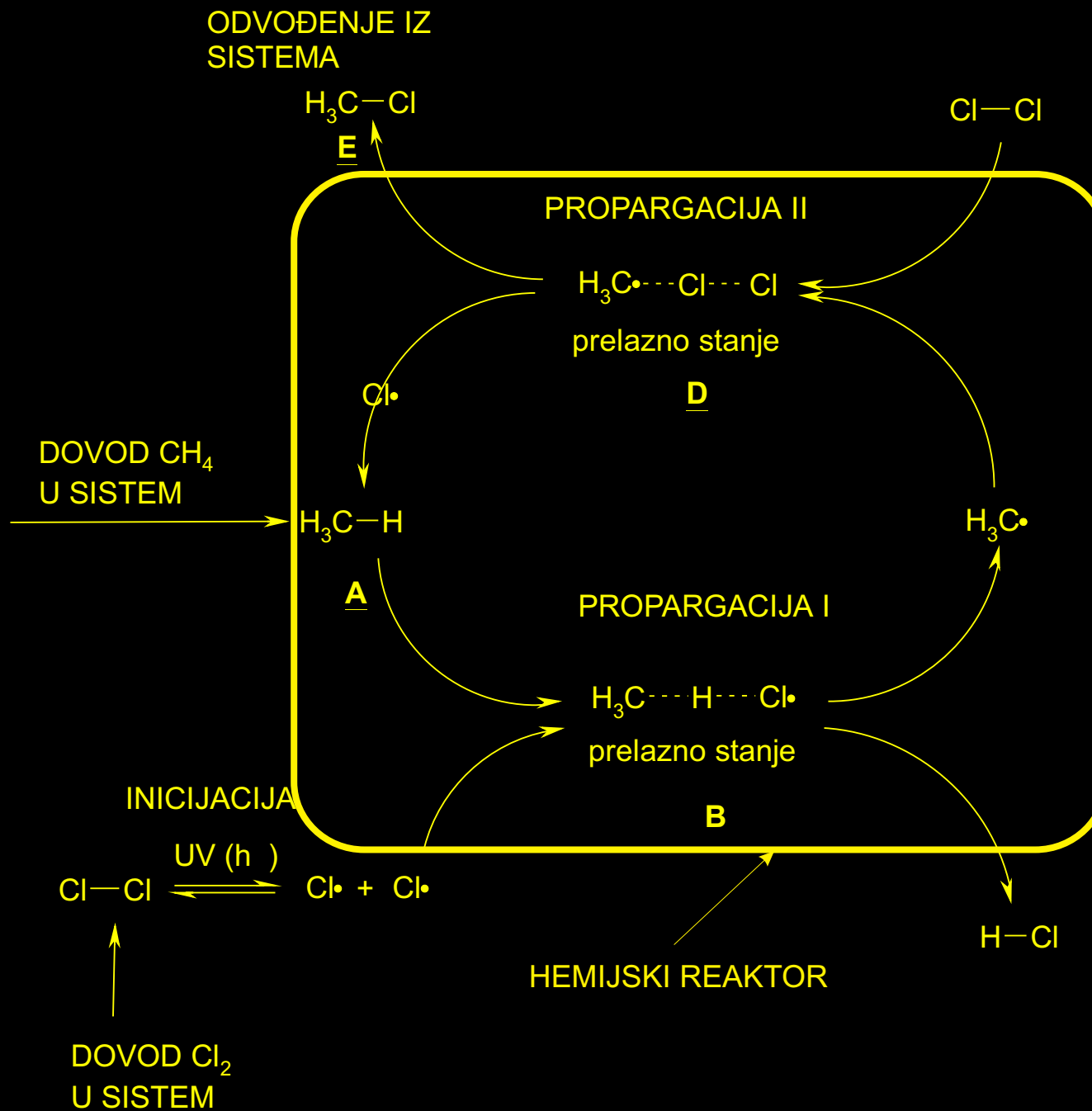
POTPUNI  
ENERGETSKI  
DIJAGRAM  
REAKCIJE  
SLOBODNO-  
RADIKALSKOG  
HLOOROVANJA  
METANA



# MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA - 3D ENERGETSKI DIJAGRAM REAKCIJE



# SLOBODNO-RADIKALSKO HLOOROVANJE METANA SHEMATSKI PRIKAZ KONTINUALNOG PROCESA

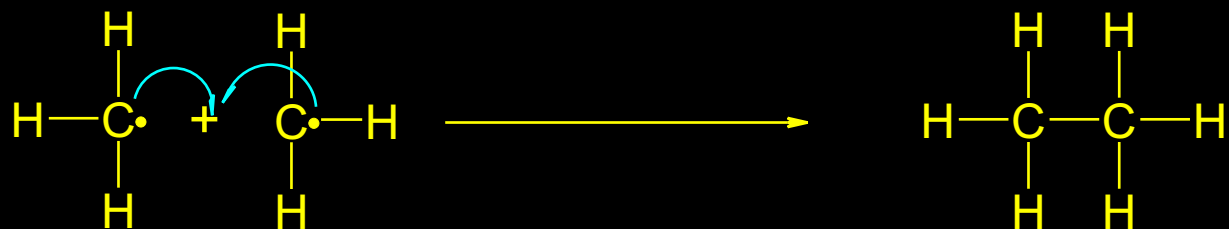


## MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA - TERMINACIJA

HEMA NA PRETHODNOJ STRANI POKAZUJE DA JE HLOROVANJE ALKANA (KONKRETNO METANA), KONTINUALNI PROCES U KOME SU DIREKTNO SPREGNUTE DVE FAZE -

### **PROPAGACIJA I** i **PROPAGACIJA II.**

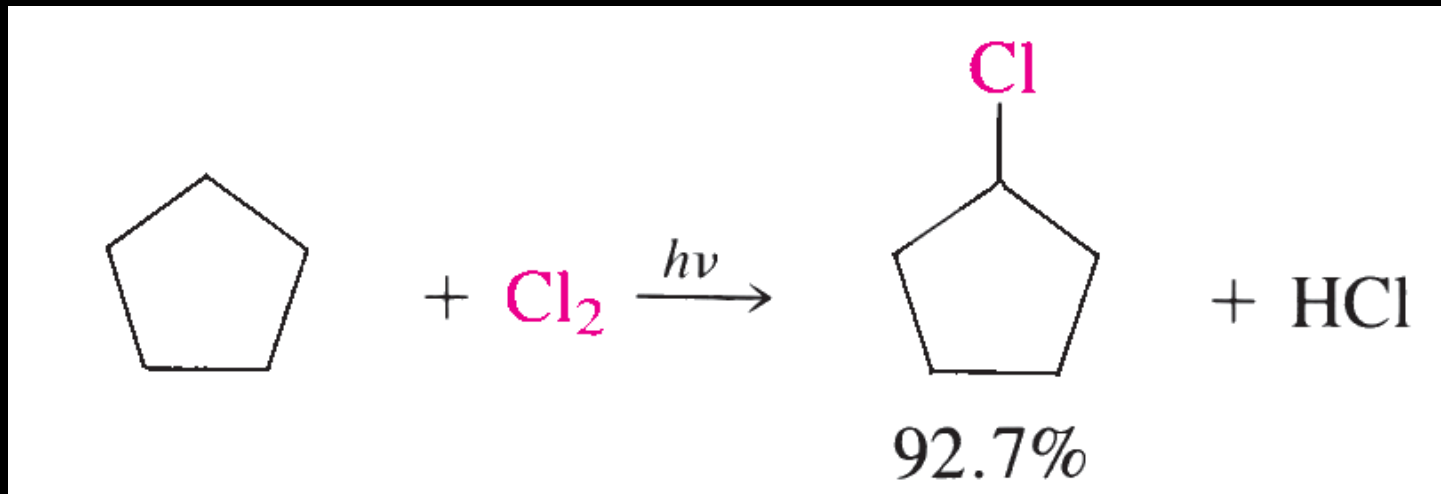
MEĐUTIM, POSTOJE I SPOREDNE REAKCIJE KOJE PREKIDAJU OVU LANČANU REAKCIJU. TAKVE REAKCIJE OZNAČAVAJU SE KAO TERMINACIJA, JER PRI NJIMA NESTAJU SLOBODNO-RADIKALSKE VRSTE. TIPIČNE REAKCIJE OVOG TIPA PRIKAZANE SU NIŽE:



KAKO BI SE IZBEGAO PREKID LANČANE REAKCIJE, REAKCIONA SMESA (U BALONU) ILI U INDUSTRIJSKOM REAKTORU SE KONSTANTNO OZRAČUJE UV ZRACIMA I TIME KONSTANTNO OBEZBEĐUJE DOVOLJNA KONCENTRACIJA **Cl** RADIKALA.

MEHANIZAM SLOBODNO-RADIKALSKOG HLOROVANJA METANA - HLOROVANJE CIKLOALKANA

**HLOROVANJE MOLEKULA SA SAMO JEDNOM VRSTOM VODONIKOVIH ATOMA**



**ciklopentan**  
**(veliki višak)**

**hlorciklopentan**