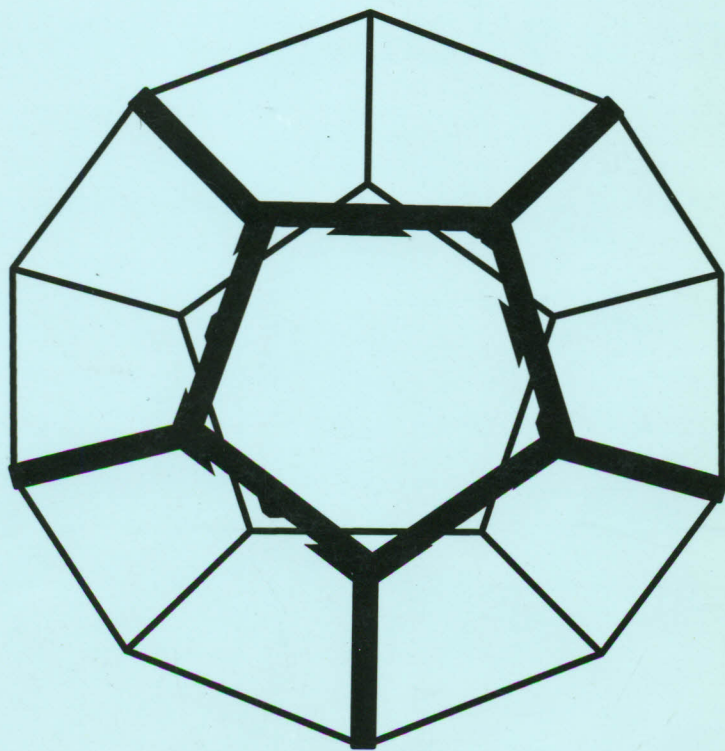


OSNOVI ORGANSKE HEMIJE



Gordana Stojanović

Pažnju organskih hemičara sintetičara privlače jedinjenja čiji je ugljenikov skelet u obliku platonskih čvrstih tela. Na naslovnoj strani je prikazan molekul dodekahedrana čiji skelet odgovara petougaoanom dodekaedru.

Dodekahedran ($C_{20}H_{20}$) je sintetisan 1982. godine. Na kraju sinteze, koja je obuhvatala 23 faze, izolovano je 1,5 mg čiste supstance. Njegova t.t. ($430^{\circ}C$) je mnogo viša od t.t. odgovarajućeg acikličnog zasićenog ugljovodonika normalnog niza, eikozana, ($37^{\circ}C$). Uzrok ovoj pojavi je simetričnost molekula.

Nastavno-naučno veće Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, na sednici održanoj 23.11.2001. godine, prihvatilo je pozitivnu recenziju (Odluka broj 593/1-01) dr Radosava Palića, red.prof. PMF-a u Nišu, dr Vlatke Vajs, vanr. prof. Hemijskog fakulteta u Beogradu i dr Đorđa Glišina, vanr. prof. PMF-a u Nišu, kojom se odobrava objavljivanje udžbenika "Osnovi organske hemije", autora Gordane Stojanović, docenta PMF-a u Nišu.

Gordana S. Stojanović
Osnovi organske hemije

Recenzenti:

dr **Radosav Palić**, red.prof. PMF-a u Nišu,
dr **Vlatka Vajs**, vanr. prof. Hemijskog fakulteta u Beogradu i
dr **Đorđe Glišin**, vanr. prof. PMF-a u Nišu.

Izdavač: Autor i Prirodno-matematički fakultet, Niš

Štampa: "PELIKAN PRINT", Sjenička ulica 1, Niš

Tiraž: 300

ISBN 86-83481-05-0

UDK 547(075.8)

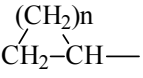
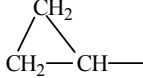
1. Osnovni pojmovi

1.1. Ugljovodonične i funkcionalne grupe. Homologi nizovi

Broj organskih jedinjenja početkom 2000. godine je iznosio 16 miliona. Bez obzira na njihovu mnogobrojnost i raznovrsnost organske molekule šematski možemo predstaviti: **A – B**. **A** je ugljovodonični niz, deo molekula koji se sastoji od atoma ugljenika i vodonika. Kod **zasićenih** ugljovodonika atomi ugljenika su međusobno povezani samo prostim vezama. **Nezasićeni ugljovodonici** sadrže i dvogube i trogube veze među atomima ugljenika. Ako su ugljenikovi atomi međusobno povezani u obliku niza (linernog, tj., normalnog ili računastog) radi se o **acikličnim** ugljovodonicima. Kod **cikličnih** ugljovodonika, ugljenikov skelet je u obliku prstena. **B** je **funkcionalna grupa**, dvoguba i troguba veza kod nezasićenih ugljovodonika, a kod ostalih jedinjenja to je heteroatom* atom ili skup atoma koji određuje reaktivnost svake posebne klase organskih jedinjenja. U većini reakcija funkcionalne grupe se transformišu jedna u drugu, a ugljovodonični niz ostaje nepromenjen.

Ugljovodonični nizovi koje najčešće srećemo u organskoj hemiji su predstavljeni u Tabelama od 1.1 do 1.5.

Tabela 1.1. Jednovaleantne alkil grupe (radikali**) normalnog niza i cikloalkil grupe koje se najčešće javljaju u organskim molekulima

Vrsta	Opšti oblik		Primer		
			Trivijalno ime	Sistematsko ime	Formula
Alkil (R)***	n-alkil	CH ₃ (CH ₂) _n -	metil	metil	CH ₃ -
			etil	etil	CH ₃ CH ₂ -
			propil	propil	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -
	cikloalkil		ciklopropil	ciklopropil	

Raznovrsnost međusobnog vezivanja C atoma, funkcionalnih grupa, kao i njihovog različitog položaja na istom ugljenikovom skeletu, uslovlila je veliki broj organskih jedinjenja. Ta mnogobrojnost je postavila problem njihovog imenovanja. Do kongresa hemičara u Ženevi (1892. godine), organska jedinjenja su dobijala svoja **trivijalna** imena po pronalazačima, po nazivima mesta, po obliku svog molekula, po izvoru izolovanja itd.. S obzirom na proizvoljnost trivijalnih imena često je dolazilo do zabune među hemičarima. Zato je Internacionalna unija za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC) razvila **sistematsku** nomenklaturu, skup pravila koja omogućavaju da se na jednoznačan način imenuje svako organsko jedinjenje. Sistematsko ime jedinjenja opisuje njegovu strukturu. Za jedinjenja sa velikim brojem C atoma sistematska imena mogu biti vrlo komplikovana i nepraktična. Jedan od primera je sistematsko ime za C₆₀ fuleren koje glasi: hentriacontacyclo[29.29.0.0.2.14.0.3.12.0.4.59.0.5.10.0.6.58.0.7.55.0.8.53.0.9.21.0.11.20.0.13.18.0.15.30.0.16.28.0.17.25.0.19.24.0.22.52.0.23.50.0.26.49.0.27.47.0.29.45.0.32.44.0.33.60.0.34.57.0.35.43.0.36.56.0.37.41.0.3

* Svi ostali elementi sem ugljenika i vodonika, najčešće O, N, S i halogeni.

** Naziv radikali nije jednoznačan. Isto ime se koristi za reaktivne molekulske vrste sa nesparenim elektronom.

*** Oznaka R za alkil grupe, potiče od početnih slova nemačke reči *der Rest* (ostatak) ili engleske *radical* kojom je označavana grupa koja se ne menja u toku serije reakcija.

^{8,54,10^{39,51},0^{40,48},0^{42,46}}hexaconta-1,3,5(10),6,8,11,13(18),14,16,19,21,23,25,27,29(45),30,32(44),33,35(43),36,38(54),39(51),40(48),41,46,49,52,55,57,59-triacontaene.

Organski molekuli koji imaju istu funkcionalnu grupu, a ugljovodonični niz se razlikuje za metilensku grupu (CH₂), predstavljaju **homologi niz**. Članovi homologog niza imaju slične hemijske osobine. Fizičke osobine, kao što su tačka ključanja, tačka topljenja, rastvorljivost, gustina i ostale, menjaju se pravilno sa porastom broja ugljenikovih atoma.

Ako je ugljenikov atom vezan za još jedan, dva, tri ili četiri C-atoma govorimo o **primarnom, sekundarnom, tercijarnom** ili **kvaternernom** ugljenikovom atomu (respektivno). Uklanjanjem vodonikovog atoma sa primarnog, sekundarnog ili tercijarnog C-atoma nastaju odgovarajuće primarne, sekundarne ili tercijarne **alkil** grupe (Tabela 1.2.)

Tabela 1.2. Jednovaleantne alkil-grupe račvastog niza koje se najčešće javljaju u organskim molekulima

Vrsta	Opšti oblik		Primer		
	Ime	Formula	Trivijalno ime	Sistematsko ime	Formula
Račvasti alkil	izoalkil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_n- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	izopropil	1-metiletil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
			izobutil	2-metilpropil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
			izopentil	3-metilbutil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
			izoheksil	4-metilpentil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	anteizoalkil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_n- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ante-izopentil*	2-metilbutil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	sek-alkil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH}- \end{array}$	sek-butyl	1-metilpropil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$
	terc-alkil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	terc-butyl	1,1-dimetiletil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
			terc-pentil	1,1-dimetilpropil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

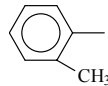
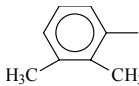
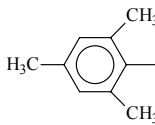
* Nije dozvoljeno po IUPAC-u

neoalkil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-(\text{CH}_2)_n- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	neopentil	2,2-dimetil-propil	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
----------	--	-----------	--------------------	--

Tabela 1.3. Jednovalentne nezasićene grupe normalnog niza koje se najčešće javljaju u organskim molekulima

Vrsta	Opšti oblik		Primer		
	Ime	Formula	Trivijalno ime	Sistematsko ime	Formula
Alkenil	(n+1)-alkenil	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-$	vinil	etenil	$\text{CH}_2=\text{CH}-$
			alil	2-propenil	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$
			krotil*	2-butenil	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Alkinil	(n+1)alkinil	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n-$	etinil	etinil	$\text{CH}\equiv\text{C}-$
			propargil*	2-propinil	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2-$

Tabela 1.4. Aromatične grupe (Ar) koje se najčešće javljaju u organskim molekulima

Vrsta	Primer		
	Trivijalno ime	Sistematsko ime	Formula
Jednovalentne aril grupe	fenil (Ph, Φ)	fenil	C_6H_5-
	tolil	o-metil-fenil	
	ksilil	2,3-dimetil-fenil	
	mezitil	2,4,6-trimetil-fenil	
	benzil	fenilmetil	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$
	Viševalentne aril grupe	fenilen	1,4-benzilen
benziliden		fenilmetiliden	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{}$

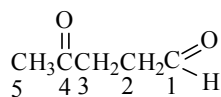
* Nije dozvoljeno po IUPAC-u

	benzilidin	fenilmetilidin	$C_6H_5C \equiv$
--	------------	----------------	------------------

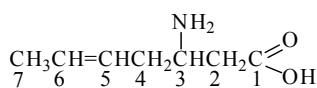
Tabela 1.5. Viševalentne aciklične ugljovodonične grupe

Vrsta	Opšti oblik		Primer		
	Ime	Formula	Trivijalno ime	Sistematsko ime	Formula
Dvovalentne grupe	alkiliden	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{}$	propiliden	propiliden	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$
			izo-propiliden	1-metil-etiliden	$\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}_2$
	alkeniliden	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{}$	viniliden	eteniliden	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$
	polimetilen	$-(\text{CH}_2)_n-$	trimetilen	trimetilen	$-(\text{CH}_2)_3-$
	alkenilen	$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-$	vinilen	etenilen	$-\text{CH}=\text{CH}-$
	alkinilen	$-(\text{CH}_2)_nC\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n-$	etinilen	etinilen	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
Viševalentne grupe	alkilidin	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_nC\equiv$	metin	metilidin	$\text{CH}\equiv$
	alkanililiden	$-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{}$	-	1-propanil-3-iliden	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$
	alkanililidin	$-(\text{CH}_2)_nC\equiv$	-	1-propanil-3-ilidin	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv$

U Tabeli 1.6. je data skraćena sistematska nomenklatura funkcionalnih grupa organskih jedinjenja. Presentacija svih pravila IUPAC nomenklature je van okvira ovog udžbenika. Položaj funkcionalne grupe u jedinjenju je određen brojem C atoma za koji je vezana. Obeležavanje počinje sa jednog kraja ugljovodoničnog niza tako da funkcionalna grupa bude vezana za C atom sa najmanjim brojem. Prilikom numerisanja C atoma u polifunkcionalnim jedinjenjima, obeležavanje se vrši tako da grupa sa najvećim prioritetom bude vezana za C atom sa najmanim brojem. U Tabeli 1.6. funkcionalne grupe su poredane po opadajućem prioritetu.



Sistematsko ime datog difunkcionalnog jedinjenja je: 4-oksopentanal. Aldehidna grupa ima prioritet u odnosu na ketone, zato je obeležavanje počelo od nje.



Sistematsko ime datog polifunkcionalnog jedinjenja je: 3-amino-5-heptenska kiselina. Karboksilna grupa ima nomenklaturnu prednost nad amino grupom.

Tabela 1.6. Uobičajene funkcionalne grupe u organskoj hemiji

Klasa	Opšta formula	Sufiks	Prefiks
Katjoni	R_4N^+	amonijum	amonio-
	R_4P^+	fosfonijum	fosfonio-
	R_3S^+	sulfonijum	sulfonio-
Karboksilne kiseline	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	ska kiselina	karboksi
Anhidridi	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ -C-O-C- \end{array}$	ski anhidrid	-
Estri	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O- \end{array}$	alkil-oat	alkoksikarbonil (karboalkoksi)
Acil halogenidi	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-X \end{array}$	oil halid	halo-alkanoil
Amidi	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH_2 \end{array}$	amid	karbamoil
Nitrili	$-C \equiv N$	nitril (onitril)	cijano
Aldehidi	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-H \end{array}$	al	alkanoil
Ketoni	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	on	okso
Alkoholi	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	ol	hidroksi
Merkaptani (tioli)	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$	tiol	merkaptio
Amini	$-N \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	amin	amino
Imini	$=NH$	imin	imino
Etri	$-O-$	etar	oksa (alkoksi)
Sulfidi	$-S-$	sulfid	alkiltio
Alkeni	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	en	alkenil
Alkini	$-C \equiv C-$	in	alkinil
Halogenidi	$-X$	-	halogeno
Nitro	$-NO_2$	-	nitro
Alkani	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	an	alkil

1.2. Strukturne formule organskih jedinjenja. Izomerija

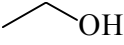

Odnos atoma u molekulu je izražen **empirijskom formulom**. Stvaran broj atoma u molekulu je predstavljen **molekulskom formulom**. U organskoj hemiji molekul nije jednoznačno određen svojom molekulskom formulom. Pojava da istoj molekulskoj formuli odgovara više različitih jedinjenja predstavlja **izomeriju**. Zbog toga organske molekule prikazujemo **strukturnim formulama** iz kojih se vidi način vezivanja atoma. Strukturne formule mogu biti razvijene (svaka veza je prikazana crticom) i kondenzovane* (izostavljene proste veze). Najčešće se koristi kombinacija ova dva načina, naime, ugljovodonični niz se predstavlja kondenzovanim formulama, a funkcionalna grupa razvijenom strukturnom formulom.

Postoji i predstavljanje "veza-crtica" u kojima se ugljovodonični niz predstavlja kao cik-cak linija uz izostavljanje H atoma. Svaki završetak linije predstavlja metil grupu a svaki vrh i račvanje C atom.

Zadatak: Za molekulsku formulu C_2H_6O odrediti empirijsku formulu, moguće izomere i prikazati ih razvijanim i kondenzovanim strukturnim formulama, imenovati funkcionalne grupe i ugljovodonične nizove. Za oba funkcionalna izomera napisati prethodni i naredni član homologog niza.

Odgovor: Empirijska formula je jednaka molekulskoj formuli jer je stvarni broj atoma istovremeno i najmanji mogući odnos tih atoma za tu molekulsku formulu. Moguća su dva načina vezivanja atoma koji su prikazani u tabeli 1.7..

Tabela 1.7. Predstavljanje etanola i dimetiletra različitim strukturnim formulama

Razvijene strukturne formule	"Veza-crtica" strukturne formule	Kondenzovane strukturne formule
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $		CH_3CH_2OH
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $		CH_3OCH_3

U jedinjenju CH_3CH_2OH (etilalkohol, etanol) ugljovodonična grupa je etil a funkcionalna grupa je hidrosilna. U jedinjenju CH_3OCH_3 (dimetiletar) ugljovodonična grupa je metil, a funkcionalna grupa je alkoksi. Prethodni član homologog niza etanola je CH_3OH (metanol), a naredni je $CH_3CH_2CH_2OH$ (propanol). Dimetiletar je prvi član homologog niza, a naredni je $CH_3CH_2OCH_3$ (etilmetiletar).

Iz navedenog primera vidimo da istoj molekulskoj formuli odgovaraju dva jedinjenja sa različitim funkcionalnim grupama. Takva vrsta izomerije se zove **funkcionalna izomerija**. Pored funkcionalne postoje i **izomerija niza**** (razlikuju se u strukturi ugljovodoničnog niza) i **položajna izomerija** (funkcionalna grupa je vezana za različite C atome ugljovodoničnog niza). Pošto se pripadnost tipu izomerije određuje u odnosu na izabrano početno jedinjenje, ona je relativna. Jedno isto jedinjenje može biti i položajni i skeletni izomer zavisno od jedinjenja u odnosu na koje se vrši određivanje. Sve navedene izomerije su primeri za **konstitucionu (strukturnu) izomeriju**.

* Koristi se i izraz "racionalna".

** Koristi se i izraz "skeletna izomerija".

Zadatak: Za jedinjenje sa molekulskom formulom C_4H_9Br napisati moguće strukturne izomere.

Rešenje:

Tabela. 1.8. Strukturni izomeri bromobutana

Ime	Strukturna formula
n-butilbromid	$CH_3CH_2CH_2CH_2Br$
2-bromobutan	$CH_3CHBrCH_2CH_3$
izobutilbromid	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_2Br \end{array}$
terc-butilbromid	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-Br \\ \\ CH_3 \end{array}$

Položajni izomeri su parovi: 2-Bromobutan i n-butilbromid, kao i izobutilbromid i *terc*-butilbromid. Skeletni izomeri n-butilbromida su: 2-bromobutan, izobutilbromid i *terc*-butilbromid.

Broj izomera naglo raste sa porastom broja C-atoma. Kod ugljovodonika, gde je moguća samo izomerija niza, dekan ima 75, a eikozan 366 319 izomera.

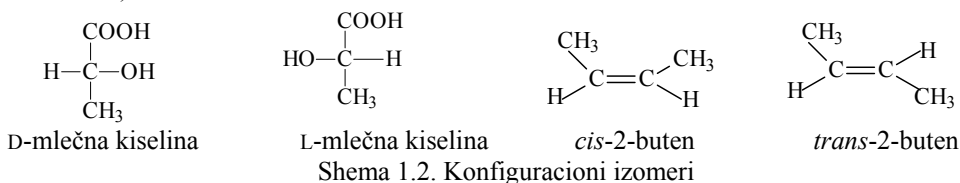
Ako istoj strukturnoj formuli odgovara različit raspored atoma u prostoru govorimo o **stereoizomeriji**. Stereoizomeri se predstavljaju trodimenzionalnim i projekcionim formulama (Shema 1.1.), a mogu biti **konfiguracioni** i **konformacioni**.



Shema 1.1. Predstavljanje stereoizomera

- trodimenzionalna klinasta formula (masnim klinom su prikazane veze upravljene prema posmatraču, isprekidanim klinom veze koje su upravljene od posmatrača i punom linijom veze koje leže u ravni papira),
- trodimenzionalna dijagonalna formula (centralna veza je upravljena koso na gore),
- Njumanova (Newman-ova) projekciona formula (molekul se posmatra sprema tačno u pravcu centralne veze, krug predstavlja C-atom koji se nalazi tačno iza posmatranog),
- Fišerova (Fischer-ova) projekciona formula (glavni ugljenikov niz je u ravni, supstituenti sa leve i desne strane su upravljani ka nama [(iznad ravni papira) dok su supstituenti na vrhu i dnu formule upravljani od nas (ispod ravni papira)]).

Kod konfiguracionih izomera atomi su povezani na isti način, ali se razlikuju po svom prostornom rasporedu (D- i L- mlečna kiselina, *cis*- i *trans*-2-buten, Shema 1.2.). Zbog relativno male energetske barijere za rotaciju oko proste veze (kod etana oko 3 kcal/mol) molekul definisane konfiguracije zauzima niz prostornih oblika koji se nazivaju konformacioni oblici (Shema 1.3.).



Shema 1.2. Konfiguracioni izomeri



Eklipsna konformacija D-mlečne kiseline Stepeničasta konformacija D-mlečne kiseline
 Shema 1.3. Konformacioni izomeri

1.3. Indeks manjka vodonika (IHD^{*})

Ugljenikovi atomi mogu međusobno biti vezani prostim, dvogubim i trogubim vezama u obliku linearnog ili razgranatog niza (aciklična jedinjenja) i u obliku prstena (ciklična jedinjenja). Aciklični ugljovodonici (jedinjenja koja se sastoje samo od atoma C i H) u kojima postoje samo proste veze (zasićeni) sadrže maksimalan broj H atoma u odnosu na C atome. Ako je broj C atoma x , broj H atoma je $2x + 2$. Broj vezanih H atoma u odnosu na broj C atoma u molekulu se smanjuje ako su u jedinjenju prisutne dvogube i trogube veze, heteroatomi ili vezivanje u obliku prstena. Indeks manjka vodonika, **IHD**, predstavlja stepen formalne^{**} ili stvarne^{***} nezasićenosti organskog jedinjenja i jednak je zbiru prstenova i broja π -veza (Poglavlje 2.). Na osnovu molekulske formule IHD se računa po navedenim obrascima.

Za molekulsku formulu C_xH_y ili $C_xH_yO_z$ izraz je:

$$\text{IHD} = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

Za jedinjenja koja sadrže azot ili halogeni element (X) molekulske formule $C_xH_yN_w$;

$C_xH_yN_wX_q$; $C_xH_yO_zN_w$ i $C_xH_yO_zN_wX_q$ izraz je:

$$\text{IHD} = \frac{2x + 2 - y - q + w}{2}$$

1.4. Određivanje šarže atoma u molekulu

U neutralnim molekulima pojedini atomi mogu imati formalno ili stvarno naelektrisanje (šaržu). Određuje se tako što se broj pripadajućih elektrona atoma u jedinjenju poredi sa brojem valentnih elektrona atoma u slobodnom stanju. Ako je taj broj isti, atom nema šaržu. Ako je broj elektrona atoma u jedinjenju veći ili manji, atom je nosilac negativne ili pozitivne šarže i to onoliko koliki je broj elektrona u višku ili manjku. Za svaki atom u molekulu može se izračunati šarža koristeći izraz:

šarža = broj valentnih elektrona u slobodnom atomu - broj nedeljenih elektrona na atomu u molekulu - $1/2$ broja vezivnih elektrona oko atoma u molekulu

Zadatak: Za atome u datom molekulu odredi šarže: $\text{CH}_3\text{-N} \begin{matrix} \ddot{\text{O}}: \\ // \\ \ddot{\text{O}}: \end{matrix}$

Rešenje: šarža na C-atomu = $4 - 0 - 4 = 0$

šarža na H-atomu = $1 - 0 - 1 = 0$

šarža na N-atomu = $5 - 0 - 4 = 1$

šarža na O-atomu sa dvogubom vezom = $6 - 4 - 2 = 0$

šarža na O-atomu sa prostom vezom = $6 - 6 - 1 = -1$

* Index of hydrogen deficiency.

** Manjak vodonika uslovljen prisustvom prstena.

*** Manjak vodonika uslovljen prisustvom višegubih veza.

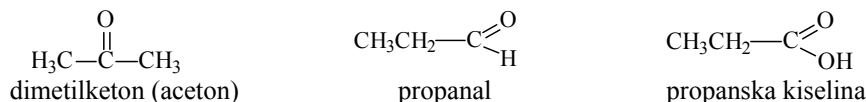
1.5. Oksidacioni broj ugljenika u organskim molekulima

Oksidacioni broj nekog elementa odgovara broju elektrona koje jedan atom otpušta, prima ili sparuje pri stvaranju hemijske veze sa drugim atomima. Granične mogućnosti ugljenikovog atoma su -4 i $+4$. Pravila za izračunavanje oksidacionog broja C-atoma su* :

- 1) oksidaciono stanje menja se za -1 za svaku vezu sa H atomom (vezivanje H atoma – redukcija),
- 2) oksidaciono stanje menja se za $+1$ za svaku vezu sa elektronegativnijim heteroatomom (vezivanje elektronegativnijeg atoma je oksidacija),
- 3) dvogube i trogube veze sa heteroatomom daju 2 i 3 puta veću vrednost i
- 4) doprinos veza između C atoma jednak je nuli.

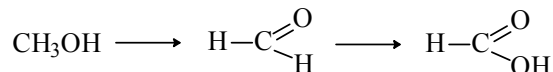
U molekulu metana, CH_4 , oksidaciono stanje C atoma je -4 , a u molekulu ugljenik(IV)-oksida, CO_2 , je $+4$.

Zadatak: Za navedene molekule odrediti oksidaciona stanja za svaki C-atom.



Rešenje: U svim jedinjenjima C-atomi u CH_3 grupama imaju oksidaciono stanje -3 ; u CH_2 grupi -2 ; u keto grupi acetona $+2$, u keto grupi aldehida $+1$, a u keto grupi kiseline $+3$.

Zadatak: Za navedeni reakcioni niz odrediti promenu oksidacionog stanja C-atoma funkcionalnih grupa:

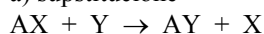


Rešenje: Oksidaciono stanje C-atoma u metanolu -2 , u formaldehidu 0 , a u mravljoj kiselini $+2$.

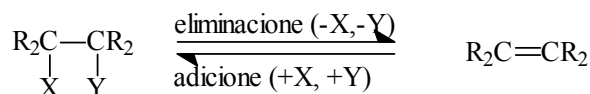
1.6. Organske reakcije

Formiranje novih molekula međusobnim delovanjem postojećih nazivamo hemijskom reakcijom. Suština hemijske reakcije na nivou molekula je privlačenje naelektrisanja i pomeranje elektrona. Većina organskih reakcija se može svesti na tri osnovna tipa: **supstitucione**, **adicione** i **eliminacione**. Neki autori, kao posebne tipove reakcija, izdvajaju reakcije **premeštanja** i **periciklične** reakcije. Promene koje nastaju u pericikličnim i reakcijama premeštanja su posledica simultanih ili uzastopnih reakcija osnovnih tipova. U opštem obliku osnovni tipovi organskih reakcija se mogu predstaviti:

a) supstitucione



b) eliminacione i adicione



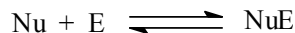
Osnovne karakteristike organskih reakcija su:

- veliki raspon u brzini,
- veliki raspon u temperaturi i pritiscima,

* Polazna vrednost je nula.

- retko idu do kvantitativne transformacije reaktanata u proizvode i
- zbog sporednih reakcija i raspadanja proizvoda pod reakcionim uslovima, prinosi od 80-90% se smatraju odličnim, a čak i prinosi od 50% prihvatljivim.

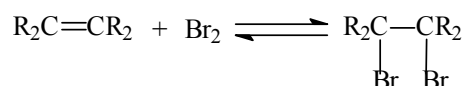
Kod organskih reakcija reaktanti mogu biti **nukleofili** i **elektrofilni**. Nukleofili su hemijske vrste bogate elektronima, mogu biti negativno naelektrisani ili neutralni sa nedeljenim* elektronskim parovima. Elektrofilni su hemijske vrste siromašne elektronima, mogu biti pozitivno naelektrisani ili neutralni sa praznim orbitalama. Većina organskih reakcija se može predstaviti kao reakcija elektrofila (E) i nukleofila (Nu).



Svaki od pomenutih osnovnih tipova reakcija: adicione, supstitucione i eliminacione možemo preciznije definisati kao **elektrofilne** ili **nukleofilne**.

Organski molekul kome se menja struktura, najčešće funkcionalna grupa, u toku reakcije zove se **supstrat**. **Reagens** je manji organski ili neorganski molekul koji izaziva tu promenu.

U reakciji bromovanja alkena, alken je supstrat, a brom je reagens.



1.7. Metode određivanja strukture organskih jedinjenja

Struktura organskih jedinjenja dobivenih u reakcijama ili izolovanih iz prirodnih materijala se može odrediti hemijskim i fizičko-hemijskim metodama. Prvi korak otkrivanja strukture nepoznatih jedinjenja je određivanje relativne molekulske mase i kvalitativnog i kvantitativnog elementnog sastava. Ovi podaci omogućavaju pisanje molekulske formule. Način međusobnog vezivanja je, u ranom dobu hemijske nauke, određivan hemijskim metodama, dok se danas određuje primenom fizičko-hemijskih metoda.

Hemijske metode određivanja strukture organskih jedinjenja su analiza (degradacija) i sinteza (totalna i parcijalna). Navedene hemijske metode su izgubile značaj sa razvojem instrumentalnih (fizičko-hemijskih) metoda.

Od velikog broja fizičko-hemijskih metoda, najkorisnije podatke organskom hemičaru daju **spektroskopske metode**. Ove metode se zasnivaju na interakciji molekula sa zračenjem različitih talasnih dužina (od radio talasa do X-zračenja).

Najčešće korišćene spektroskopske metode su:

1. Apsorpciona spektrofotometrija u bliskoj ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti (UV i VIS) za strukturu konjugovanih i aromatičnih jedinjenja;
2. Infracrvena (IR) i Ramanova spektroskopija za strukturu funkcionalnih grupa,
3. Nuklearno-magnetna rezonantna (NMR) spektroskopija pretežno za strukturu ugljovodoničnog skeleta (protonska, ^1H NMR, i ugljenikova, ^{13}C NMR),
4. Elektronska paramagnetna rezonancija (EPR) za određivanje strukture slobodnih radikala i
5. Masena spektrometrija za određivanje molekulske mase, elementnog sastava i karakterističnih fragmentacija molekula. Preuzela je ulogu hemijske metode analize, degradacije molekula. Prednosti su vrlo mala količina uzorka i kraće vreme trajanja analize.

* Pored ovog izraza, za elektronski par atoma koji ne doprinosi stvaranju kovalentne veze, koriste se i izrazi: nevezivni, usamljeni i slobodni elektronski par.

1.8. Osnovni pojmovi hemijske termodinamike

Termodinamika je nauka o energetske promene u sistemima čije su zakonitosti jednako primenljive u inženjeringu, živim sistemima i reagovanju organskih molekula. U okviru termodinamike, **hemijska termodinamika** proučava energetske promene do kojih dolazi prilikom hemijskih reakcija. Razni vidovi energije se mogu kvantitativno prevesti jedino u toplotnu energiju. Prvi zakon termodinamike kaže da se energija ne može ni iz čega stvoriti niti uništiti. Ovaj zakon je eksperimentalna činjenica i ne može se izvesti ni iz čega fundamentalnijeg. Drugim rečima, količina energije jednog izolovanog sistema je konstantna. Matematički izraženo:

$$\Delta E = q - W$$

Promena **unutrašnje energije** sistema (ΔE) jednaka je količini dovedene **toplote** (q) umanjenoj za **rad** (W) koji je sistem izvršio. Ukoliko je zapremina sistema konstantna, sistem ne vrši rad, pa je sva količina dovedene toplote utrošena na povećanje unutrašnje energije. Međutim, u prirodi su mnogo češći procesi koji se odvijaju na atmosferskom pritisku u kojima se dovedena količina toplote (q) troši na povećanje unutrašnje energije (ΔE) i na vršenje rada ($p\Delta V$) pa je u tom slučaju:

$$\Delta E = q - p\Delta V$$

Toplotni sadržaj sistema na konstantnom pritisku zove se **entalpija** (H). Promena entalpije jednaka je:

$$\Delta H = q = \Delta E + p\Delta V$$

Doprinos člana $p\Delta V$ promeni entalpije je značajan ako se radi o gasovima, međutim, njegov doprinos je zanemarljiv ako se radi o tečnim ili čvrstim supstancama. Aproksimativno, za čvrste i tečne supstance promena entalpije je jednaka promeni unutrašnje energije. Promena entalpije je od većeg praktičnog značaja jer u većini procesa sistemu se dovodi toplotna energija da bi postigli određeni cilj.

Zadatak hemičara je da predvidi da li je neka hemijska reakcija teorijski moguća pre nego što planira eksperiment. Kako mu u tome mogu koristiti ove opšte zakonitosti?

Svaku hemijsku reakciju možemo posmatrati kao ravnotežni proces. Konstanta ravnoteže zavisi od promene entalpije (ΔH) i promene **entropije** (ΔS , e.u.*= cal^0/mol). Ove dve veličine su povezane relacijom:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

gde je ΔG (kcal/mol) promena **slobodne energije** sistema a T (K) apsolutna temperatura. ΔG je onaj deo energije sistema koji se može pretvoriti u koristan rad. $T\Delta S$ je vezana energija koja zavisi od kretanja čestica u sistemu i ne može se pretvoriti u rad.

Određivanje vrednosti ΔG je od praktičnog značaja za predviđanje toka hemijskih reakcija. Ako je ΔG manje od nule, u ravnotežnoj smeši, koja se dobija polazeći samo od reaktanata, preovladavaju proizvodi reakcije, reakcija se odvija spontano. Reakcije za koje je ΔG veće od nule se odigravaju ako je dovedena dovoljna količina energije.** Pošto uvek govorimo o promeni energije, definisani su standardni uslovi i standardi u odnosu na koje određujemo tu promenu. Dogovoreno je, da je entalpija za elemente pod standardnim uslovima, (temperatura od 25^0C i pritisak od $101,325 \text{ Pa}$) jednaka nuli. **Entalpija stvaranja** jedinjenja je jednaka količini toplote koja se oslobodi prilikom njihovog nastajanja iz elemenata pod standardnim uslovima (25^0C i $101,325 \text{ Pa}$).

Konstanta ravnoteže (K) je povezana sa promenom slobodne energije relacijom:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

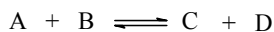
* Entropijska jedinica.

** Voda teče spontano samo niz brdo, ali se pumpama može usmeriti i uz brdo.

gde 0 u ideksu označava standardne uslove. R je univerzalna gasna konstanta. Povećanje konstante ravnoteže za 10 puta izaziva promenu slobodne energije za 1,36 kcal/mol.

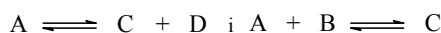
Promena entalpije za datu reakciju je razlika između energija raskinutih veza reaktanata i stvorenih veza proizvoda. Reakcija je **egzotermna** ako se oslobađa toplota (promena entalpije je negativna, tj., formirane veze su jače od raskinutih), a **endotermna** ako se troši toplota (promena entalpije je pozitivna). Reakcioni sistem, kao i ostali sistemi u prirodi, teži smanjenju entalpije i povećanju entropije. Entropija je mera za uređenost sistema. Entropija gasovitih supstanci je veća od entropije tečnih supstanci. Čvrste supstance imaju najveći stepen uređenosti i najmanji sadržaj entropije. Ako je broj reagujućih vrsta veći, veći je i sadržaj entropije, jer je veći broj mogućih kombinacija njihovog međusobnog rasporeda u prostoru. Aciklični molekuli imaju veći sadržaj entropije od cikličnih. Prema tome, entropijski faktor favorizuje gasovito stanje, nastajanje većeg broja molekula i otvaranje prstena. Što je viša temperatura, to entropijski faktor ima više uticaja na reakciju.

Za reakcije tipa:



gde su supstance A, B, C i D relativno nepolarne i reakcija se odvija u nepolarnom rastvaraču, promena entropije je zanemarljiva (broj čestica na levoj i desnoj strani reakcije je isti), pa se vrednost konstante ravnoteže može izračunati mereći vrednost ΔH .

Za reakcije tipa:



promena entropije je znatna (različiti je broj čestica na levoj i desnoj strani reakcije) i favorizuje reakciju u smeru nastajanja većeg broja čestica.

Iako je $\Delta S > 0$ reakcija će se ipak odvijati ukoliko je ΔH dovoljno veliko da ΔG bude < 0 . Univerzum će, kao celina, posle takve reakcije ipak biti neuređeniji, doći će do povećanja entropije jer će oslobođena toplota podići energetske nivo okoline.

1.9. Osnovni pojmovi hemijske kinetike

Kinetika podrazumeva kretanje. **Hemijska kinetika** proučava brzinu hemijske reakcije i sve faktore koji utiču na nju. Povlačeći paralelu između termodinamike i kinetike možemo primetiti da termodinamika govori o ravnoteži, a kinetika o procesu dostizanja ravnoteže. Neophodan uslov za spontanu hemijsku reakciju je negativna promena slobodne energije. Ali to nije i dovoljan uslov. Reakcija između vodonika i kiseonika ima veliku negativnu ΔG . Ipak, iako se vodonik i kiseonik nalaze u reakcionom sudu, na sobnoj temperaturi, neće doći do stvaranja vode. Da bi došlo do reakcije mora se dovesti određena količina energije koju nazivamo slobodnom energijom aktivacije (ΔG^\ddagger).

Za reakciju:



brzina hemijske reakcije (v) se meri kao promena koncentracije reaktanata ili proizvoda u jedinici vremena i jednaka je:

$$v = d[C]/dt = -d[A]/dt = k [A] [B]$$

Suma eksponenata koncentracija, u izrazu za brzinu reakcije, određuje **red** reakcije. Navedena reakcija je drugog reda u celini, a u odnosu na svaki pojedini reaktant prvog reda. Broj čestica koje učestvuju u svakom pojedinom sudaru u kome dolazi do reakcije određuje **molekularnost** reakcije, koja predstavlja teorijsku kategoriju, za razliku od reda koji se određuje eksperimentalno. Ako se reakcija odvija u više koraka, brzina je određena brzinom najsporijeg koraka.

1.9.1. Teorija prelaznog stanja

Po ovoj teoriji, brzina reakcije je određena brzinom prolaska sistema kroz konfiguraciju reaktanata najviše energije koja predstavlja **prelazno stanje**, koje označavamo sa \ddagger . U tom trenutku, reakcioni sistem, se naziva aktivirani kompleks. Prelazno stanje se ne može

detektovati ni na koji način. O njemu zaključujemo na osnovu proizvoda reakcije. Brzina reakcije je proporcionalna koncentraciji čestica prelaznog stanja. Količina čestica prelaznog stanja zavisi od promene **slobodne energije aktivacije**, koja je jednaka razlici u energiji između reaktanata i prelaznog stanja.

$$k = \frac{k_b T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

gde je

k-konstanta brzine

k_b – Bolcmanova (Boltzmann-ova) konstanta

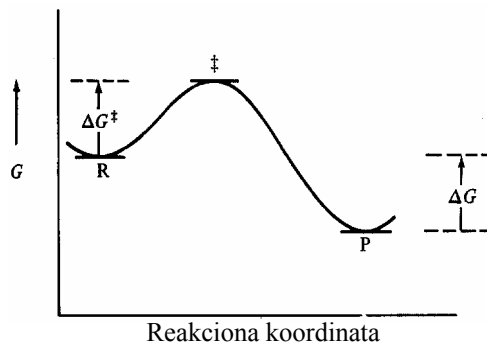
T - apsolutna temperatura

h – Plankova (Planck-ova) konstanta

ΔG^\ddagger - promena slobodne energije aktivacije i

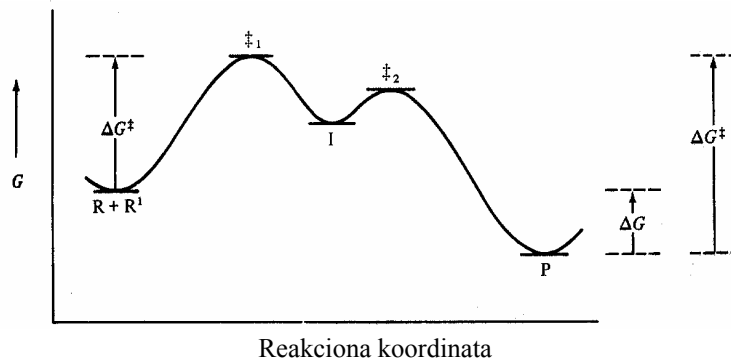
R - univerzalna gasna konstanta.

ΔG^\ddagger je uvek pozitivna vrednost ili jednaka nuli, jer se uvek mora dovesti energija da bi reakcija počela, u suprotnom bi postojanje molekula bilo posledica metastabilnosti. Vrednost ΔG^\ddagger neke reakcije dobija se određivanjem k na datoj temperaturi. Energetske promene prilikom napredovanja reakcije mogu se pratiti na **energetskim dijagramima**. Energetski dijagram **jednostepene** reakcije prikazan je na Slici 1.1.

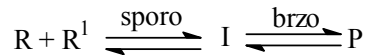


Slika 1.1. Energetski dijagram jednostepene reakcije R→P

Dijagram prikazuje jednostavan slučaj reakcije, kojom reaktant R, kroz stanje najviše energije, prelazi u proizvod P. Apscisa predstavlja **reakcionu koordinatu** na kojoj se nanosi stepen napredovanja reakcije, počevši od 0% do 100%. Razlika u slobodnoj energiji reaktanata i proizvoda, ΔG , je termodinamička veličina i ne utiče na brzinu reakcije ali određuje položaj ravnoteže. Aktivaciona energija, ΔG^\ddagger , određuje brzinu reakcije. Za razliku od jednostepene reakcije, kod **dvostepenih** reakcija energetski dijagram (Slika 1.2.) ima dva maksimuma energije.



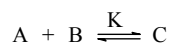
Slika 1.2. Energetski dijagram dvostepene reakcije



Spori korak, formiranje **intermedijera**, I, ima veću energiju aktivacije i određuje brzinu ukupne reakcije. Formiranom intermedijeru odgovara minimum energije. Za razliku od prelaznog stanja, kratkoživuće intermedijere (Poglavlje 3.8.) možemo detektovati spektroskopskim metodama, a stabilne izolovati. Broj prelaznih stanja kod višestepenih reakcija jednak je broju koraka, a broj intermedijera je za jedan manji od broja koraka. Promena **energije aktivacije za reverzibilnu reakciju** je razlika u energiji između proizvoda reakcije i prelaznog stanja sa najvišom energijom. Po principu **mikroskopske reverzibilnosti**, reverzibilna reakcija (razlaganje proizvoda) prolazi kroz ista stanja kroz koja i reakcija formiranja proizvoda. Obično se smatra da jača veza među atomima uslovljava manju reaktivnost. Postoji mnogo slučajeva gde je jača veza reaktivnija (dvoguba, troguba od proste), pa je najbolje jačinu veze i reaktivnost razmatrati odvojeno. Jačina veze je termodinamička veličina, dok je reaktivnost kinetički fenomen.

1.9.2. Kataliza

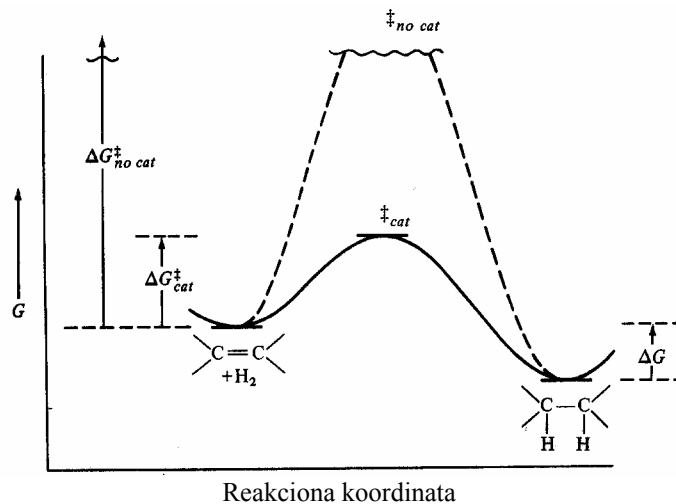
Katalizator je supstanca koja ubrzava hemijsku reakciju i iz nje izlazi hemijski nepromenjena. Ako je za reakciju:



brzina jednaka:

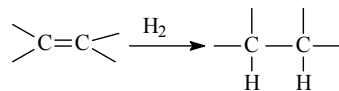
$$v = d[C]/dt = k [A] [B] [K]$$

onda je K **katalizator**. Katalizator ubrzava reakciju tako što omogućava novi reakcioni put sa nižom aktivacionom energijom (Slika 1.3.).



Slika 1.3*. Dijagram hidrogenizacije alkena sa katalizatorom (puna linija dijagrama) i bez katalizatora (isprekidana linija)

Reakcija hidrogenizacije alkena je egzotermna.



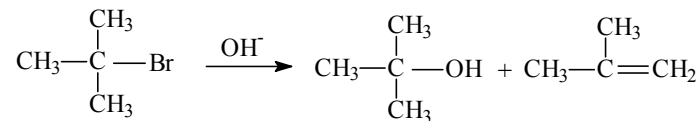
* Dijagram je uprošćen u tom smislu da nisu prikazani maksimumi i minimumi koji se odnose na procese adsorpcije i desorpcije reaktanata i proizvoda na katalizator.

Uprkos tome, nema reakcije ako se alken i vodonik samo pomešaju na sobnoj temperaturi. Ako se u reakcionu posudu doda fino dispergovana platina ili paladijum, hidrogenizacija se odvija kvantitativno. Dodani metal je snizio energiju aktivacije, tako da se reakcija odvija i na sobnoj temperaturi. Katalizator smanjuje ΔG^\ddagger i **ubrzava** reakciju, ali **ne utiče na položaj ravnoteže** reakcije, ΔG reakcije ostala nepromenjena.

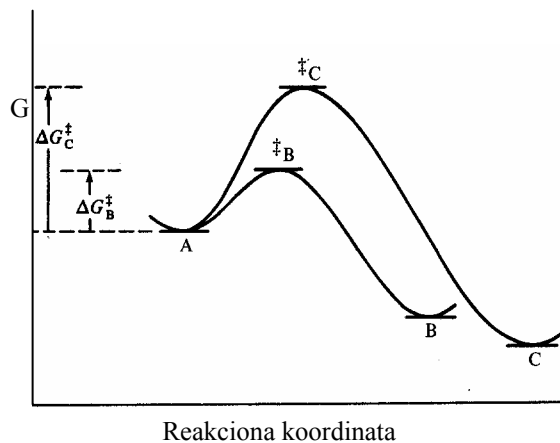
1.9.3. Konkurentne reakcije. Relativne brzine

Jedan od problema organske sinteze je činjenica da startni materijal može reagovati na različite načine dajući pored željenog i neželjene proizvode. Reakcija se usmerava u željenom pravcu promenom reakcionih uslova. Proizvodi reakcije zavise od toga da li je reakcija **termodinamički** ili **kinetički** kontrolisana.

Ako se reakcijom dobijaju proizvodi koji su najstabilniji kažemo da je reakcija termodinamički kontrolisana. Ako u reakciji nastaju proizvodi koji se najbrže formiraju kažemo da je reakcija kinetički kontrolisana. Reversne reakcije su termodinamički kontrolisane. Za ireversne reakcije moguće je podesiti reakcione uslove tako da se dobiju proizvodi koji brže nastaju, kinetički kontrolisani. Reakcijom *tert*-butilbromida sa hidroksilnim jonom moguće je dobiti dva proizvoda, *tert*-butilalkohol i izobuten:

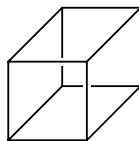


Energetski dijagram konkurentnih reakcija (Slika 1.4.) jedinjenja A (*tert*-butilbromid) pokazuje da je energija aktivacije za dobijanje proizvoda B (*tert*-butilalkohol) niža od ΔG^\ddagger za dobijanje proizvoda C (izobuten). Takođe se vidi da je jedinjenje C termodinamički stabilnije. Ako je reakcija dobijanja proizvoda B ireversna moguće je izborom reakcionih uslova (niža temperatura, slabija baza, polarniji rastvarač) dobiti kinetički kontrolisan proizvod B.



Slika 1.4. Energetski dijagram konkurentnih reakcija jedinjenja A

Kuban (C_8H_8) je ugljovodonič u obliku kocke (*cube*, engleski, kocka). Sintetizovan je 1964. godine. Sistamsko ime kubana je pentaciklo[4.2.0.0.^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]oktan.



2. Struktura atoma. Hemijska veza

2.1. Shvatanja o strukturi atoma do 1926

Atom definišemo kao najmanju česticu, najsitniji deo elementa koji još uvek ima osobine tog elementa. Atom je složena čestica (mikrosvet) na čiju strukturu ne možemo primeniti relacije klasične fizike koje važe za makro svet.

Kako se istorijski razvijalo shvatanje o atomu? U petom veku pre nove ere egzistirala su dva shvatanja o strukturi materije. Leukip i Demokrit su smatrali da se materija sastoji od sitnih nedeljivih čestica, atoma, dok je Aristotel zastupao teoriju o kontinuiranosti materije.

Do devetnaestog veka pojam atoma je pao u zaborav. Tek je Dalton (Dalton), 1808. god. atomskom teorijom omogućio tumačenje zakona o stalnim masenim odnosima čije su osnovne postavke:

- (1) atomi se u hemijskim reakcijama ne mogu deliti,
- (2) atomi su isti i jednaki u masi za isti element^{*}, a
- (3) različiti za različite elemente i
- (4) jedinjenja nastaju spajanjem atoma elemenata.

Tomsonovo otkriće elektrona (Thomson, 1897. god.) i Vinovo kanalnih zraka, (Wien, 1898. god.) je poljulalo shvatanje o nedeljivosti atoma. Postavljene su dve teorije o strukturi atoma. Tomson je pretpostavio da je u masi pozitivnog naelektrisanja raspoređeno negativno naelektrisanje, kao zrnca suvog grožđa u božićnom kolaču (statički model). Nagaoka je predložio dinamički model po kome se elektroni kreću po kružnim putanjama oko pozitivnog naelektrisanja u centru.

Dinamički model nije prihvaćen u naučnim krugovima jer nije bilo dovoljno eksperimentalnih dokaza za takav model, a bio je i u suprotnosti sa zakonom fizike, da svako neravnomerno kretanje naelektrisanog tela dovodi do elektromagnetnog zračenja na račun brzine tela.

Bekerelovo otkriće radioaktivnosti (Becquerel, 1896. god.) i radovi Raderforda (Rutherford, 1911. god.) su aktuelizovali dinamički model atoma. Na osnovu rasejanja α -čestica na tankim listićima metala, Raderford je izračunao dimenzije atoma (10^{-8} cm) i jezgra (10^{-12} cm). Uprkos ovim eksperimentalnim rezultatima dinamička slika atoma je bila neprihvatljiva iz dva razloga:

1. Kao naelektrisanje u kretanju, elektron bi se spiralno približavao jezgru do udara u jezgro kao krajnji rezultat (stvarnost: atom je stabilan) i
2. Sistem bi imao neograničen broj stanja različite energije koja odgovaraju bilo kom rastojanju od jezgra (stvarnost: snimljeni spektri vodonika pokazuju da sistem može biti samo u određenim energetske stanjima).

Tek je 1913. danski fizičar Nils Bor (Niels Bohr) (bio na specijalizaciji u Raderfordovoj laboratoriji u Mančesteru u vreme kada je on izvodio svoje eksperimente) razrešio ove protivurečnosti postavljanjem postulata (pravila bez objašnjenja; istina bez dokazivanja, prirodna činjenica). Borovi postulati glase:

- a. Elektron se može kretati samo na određenom rastojanju od jezgra (kvantirana rastojanja). Kada se kreće na tim rastojanjima elektron ne emituje energiju.
- b. Apsorpcija ili emisija energije javlja se samo pri prelasku elektrona sa jedne dozvoljene putanje na drugu.

Borov planetarni model atoma je omogućio izračunavanje frekvencije Balmerove (Balmer) i Pašenove (Parschen) serije linija u vodonikovom spektru koje su do tada bile poznate i predvideo postojanje drugih serija, koje su ubrzo i otkrivene [Limanova (Lyman), Breketova (Brackett) i Fundova (Pfund)]. Za ovaj rad je dobio 1922. godine Nobelovu (Nobel-ovu) nagradu.

^{*} Postojanje izotopa ovu definiciju čini netačnom.

Da bi objasnio finu strukturu spektralnih linija, Zomerfeld (Sommerfeld, 1915. god.) je pretpostavio da orbite (putanje) nisu samo kružnice, već mogu biti i elipse, pri čemu velika poluosa odgovara glavnom kvantnom broju n , a mala azimutskom (sporednom) kvantnom broju, l , koji određuje podnivo unutar energetskeg nivoa n . Podnivoi su dobili slovne oznake po početnim slovima karaktera određene spektralne linije:

- s (sharp – oštra),
- p (principal – glavna),
- d (diffuse – rastegnuta) i
- f (fundamental – osnovna).

Cepanje spektralnih linija u jakom magnetnom polju [Zeman, (Zeeman, 1896. god.)] dovelo je do uvođenja magnetnog kvantnog broja, m . Magnetni kvantni broj određuje energiju elektrona u jakom spoljašnjem magnetnom polju. Elektroni sa istim vrednostima n i l , u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, imaju istu, dok u jakom magnetnom polju imaju različitu vrednost energije.

Eksperimentalni podaci o cepanju spektralnih linija u homogenom magnetnom polju **na dublete**, doveli su do uvođenja spinskog kvantnog broja m_s , koji može imati vrednosti $+1/2$ i $-1/2$, a fizički smisao je u tome da se elektron obrće oko svoje ose i predstavlja mali magnet koji, u odnosu na magnetno polje koje je posledica kretanja elektrona oko jezgra, može biti orijentisan u istom ili suprotnom smeru. Uprkos uvođenju novih kvantnih brojeva, Borova interpretacija atoma, kod višeelektronskih sistema, nije pokazivala tako dobre rezultate kao kod jednoelektronskog sistema, kakav je vodonik. Potpuno razumevanje strukture atoma omogućila je kvantna [Hajzenberg (Heisenberg)] odnosno talasna mehanika [Šredinger (Shrödinger)].

2.2. Kvantna(talasna) mehanika

Teoriju kvantne mehanike, nauke koja opisuje ponašanje mikročestica u prostoru, razvili su nezavisno jedan od drugog Šredinger, Hajzenberg i Dirak (Dirac).

Koja prethodna otkrića su omogućila njen razvoj?

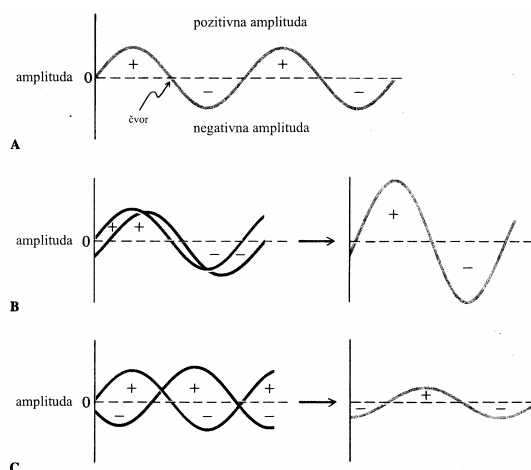
Plank (Planck) je 1901. godine postavio teoriju, po kojoj se elektromagnetni talasi emituju i apsorbuju u kvantima energije.

Ajnštajn (Einstein) je radikalizovao ovo saznanje pretpostavljajući da se svetlost ne samo emituje i apsorbuje u kvantima energije, već i da se prostire u kvantnom obliku.

De Brojli (de Broglie) je, 1924. godine, verovatno, u najčuvenijoj doktorskoj disertaciji, pokazao da svako telo određene mase (m), koje se kreće brzinom (v), ima svoju talasnu dužinu (λ). Ove veličine su povezane relacijom: $\lambda = h/mv$.

Umesto dileme klasične fizike o prirodi elektrona, čestice ili talas, dokazano je da elektron ima svojstva i čestice i talasa. Dejvison i Džermer (Davisson i Germer) su eksperimentalno dokazali da elektroni propušteni kroz mali otvor pokazuju na zaklonu difrakcionu sliku, što je svojstvo talasa. Elektron u određenim okolnostima ispoljava svojstvo čestice, u drugim svojstvo talasa, ali nikada istovremeno oba svojstva.

Talasna funkcija se karakteriše amplitudom i fazom. Amplituda je rastojanje od ravnotežnog položaja. Faza je određena položajem talasa u odnosu na ravnotežni položaj, tj., čvornu tačku. Znak amplitude pripisan je proizvoljno. U tačkama sa nultom vrednošću amplitude, koje se zovu čvorovi, talas menja znak odnosno fazu. Sabiranjem talasnih funkcija istog znaka (u fazi) dobija se funkcija veće amplitude. Sabiranjem talasnih funkcija različitih znakova (faza) dobija se funkcija manje amplitude. Znaci $+$ i $-$ na slici 2.1. su oznake matematičke funkcije, a ne naelektrisanja.



Slika 2.1. A. Talasna funkcija
 B. Sabiranje talasnih funkcija istog znaka (u fazi)
 C. Sabiranje talasnih funkcija različitih faza

Za opisivanje dinamičkog sistema, kakav je atom, potrebna je jednačina kretanja. Ne može se koristiti Njutnova (Newton-ova) jednačina, jer se ona ne odnosi na talas. Isto tako, neupotrebljiva je i klasična talasna jednačina, jer se ona ne odnosi na kretanje materijalnih čestica.

Šredinger je 1926. godine rešio problem postavljanjem talasne jednačine, koja uključuje oba svojstva elektrona, talasa i čestice. U organskoj hemiji se koriste rešenja ove jednačine ne upuštajući se u složen matematički aparat kojim se ona dobijaju.

Kretanje elektrona u atomu oko atomskog jezgra se može opisati stojećim talasima koji se rasprostiru u svim pravcima, trodimenzionalni su, pa je **talasna funkcija (Ψ)** takvog sistema funkcija (f) sve tri koordinate (x, y, z) i opisuje stacionarno ** stanje, $\Psi = f(x, y, z)$.

Opšti oblik Šredingerove jednačine je: $H\Psi = E\Psi$, gde je:

H- Hamiltonov (Hamilton-ov) operator, koji označava matematičke operacije koje treba izvršiti nad funkcijom Ψ da bi dobili energiju, E , koja odgovara funkciji Ψ .

Šredingerova jednačina ima mnogo rešenja u obliku talasnih funkcija Ψ . To odgovara realnosti, jer emisijski spektri vodonika pokazuju da on može imati različite vrednosti energije, međutim, mnoga od rešenja nemaju fizički smisao. Fizička realnost atoma postavlja granične uslove za Ψ i ona ima smisao samo za specifične vrednosti energije. Dakle, ovaj sistem je **kvantiran**. Za definisanje talasne funkcije dovoljne su tri takve konstante. Te konstante se nazivaju **kvantnim brojevima**. Imena, oznake, vrednosti i značenja kvantnih brojeva navedeni su u Tabeli 2.1.

Jednoelektronske talasne funkcije, Ψ , koje opisuju kretanje elektrona pod privlačnim dejstvom jezgra, određene su sa tri kvantna broja n , l i m_l i nazivaju se **atomskim orbitalama**. Pošto vrednostima $l = 0, 1, 2, 3$ odgovaraju oznake **s, p, d, f** to govorimo o **s, p, d i f podnivoima i orbitalama**, pa l često nazivamo **orbitalnim kvantnim brojem**. Za orbitale koje imaju isti n kažemo da pripadaju istoj ljusci ili energetske nivo. Ako imaju isto n i l onda pripadaju istoj podljusci, podnivou. U odsustvu spoljašnjeg magnetnog ili električnog polja, energija orbitala je određena samo sa dva kvantna broja, n i l , i ne zavisi od m_l i m_s i takve orbitale imaju istu energiju, one su **degenerisane**.

* K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organska hemija*, prevod, B. Šolaja, 2. izdanje, Hajdigraf, Beograd, 1996.

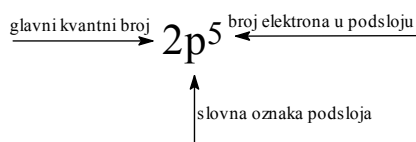
** Stacionarno stanje ne zavisi od vremena, opisano je prostornom, tj., amplitudnom funkcijom. Ukupna funkcija, koja je proizvod stacionarne i vremenske funkcije, se koristi za opisivanje elektrona pri prelasku iz jednog u drugo stacionarno stanje.

Tabela 2.1. Imena, oznake, vrednosti i značenja kvantnih brojeva

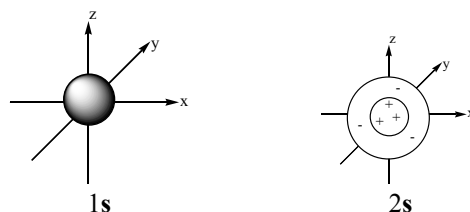
Ime	Oznaka	Moguće brojne vrednosti	Oznaka	Značenje
Glavni kvantni broj	n	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7...	K, L, M, N, O, P, Q...	Redni broj sloja (ljuske, nivoa), kojim je u najvećoj meri, određena energija i udaljenost elektrona od jezgra kao i veličina orbitale.
Sporedni (orbitalni) kvantni broj	l	0, 1, 2, 3, ..., $n-1$	s, p, d, f...	Određuje ugaoni moment kretanja elektrona po orbitali. Definiše energiju i broj podnivoa u nivou, prostorni oblik i simetriju orbitala.
Magnetni kvantni broj	m_l	+ l , $l-1$, ..., 0, ..., - l	$x, y, z, z^2, xy, yz, xz, x^2 - y^2, \dots$	Definiše prostornu orijentaciju orbitalnog ugaonog momenta. Ne utiče na energiju elektrona u odsustvu spoljašnjeg magnetnog polja, određuje prostornu orijentaciju i broj orbitala u pojedinim podslojevima.
Spinski kvantni broj	m_s	-1/2, +1/2		Spin* elektrona je ugaoni moment rotacije oko sopstvene ose. Veličina ovog ugaonog momenta je konstantna, ali može imati dve orijentacije u odnosu na orbitalni ugaoni moment.

Broj podslojeva u sloju jednak je $(l + 1)$, odnosno n . Broj orbitala u pojedinim podslojevima jednak je $(2l + 1)$ a u sloju n^2 . Broj elektrona u podsloju, odnosno sloju jednak je dvostrukoj vrednosti broja orbitala u njima.

Atomska orbitala je jednoznačno određena sa tri kvantna broja, pa se može označiti sa $\Psi_{n,l,m}$. U organskoj hemiji se koristi drugi način pisanja atomskih orbitala prikazan na Shemi 2.1.

Shema 2.1. Nomenklatura p ($l = 1$) orbitale drugog sloja ($n = 2$) zauzete sa 5 elektrona

Vrednost funkcije Ψ ne može se identifikovati ni sa jednom fizički merljivom osobinom atoma. Kvadrat radijalnog dela talasne funkcije definiše gustinu elektronskog oblaka na rastojanju r od jezgra. Ugaona funkcija opisuje prostornu usmerenost elektronskog oblaka, a njen kvadrat, uz ograničenje na oko 90% verovatnoće, u trodimenzionalnom dijagramu ograničava prostor u kome se sa tom verovatnoćom može naći elektron. U organskoj hemiji od značaja su s , p i d orbitale. Njihove ugaone funkcije su prikazane na Slikama 2.2., 2.3. i 2.4..

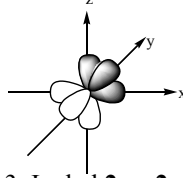


Slika 2.2. Trodimenzionalni izgled 1s i preseka 2s orbitale

* Čestice koje imaju necelobrojnu vrednost spina nazivaju se termjoni (na pr. elektron, proton, neutron). Samo po jedna od tih čestica može da zauzme određeno stanje.

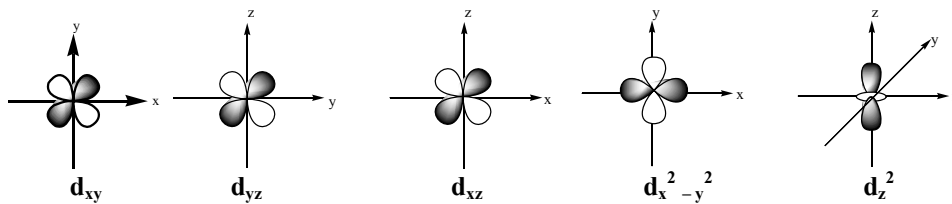
Za $n = 1$ postoji samo jedan podsloj i jedna orbitala koja nosi oznaku $1s$. Prostor kretanja elektrona je sferno-simetrično raspoređen oko atomskog jezgra. Talasna funkcija ima isti znak po celokupnom prostoru.

Za $n = 2$, kombinacijom dozvoljenih vrednosti l i m_l , definisane su 4 orbitale, jedna s i tri p . Orbitala $2s$ je sferno-simetrična kao i $1s$, ali se razlikuje po veličini i postojanju čvorne angularne površine na određenom rastojanju od jezgra (Slika 2.2.). U čvornoj površini, koja je kod $2s$ orbitale površina kugle, verovatnoća nalaženja elektrona je jednaka nuli. Čvorna površina deli funkciju na dva dela različitih znakova (na slikama predstavljene kao svetle i tamne površine).



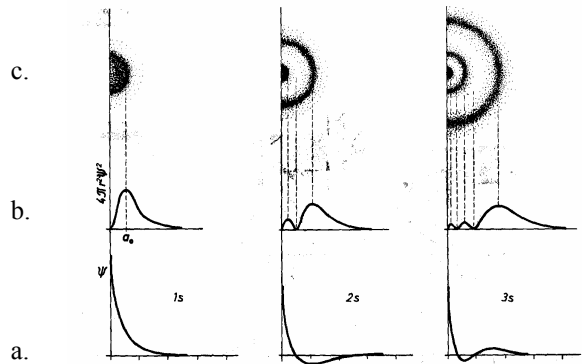
Slika 2.3. Izgled $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$ orbitala

Orbitale p podsloja su oblika deformisane osmice usmerene od jezgra prema jednoj od tri prostorne ose (Slika 2.3.) Imaju čvornu ravan koja prolazi kroz jezgro atoma i u odnosu na koju funkcija ima suprotne predznake.



Slika 2.4. Izgled $3d$ orbitala

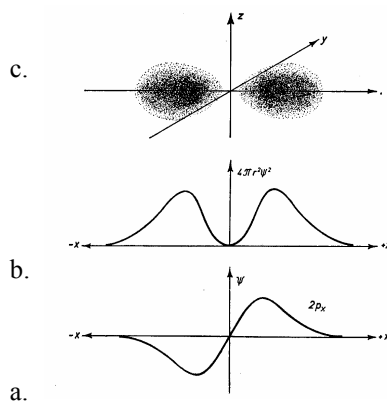
Kvadrat talasne funkcije, Ψ^2 , je verovatnoća nalaženja elektrona u bilo kojoj tački na udaljenosti r od jezgra. Radijalna distribucijska funkcija, $4\pi r^2 \Psi^2$, je verovatnoća nalaženja elektrona u beskonačno tankoj sfernoj ljusci, odnosno u svim tačkama na rastojanju r od atomskog jezgra.



Slika * 2.5.

- Zavisnost talasne funkcije Ψ (s orbitala) od rastojanja
- Zavisnost radijalne distribucijske funkcije s -orbitala od udaljenosti (r) od jezgra
- presek elektronskih oblaka s orbitala

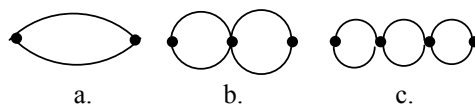
* I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska hemija*, 2. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1978.



Slika * 2.6.

- a. Zavisnost talasne funkcije $\Psi_{1,1,0}(2p_x)$ od rastojanja
 b. Zavisnost radijalne distribucijske funkcije $2p_x$ -orbitale od udaljenosti (r) od jezgra
 c. presek elektronskog oblaka $2p_x$ orbitale

Po zakonima klasične fizike veći broj čvornih tačaka znači ujedno i povećanje frekvencije talasa (Slika 2.7.)



Slika 2.7. Stojni talasi sa 0 (a.), 1 (b.) i 2 (c.) čvorne tačke

Po analogiji sa zakonima klasične fizike jasno je da će orbitale sa većim brojem čvornih površina imati i veću energiju. Prema tome energija orbitala raste u nizu: **1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p** itd..

Energetski je najstabilnija ona orbitala kojoj je zbir ($n+l$) najmanji. Ako dve orbitale imaju istu vrednost zbira glavnog i sporednog kvantnog broja, stabilnija je ona koja ima manju n vrednost. Orbitala **4s** ($4+0$) ima nižu energiju od **3d** ($3+2$), a ova od **4p** ($4+1$) orbitale.

Prilikom popunjavanja atomskih orbitala poštuje se princip izgradnje elektronskog omotača atoma [Aufbau princip, aufbau (nemački) – izgradnja] koji se sastoji u sledećem:

- Prvo se popunjavaju orbitale niže energije,
- Maksimalan broj elektrona u orbitali je dva. (Paulijev princip zabrane: dva elektrona u atomu ne mogu imati sva četiri kvantna broja ista) i
- Hundovo pravilo – degenerisane orbitale se popunjavaju tako da broj elektrona sa paralelnim spinovima bude maksimalan (maksimalni multiplicitet).

Na kraju kratkog prikaza strukture atoma ukazaću na nekoliko, meni, interesantnih zapažanja:

- Postoji razlika u definisanju orbitale po Boru i talasno-mehaničkoj teoriji. Dok je Borova orbita kružnica, po talasno-mehaničkoj teoriji, orbitala je jednoelektronska talasna funkcija koja nema fizički smisao, mada se matematički može smatrati kvadratnim korenom verovatnoće nalaženja elektrona u bilo kojoj tački definisanoj koordinatama x , y i z čiji je koordinatni početak jezgro. Funkcija ψ se može prikazati u obliku grafa, trodimenzionalne slike, koja predstavlja prostor u kome se sa određenom verovatnoćom može kretati elektron.
- U kvantnoj mehanici kvantni brojevi su prirodna posledica rešavanja matematičke jednačine. Bor je kvantiranost uveo kao postulate.
- Elektroni pokazuju suprotne osobine opažajnim iz makro sveta. Većini nas je teško da prevaziđemo shvatanje o elektronima kao česticama koje liče na loptice za stoni tenis. Međutim, elektroni se ponašaju na različit način od tela u kretanju, koja možemo videti

* D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.

u našem makro svetu. Za pomenutu lopticu za stoni tenis u kretanju moguće je odrediti istovremeno brzinu i položaj. Hajzenberg je pokazao da je za elektron nemoguće istovremeno odrediti položaj i brzinu, jer interaguje sa instrumentom kojim određujemo parametre. Loptica se kreće brzinom i putanjom u bilo kom delu prostora, koje zavisi samo od jačine i ugla udarca. Elektroni mogu da se kreću samo u prostoru koji je određen kvantnim brojevima. Sem **1s** sve ostale AO imaju čvrne ravni gde je gustina elektrona (verovatnoća nalaženja) jednaka 0. Uobičajeno pitanje: Kako onda elektron prelazi iz jednog prostornog dela orbitale u drugi, nema smisla. Jer gustina elektrona prosto postoji u oba dela orbitale. Matematički su, ove intuitivno nemoguće stvari, prosto rešenja odgovarajućih jednačina.

- Elektron u datom kvantno-mehaničkom sistemu (atomu) je opisan rešenjem Šredingerove jednačine (funkcije, orbitale) za taj sistem. Postoji funkcija koja opisuje kretanje elektrona, iako on nije prisutan u sistemu*.
- Sve orbitale atoma se superponiraju. **1s** orbitala nije središnji deo **2s** orbitale. Postoji deo prostora koji je zajednički. Tačnije rečeno, kvadrati funkcija se prostiru kroz sav prostor, samo je njihova gustina, tj. verovatnoća nalaženja elektrona u određenom delu prostora različita.

2.3. Shvatanja o jonskom i kovalentnim vezama do 1926. godine

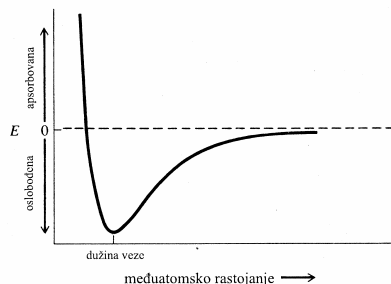
Jedino se plemeniti gasovi nalaze u prirodi u atomskom stanju. Kao i ostali sistemi u prirodi i elementi teže minimumu energije, pa se atomi udružuju u molekule. Sila koja povezuje atome u molekulu zove se **hemijska veza**. Sve hemijske veze se mogu svesti na tri osnovna tipa: jonska, kovalentna i metalna veza. **Jonsku vezu** objasnio je Kosel (Kossel, 1916. godine) a **kovalentnu** Luis (Lewis, 1916. godine) polazeći od sledećih saznanja o prirodi atoma:

- pozitivno jezgro atoma okruženo je elektronima koji se kreću po energetske nivoima oblika koncentričnih krugova,
- postoji maksimalan broj elektrona koji se može smestiti u svaki energetske nivo i
- najveću stabilnost pokazuju elementi kod kojih je popunjen poslednji energetske nivo.

Kovalentna i jonska veza nastaju kao posledica nastojanja atoma da postignu stabilnu konfiguraciju, tj. da popune svoj poslednji energetske nivo. Dva atoma se međusobno vezuju samo u slučaju energetske povoljne interakcije. Postoje dva glavna razloga za oslobađanje energije:

- suprotne šarže se međusobno privlače i
- elektroni imaju više prostora za kretanje.

Veze se stvaraju međusobnim privlačenjem jezgra jednog atoma sa elektronima drugog. Sila privlačenja je proporcionalna kvadratu rastojanja centra pozitivnog i negativnog naelektrisanja. Energija privlačenja prouzrokuje oslobađanje energije. (Slika 2.6.)



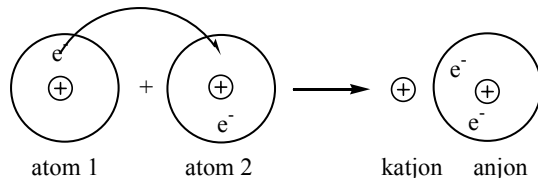
Slika 2.6. Promena energije, E, u funkciji rastojanja između dva atoma

* Laički rečeno-orbitala je prazna.

Približavanjem atoma dolazi do smanjenja energije. Rastojanje između dva jezgra na kojem sistem ima minimum energije zove se **dužina veze** (Slika 2.6.). Ukoliko bi se nastavilo približavanje atoma, došlo bi do povećanja energije, jer bi odbojne sile između istovrsnih naelektrisanja bile veće od privlačnih sila između suprotnih naelektrisanja.

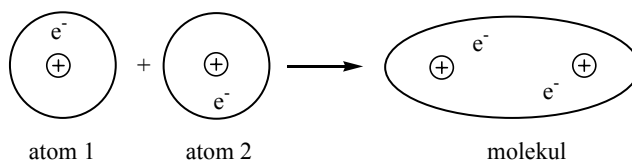
Postoje dve mogućnosti:

1. Valentni elektroni potpuno prelaze na atom veće elektronegativnosti (Slika 2.7.) pri čemu nastaju joni. Ovakva veza se zove **jonska** ili elektrovalentna i nastaje među elementima sa razlikom u elektronegativnosti (Poglavlje 2.5.) većoj ili jednakoj 2.



Slika. 2.7. Nastajanje jonske veze

2. **Kovalentna** veza nastaje deobom elektronskog para između atoma približno jednake elektronegativnosti. (Slika 2.8.)



Slika. 2.8. Nastajanje kovalentne veze

Kod molekula koji su izgrađeni od istovrsnih atoma (**homonuklearnih** molekula) gustina elektronskog oblaka je ravnomerno raspoređena oko jezgara, pa možemo govoriti o čisto kovalentnoj vezi. U svim ostalim slučajevima govorimo o kovalentnoj vezi koja ima delimično karakter jonske veze. U kojoj meri će biti izražen jonski karakter kovalentne veze zavisi od elektronegativnosti atoma u vezi (Tabela 2.2.) sve do slučaja kada je razlika u elektronegativnosti veća ili jednaka 2 kada govorimo o potpuno jonskoj vezi.

Poling (Pauling, 1938. godine) je najviše zaslužan što se veza među atomima metala smatra hemijskom vezom. On je smatrao, da je metalna veza u suštini kovalentna veza, s tom razlikom da u metalu nema dovoljno elektrona koliko bi bilo potrebno da na jednu vezu dođe po jedan par elektrona. Gustina elektronskog oblaka svuda u kristalu metala je veća od nule. Valentni elektroni su raspoređeni po čitavom kristalu metala. Svi atomi kristala metala povezani su jednim zajedničkim elektronskim oblakom. Takva veza se smatra delokalizovanom* vezom.

2.4. Molekulska orbitalna teorija kovalentne veze

Za objašnjenje kovalentne veze talasna (kvantna) mehanika koristi dva aproksimativna postupka: **metod valentne veze** (VB, rezonancioni metod) i **molekulsko-orbitalni metod** (MO teorija).

Po metodi valentne veze, koju su razvili Hajtler (Heitler), London (London), Sletjer (Slater) i Poling (Pauling), atomi su i u molekulima delimično očuvali svoj karakter uz promenu valentnog sloja. Po VB metodi funkcija ϕ , koja opisuje stvarno stanje molekula, dobija se linearnom kombinacijom funkcija ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 itd. koje opisuju različite moguće strukture celog molekula sa lokalizovanim vezama.

* Obuhvata više od dva jezgra.

$$\phi = k_1\phi_1 + k_2\phi_2 + \dots$$

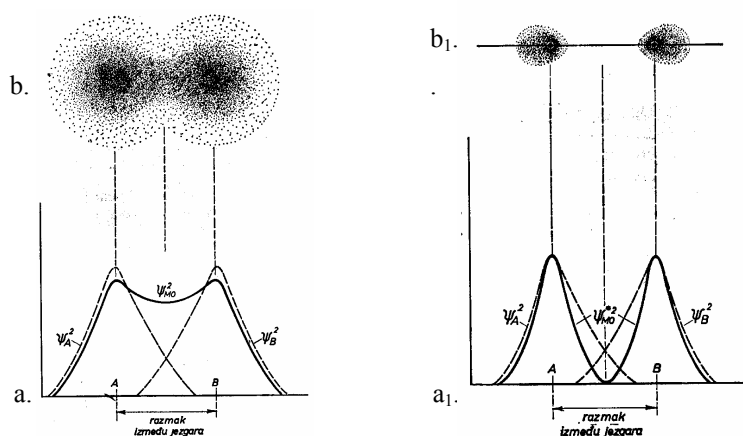
Pravi molekul je hibrid nekoliko klasičnih struktura koje se zovu **kanonske** tj., **rezonancione** strukture. Koeficijenti $k_1, k_2 \dots$ određuju udeo svake od struktura u realnom molekulu. Rezonancijski metod je matematički komplikovaniji, ali je lakši i jasniji za kvalitativnu predstavu o molekulu.

Molekulsko-orbitalna teorija (MO teorija), koju su razvili Hund (Hund), Lenard-Džons (Lennard-Jones), Maliken (Mulliken) i Koulson (Coulson), posmatra molekul kao celinu, gde se u policentričnim molekulske orbitalama kreću elektroni popunjavajući orbitale po principu energetskega minimuma kao kod atoma. Energetski najviša popunjena ili polupopunjena molekulska orbitala se obeležava skraćenicom HOMO (the highest occupied molecular orbital). Energetski najniža nepopunjena molekulska orbitala se obeležava skraćenicom LUMO (the lowest unoccupied molecular orbital).

Šta se u suštini događa sa atomima prilikom građenja molekula?

Veze se stvaraju faznim preklapanjem atomskih orbitala tj. talasnih funkcija.

Preklapanje talasnih funkcija u istoj fazi pojačava talas i stvara se **vezivna** molekulska orbitala. Preklapanje talasnih funkcija različitih faza dovodi do slabljenja talasa i stvara se **antivezivna*** molekulska orbitala (Slika 2.9.). Kod antivezivne molekulske orbitale amplituda talasne funkcije se poništava između dva atoma. Ona ima čvornu ravan u kojoj je verovatnoća nalaženja elektrona jednaka nuli.



Slika** 2.9.

a i a₁. Gustina verovatnoće elektrona za nepreklopljene atomske orbitale (isprekidana linija) i vezivne (a) i antivezivne molekulske orbitale (a₁) (puna linija)

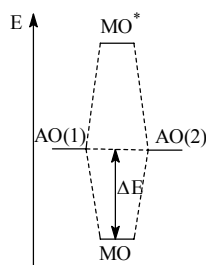
b. presek elektronskog oblaka vezivne MO

b₁. presek elektronskog oblaka antivezivne MO

Sa Slike 2.9. se vidi da je na udaljenosti jezgara, koja odgovara razmaku povezanih atoma, gustina verovatnoće elektrona za nepreklopljene atomske orbitale vrlo mala. U slučaju preklapanja orbitala u **istoj fazi** gustina verovatnoće nalaženja elektrona između jezgara je velika i nastaje **povezivanje** atoma. Energija **vezivne molekulske** orbitale (MO) je niža od energija AO iz kojih nastaje. Kod **antivezivne** molekulske orbitale (Slika 2.9. a₁) između atoma postoji čvorna ravan u kojoj je gustina verovatnoće nalaženja elektrona jednaka nuli. Energija antivezivne MO je viša od energije AO koje je formiraju.

* Pored navedenog koriste se i izrazi, protivvezivna i razvezujuća.

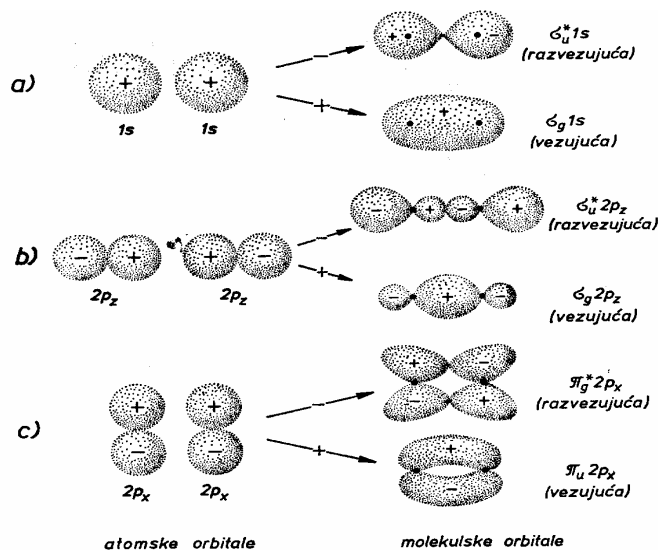
** I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska hemija*, 2. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1978.



Slika. 2.10. Energetski dijagram vezivne i antivezivne MO nastalih iz dve AO istih energija

Razlika u energiji između energetskog nivoa atomskih orbitala i antivezivne ili vezivne molekulske orbitale zove se **razlaganje energije***

Zavisno od načina preklapanja AO mogu nastati σ i π veze. Čeonim preklapanjem atomskih orbitala po internuklearnoj osi nastaju σ veze (Slika 2.11.a i b). U građenju σ veze mogu učestvovati dve **s**, dve **p** orbitale i sve druge kombinacije atomskih orbitala kod kojih je moguće čeonno tj., preklapanje po internuklearnoj osi (osa koja spaja dva jezgra koja učestvuju u građenju veze). Bočnim preklapanjem orbitala nastaje π veza (slika 2.11.c). π veza je uvek sekundarna veza koja nastaje tek kada je stvorena primarna σ veza omogućila približavanje atoma na rastojanje koje dozvoljava preklapanje **p** orbitala. Formirane π i σ molekulske orbitale su međusobno ortogonalne.



Slika** 2.11. Postanak molekulske orbitale iz atomskih orbitala

Sufiksi **g** i **u** u indeksu oznake orbitala označavaju simetričnost i antisimetričnost (respektivno) molekulske orbitale u odnosu na centar simetrije (od nemačkih reči gerade i ungerade što znači paran i neparan, respektivno).

* Razlika u energiji između antivezivne MO i AO je neznatno veća od energetske razlike između vezivne MO i AO.

** D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.

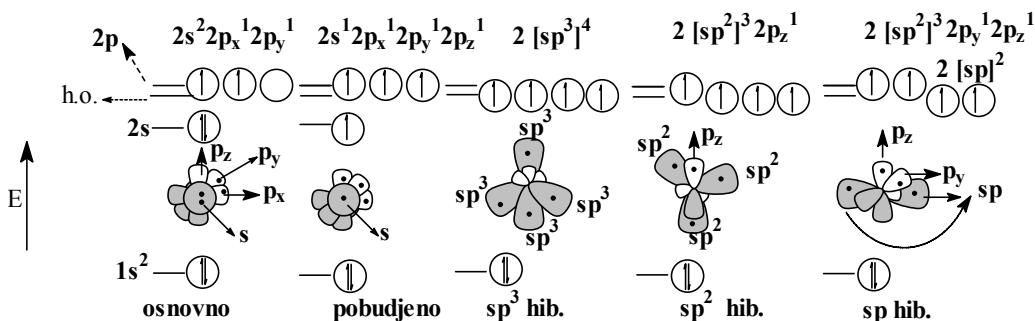
2.4.1. Hibridizacija

Ugljenik, vodonik, kiseonik i azot čine 98% živog tkiva u prirodi, a sem kiseonika njihov sadržaj u zemlji je ispod 1%. Zašto je baš ugljenikov atom osnova živog sveta?

Odgovor leži u njegovoj elektronskoj strukturi.

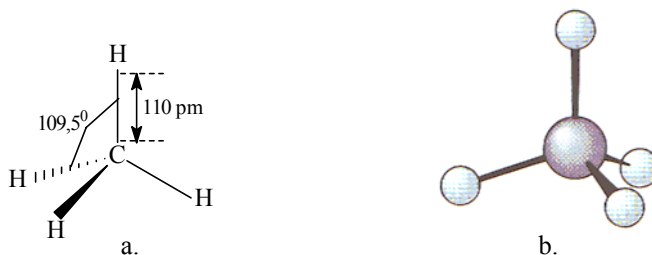
Osnovno stanje C-atoma ima konfiguraciju: $1s^2 2s^2 2p^2$. Očekivali bi da ugljenik sa vodonikom gradi jedinjenje CH_2 i da jedna p orbitala ostane prazna. Ova čestica se zove karben i ima vrlo kratko vreme života. Zanimljivo je broj stabilnih jedinjenja ugljenika u kojima je on formalno dvovalentan [ugljenik(II)-oksid i izonitrili]. U ostalim jedinjenjima ugljenik je četvorovalentan. Kako ugljenik može postati četvorovalentan?

Ako apsorbira energiju od 96 kcal/mol C atom prelazi u ekscitovano stanje sa konfiguracijom: $1s^2 2s^1 2p^3$ (Slika 2.12.).



Slika 2.12*. Energetski dijagram osnovnog, pobuđenog i hibridnih stanja ugljenika

Građenjem četiri veze oslobodilo bi se 300 kcal/mol energije, što je više nego što je potrebno za ekscitovanje. Postojale bi tri σ_{p-s} -veze pod uglom od 90° i jedna σ_{s-s} . Međutim, eksperimentalna merenja su pokazala da su sve veze u metanu identične i da su pod uglom od $109,5^\circ$ ** (Slika 2.13.).



Slika 2.13. Molekul metana a. trodimenzionalna formula, b. slika molekulskog modela

Kvantno-mehanički pristup strukturi atoma ove eksperimentalne činjenice objašnjava metodom **hibridizacije** AO. Kao što se preklapanjem AO različitih atoma gradi kovalentna veza, tako se AO istog atoma mogu mešati (kombinovati) i dati nove, **hibridne orbitale**. Ovakvom matematičkom kombinacijom orbitalne površine se prostorno preraspoređuju kako je prikazano na Slikama 2.15., 2.17. i 2.19..

Ekscitovano stanje C-atoma je registrovano spektroskopski. Hibridno stanje nije spektroskopski registrovano. Ono nastaje u trenutku reakcije. Zavisno od toga koliko orbitala učestvuje u hibridizaciji, što opet zavisi od reakcionih uslova, dolazi do sp^3 , sp^2 ili sp hibridizacije. Energija

* h.o. - hibridne orbitale.

** Tačna vrednost ugla je $109^\circ 27'$.

ekscitovanog i hibridnog stanja ugljenikovog atoma je jednaka^{*}. Zašto onda C-atom gradi veze hibridnim orbitalama?

Zato što se građenjem jedne **s-s** i tri **s-p** veze ugljenika sa četiri atoma vodonika, oslobađa energija od 300 kcal/mol, a građenjem 4 **sp³-s** veze 412 kcal/mol, jer se **sp³** orbitale zbog svog oblika bolje preklapaju sa **s** orbitalama vodonika prilikom građenja veza.

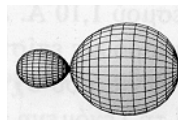
Hibridizacijom jedne **s** i tri **p** orbitala tj. tetragonalnom hibridizacijom (**sp³**) nastaju 4 hibridne orbitale ($\Psi_{sp^3}^I, \Psi_{sp^3}^{II}, \Psi_{sp^3}^{III}$ i $\Psi_{sp^3}^{IV}$) koje su tetraedarski raspoređene (Slika 2.15.). Ugao između njihovih osa je 109,5⁰

$$\Psi_{sp^3}^I = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$$

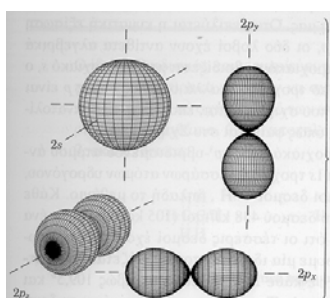
$$\Psi_{sp^3}^{II} = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z})$$

$$\Psi_{sp^3}^{III} = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z})$$

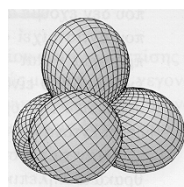
$$\Psi_{sp^3}^{IV} = \frac{1}{2} (\Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z})$$



Slika** 2.14. Izgled **sp³** hibridne orbitale



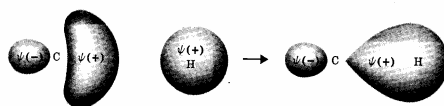
hibridizacija



Slika** 2.15. Nastajanje **sp³** hibridnih orbitala

Upravo tetraedarski geometrijski raspored četiri hibridne orbitale omogućava najmanje moguće odbijanje elektronskih oblaka.

Geometrijski oblik **sp³** hibridnih orbitala omogućava bolje preklapanje sa **s** orbitalom vodonika od nehibridizovanih **p** atomskih orbitala (slika 2.16) što uslovljava stvaranje jačih veza i reagovanje ugljenika iz hibridnog, a ne iz pobuđenog stanja.



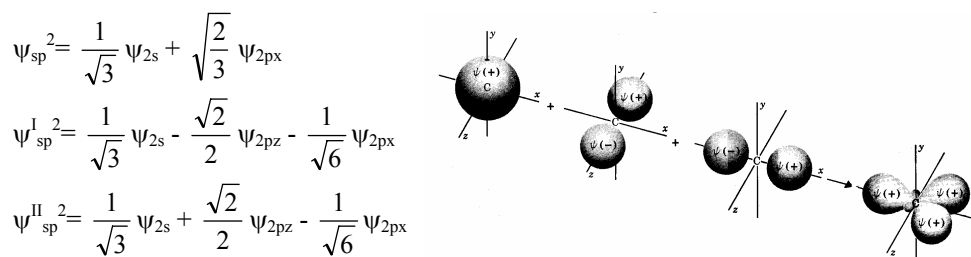
Slika*** 2.16. Nastajanje σ_{sp^3-s} veze

Smanjenje **p** karaktera hibridnih orbitala povećava ugao među hibridnim orbitalama. Trigonalna hibridizacija (**sp²**) dovodi do formiranja tri hibridne orbitale ($\Psi_{sp^2}^I, \Psi_{sp^2}^{II}$ i $\Psi_{sp^2}^{III}$) koje leže u ravni. Ugao između njihovih osa je 120⁰. Nehibridizovana **p** AO i hibridizovane orbitale su međusobno ortogonalne (Slika 2.18.).

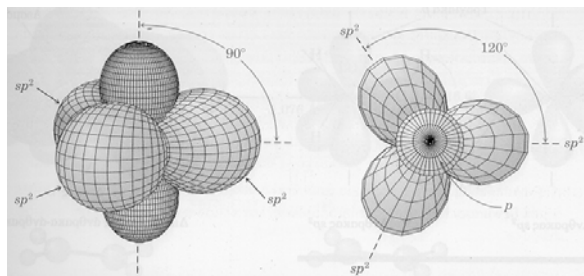
^{*} Energija ekscitovanog i hibridnog stanja je jednaka jedino kod atoma koji imaju popunjeni ili polupopunjeni valentni nivo.

^{**} J. Mc.Murry, *Organic chemistry*, Brooks/ Cole Publishing Company, New York, 1996.

^{***} T. W. G. Solomons, *Organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

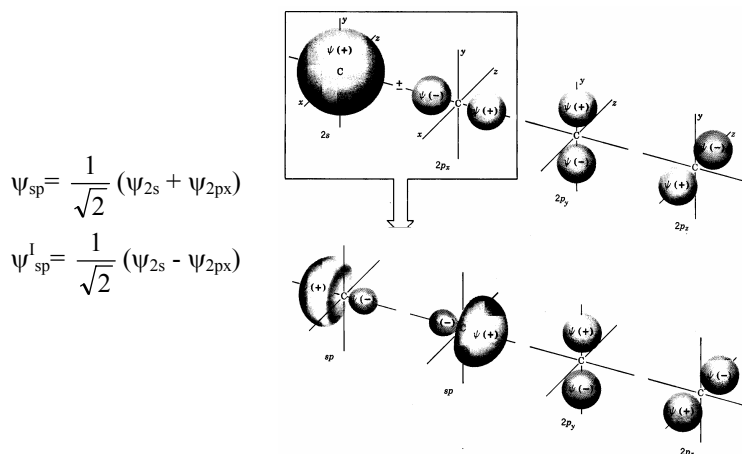


Slika* 2.17. Nastajanje sp^2 hibridnih orbitala



Slika** 2.18. Geometrijski oblik valentnog sloja sp^2 hibridizovanog C atoma

Digonalnom (sp) hibridizacijom, mešanjem $2s$ i $2p$ AO, nastaju dve hibridne sp orbitale (ψ_{sp} i ψ_{sp}^I) (Slika 2.19.). Ugao između njihovih osa je 180° , jer takav ugao obezbeđuje minimalno odbijanje elektronskih oblaka.

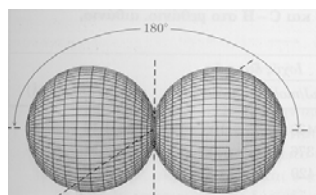


Slika* 2.19. Nastajanje sp hibridnih orbitala

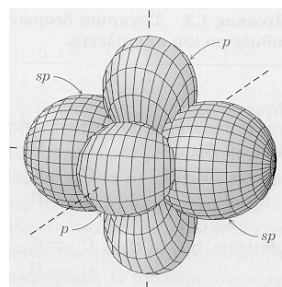
Nehibridizovane p orbitale su međusobno ortogonalne. Povećanje s karaktera hibridnih orbitala povećava elektronegativnost C-atoma, elektroni su bliže jezgru.

* T. W. G. Solomons, *Organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

** J. Mc.Murry, *Organic chemistry*, Brooks/ Cole Publishing Company, New York, 1996.



a.



b.

Slika* 2.20. Geometrijski oblik a. hibridnih sp orbitala, b. valentnog sloja sp hibridizovanog C atoma

Zajedničko za sva tri tipa hibridizacije je:

1. Nastaje onoliko hibridnih orbitala koliko učestvuje nehibridizovanih AO (zakon održanja broja orbitala),
2. Nastale hibridne orbitale su degenerisane i
3. Elektroni valentnog sloja popunjavaju po Hund-ovom pravilu hibridizovane i nehibridizovane orbitale, s obzirom na to je energija sparivanja u hibridnim orbitalama veća od energetske razlike hibridnih i nehibridizovanih orbitala. (Slika 2.11.)

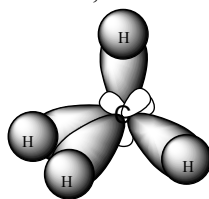
Pregled osobina hibridnih orbitala ugljenika dat je u Tabeli 2.2..

Tabela 2.2.. Karakteristike hibridnih orbitala

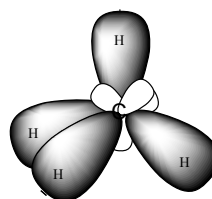
Hibridizacija	Udeo s orbitale (%)	Udeo p orbitala (%)	Ugao između veza ($^{\circ}$)
sp	50	50	180
sp^2	33,3	66,7	120
sp^3	25	75	109,5

Navedeni tipovi hibridizacije su granični slučajevi primenljivi samo na C atomima sa istim supstituentima. Kod svih ostalih organskih jedinjenja postoje odstupanja od graničnih vrednosti koja nam omogućavaju da procenimo stepen hibridizovanosti orbitala. Hibridne orbitale grade isključivo σ veze. Odnos jačina σ veza nastalih preklapanjem s orbitala vodonika sa sp -, sp^2 - i sp^3 -hibridnim orbitalama je 5 : (4,7) : (4,3).

Primere građenja veza preklapanjem hibridnih orbitala međusobno ili sa s orbitalama vodonika imamo u jedinjenjima: metan, eten i etin.



a.

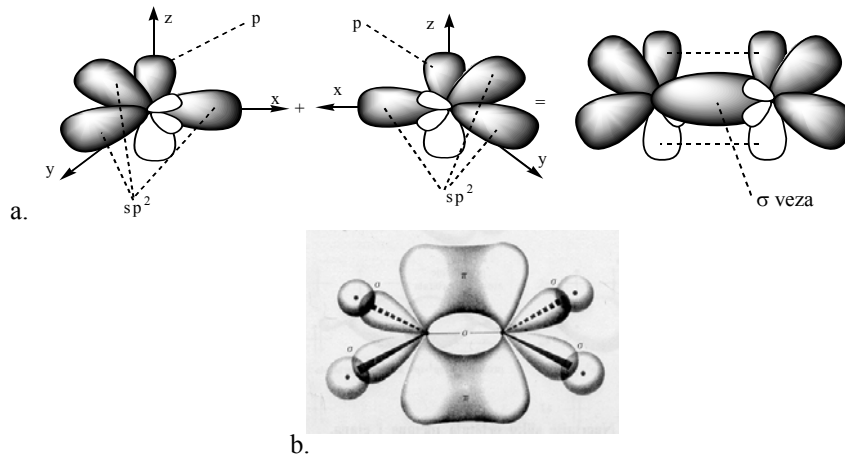


b.

Slika 2.21. a. Nastajanje molekula metana preklapanjem s AO vodonika i sp^3 hibridnih orbitala ugljenika,

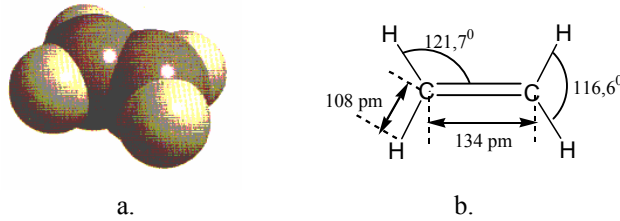
b. Geometrijski oblik elektronskog oblaka nastalih σ_{sp^3-s} veza u metanu

* J. Mc.Murry, *Organic chemistry*, Brooks/ Cole Publishing Company, New York, 1996.

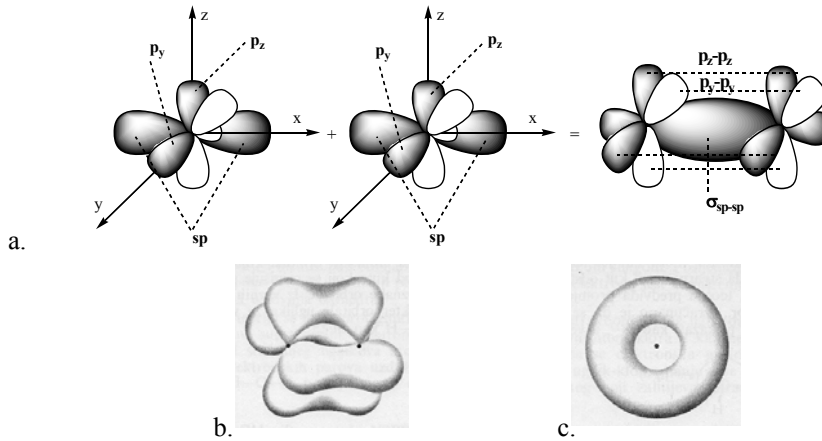


Slika 2.22.

- a. Nastajanje $\sigma_{sp^2-sp^2}$ MO orbitale preklapanjem sp^2 hibridnih orbitala ugljenika. Preklapanjem nehibridizovanih p orbitala nastaje π veza
 b*. Molekulske orbitale etena



Slika 2.23. Molekul etena a. kalotni model, b. strukturalna formula sa dužinama veza i uglovima



Slika 2.24.

- a. Nastajanje σ_{sp-sp} MO orbitale preklapanjem sp hibridnih orbitala ugljenika. Preklapanjem nehibridizovanih p orbitala nastaju 2π veze normalne jedna na drugu, b*. π molekulske orbitale etina i c*. Poprečni presek π elektronskog oblaka etina

* S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organska kemija*, prevod, I. Ranogajec, 2. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1984.



Slika 2.25. Molekul etina

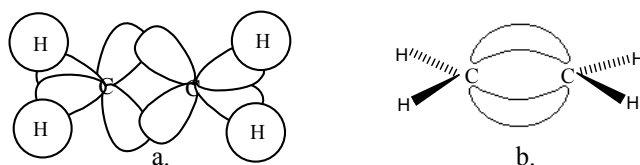
a. kalotni model i

b. strukturna formula sa dužinama veza i uglovima

2.4.2. Savijene veze

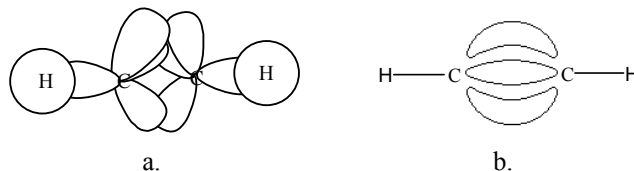
Za razliku od Hikela (Hückel) i Piniya (Penney) koji višegube veze objašnjavaju digonalnom i trigonalnom hibridizacijom, Poling (Pauling) i Slejter (Slater) višegube veze objašnjavaju tetragonalnom hibridizacijom.

Po njihovoj teoriji, u molekulu etena po dve sp^3 hibridne orbitale sa svakog C-atoma se preklapaju u temenima, (Slika 2.26.) pri čemu se dobivaju dve ekvivalentne savijene MO. Pošto preklapanje nije koaksijalno već pod uglom to su savijene veze slabije od običnih. Dok je energija proste veze oko 83 kcal/mol dotle je energija dvogube veze oko 146 kcal/mol (Tabela 2.4) što znači da je energija jedne savijene veze oko 73 kcal/mol.

Slika 2.26. a. Preklapanje sp^3 hibridnih orbitala pod uglom

b. dvoguba veza predstavljena dvema savijenim vezama

Troguba veza se objašnjava preklapanjem triju sp^3 hibridnih orbitala sa svakog C-atoma (Slika 2.25.), pa su tri savijene veze simetrično raspoređene oko C-C ose. Energija trogube veze je oko 200 kcal/mol (Tabela 2.4). Izračunata energija jedne savijene veze u molekulu etina je oko 66,7 kcal/mol.

Slika 2.25. a. Preklapanje sp^3 hibridnih orbitala pod uglom

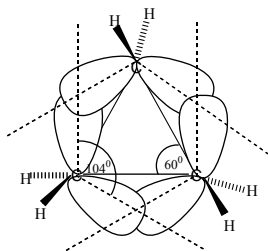
b. troguba veza predstavljena dvema savijenim vezama

Kvantnomehantička razmatranja pokazuju da su obe metode prdstavljanja višegubih veza, takoreći, ekvivalentne. Naime, metoda σ i π veza pruža mogućnosti za objašnjenje prelaza iz jednog molekuskog stanja u drugo, dok metoda savijenih veza realnije opisuje osnovno molekuskog stanje.

Teorijom savijenih veza objašnjava se struktura i reaktivnost ciklopropana. Na osnovu kvantnomehantičkih proračuna, najmanji mogući valencioni ugao, kod C-atoma pri hibridizaciji koja obuhvata sve četiri atomske orbitale, iznosi oko 104° . Pretpostavlja se, da su hibridne orbitale koje grade prsten nastale sa povećanim koeficijentom učešća p orbitale. U orbitalama koje grade veze sa H atomima, povećano je učešće s orbitala*.

* Ako prilikom hibridizacije nastaju različite hibridne orbitale govori se o neekvivalentnoj hibridizaciji.

Hibridne orbitale se preklapaju pod uglom te su savijene veze slabije od veza koje nastaju koaksijalnim preklapanjem. Energija C-C veze u molekulu ciklopropana je oko 65 kcal/mol, što je za oko 20 kcal/mol manje od energije proste veze u acikličnim jedinjenjima. Preostale dve hibridne orbitale na svakom C-atomu koje se vezuju za H atome imaju približno sp^2 karakter i zaklapaju ugao od oko 114° . Slična je situacija i kod ciklobutana.

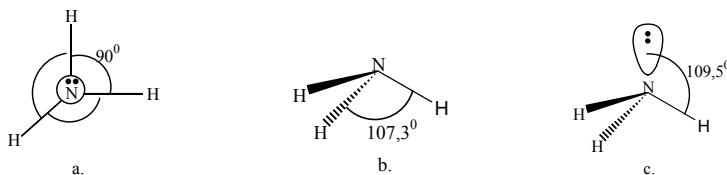


Slika 2.26. Molekul ciklopropana, internuklearni ugao 60° , interorbitalni 104°

2.4.3. Veze u jedinjenjima koja sadrže atome sa usamljenim elektronskim parovima

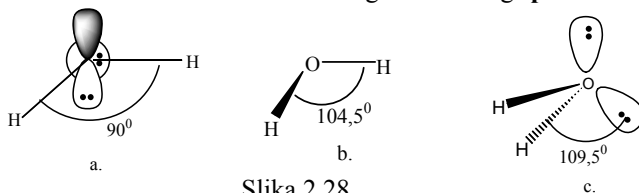
Eksperimentalna merenja su pokazala da su veze u molekulima vode, vodonik-sulfida amonijaka i fosfina: $104,5^\circ$; 92° ; $107,3^\circ$ i $93,3^\circ$ (respektivno). Ovi podaci se objašnjavaju dvema teorijama.

Po prvoj teoriji, centralni atomi (O, S, N i P) grade veze iz osnovnog stanja. MO koje stvaraju sa vodonikom treba da su pod uglom od 90° . Odstupanje od tog ugla se objašnjava elektrostatičkim odbijanjem H atoma koji su parcijalno pozitivno naelektrisani. Odstupanje kod vodonik-sulfida i fosfina je manje nego kod vode i amonijaka, jer centralni atom ima manju elektronegativnost i veći je, pa su H-atomima manje pozitivno naelektrisani i udaljeniji su, usled čega je i odbijanje manje.



Slika. 2.27.

Molekul amonijaka: a. očekivan prostorni raspored N-H veza ako bi atom azota reagovao iz svog osnovnog stanja, b. eksperimentalno određene vrednosti uglova N-H veza i c. očekivan prostorni raspored N-H veza ako bi atom azota reagovao iz svog sp^3 hibridnog stanja



Slika 2.28.

Molekul vode: a. očekivan prostorni raspored O-H veza ako bi atom kiseonika reagovao iz svog osnovnog stanja, b. eksperimentalno određene vrednosti uglova O-H veza i c. očekivan prostorni raspored O-H veza ako bi atom kiseonika reagovao iz svog sp^3 hibridnog stanja

Po drugoj teoriji, centralni atom je sp^3 hibridizovan. Veze centralnog atoma sa H-atomima se ostvaruju hibridnim orbitalama a ugao između veza je manji od tetraedarskog zbog odbojnog

dejstva nevezivnih orbitala centralnih atoma. Intenzitet repulzivnog dejstva orbitala opada u nizu: nevezivna-nevezivna; nevezivna-vezivna i vezivna-vezivna.

Realno stanje molekula je, verovatno, najtačnije opisano neekvivalentnom hibridizacijom centralnog atoma. Naime, sp^3 hibridne orbitale koje učestvuju u stvaranju veze sa H-atomima imaju više p karaktera nego sp^3 orbitale u kojima se nalaze nevezivni elektronski parovi.

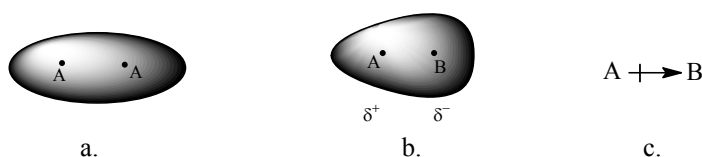
2.5. Polarizovanost kovalentnih veza. Dipolni moment

Kod **homonuklearne*** kovalentne veze poklapa se težište elektronske (negativne) šarže sa težištem šarže jezgra (pozitivne) i veza je nepolarna. Kod **heteronuklearne**** kovalentne veze, koju čine atomi različite elektronegativnosti, dolazi do razdvajanja suprotnih šarži. Naime, težišta pozitivnog i negativnog naelektrisanja se ne poklapaju, veza je polarna. Što je veća razlika u elektronegativnosti elemenata u molekulu, to je veza polarnija.

Tabela 2.3. Elektronegativnost*** (po Polingu) elemenata koji se najčešće javljaju u organskim molekulima

H 2,2						
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2
K 0,8						Br 3,0
						I 2,7

Polarna kovalentna veza predstavlja stalni električni dipol (Slika 2.30.). Označava se strelicom sa krstom na repu. Krst na repu označava pozitivan kraj, dok vrh strelice označava negativan kraj dipola. Dipol se može predstaviti $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ gde δ^+ označava parcijalnu pozitivnu šaržu, a δ^- parcijalnu negativnu šaržu.



Slika 2.30. Shematski prikaz elektronske gustine a. nepolarne, b. polarne kovalentne veze i c. stalnog električnog dipola u molekulu AB

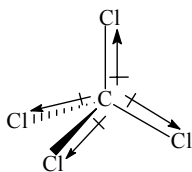
Stepen razdvajanja šarži u polarnoj kovalentnoj vezi definisan je vektorskom veličinom, **dipolnom momentom**, μ , koji je jednak proizvodu šarže q na ma kom kraju dipola i rastojanja između centara šarži, d , $\mu = qd$. Jedinica dipolnog momenta je D (debaj), $1D = 3,336 \cdot 10^{-30}Cm$ (C-kulon, m-metar). Na osnovu vrednosti dipolnog momenta može se izračunati stepen jonskog karaktera kovalentne veze, na taj način što se izračuna dipolni momenat za jonsku vezu i uporedi sa vrednošću za realni molekul. Ukupni dipolni momenat molekula dobija se vektorskim sabiranjem dipolnih momenata pojedinih veza u molekulu. Molekuli sa polarnim vezama ne moraju imati dipolni momenat. Rezultujući μ za molekul tetrahlorometana jednak je

* Grade je atomi jednog elementa.

** Grade je atomi različitih elemenata.

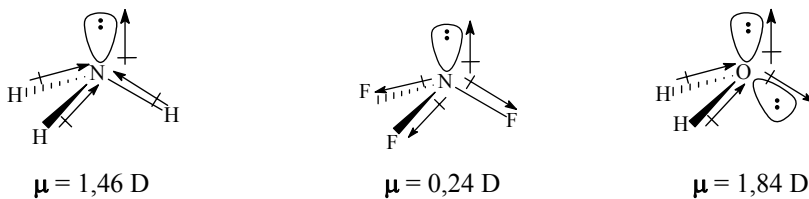
*** Relativna elektronegativnost, gde je maksimalna vrednost 4 (F), a minimalna 0,7 (Cs i Fr).

nuli, iako je svaka od četiri C-Cl veza polarna, jer je geometrijski raspored takav da je vektorski zbir dipolnih momenata pojedinih veza jednak nuli (Slika 2.31.).



Slika 2.31. Molekul tetrahlorometana, $\mu = 0$ D

Slobodni elektronski parovi takođe, doprinose ukupnoj vrednosti dipolnog momenta, što se može videti na primerima amonijaka, azottrifluorida i vode. Dipolni moment amonijaka je veći od dipolnog momenta azottrifluorida, iako su pojedinačne veze N-F sa većom vrednošću dipolnog momenta zbog veće razlike u elektronegativnosti između azota i fluora nego između azota i vodonika. Uzrok ove pojave je prisustvo dipolnog momenta nevezivnog elektronskog para, koji kod amonijaka deluje u istom smeru kao i rezultujući dipolni moment veza N-H, a kod azottrifluorida deluje u suprotnom smeru od rezultujućeg dipolnog momenta veza N-F (Slika 2.32.).



Slika 2.32. Dipolni momenti molekula amonijaka, azottrifluorida i vode

Tabela 2.4. Dipolni momenti (μ) nekih najzastupljenijih veza u organskim molekulima

Veza A \rightarrow B	μ (D)
* $C_{sp^3} - H$	0,3-0,4 (kod metana)
H- C_{sp^2}	0,6 (kod etena)
H- C_{sp}	1,0 (kod etina)
H-N	1,3
H-O	1,5
$C_{sp^3} - C_{sp^2}$	0,7
$C_{sp^3} - N$	1,2
C=N	1,5
C \equiv N	4,0
$C_{sp^3} - O$	1,5
C=O	3,2
$C_{sp^3} - F$	2,3
$C_{sp^3} - Cl$	2,3
$C_{sp^3} - Br$	2,2
$C_{sp^3} - I$	2,0

Predviđeni dipolni momenti fluorometana, hlorometana, bromometana i jodometana bi trebalo da opadaju u navedenom nizu, jer tim redosledom opada i elektronegativnost halogena. Izmerene vrednosti dipolnog momenta u gasnoj fazi za fluorometan, hlorometan, bromometan i jodometan su: 1,86 D; 1,89 D, 1,82 D i 1,62 D; respektivno. Ove eksperimentalne činjenice ukazuju na to da dipolni moment nije posledica samo elektronegativnosti elemenata u vezi već i drugih faktora.

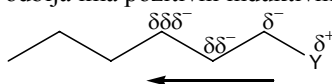
* Po konvenciji veza $C_{sp^3} - H$ se smatra nepolarnom, iako ona ima apsolutnu vrednost prikazanu u Tabeli 2.4.

2.6. Induktivni efekat

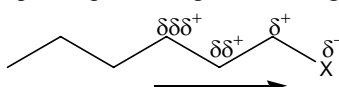
Osnovni skelet organskih jedinjenja čine ugljenikovi atomi povezani u lance ili prstenove. Šta se događa ako se na ugljovodonični skelet jedinjenja veže atom različite polarnosti od C atoma? Uticaj tog atoma se prenosi kroz veze (transmisioni) ili direktno kroz prostor (efekat polja) i izaziva pomeranje elektronskih parova duž ugljovodoničnog niza. To pomeranje elektronskih parova veza pod uticajem supstituenata je **statički induktivni efekat**.

Ukoliko je pomeranje elektronskih parova veze uzrokovano blizinom jona ili spoljašnjeg električnog dipola rastvarača onda je to **dinamički (induktometrijski) induktivni efekat**.

Induktivni efekat (**I**) se manifestuje kao polarizacija veza u molekulu pod uticajem supstituenta i opada sa povećanjem rastojanja od supstituenta. Posle trećeg C atoma u nizu je praktično zanemarljiv. Ukoliko funkcionalna grupa privlači elektronski par veze ona ima negativni induktivni efekat (**-I**)^{*} a ukoliko odbija ima pozitivan induktivni efekat (**+I**)^{**}.



Slika 2.33. Šematski prikaz pozitivnog induktivnog efekta (+I) Y grupe



Slika 2.34. Šematski prikaz negativnog induktivnog efekta (-I) X grupe

Relativni induktivni efekat se, po konvenciji, određuje u odnosu na H-atom, pri čemu se za standard uzima veza C-H čiji se induktivni efekat zanemaruje iako ima mali apsolutni dipolni momenat (Tabela 2.4.). Priroda induktivnog efekta pojedinih funkcionalnih grupa (Z) u vezi R-Z data je u Tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Induktivni efekti nekih funkcionalnih grupa (Z), u zagradama su dati μ (D), za vezu R-Z

+I efekat (opada u koloni)	-I efekat
O ⁻	F, Cl (2,05), Br(2,02), J
COO ⁻	OH (1,69), OR(1,22)
C(CH ₃) ₃	NH ₂ (1,22), NR ₂ , NR ₄ ⁺ , CN (4,04), NO ₂ (3,70), N ⁺ ≡N
CH(CH ₃) ₂	SH, SR, SO ₂
CH ₂ CH ₃	CO ₂ H (1,68), CO ₂ R
CH ₃	CHO (2,73), COR (2,78)
	C ₆ H ₅ , CH=CH ₂ , C≡CH

Analizirajući tablične podatke može se zaključiti sledeće:

- Mnogo je više grupa sa -I efektom (privlače elektrone σ veza) od grupa sa +I efektom (odbijaju elektrone σ veza). Ovo je zbog toga što je kao referentna veza uzeta C-H veza. Većina elemenata koji ulaze u sastav organskih jedinjenja ima veću elektronegativnost od vodonika (Tabela 2.3.) pa otuda njihovo elektron-privlačno dejstvo.
- Odlučujući uticaj na jačinu induktivnog efekta ima naelektrisanje na centralnom atomu posmatrane grupe. Najjači -I efekat pokazuju grupe čiji atomi imaju cele pozitivne šarže (trialkilamonijum joni i diazo-grupa) ili formalne pozitivne šarže (nitro grupa).

^{*} Elektron akceptorski efekat.

^{**} Elektron donorski efekat.

Najjači pozitivni induktivni efekat imaju grupe koje imaju negativnu šaržu na atomu (alkoksidni i karboksilatni anjon, Tabela 2.5.).

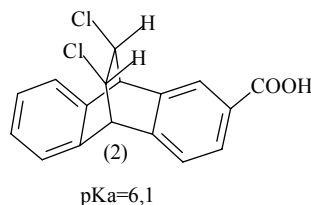
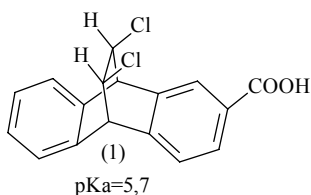
3. Kako za neutralne tako i za naelektrisane grupe važan faktor je elektronegativnost centralnog atoma posmatrane grupe. Sa porastom elektronegativnosti centralnog atoma, u nizu jednako negativno naelektrisanih grupa, +I se smanjuje (-Se⁻, -S⁻ i O⁻), a -I se pojačava (-NH₂, -OH i -F). Alkinil, vinil i fenil grupa imaju slab -I zbog veće elektronegativnosti sp i sp² hibridizovanog od sp³ hibridizovanog C atoma. Međutim, ima i izuzetaka. Organometalne grupe (-HgPh ili -SnPh₃) pokazuju slab elektronakceptorski efekat (-I) iako su centralni metalni joni elektropozitivniji od vodonika.
4. Ako su alkil grupe vezane za nezasićeni ugljenikov atom njihov uticaj na ostatak molekula se može objasniti +I efektom. Međutim, ako su alkil grupe vezane za zasićeni C atom njihov njihov uticaj nije jednoznačan, u nekim slučajevima pokazuju +I a u drugim -I.

Intenzitet i smer induktivnog efekta se najčešće eksperimentalno određuje merenjem konstanti disocijacije supstituisanih kiselina i ¹H NMR spektroskopijom. U vezi C-Z, ugljenikov atom je uvek pozitivan kraj dipola, izuzev ako je Z atom metala ili vodonika.

Zadatak: Uporediti induktivne efekte grupa (od najjačeg -I do najjačeg +I): -COOH, -COO⁻, -⁺NR₃, -NH₂, -NR₂ i -Cl.

Rešenje: -⁺NR₃, -Cl, -COOH, -NH₂, -NR₂, -COO⁻.

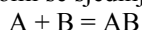
Pored transmisionog induktivnog efekta, grupe pokazuju i efekat polja. Smer i intenzitet delovanja efekta polja i transmisionog induktivnog efekta su slični. Pozitivan efekat polja opada u nizu: O⁻, COO⁻, CR₃, CHR₂, CH₂R i CH₃. Negativni efekat polja opada u nizu: NR₃⁺, SR₂⁺, NH₃⁺, NO₂, SO₂R, CN, SO₂Ar, COOH, F, Cl, Br, I, OAr, COOR, OR, COR, SH, SR, OH, C≡CR, Ar i CH=CR₂.



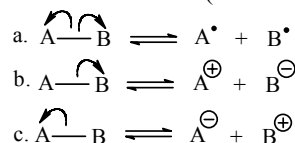
Ponekad je veoma teško razdvojiti transmisioni induktivni efekat i efekat polja. U određenom broju slučajeva je to učinjeno zahvaljujući činjenici da efekat polja zavisi od geometrije molekula, dok statički induktivni efekat zavisi samo od prirode veza. Na primer, kod stereoizomera 11,12-dihloro-9,10-dihidro-9,10-etanoantracena-2-karboksilne kiseline (1) i (2), transmisioni induktivni efekat hlorovih atoma na karboksilnu grupu je jednak (prenosi se kroz isti set veza). Efekta polja je različit i trebalo bi da bude jači kod prvog izomera jer su hlorovi atomi dovoljno blizu karboksilne grupe da bi mogli uticati na polarost (Poglavlje 5.) OH veze. Izmerene vrednosti konstanti disocijacije ukazuju na znatan uticaj efekta polja na kiselost izomernih kiselina.

2.7. Energija i dužina kovalentne veze

Atomi se sjedinjuju u molekule uz oslobađanje energije.



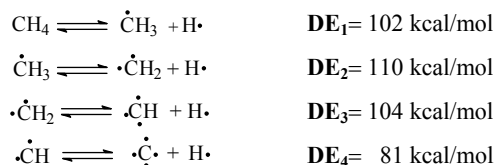
Dovođenjem odgovarajuće količine energije dolazi do raskidanja veza. Raskidanje veza među atomima se može vršiti **homolitički** ili **heterolitički** (Shema 2.1.)



Shema 2.1. a. homolitičko i
b i c. heterolitičko raskidanje veze

Homolitičkim raskidanjem veze, oba atoma među kojima se raskida veza odnose po jedan elektron, najčešće se odvija u gasovitom stanju i tom prilikom nastaju **slobodni radikali**. Heterolitičkim raskidanjem veze, jedan od atoma iz veze odnosi oba elektrona, dobijaju se **joni**, a događa se u polarnim rastvaračima.

Količina utrošene energije za raskidanje određene hemijske veze u datom molekulu zove se **energija disocijacije (DE)**. Može se definisati i kao količina oslobođene energije pri stvaranju određene hemijske veze. Svi učesnici u reakciji su u gasovitom stanju. Razmotrimo primer metana, CH₄.



Koju od ovih energija uzeti za **DE**? Svaka od energija disocijacije, **DE₁**, **DE₂**, **DE₃** i **DE₄** se odnosi na pojedinačnu vezu. Ako izračunamo srednju vrednost disocijacionih energija dobićemo vrednost **srednje energije veze, SE**. Za metan **SE** je 99 kcal/mol. **DE** i **SE** se svode na toplotnu energiju, jer se reakcije izvode pri konstantnom pritisku. **SE** za većinu jednostrukih veza iznosi oko 50-100 kcal/mol.

Tabela 2.6. Vrednosti **DE** i dužina pojedinih veza najzastupljenijih u organskim jedinjenjima

Veza	DE (kcal/mol)	Dužina (pm)
Csp ³ -H	98	110
Csp ² -H	104	107
Csp-H	114	106
Csp ³ -Csp ³	83	154
C=C	146	134
C≡C	200	120
C-O	86	143
C=O	178	123
C-Cl	81	178
C-Br	68	193

Dužina hemijske veze je posledica ravnoteže privlačnih i odbojnih sila među vezanim atomima. Određuje se difrakcionim i spektroskopskim tehnikama i odraz je prosečne

udaljenosti među atomima u molekulu. Kažemo prosečne udaljenosti, zbog neprekidnog vibriranja atoma u molekulu, izuzev na apsolutnoj nuli.

Iz Tabele 2.6. se vidi da kraća veza znači istovremeno i veću energiju veze, jaču vezu. Dužina C-H veze zavisi od hibridizacije C-atoma. Što je izraženiji s karakter hibridne orbitale to je veza kraća. Energija proste, dvogube i trogube veze ukazuje na to da je π veza slabija od σ veze. Energija σ veze je oko 83 kcal/mol, a π kod dvogubih oko 65 kcal/mol, a kod trugubih oko 58,5 kcal/mol. Dužina veze među atomoma ugljenika u dijamantu je 154 pm što odgovara dužini proste veze i sp^3 hibridizaciji.

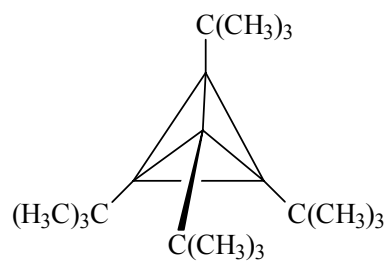
Neke veze koje imaju visoku vrednost za DE lako podležu heterolitičkom razlaganju u polarnim rastvaračima.

Tabela 2.7. DE pojedinih veza nekih molekula

Veza	kcal/mol	Veza	kcal/mol
H-H	104	C ₆ H ₅ -H	111
H-F	136	C ₆ H ₅ -Cl	97
H-Cl	103	C ₆ H ₅ -CH ₂ -H	88
H-Br	87	C ₆ H ₅ -CH ₂ -Cl	70
H-I	71	C ₆ H ₅ -Br	80
Cl-Cl	58	C ₆ H ₅ -OH	112
Br-Br	46	CH≡C-H	132
I-I	36	CH ₃ -CH ₃	90
CH ₃ -H	104,5	C ₂ H ₅ -CH ₃	85
CH ₃ -Cl	84	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	84
CH ₃ -Br	70	(CH ₃) ₃ C-CH ₃	81
CH ₃ -I	56	CH ₂ =CH-CH ₃	81
CH ₃ -OH	91	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	74
CH ₃ -NH ₂	80	CH ₂ =CH ₂	146
C ₂ H ₅ -H	100	C ₆ H ₅ -CH ₃	102
C ₂ H ₅ -Cl	81	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	79
C ₂ H ₅ -Br	68	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	88
C ₂ H ₅ -I	53	HO-H	119
C ₂ H ₅ -OH	91	HO-OH	51
(CH ₃) ₂ CH-H	96	CH ₃ O-H	104
(CH ₃) ₂ CH-Cl	81	CH ₃ S-H	88,5
(CH ₃) ₂ CH-Br	65	C ₂ H ₅ O-H	104
(CH ₃) ₃ C-H	97	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	77
(CH ₃) ₃ C-Cl	79	C ₂ H ₅ O-CH ₃	81
(CH ₃) ₃ C-Br	63	NH ₂ -H	107
(CH ₃) ₃ C-I	50	H-CN	124
CH ₂ =CH-H	106	CH ₂ =CH-CH ₂ -H	86
CH ₂ =CH-Cl	88	CH ₂ =CH-CH ₂ -Cl	69

Energija disocijacije veza C(sp)-H, C(sp²)-H i C(sp³)-H opada u navedenom nizu, jer tim redosledom opada s karakter hibridnih orbitala koje grade vezu sa vodonikom. Veza C-Cl je jača od veze C-Br, a ova od C-I, jer stepen preklapanja orbitala ugljenika i halogenih elemenata opada tim redosledom zbog povećanja energetske razlike među preklapajućim orbitalama.

Tetra(1,1-dimeti-etil)-tetrahedran je sintetizovan 1978. godine. Uprkos procenjenom naponu od 127-139 kcal/mol, jedinjenje je stabilno i ima t.t. 135⁰C.



3. Delokalizovani π - sistemi

Bočnim preklapanjem dve **p**-atomske orbitale nastaju dve π molekulske orbitale. Šta se događa ukoliko se tri, četiri ili više **p** atomskih orbitala nađu na susednim atomima na rastojanju koje omogućava preklapanje?

Odgovor na ovo pitanje dobićemo razmatranjem:

1. alilsistema,
2. butadiena,
3. heksatriena i cikloheksatriena (benzena) i
4. polienskih sistema.

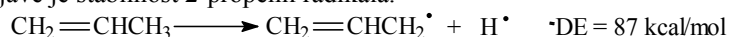
3.1. Propenil sistemi (alil sistemi)

Energija disocijacije (**DE**) C3-H veze propena je manja čak i od energije disocijacije C_{terc}-H u *terc*-butanu (Tabela 3.1.), što ukazuje na to da je veza primarni C-H u propenu slabija od veze tercijarni C-H u *terc*-butanu.

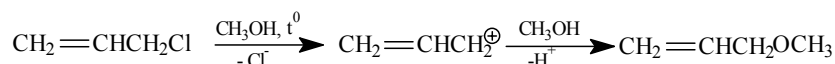
Tabela 3.1. Disocijacione energije C-H veza etana, propana, 2-metilpropana i propena

Jedinjenje	DE (kcal/mol)
CH ₃ CH ₂ -H	98
(CH ₃) ₂ CH-H	94,5
(CH ₃) ₃ C-H	93
CH ₂ =CHCH ₂ -H	87

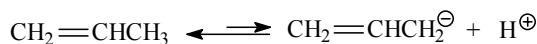
Uzrok ove pojave je stabilnost 2-propenil radikala.



3-Hlor-1-propen podleže reakciji supstitucije karbkatjonskim mehanizmom iako se radi o primarnom halogenidu što ukazuje na izraženu stabilnost alilkatjona.



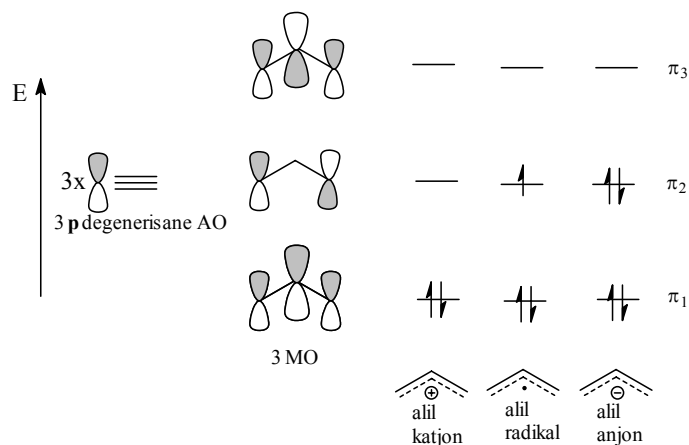
Propen je oko deset miliona puta kiseliji od etana, što znači da je i 2-propenil anjon stabilizovan.



Lakoća nastajanja 2-propenil radikala, katjona i anjona ukazuju na to da su ovi sistemi posebno stabilizovani. Stabilnost reaktivnih čestica u kojima je reaktivni centar u susedstvu π molekulske orbitale se objašnjava dvema teorijama, MO i VB (rezonacionom) teorijom.

Molekulsko-orbitalna (MO) teorija objašnjava posebnu stabilnost navedenih sistema nastajanjem delokalizovanih molekulskih orbitala, koje nastaju kombinacijom tri atomske **p** orbitale koje se nalaze na susednim C atomima. Odakle treća **p** orbitala, ako je u propenu C3 **sp**³ hibridizovan?

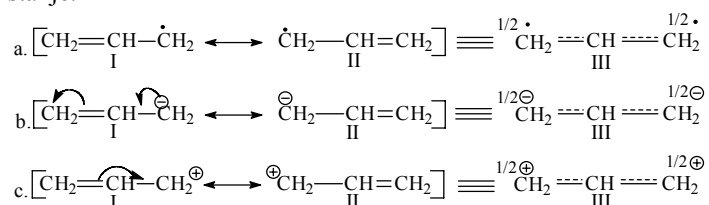
Nastajanjem radikala, katjona i anjona dolazi do rehibridizovanja C3 u **sp**² hibridno stanje, jer takvo hibridno stanje omogućava stvaranje sistema sa nižom energijom zbog povećanog prostora koji stoji na raspolaganju za kretanje elektrona. Preklapanjem tri AO nastaju tri MO kao što je prikazano na Slici 3.1. (veličina **p** orbitala kvalitativno opisuje koeficijent udela svake od njih u građenju MO).



Slika 3.1. Energetski dijagram alil katjona, radikala i anjona

Antivezivna MO je nepopunjena u sva tri slučaja. Tri strukture se razlikuju po broju elektrona u nevezivnoj π_2 MO. Pošto je to orbitala sa vezivnom energijom jednakoj nuli, sledi da je vezivna π energija tri alilsistema, u odnosu na elektrone u $2p$ orbitalama slobodnih atoma, ista. Ova orbitala ima čvornu ravan koja prolazi kroz C_2 , zato se višak ili manjak naelektrisanja nalazi na terminalnim C-atomima.

Teorija valentne veze stabilnost 2-propenil sistema objašnjava postojanjem dve strukture (**kanonske** tj., **rezonancione strukture**) čijom linearnom kombinacijom (**rezonantni hibrid**) je opisano realno stanje.



Shema 3.1. Rezonancione strukture (I i II) i struktura rezonancionog hibrida (III) za propenilradikal (a), propenilanjon (b) i propenilkatjon (c)

Posmatrajući napisane strukture možemo primetiti sledeće:

- Strukture u parovima imaju identičan raspored atoma,
- Pretvaraju se jedna u drugu premeštanjem elektrona pri čemu ukupna šarža i broj nesparenih elektrona ostaje isti u svim strukturama i
- Znak koji se stavlja između struktura je \leftrightarrow .

Da li realno, u stvarnosti, egzistira svaka od ovih struktura?

Ne. Realna čestica ima samo jednu strukturu predstavljenu hibridom koji se dobija superponiranjem obe granične strukture.

Naime, funkcija koja opisuje realno stanje čestice (ϕ) dobija se kombinovanjem funkcija graničnih struktura (ϕ_1 i ϕ_2).

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

Prema tome, realne strukture 2-propenil sistema možemo predstaviti strukturom rezonancionog hibrida (Shema 3.1.).

Pošto su granične strukture propenil sistema identične njihov doprinos strukturi rezonancionog hibrida je jednak, $c_1 = c_2 = 0,5$

3.2. Rezonancija

U kvantnu teoriju pojam rezonancije je uveo Hajzenberg 1926. godine kao metod objašnjavanja strukture složenih molekula sa delokalizovanim vezama. Termin je izabran zbog analogije sa pojavom rezonancije između dva klatna obešena o zajednički elastični nosač kroz koji se prenosi kretanje sa jednog klatna na drugo. Ingold (Ingold) je koristio termin mezomerija (1933. godine) zbog toga što je prava struktura između onih koje prikazuju granične strukture.

Najčešća greška u primeni rezonancije je shvatanje da se čestica nalazi određeno vreme u svakom od stanja prikazanim graničnim strukturama i da se ta stanja u molekulu smenjuju.

To nije tačno.

Sve čestice imaju istu strukturu koja je rezultat rezonancije graničnih struktura. Te kanonske strukture ne postoje, ali svaka od njih doprinosi strukturi realnog molekula.

Ovu situaciju možemo porediti sa događajem (realna struktura) i reportažama o njemu (granične strukture) koje ga sagledavaju iz različitih uglova.

Kod kojih molekula je uopšte moguća delokalizacija koju predstavljamo pisanjem rezonancionih struktura?

Kod molekula koji imaju **p** AO (prazne, polupopunjene ili popunjene) na **susednim atomima** u molekulu u **istoj ravni**. Drugim rečima, kod **konjugovanih** sistema. Konjugovani sistemi su oni koji sadrže dole navedene parove međusobno odvojene jednom prostom vezom.

Parovi u konjugaciji kod kojih je moguća delokalizacija:

1. višeguba veza-višeguba veza,
2. višeguba veza-prazna orbitala,
3. višeguba veza-nevezivni elektronski par i
4. nevezivni elektronski par-prazna orbitala.

Prilikom pisanja rezonancionih struktura poštovati sledeća **pravila**:

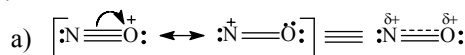
1. Relativna mesta svih jezgara atoma u svakoj od rezonancionih struktura ostaju nepromenjena.
 2. Pretvaraju se jedna u drugu premeštanjem π elektrona i nevezivnih elektronskih parova.
 3. Ni u jednoj od kanonskih struktura ne sme biti veći broj elektrona u perifernom sloju od njegovog kapaciteta (za elemente I periode 2 elektrona, za elemente II periode 8 elektrona).
 4. Pomeranje elektrona od atoma predstavljamo savijenom strelicom sa vrhom prema atomu ka kome se vrši pomeranje. Svako pomeranje elektrona rezultuje pomeranjem šarže.
 5. Ukupna šarža molekula, kao i broj nesparenih elektrona ostaje isti u svim strukturama.
 6. Znak koji se stavlja između struktura je \leftrightarrow .
 7. Struktura rezonancionog hibrida se piše na taj način što se veze koje postoje u svim rezonancionim strukturama pišu punom, a one koje se javljaju samo u pojedinim strukturama isprekidanom linijom.
 8. Ukoliko pišemo i rezonancione strukture i strukturu rezonancionog hibrida to radimo tako što sve kanonske strukture stavimo u uglastu zagradu, napišemo znak identičnosti, a zatim strukturu rezonancionog hibrida.
 9. Podjednak je doprinos ekvivalentnih rezonancionih struktura rezonancionom hibridu.
 10. Ukoliko su rezonancione strukture neekvivalentne njihov **doprinos rezonancionom hibridu** određujemo poštujući sledeća pravila:
 - 10.1. Prvenstvo dati strukturama sa najvećim brojem elektronskih okteta.
 - 10.2. Ako rezonancione strukture imaju isti broj okteta, stabilnija je ona koja ima veći broj kovalentnih veza.
 - 10.2. Prvenstvo dati strukturama sa minimalnim razdvajanjem šarži i
 - 10.3. Mesto šarže bi trebalo da bude saglasno elektronegativnosti atoma.
- U većini slučajeva, prethodno navedeno pravilo ima prednost nad potonjim.

Vrlo često dolazi do mešanja (zamene) ravnoteže među realnim jedinjenjima i graničnih rezonancionih struktura. Ravnoteža se predstavlja dvema strelicama u suprotnim smerovima (\rightleftharpoons) a rezonancione strukture jednom strelicom sa dva suprotno orijentisana vrha (\longleftrightarrow). U ravnoteži egzistiraju realni molekuli u količinama koje zavise od njihove termodinamičke stabilnosti i uslova pod kojima se nalaze. Rezonancione strukture su različiti elektronski opisi jednog istog realnog molekula.

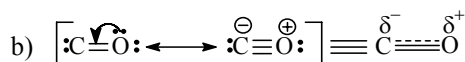
Zadatak: Napisati rezonancione strukture i rezonancioni hibrid za navedene molekule i odredi koja od njih najviše doprinosi strukturi realnog molekula.

- nitrozil katjon, NO^+ ,
- ugljenik(II)-oksid, CO i
- diazometan, CH_2N_2 .

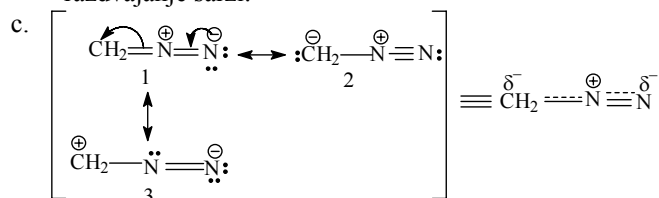
Rešenje:



Veći je doprinos prve strukture zbog većeg broja elektronskih okteta.

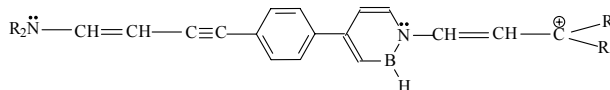


Veći je doprinos druge strukture zbog većeg broja elektronskih okteta iako parcijalno naelektrisanje nije saglasno elektronegativnosti atoma i postoji razdvajanje šarži.

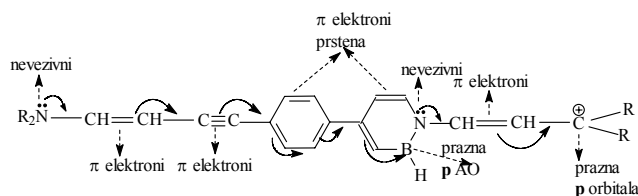


Doprinos prve strukture je najveći jer je parcijalno naelektrisanje raspoređeno saglasno elektronegativnosti atoma. Sledi druga (C atom i oba azotova atoma imaju oktet) i na kraju treća (ugljenik ima šest elektrona).

Zadatak. Da li je dati karbkatjon predstavlja potpuno konjugovani sistem?



Rešenje: Dati katjon je potpuno konjugovani sistem.



3.2.1. Rezonciona energija

Fizičke i hemijske osobine realnog molekula, rezonancionog hibrida, se razlikuju od osobina koje očekujemo na osnovu strukture najstabilnije klasične strukture. Neposredna posledica

promenjene elektronske gustine među atomima u molekulu su energija i dužina veza, dipolni momenat, tačka ključanja, hemijska reaktivnost i dr.

Rezonancijski hibrid (realni molekul) uvek ima manji sadržaj energije od ma koje rezonancione strukture. Razlika između unutrašnje energije realnog molekula i unutrašnje energije rezonancione strukture sa najnižom energijom, naziva se rezonancijska energija, **RE**. Eksperimentalno se određuje merenjem energije sagorevanja ili hidrogenizacije.

Ako stanje nekog molekula opisuje funkcija ϕ , a to stanje je rezultat rezonancije između stanja koje opisuju funkcije ϕ_1 i ϕ_2 kojima pripadaju energije E_1 i E_2 onda je energija rezonancije (**RE**), $RE = E - E_1$, gde je E_1 proračunata energija za graničnu strukturu sa najnižom energijom, a E je energija realnog molekula.

Zadatak. Izračunati **RE** za molekul: $CH_2 = CH - CH = CH - CH = CH_2$

Rešenje: 1,3,5-heksatrien ima tri konjugovane dvogube veze od kojih su dve terminalne. Očekivanu vrednost energije hidrogenizacije možemo izračunati birajući pogodno realno model jedinjenje. Moramo uzeti dva jedinjenja: jedno sa terminalnom dvogubom vezom a jedno sa dvogubom vezom u sredini.

I jedinjenje: 1- heksen $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

II jedinjenje: 3-heksen $CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_3$

Hidrogenizacijom I jedinjenja oslobodi se energija hidrogenizacije EH_1 .

Hidrogenizacijom II jedinjenja oslobodi se energija hidrogenizacije EH_2 .

Ako ne bi postojala stabilizacija realnog molekula očekivana vrednost energije hidrogenizacije bi bila: $EH_{očekivana} = 2 EH_1 + EH_2$.

$2EH_1$, jer u realnom molekulu postoje dve terminalne dvogube veze.

Hidrogenizacijom realnog molekula oslobodi se energija hidrogenizacije EH_e .

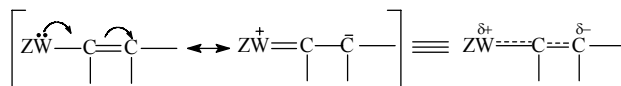
Razlika između eksperimentalno određene energije hidrogenizacije i izračunate predstavlja **RE**.

$RE = EH_e - (2 EH_1 + EH_2)$

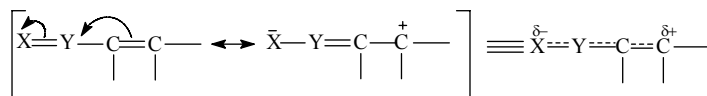
Prilikom upoređivanja **RE** iz različitih literaturnih izvora treba biti oprezan, zato što vrednost **RE** zavisi od izabranog model jedinjenja. Da bi obezbedili jednoznačnost vrednosti **RE** predloženo je da se sve vrednosti **RE** računaju u odnosu na energiju hidrogenizacije etena. Poštujući ovo pravilo **RE** 1,3,5-heksatriena bi iznosila: $RE = EH_e - 3EH_{etena}$.

3.2.2. Rezonancijski* efekti funkcionalnih grupa

Funkcionalne grupe koje povećavaju elektronsku gustinu u ostatku molekula imaju pozitivan rezonancijski (elektron donorski) efekat, **+R**. Funkcionalne grupe koje smanjuju elektronsku gustinu u ostatku molekula imaju negativan (elektron akceptorski) rezonancijski efekat, **-R** (Sheme 3.2. i 3.3.).



Shema 3.2. Pozitivan rezonancijski efekat grupe ZW

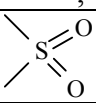
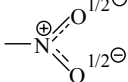


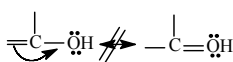
Shema 3.3. Negativan rezonancijski efekat grupe XY

Ukoliko se uporede Tabele 2.4. i 3.1. može se primetiti da pojedine grupe imaju **-I** i **+R**. Za halogene je jači **-I** od **+R**, dok je kod ostalih izraženiji **+R** od **-I**.

* Koristi se i izraz "rezonantni" ili "mezomerni".

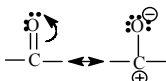
Tabela 3.1. Rezonantni efekti pojedinih funkcionalnih grupa

+R	-R
-F, Cl, Br, I	$-\text{C}\equiv\text{N}$
$-\text{O}^-$, $-\text{OR}$, $-\text{OH}$	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$, $-\text{CR}=\text{NR}$
$-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$	
$-\text{SR}$, $-\text{SH}$	



10 elektrona u valentnom sloju

Funkcionalne grupe koje imaju heteroatom vezan samo prostim vezama za susedne atome imaju +R (kapacitet njihovog valentnog nivoa ne dozvoljava da prime elektrone od ostatka molekula).



Funkcionalne grupe u kojima je heteroatom vezan višegubim vezama za susedne atome imaju -R (elektronski par višegube veze može formalno da pređe na heteroatom).

U periodi, pozitivni rezonancioni efekat funkcionalnih grupa opada sa porastom elektronegativnosti heteroatoma ($-\text{NR}_2 > -\text{OR} > \text{F}$), a negativni rezonancioni efekat višegubo vezanih heteroatoma raste ($-\text{C}=\text{O} > -\text{CR}=\text{NR} > -\text{CR}=\text{CR}_2$). Međutim, u grupi, +R se smanjuje od vrha ka dnu ($-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$) što je u suprotnosti sa opadanjem elektronegativnosti. Prema MO teoriji, rezonancioni efekat ne zavisi samo od elektronegativnosti elementa, već i od efektivnosti preklapanja susednih p i π orbitala. Efektivnost preklapanja je najveća za elemente koji su u istoj periodi, pa je razumljivo da efektivnost preklapanja π orbitala ugljovodoničnog ostatka sa p orbitalama halogena opada u nizu: fluor > hlor > brom > jod.

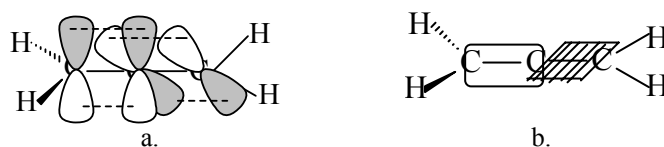
Poput induktivnog efekta, i rezonancioni efekat naelektrisanih supstituenata je najizraženiji. Najveći +R imaju negativno naelektrisane grupe ($-\text{O}^-$, $-\text{S}^-$), a najveći -R pozitivno naelektrisane grupe ($-\text{CR}=\text{N}^+\text{R}_2$, $-\text{CR}=\text{O}^+\text{H}$). Poznavanje ovih uticaja omogućava izbor optimalnih uslova za izvođenje reakcija. Ketoni će mnogo brže reagovati sa nukleofilima u kiseljoj (gradi se $\text{CR}_2=\text{O}^+\text{H}$), nego u neutralnoj sredini ($\text{CR}_2=\text{O}$).

Fenil grupa (i druge grupe njoj slične, npr. alkenil i alkinil) može biti elektrondorska (+R) ili elektronakceptorska (-R) zavisno od ostatka molekula. Ako je za fenil grupu vezan elektronegativni heteroatom sa usamljenim elektronskim parom (ima +R), fenil grupa pokazuje -R efekat (Shema 3.23.), a ako je vezan supstituent sa jakim -R, fenil grupa pokazuje +R (Shema 3.24.).

3.3. Butadien

Dieni su ugljovodonići koji imaju dve dvogube veze. Međusobni odnosi tih dvogubih veza mogu biti:

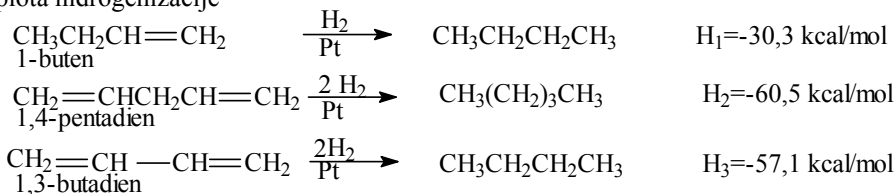
1. dvogube veze su razdvojene sa više prostih veza. To su dieni sa **izolovanim** dvogubim vezama [npr. 1,4-pentadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)].
2. dvogube veze su razdvojene jednom prostom vezom. To su dieni sa **spregnutim, konjugovanim** dvogubim vezama [npr. 1,3-butadien ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)].
3. dvogube veze mogu biti jedna do druge. To su dieni sa **kumulovanim** dvogubim vezama u kojima je C2 atom **sp** hibridizovan, a ravni π -veza su međusobno normalne [npr. 1,2-propadien (alen) ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$)].



Slika 3.2. Molekul alena
 a. Preklapanje nehibridizovanih p AO
 b. Ravni formiranih π MO su normalne jedna na drugu

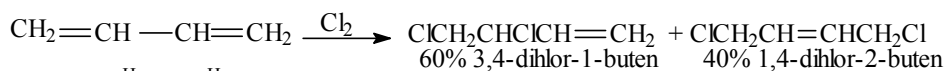
Fizičke i hemijske osobine konjugovanih diena su različite u odnosu na očekivane. Eksperimentalni podaci za 1,3-butadien su sledeći:

1. Toplota hidrogenizacije

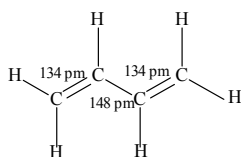


Iz navedenih reakcija se može videti da je toplota hidrogenizacije za izolovanu π -vezu oko 30 kcal/mol (za 1-buten 30,3 kcal/mol i za 1,4-pentadien 60,5 kcal/mol). Vrednost energije hidrogenizacije za 1,3-butadien iznosi 57,1 kcal/mol, što je za 3,5 kcal/mol manje od očekivane vrednosti.

2. U reakcijama adicije, pored proizvoda očekivane 1,2-adicije dobijaju se u značajnoj količini i proizvodi 1,4-adicije. Adicijom jednog mola hlora, pored očekivanog 3,4-dihlor-1-butena dobija se i 1,4-dihlor-2-buten.

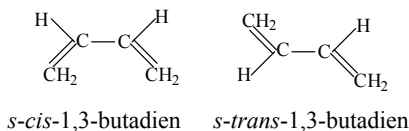


3.

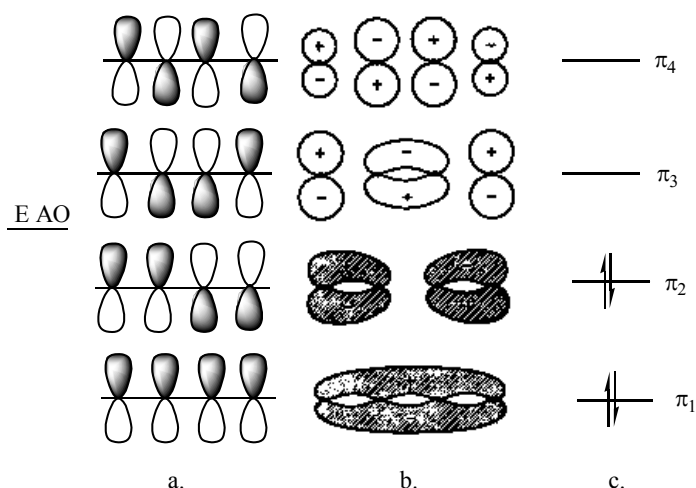


Dužina veze između C1 i C2 je 134 pm, kao i između C3 i C4. Ova vrednost je približno jednaka dužini izolovane π -veze. Dužina veze između C3 i C4 je 148 pm, što je kraće od dužine proste veze (154 pm).

Ove eksperimentalne činjenice MO teorija objašnjava delokalizacijom elektrona*, njihovim kretanjem u policentričnim molekulskim orbitalama koje nastaju preklapanjem nehibridizovanih atomskih p orbitala (Slika 3.3.). Sva četiri C-atoma su sp^2 hibridizovana. σ -Veze među C atomima i veze C-H leže u jednoj ravni. Nehibridizovane p atomske orbitale su ortogonalne na σ molekulske orbitale. Četiri p atomske orbitale se kombinuju međusobno i daju 4 molekulske orbitale, π_1 , π_2 , π_3 i π_4 . (Slika 3.3.b.) Od četiri formirane MO dve su vezivne, π_1 i π_2 , a dve su antivezivne, π_3 i π_4 . Četiri elektrona popunjavaju MO tako da zauzimaju najniže energetske nivoe, tj. π_1 i π_2 MO. Iz preseka MO (Slika 3.3.b.) vidi se da centralna veza 1,3-butadiena ima parcijalni karakter dvogube veze, jer π_2 ima čvornu ravan koja se nalazi između C2 i C3 atoma. Za rotaciju oko centralne veze butadiena potrebno je savladati energetska barijeru od 4 kcal/mol, što uslovljava postojanje dve konformacije 1,3-butadiena.



* Postoji i drugačije tumačenje, po kome se skraćanje centralne veze objašnjava činjenicom da je nagrađena preklapanjem dve sp^2 hibridne orbitale.



Slika 3.3. 1,3-butadien: a. preklapanje AO; b. Presek MO orbitala i c. energetski dijagram MO 1,3-butadiena

Primenom teorije varijacije i aproksimacije rezultati za talasne funkcije molekularskih orbitala su:

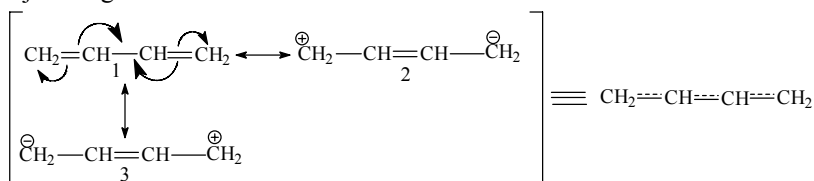
$$\pi_1 = 0,37\phi_1 + 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 + 0,37\phi_4$$

$$\pi_2 = 0,60\phi_1 + 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 - 0,60\phi_4$$

$$\pi_3 = 0,60\phi_1 - 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 + 0,60\phi_4$$

$$\pi_4 = 0,37\phi_1 - 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 - 0,37\phi_4$$

Teorija valentne veze osobine 1,3-butadiena objašnjava rezonancionim hibridom nastalim kombinovanjem tri granične strukture.



Shema 3.4. Rezonancione strukture 1,3-butadiena

Molekul butadiena predstavljen je talasnom funkcijom, ϕ , koja je jednaka linearnoj kombinaciji talasnih funkcija graničnih rezonancionih struktura (ϕ_1, ϕ_2 i ϕ_3): $\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$.

$$c_1 \gg (c_2 = c_3)$$

Doprinos struktura 2 i 3 je jednak, i mnogo manji od doprinosa strukture 1, zbog većeg broja elektronskih okteta u strukturi 1 i zbog razdvajanja šarži u strukturama 2 i 3.

3.4. Aciklični polieni

Za aciklični polien, opšte formule $H-(CH=CH)_m-H$, energetski dijagram delokalizovanih molekularskih orbitala je predstavljen na Slici 3.4.

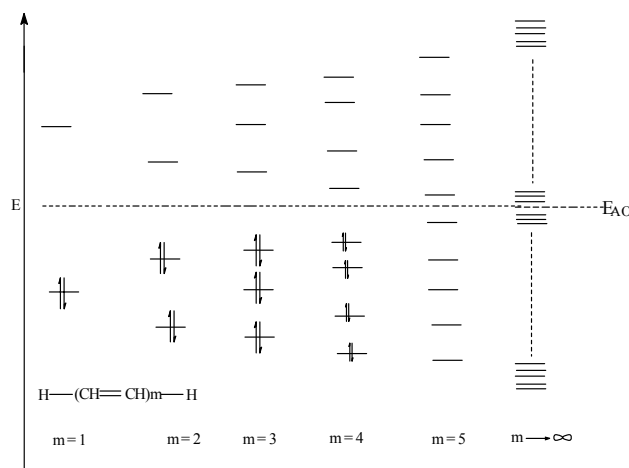
Povećanjem broja konjugovanih veza smanjuje se razlika između HOMO** i LUMO*** orbitala, pa se elektroni iz viših nivoa vezivnih orbitala lako pobuđuju u niže nivoe antivezivnih orbitala. Ako je energetska razlika od 3,0 do 1,5 eV, pod uticajem zraka vidljive svetlosti dolazi do

* D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.

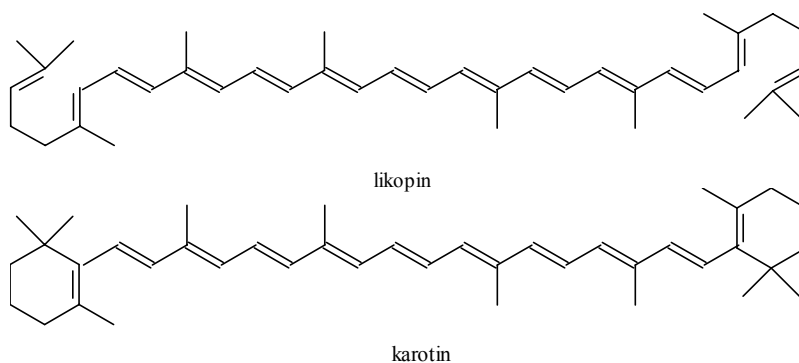
** Popunjena ili polupopunjena MO najviše energije (The highest occupied molecular orbital)

*** Prazna MO najniže energije (The lowest unoccupied molecular orbital)

prelaska elektrona iz energetske najviše zauzete MO (HOMO) u energetske najniže prazne MO (LUMO), što uslovljava obojenost jedinjenja sa velikim brojem konjugovanih veza (likopin koji daje crvenu boju paradajzu i karotin koji je odgovoran za narandžastu boju šargarepe).



Slika 3.4. Energetski nivoi vezivnih i protivvezivnih π -molekulskih orbitala u molekulima acikličnih konjugovanih diena opšte formule $H-(CH=CH)_m-H$



3.5. Struktura benzena

Engleski naučnik Majkl Faradej (Michael Faraday) je 1825. godine, pirolizom kitovog ulja, dobio bezbojnu tečnost intenzivnog mirisa, koja je imala tačku ključanja 80°C , tačku topljenja $5,5^{\circ}\text{C}$, empirijsku formulu CH i molekulsku C_6H_6 . Izolovanom jedinjenju je dao ime benzol. S obzirom na stepen nezasićenja, očekivalo se da jedinjenje lako podleže adicionim reakcijama. Međutim, jedinjenje je pokazivalo izuzetnu hemijsku stabilnost:

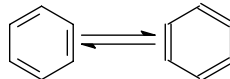
- u odsustvu sunčeve svetlosti ne adira halogene elemente;
- ne adira halogenovodonične kiseline;
- ne podleže oksidaciji sa kalijum-permanganatom na sobnoj temperaturi i
- sa koncentrovanom sumpornom i azotnom kiselinom daje supstitucione proizvode.

Dakle, ne reaguje sa reagensima koji lako reaguju sa nezasićenim jedinjenjima sa izolovanim ili konjugovanim π -vezama. Umesto reakcija adicije, za benzen su karakteristične reakcije supstitucije.

Posle predlaganja velikog broja neobičnih struktura (Shema 3.5.), Kekule (Kekule) je 1865. godine (40 godina posle izolovanja benzena) predložio strukturu, koja je objašnjavala dobar deo osobina benzena i koja je bila suštinski različita od do tada prihvaćenog shvatanja hemijskih veza. Po Kekuleu, benzen bi trebalo posmatrati kao zbir cikloheksatrienskih izomera koji se nalaze u ravnoteži.



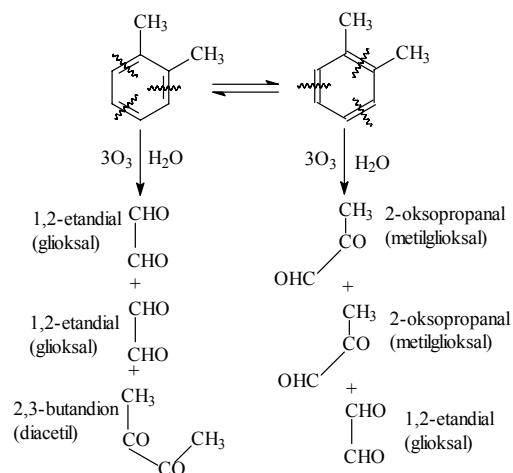
Shema 3.5. Predlagane strukture benzena. a. benzvalen; b. Ladenburgov (Ladenburg-ov) prizman; c. Djuarov (Dewar-ov) benzen i d. Klausov (Claus-ov) benzen



Shema 3.6. Kekuleovo predstavljanje strukture benzena (cikloheksatrienski izomeri u ravnoteži)

Ovako predstavljena struktura benzena je objašnjavala:

- adiciju 6 atoma hlora u prisustvu sunčeve svetlosti ($C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6$);
- adiciju 6 atoma vodonika u prisustvu platine ili nikla na povišenom pritisku i povišenoj temperaturi ($C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$);
- adiciju tri molekula ozona i proizvode ozonolize i
- dobijanje samo jednog *orto* disupstituisanog proizvoda.



Shema 3.7. Ozonoliza *orto*-ksilena

Ako bi molekul benzena imao strukturu 1,3,5-cikloheksatriena, bila bi moguća dva 1,2-dimetilbenzena*. U jednom bi se između C atoma za koji su vezane metil grupe nalazila prosta veza, a u drugom dvoguba. U reakciji ozonolize** jednog mola 1,5-dimetil-1,3,5-heksatriena bi se dobila dva mola glioksala i jedan mol diacetila. Ozonolizom jednog mola 1,2-dimetil-1,3,5-heksatriena bi nastala 2 mola metilglioksala i jedan mol glioksala. Molarni odnos glioksala, metilglioksala i diacetila dobijenih ozonolizom realnog molekula benzena je 3 : 2 : 1, respektivno. Time je dokazana Kekuleova pretpostavka da se dva izomera *orto*-dimetil 1,3,5 heksatriena nalaze u ravnoteži.

Iako najprihvatljivija, Kekuleova struktura benzena, pored već pomenute hemijske nereaktivnosti, nije objašnjavala i sledeće osobine benzena:

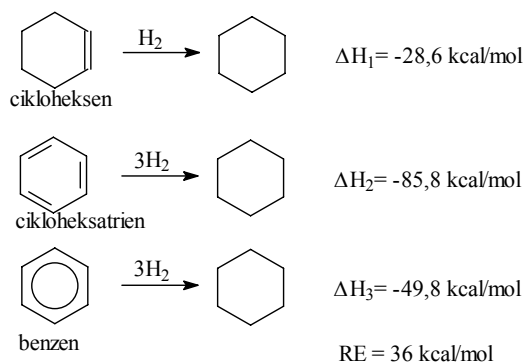
1. Toplota hidrogenizacije

Pri hidrogenizaciji jedne izolovane dvogube veze, na primer one u cikloheksenu, oslobađa se 28,6 kcal/mol. Pri hidrogenizaciji benzena morala bi se osloboditi trostruka količina toplote, 85,8 kcal/mol. Eksperimentalno određena toplota hidrogenizacije za benzen je 49,8 kcal/mol tj.

* 1,2 disupstituisani derivati benzena se imenuju i kao *orto* supstituisani. 1,2-dimetilbenzen ima trivijalno ime *orto*-ksilen.

** Reakcija adicije ozona na dvogubu vezu i hidroliza nastalih adicijonih proizvoda.

za 36,0 kcal/mol manja od očekivane. Za taj iznos rezonancione energije, molekul benzena je stabilniji od nepostojeće Kekuleove strukture.



Shema 3.8. Reakcije hidrogenizacije cikloheksena, hipotetičkog molekula cikloheksatriena i benzena

2. **Toplota sagorevanja** benzena iznosi 789 kcal/mol. Kako je toplota sagoravanja aditivna veličina, sastavljena od toplota sagorevanja pojedinih veza i iznosi 54,0 kcal/mol za C-H, 49,3 kcal/mol za C-C i za C=C 117,7 kcal/mol, to bi za benzen izračunata toplota sagorevanja bila 825,0 kcal/mol. Ova vrednost je veća od eksperimentalno određene za 36 kcal/mol, kao i vrednost energije hidrogenizacije.
3. **Dužina** svih C-C **veza** u benzenu je jednaka i iznosi 139,7 pm što je između vrednosti za prostu (154,0 pm) i dvogubu vezu (134,4 pm).

Iznete eksperimentalne činjenice MO teorija objašnjava na sledeći način:

- a. ugljenikovi atomi benzena su sp^2 hibridizovani,
- b. svojim sp^2 hibridnim orbitalama ugljenikovi atomi se međusobno vezuju obrazujući šestočlani prsten i stvaraju veze sa vodonikom,
- c. nehibridizovane p orbitale su ortogonalne na σ MO,
- d. linearnom kombinacijom p AO (LCAO) nastaje šest delokalizovanih molekulskih orbitala.

Matematički izražene LCAO su:

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\pi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$\pi_3 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

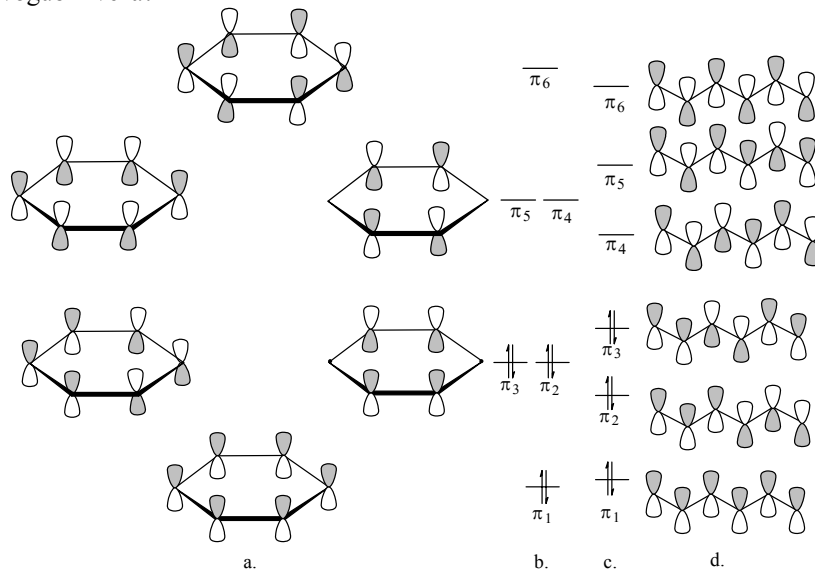
$$\pi_4 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\pi_5 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\pi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

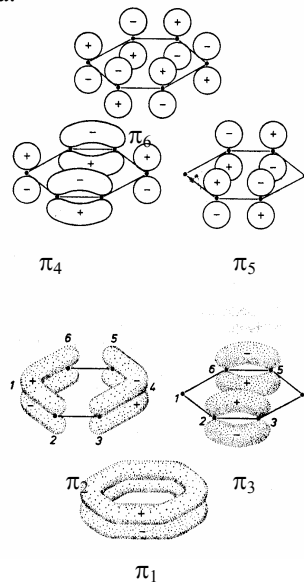
Na Slici 3.5.b. i 3.5.c. su prikazani energetske nivoi molekulskih orbitala benzena i 1,3,5-heksatriena. Kod oba molekula svi C-atomi su sp^2 hibridizovani, σ C-C i σ C-H veze se nalaze u jednoj ravni. Nehibridizovane atomske p orbitale su ortogonalne na σ MO. To je ono što je

zajedničko za oba sistema. Zašto je ciklični sistem stabilniji od acikličnog sa istim brojem C-atoma i dvogubih veza?



Slika 3.5. a. LCAO benzena; b. energetske nivoe MO benzena; c. energetske nivoe MO 1,3,5-heksatriena i d. LCAO 1,3,5-heksatriena

Zato što kombinacijom atomskih orbitala benzena nastaju molekulske orbitale na različitim energetske nivoeima od onih koje nastaju preklapanjem atomskih orbitala 1,3,5-heksatriena (Slika 3.5.b. i c.). Molekulska orbitala benzena π_1 ima jednu čvornu ravan, koja prolazi kroz ravan prstena, π_2 i π_3 su degenerisane i imaju po dve čvorne ravni. Popunjene su vezivne orbitale i jednog i drugog sistema. Treća vezivna orbitala kod acikličnog sistema je na višem energetske nivoeu od π_3 benzena.

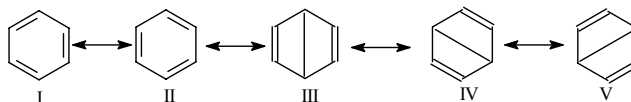


Slika * 3.6. Presek π MO benzena

* D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.

Tri vezujuće molekulske orbitale protežu se duž svih šest C-C veza, što omogućava kruženje elektrona u šestočlanom prstenu i stvaranje kružnih struja u oba smjera, sa jedne i druge strane benzenovog prstena. To nije moguće u acikličnom sistemu. U odsutnosti magnetnog polja nema povlašćenog smjera za struju π -elektrona. U spoljašnjem magnetnom polju indukuje se struja koja se suprotstavlja delovanju polja. Zato kristali svih supstanci koje sadrže benzenovo jezgro pokazuju anizotropiju (postoje povlašćeni pravci delovanja) dijamagnetizma (smanjuju dejstvo spoljašnjeg magnetnog polja).

Po valenciono-strukturnoj metodi, strukturu benzena opisuje rezonancija između pet graničnih struktura.



Shema 3.9. Rezonancione strukture benzena

Pošto su strukture I i II ravnopravne međusobno a III, IV i V, takođe, realno stanje benzena je određeno funkcijom:

$$\varphi = C_1(\varphi_I + \varphi_{II}) + C_2(\varphi_{III} + \varphi_{IV} + \varphi_V)$$

$$C_1=1 \text{ i } C_2=0,19$$

Koeficijenti određuju učešće pojedinih struktura u strukturi rezonacionog hibrida, koje za strukture I i II iznosi po 39%, a za strukture III, IV i V po 7% udela.



Posle objašnjavanja strukture benzena obema metodama, jasno je da strukturu benzena ne možemo predstaviti klasičnom strukturnom formulom. Prihvaćeno je da se molekul benzena prikazuje pravilnim šestougлом u koji je upisana kružnica, pri čemu šestougao predstavlja skelet σ -veza, a kružnica delokalizovani sistem π -elektrona.

3.6. Aromatičnost

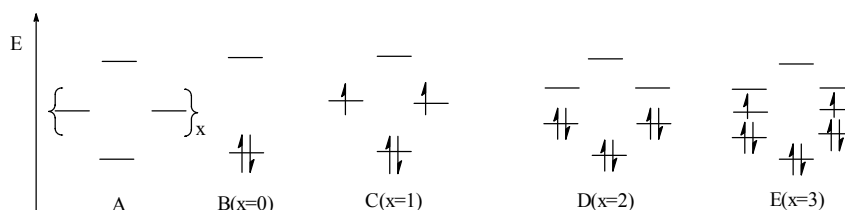
Definicija aromatičnog jedinjenja se menjala od izolovanja benzena (1825. godine) do danas. Prvobitno je ovaj pojam značio "slično benzenu" što je podrazumevalo hemijsku inertnost tog jedinjenja prema reagensima koji se lako adiraju na alkene, mali udeo vodonika u odnosu na ugljenik i mirišljivost. Danas se smatra da čestica ima aromatični karakter ako svi atomi prstena čine konjugovani sistem sa $(4n + 2)$ π elektrona i imaju značajnu rezonacionu energiju. Jedan od kriterijuma aromatičnosti, koji je od praktičnog značaja, je razlika u položaju signala vodonika vezanih za aromatični sistem i konjugovani nearomatični sistem na NMR* spektrima. Veliki broj jedinjenja se može svrstati u aromatična jedinjenja po svim kriterijumima, ali postoji određen broj molekularnih vrsta koja su aromatična po broju elektrona koji učestvuju u delokalizaciji, ali ne i po hemijskoj reaktivnosti (ciklopentadienilni anjon, cikloheptatrienilni katjon itd.).

Primenjujući Šredingerovu jednačinu na ciklične konjugovane poliene, Hikel (Hückel) je 1931. godine, na osnovu izračunatih vrednosti energija molekularskih orbitala, došao do jednostavnog obrasca, po kome su energetske nivoe konjugovanih cikličnih sistema raspoređeni tako, da jedino π -MO najniže i π -MO najviše energije nisu degenerisane. Sve ostale MO obrazuju slojeve koji se sastoje od para degenerisanih orbitala (Slika 3.7.).

Ukoliko ciklični polien ima popunjen energetske sloj on je naročito stabilizovan, aromatičan je (analogno popunjenosti slojeva u elektronskom omotaču atoma). Ovaj uslov je ispunjen ako sistem sadrži 2, 6, 10, dakle $(4n + 2)\pi$ elektrona** (molekuli B i D na Slici 3.7.).

* Spektri koji se dobijaju apsorpcijom radijalasa ($\lambda > 1 \text{ m}$) od strane atomskih jezgara sa ugaonim momentima koja su izložena dejstvu jakog homogenog spoljašnjeg magnetnog polja.

** Ovaj broj elektrona u konjugaciji se zove "Hikelov" broj elektrona.



Slika 3.7. Energetski nivoi molekularskih orbitala cikličnih konjugovanih poliena (A, opšti oblik; B, broj konjugovanih elektrona u prstenu, 2; C, broj konjugovanih elektrona u prstenu 4; D, broj konjugovanih elektrona u prstenu 6 i E, broj konjugovanih elektrona u prstenu 8)

Ukoliko ciklični konjugovani polieni sadrže nepopunjene energetske slojeve (sistemi sa 4, 8, 12, ..., $4n$ elektrona) oni su **antiaromatični** (molekuli C i E na Slici 3.7.).

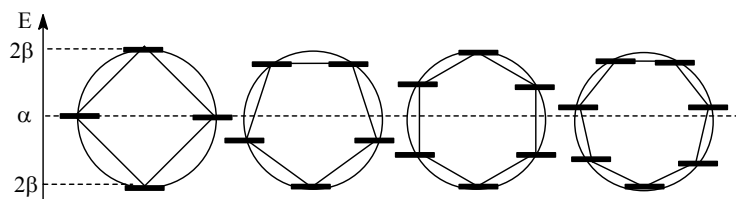
Da rezimiramo:

Sistem je aromatičan ukoliko zadovoljava sledeće kriterijume:

1. ciklični sistem konjugovanih veza u ravni,
2. $(4n + 2)\pi$ elektrona i
3. da Hikelov broj elektrona zatvara krug, da čini kružne struje.

Na Slici 3.7. prikazan je raspored MO cikličnih konjugovanih poliena, ako u njihovom formiranju učestvuje paran broj atomskih orbitala. Po kojoj šemi se raspoređuju delokalizovane MO cikličnih sistema ako u njihovom formiranju učestvuje neparan broj AO?

Opštija šema rasporeda delokalizovanih MO u cikličnim konjugovanim polienima je Frostov krug (Frost-ov) ili Frostova šema. Objavljena je 1953. godine. To je način da se bez komplikovanog matematičkog proračuna pronađe relativna energija MO za planarni, ciklični potpuno konjugovani sistem. U krug poluprečnika $2\beta^*$ se upiše poligon sa onoliko strana koliko imamo atoma u prstenu cikličnog sistema. Vrh upisanog poligona mora biti okrenut prema dole. U presecima kružnice i poligona nalaze se energetski nivoi MO. Vrednost β je približno 18 kcal/mol.



Slika 3.8. Frostova šema za određivanje energetskih nivoa delokalizovanih MO u potpuno konjugovanim cikličnim polienima

Derivati benzena čine grupu **benzenoidnih** aromatičnih jedinjenja. Ukoliko jedinjenja ne sadrže benzenovo jezgro, a pokazuju aromatični karakter zovu se **nebenzoidna** aromatična jedinjenja. Ciklični konjugovana jedinjenja kod kojih bi delokalizacija dovela do destabilizacije su **antiaromatična**. Destabilizacija je posledica popunjavanja antivezivnih orbitala. Energija hidrogenizacije antiaromatičnih jedinjenja je veća od energije hidrogenizacije odgovarajućih acikličnih analoga.

Hikelovi proračuni se zasnivaju na pretpostavci da u delokalizaciji učestvuju samo π elektroni. Za tačnije proračune se koriste druge metode (semiempirijske i *ab initio*) koje uzimaju u obzir sve valentne elektrone.

* Energija elektrona u p AO se označava sa α . Energija vezivne MO, koja nastaje iz dve p AO, se označava sa $\alpha + \beta$, a antivezivne sa $\alpha - \beta$. Dakle, β je promena u energiji kada se electron delokalizuje na dva C atoma. Kako vezivna MO može sadržavati dva elektrona, to je sistem od dva elektrona u vezivnoj MO, za 2β stabilniji od sistema sa dva elektrona u dve p AO.

3.6.1. Aromatičnost monocikličnih konjugovanih sistema

Konjugovani ciklični sistemi mogu biti **karbociklični** (ako prsten čine samo C atomi) i **heterociklični** (u sastav prstena ulaze, pored C-atoma, i jedan ili više atoma drugih elemenata).

3.6.1.a. Karbo-monociklični konjugovani sistemi

Da li su **ciklopropen**, **ciklopropenilkatjon** i **ciklopropenil anjon** aromatični?



Shema 3.10. a. ciklopropen; b. rezonancione strukture ciklopropenil katjona i c. rezonancione strukture ciklopropenil anjona

Ciklopropen nije aromatičan jer ne sadrži konjugovani sistem.

Ciklopropenil katjon je aromatičan jer:

1. π -Elektroni su delokalizovani i na praznu **p**-orbitalu,
2. Ima Hikelov broj delokalizovanih elektrona (2) i
3. delokalizovani π -elektroni čine kružne struje.

Elektronski par ciklopropenil katjona popunjava vezivnu MO (Slika 3.8.B). Stabilniji je za oko 20 kcal/mol od alil katjona.

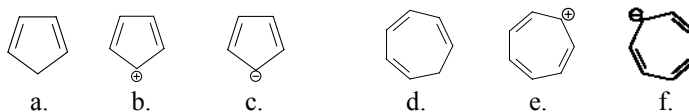
Ciklopropenil anjon sadrži konjugovan sistem, naime π -elektroni dvogube veze su konjugovani sa elektronima iz nehibridizovane **p**-orbitale, ali 4 elektrona ne popunjavaju sloj molekulskih orbitala (Slika 3.7. C), 4 nije Hikelov broj tako da ovaj sistem nije aromatičan.



ciklobutadien

Ciklobutadien ima konjugovani sistem od 4 π -elektrona što nije Hikelov broj elektrona, pa nije aromatičan. Raspored elektrona u MO je analogan njihovom rasporedu u ciklopropenil anjonu (Slika 3.7.C). Aciklični analog, 1,3-butadien ima sva četiri π elektrona u vezivnim orbitalama (Slika 3.4.), i ima manju energiju hidrogenizacije od ciklobutadiena.

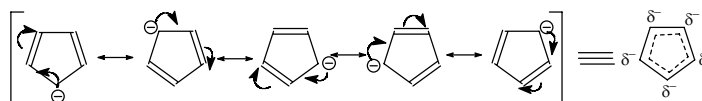
Ciklopentadien sadrži, takođe, 4 π -elektrona u konjugaciji, koji ne čine kružnu struju elektrona, pored toga 4 nije Hikelov broj, pa ciklopentadien nije aromatičan.



Shema 3.11. a. ciklopentadien; b. ciklopentadienilni katjon, c. ciklopentadienilni anjon, d. cikloheptatrien, e. cikloheptatrienilni katjon i f. cikloheptatrienilni anjon

Ciklopentadienilni katjon ima sistem konjugovanih veza koje čine prsten, ali 4 nije Hikelov broj elektrona, pa nije aromatičan.

Ciklopentadienilni anjon i **cikloheptatrienilni (tropilijum) katjon** imaju po 6 π -elektrona koji se nalaze u tri vezivne orbitale (Slika 3.8) potpuno konjugovanih cikličnih sistema i aromatični su. Stabilizacija katjona je tolika da tropilijum-bromid, u čvrstom stanju, egzistira kao jonsko jedinjenje.

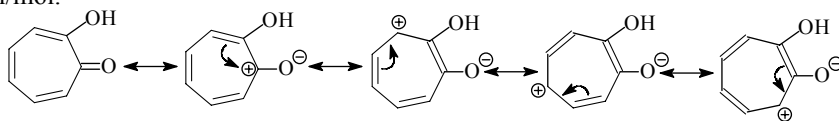


Shema 3.12. Rezonancione strukture i rezonancijski hibrid ciklopentadienilnog anjona

Molekul cikloheptatriena sadrži 6 π -elektrona, ali njegove konjugovane veze ne zatvaraju prsten (jedan C atom je sp^3 hibridizovan), pa nije aromatičan.

Cikloheptatrienilni anjon nije aromatičan (nema Hikelov broj elektrona) tj. ima dva nesparena elektrona u dve nevezivne MO (Slika 3.8).

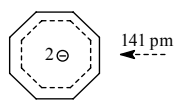
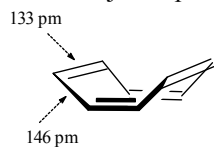
Tropolon je planaran sedmočlani prsten sa ekvivalentnim C-C vezama dužine 140 pm i RE od 21 kcal/mol.



Shema 3.13. Neke rezonancione strukture tropolona

Primer tropolona nas navodi da dopunimo pravila o učešću pojedinih rezonancionih struktura u strukturi realnog molekula. Naime, ukoliko neka od rezonancionih struktura ima aromatični karakter njen doprinos strukturi rezonancionog hibrida je znatan (Poglavlje 3.2.).

Ciklooktatetraen nije aromatičan (nema Hikelov broj elektrona). Difrakcijom elektrona utvrđeno je da nije planaran već da ima oblik korita. Energija hidrogenizacije za *cis*-ciklookten je 23 kcal/mol dok je za 1,3,5,7-ciklooktatetraen 98 kcal/mol. Dakle energija hidrogenizacije je za oko 6 kcal/mol veća od izračunate energije za nekonjugovani sistem, pa je ciklooktatetraen antiaromatičan. Protonovanjem ciklooktatetraena dobija se homotropilijum katjon. Njegova struktura je "homoaromatična", tj., protonovani C atom je sp^3 hibridizovan i nalazi se van ravni koju čine ostalih 7 sp^2 hibridizovanih C atoma, oko kojih kruži 6 elektrona.



Dianjon ciklooktatetraena je planaran i aromatičan (ima Hikelov broj elektrona u konjugaciji). Dužina svih veza je međusobno jednaka i iznosi 141 pm. Jedino se aromatičnošću može objasniti činjenica da se dve negativne šarže relativno lako smeštaju u prsten.

Da li je ciklodekapepten sa 10 konjugovanih elektrona aromatičan?

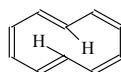
On može imati nekoliko stereoizomera zavisno od rasporeda oko dvogubih veza. Iako zadovoljava sve uslove za aromatičnost on je ipak nestabilan. Aromatična stabilnost nije neka magična sila. To je samo jedan od stabilizirajućih efekata, koji u suočavanju sa jačim destabilizirajućim efektima ne pobeđuje. Planarni ciklodekapepten u odnosu na neplanarni je destabilizovan drugim faktorima (ugaona i sterna* napetost) više nego što bi bio stabilizovan aromatičnošću. Ako pogledamo strukture jedinjenja, videćemo da u svakoj od njih postoje destabilizujući faktori.



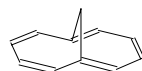
Planarni *cis,cis,cis,cis,cis*-ciklodekapepten bi imao ugaonu napetost (odstupanje od 120° , sp^2 hibridizovani C atomi).



Planarni *trans,cis,cis,cis,cis*-ciklodekapepten bi pored ugaone napetosti imao i sternu zbog H atoma u unutrašnjosti prstena.

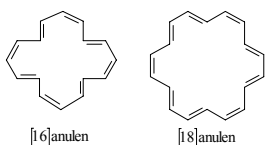


Trans,cis,trans,cis,cis-ciklodekapepten bi imao sternu napetost zbog H atoma u unutrašnjosti prstena.



Za razliku od ciklopentadekaena, biciklo[4.4.1]1,3,5,7,9-undekapepten (Vogelov molekul), koji, takođe, sadrži 10 elektrona pokazuje aromatične osobine. Delokalizacija nije potpuna kao kod benzena ali je ipak dovoljna da molekul pokazuje aromatične osobine.

* Sterna napetost nastaje kada su atomi, koji nisu međusobno vezani, prinuđeni vezama da se nalaze na rastojanju manjem od zbira njihovih Van der Valsovih poluprečnika (Poglavlje 4).



Potpuno konjugovani monociklični polieni (anuleni), koji su dovoljno veliki da nema ugaone napetosti, su planarni i aromatični ako sadrže Hikelov broj elektrona ([18]anulen). Ako ne sadrže Hikelov broj elektrona nisu planarni i aromatični ([16]anulen).

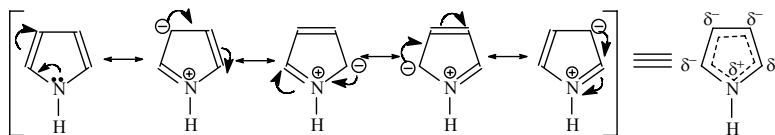
3.6.1.b. Aromatičnost monocikličnih jedinjenja sa hetero atomom u prstenu

Da se podsetimo!

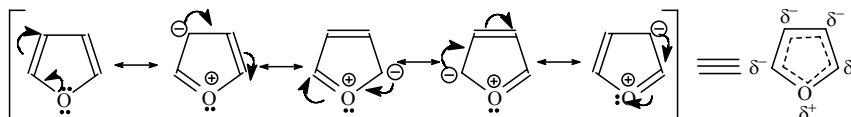
U delokalizaciji mogu učestvovati sledeći konjugovani parovi:

- π - π (konjugovani polieni),
- π -prazna nehibridizovana **p** AO (karbkatjoni i neutralni molekuli elemenata treće grupe),
- π -popunjena nehibridizovana **p** AO (karbanjoni i molekuli sa heteroatomima koji imaju slobodne elektronske parove),
- π - polupopunjena nehibridizovana **p** AO (slobodni radikali) i
- prazna nehibridizovana **p** AO- slobodan elektronski par heteroatoma.

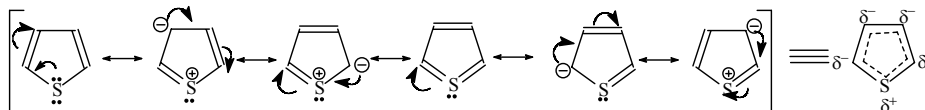
Pirol, furan i tiofen imaju po 6 π -elektrona koji se nalaze u tri vezivne molekulske orbitale (Slika 3.8) potpuno konjugovanih cikličnih sistema i aromatični su. Njihove rezonancione strukture prikazane su na Shemama 3.14., 3.15. i 3.16..



Shema 3.14. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid pirola

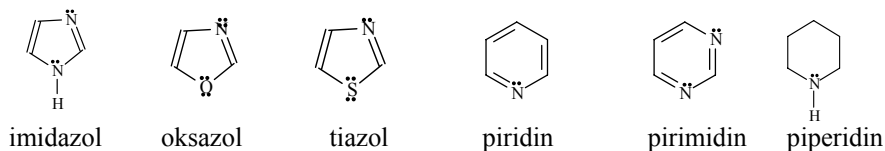


Shema 3.15. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid furana



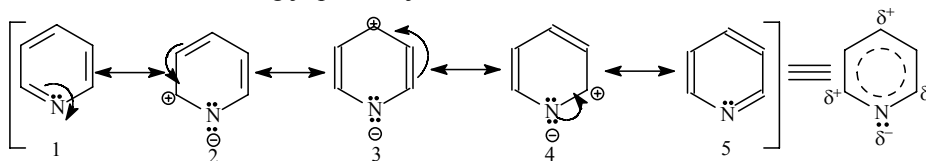
Shema 3.16. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid tiofena

Rezonanciona energija pirola je 21 kcal/mol, furana 16 kcal/mol, a tiofena 29 kcal/mol. Aromatični karakter raste u nizu furan, pirol i tiofen jer tim redosledom opada elektronegativnost heteroatoma (Tabela 2.2.). Tiofen ima jednu rezonancionu strukturu više od furana i pirola, jer je kapacitet njegove valentne ljuske 18 elektrona*, tako da je moguća struktura u kojoj je vezan dvema dvogubim vezama za susedne C atome.



* Učestvuju i **d** orbitale.

Imidazol, oksazol, tiazol, piridin i pirimidin su aromatični. Slobodan elektronski par azota koji gradi dvogubu vezu ne učestvuje u konjugaciji, jer se nalazi u sp^2 hibridnoj orbitali. U piridinu dužine C-C veza su 139 pm. Veze C-N su međusobno ekvivalentne i njihova dužina iznosi 137 pm. Ova vrednost se nalazi između vrednosti za prostu (147 pm) i dvogubu (128 pm) C-N vezu. Rezonanciona energija piridina je 23 kcal/mol.

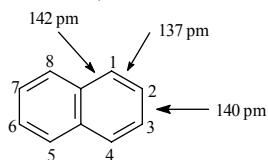


Shema 3.19. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid piridina

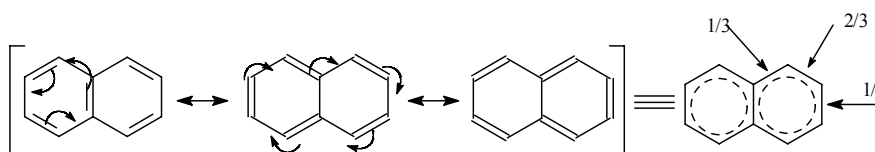
Dipolarne strukture, 2, 3 i 4, znatno doprinose strukturi rezonancionog hibrida, što se može zaključiti iz vrednosti dipolnog momenta za piridin (2,26 D). Ova vrednost je veća od vrednosti dipolnog momenta za zasićeni analog, piperidin (1,17 D).

3.6.2. Aromatičnost policikličnih benzenoidnih ugljovodonika

Spajanjem benzenovih prstena dobijaju se policiklični benzenoidi ili policiklična aromatična jedinjenja. Dva kondenzovana benzenova prstena čine naftalen, kristalnu supstancu karakterističnog mirisa i dejstva.* Naftalen je aromatičan, jer ima 10 π elektrona u konjugaciji. Delokalizacija nije tako potpuna kao kod benzena što se vidi iz vrednosti rezonancione energije. **RE** za naftalen iznosi 61 kcal/mol, što je manje od dvostruke vrednosti **RE** za benzen (36 x 2 kcal/mol).



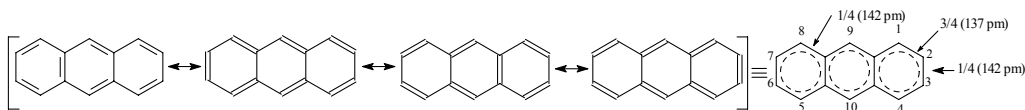
Dužine C-C veza naftalena nisu jednake međusobno, kao i sa dužinama C-C veza u benzenu, ali se sve vrednosti nalaze između vrednosti prostih i dvogubih veza (154 pm i 134 pm).



Shema 3.19. Rezonancione strukture, rezonancione hibrid i karakter pojedinih veza naftalena

Ako pretpostavimo da su koeficijenti udela sve tri strukture isti, možemo izračunati karakter veze u realnom molekulu, zavisno od toga u koliko struktura se javlja kao dvoguba veza. Veze C1-C2, C3-C4, C5-C6 i C7-C8 imaju 2/3 karaktera dvogube veze, dok ostale veze imaju 1/3 karaktera dvogube veze, što su merenja i pokazala.

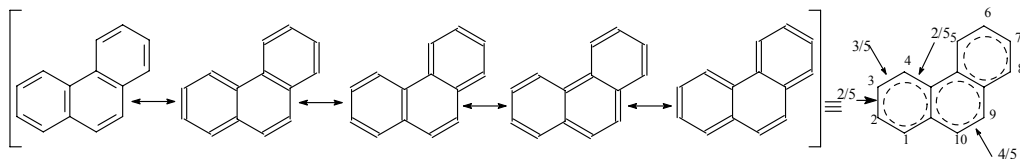
Ako se tri, četiri ili više benzenovih jezgara linearno kondenzuju nastaju **aceni**. Antracen je kondenzovani aromatični ugljovodonik nastao linearnom kombinacijom tri benzenova jezgra.



Shema 3.20. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid antracena

* Koristi se kao sredstvo protiv moljaca.

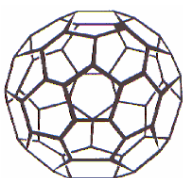
Ako se tri benzenova jezgra kondenzuju angularno, dobija se aromatični benzenoidni ugljovodonik, **fenantren**. Ovakva angularna kondenzacija se zove i **peri kondenzacija**.



Shema 3.21. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid fenantrena

Veza C9-C10 ima 4/5 karaktera dvogube veze i ponaša se skoro kao izolovana dvoguba veza. **RE** fenantrena (91,3 kcal/mol) je veća od **RE** antracena (83,5 kcal/mol), jer ima jednu rezonancionu strukturu više od antracena, ukupno 5. Pored toga, u jednoj rezonancionoj strukturi ima tri očuvana benzenova jezgra, a u tri granične strukture dva benzenova jezgra. Kod antracena u dve granične strukture imamo dva benzenova jezgra, a u preostale dve po jedno.

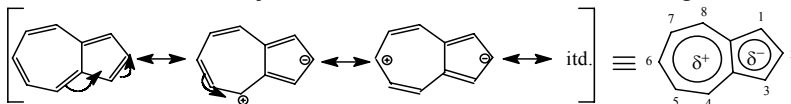
Godine 1990. sintetisani su fulereni*. Kada se na oko 10000°C ispari grafit u električnom luku u atmosferi helijuma, dobija se čađ koja sadrži molekule, sa najčešće 60 C atoma, koji predstavljaju loptu čija se površina sastoji od petočlanih i šestočlanih prstenova. S obzirom na sličnost prstenova koji zatvaraju sferu, sa benzenom, očekivalo se da fulereni imaju aromatični



karakter. Međutim, oni pokazuju osobine alkena, reakcije adicije na mestu spajanja šestočlanih prstenova. Pretpostavlja se da zakrivljenost prstenova sprečava preklapanje orbitala i delokalizaciju elektrona. C₆₀ je postojao u prirodi mnogo pre nego što je otkriven. Naime, 1992. godine otkriven je u mineralnim naslagama starim 500 miliona godina u ruskoj karelijanskoj republici.

Molekul fulerena C₆₀

Nebenzoidna karbopoliciklična jedinjenja mogu biti aromatična. Interesantan primer je izomer naftalena, **azulen**** . Njegova rezonanciona energija je značajna i iznosi 33,3 kcal/mol, ali je ipak manja od **RE** naftalena (61 kcal/mol). Uzrok tome je verovatno činjenica da je σ sistem naftalena bez napona, dok kod azulena postoji izvestan ugaoni napon. Većina ugljovodonika je nepolarna, dok azulen ima dipolni moment 1,0 D što govori o značajnom učešću rezonancionih struktura sa razdvojenim šaržama u strukturi rezonancionog hibrida.



Shema 3.22. Rezonancione strukture, rezonancioni hibrid i obeležavanje azulena

Tabela 3.3. Rezonancione energije nekih aromatičnih jedinjenja

Jedinjenje	RE (kcal/mol)	Jedinjenje	RE (kcal/mol)
benzen	36	pirol	21
bifenil	71	furan	16
naftalen	61	tiofen	29
azulen	31	[18]anulen	37
antracen	84	toluen	35
fenantren	91	anilin	38
piridin	23	fenol	36

* Fulereni su dobili ime po imenu Ričarda Bakminstera Fulera (Richard Buckminster Fuller, američki pronalazač i filozof koji je popularisao zgrade u obliku fudbalske lopte).

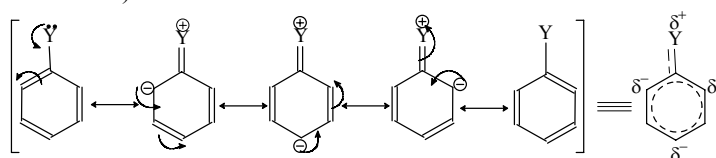
** Izolovan je iz biljaka (npr. kamilica), aromatičan je i ima plavu boju.

3.6.3. Uticaj supstituenata na elektronsku gustinu u aromatičnim jedinjenjima

Da se podsetimo!

Svih šest C atoma u molekulu benzenu su ekvivalentni, imaju istu elektronsku gustinu, pa se pri elektrofilnim supstitucionim reakcijama dobija samo jedan monosupstitucionni proizvod. Kod monosupstituisanih benzenu preostalih 5 C atoma nije ekvivalentno. U reakcijama elektrofilne aromatične supstitucije, zavisno od prirode supstituenta dobijaju se pretežno *orto* i *para* ili *meta* disupstituisani derivati benzenu.

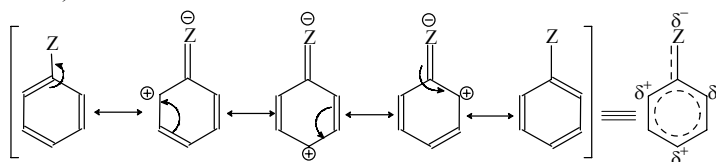
Ako je za benzen vezana grupa sa pozitivnim rezonancionim efektom, u opštem obliku možemo je obeležiti sa Y, ona obogaćuje benzenovo jezgro elektronima i to pretežno u *orto* i *para* položajima. (Shema 3.23.)



Shema 3.23. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid monosupstituisanog benzenu (Y poseduje +I i +R)

Za ovakve funkcionalne grupe kažemo da su *orto* i *para* **dirigujuće** u reakcijama elektrofilne supstitucije. Većina ovih grupa spada u **jake aktivatore*** (Tabela 3.5.). Kao što se vidi, izuzev -O⁻ sve ove grupe imaju -I i po tome bi trebalo da privlače elektrone iz jezgra. Međutim, njihov -I je slabiji od njihovog +R pa je krajnji rezultat uticaja ovakvih supstituenata povećanje elektronske gustine u benzenovom jezgru. Halogeni imaju +R i -I kao i navedene grupe, međutim, monohalogeni derivati benzenu teže podležu supstituciji od samog benzenu. Ipak, do elektrofilne supstitucije dolazi i to uglavnom u *orto* i *para* položaju. U konkurenciji induktivnog i rezonancionog efekta, jači je -I, pa su halogeni elementi **dezaktivirajući** supstituenti, ali su zbog +R efekta *orto* i *para* dirigujući.

Grupe koje imaju -I i -R (Z) su **dezaktivirajući** i **meta** **dirigujući** supstituenti (Shema 3.24). Jezgro tako supstituisanog benzenu ima smanjenu elektronsku gustinu u odnosu na benzen. Pozitivna šarža je skoncentrisana u *orto* i *para* položajima, pa se elektrofilne supstitucije vrše u *meta* položajima. U ovu grupu supstituenata spadaju: -NO₂, -COOH, -COOR, -COR, -SO₃H, -CN itd. (Tabela 3.5.).

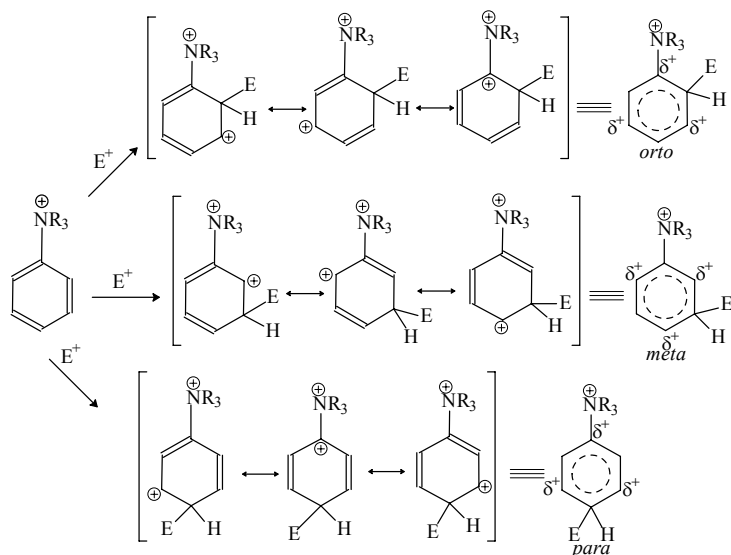


Shema 3.24. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid monosupstituisanog benzenu (Z poseduje -I i -R)

Kod grupa koje imaju samo jak -I, kao što je -N⁺R₃, benzenovo jezgro je osiromašeno elektronima, drugi supstituent ulazi u *meta* položaj jer je *meta* supstituisani karbkatjon (σ -kompleks**) najstabilniji (Shema 3.25.). Intermedijerni σ -kompleks *meta* disupstituisanog arena nema parcijalnu pozitivnu šaržu na C atomu vazanom za grupu sa jakim -I, pa je takav intermedijer stabilniji od *orto* i *para* supstituisanog. Zato su ove grupe *meta* dirigujuće.

* Ako supstituisani benzen reguje, u reakcijama elektrofilne supstitucije, oko 10³ puta brže od nesupstituisanog benzenu onda je taj supstituent jak aktivator.

** Wheland-ov intermedijer ili arenijum jon (Poglavlje 4.7.).



Shema 3.25. Rezonancione strukture i rezonancijski hibridi σ -kompleksa koji nastaje uvođenjem supstituenta E u monosupstituisani benzen

Relativne brzine nitrovanja monosupstituisanih benzena (Tabela 3.4.) govore o vrsti i intenzitetu uticaja supstituenata na reaktivnost benzena.

Tabela 3.4. Relativne brzine nitrovanja monosupstituisanih benzena

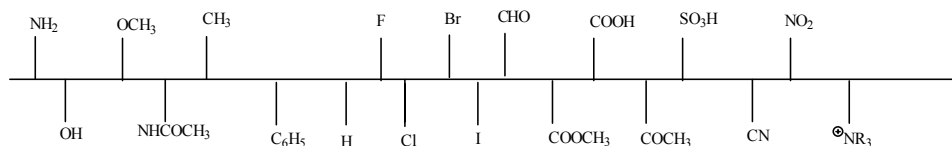
Jedinjenje	Relativna brzina
fenol	1000
toluen	25
benzen	1
hlorbenzen	0,3
benzoeva kiselina	0,004
nitrobenzen	0,0001

Određivanje relativnih brzina elektrofilnih supstitucionih reakcija omogućilo je svrstavanje supstituenata u grupe jakih (povećavaju ili smanjuju brzinu supstitucije za tri reda veličine i više), umerenih (povećavaju ili smanjuju brzinu supstitucije za dva reda veličine) i slabih aktivatora i dezaktivatora (povećavaju ili smanjuju brzinu supstitucije za red veličine) kao što je predstavljeno u Tabeli 3.5.

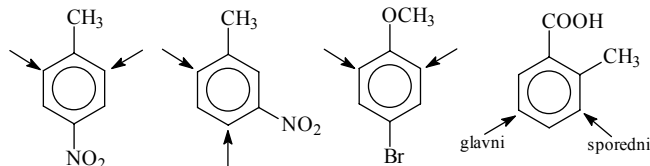
Tabela 3.5. Klasifikacija supstituenata benzena zavisno od vrste i intenziteta delovanja na njegovu reaktivnost

<i>orto, para</i> dirigujuće grupe	<i>meta</i> dirigujuće grupe
jako aktivirajuće: $\text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2, \text{OH}, \text{O}^-$	jako dezaktivirajuće: $\text{NO}_2, \text{CF}_3, ^+\text{NH}_3, ^+\text{NR}_3$
umereno aktivirajuće: OR, NHCOR	umereno dezaktivirajuće: $\text{CN}, \text{CHO}, \text{COR}, \text{COOR}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}$
slabo aktivirajuće: R, Ph	
slabo dezaktivirajuće: $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$	

Jačina uticaja supstituenata na elektronsku gustinu (opada sa leva na desno) u aromatičnom jezgru se može prikazati i na skali:



Elektrofilna aromatična supstitucija **disupstituisanog benzena** kontrolisana je najjačom aktivirajućom grupom i sternim faktorima. Grupe koje aktiviraju rezonancionim efektom nadjačavaju uticaj grupa koje deluju samo induktivnim efektom.

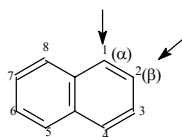


Shema 3.26. Elektrofil supstituiše položaj koji pokazuje strelica

Ako dve grupe istog dejstva kontrolišu isti položaj, uticaj je aditivan. Ako dve grupe suprotnog dejstva kontrolišu isti položaj, nadvladava dejstvo aktivatora. Kod *meta* disupstituisanih benzena, zbog sternih razloga, elektrofil ne ulazi između dva supstituenta. Iz istih razloga kod *orto*-metilbenzojeve kiseline sporedni proizvod je onaj gde elektrofil ulazi u položaj susedan metil grupi.

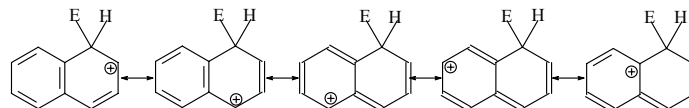
Mesto supstitucije kod ostalih aromatičnih jedinjenja, predviđamo na osnovu mogućnosti stabilizacije intermedijernog karbkatjona (σ -kompleksa) i sternih efekata. Kondenzovani aromatični ugljovodonici, pirol, furan i tiofen su reaktivniji od benzena za reakcije elektrofilne aromatične supstitucije, jer se kondenzovani prsten ili heteroatom ponašaju kao supstituenti sa +R efektom.

Kod **naftalena** elektrofil može supstituisati jedan od dva moguća položaja.



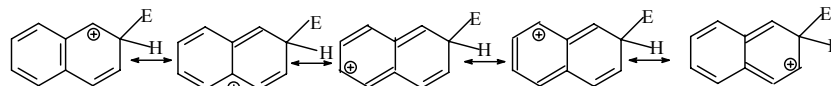
Shema 3.27. Strelica označava moguća mesta supstitucije u molekulu naftalena

Ako elektrofil ulazi u položaj 1, σ -kompleks ima 5 rezonancionih struktura, od kojih dve imaju očuvan benzenov prsten (Shema 3.28.).



Shema 3.28. Rezonancione strukture σ -kompleksa nastalog napadom elektrofila E na C1

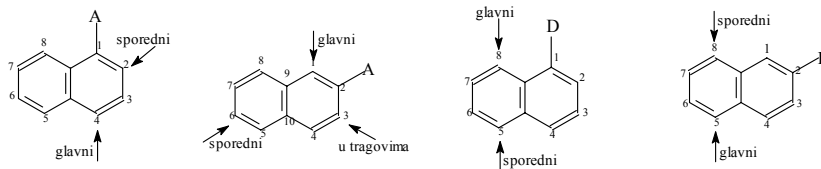
Napadom elektrofila na C2 nastaje karbonijum ion, za koji je takođe moguće napisati 5 graničnih struktura (Shema 3.29), ali samo jedna od njih ima očuvan benzenov prsten, zbog čega je ovaj kompleks manje stabilizovan.



Shema 3.29. Granične strukture σ -kompleksa nastalog napadom elektrofila E na C2

Prilikom sulfonovanja* naftalena na 50°C nastaje 1-sulfonaftalenska kiselina, kao proizvod kinetičke kontrole reakcije. Ako se temperatura podigne na 170°C dobijeni proizvod prelazi u 2-sulfonaftalensku kiselinu, kao proizvod termodinamičke kontrole reakcije. Ova reakcija prelaska jednog položajnog izomera u drugi moguća je, jer je reakcija sulfonovanja reverzibilna.

Aktivirajuće grupe u monosupstituisanom naftalenu diriguju ulazak drugog supstituenta u isti prsten i to pretežno u *para* položaj (Shema 3.30.).



Shema 3.30. Strelice pokazuju mesta supstitucije u molekulu naftalena supstituisanog aktivirajućom grupom A i dezaktivirajućom grupom D

Ako je naftalen supstituisan dezaktivirajućom grupom elektrofil ulazi u drugi prsten (Shema 3.31.) i to pretežno u položajima 5 i 8.

3.7. Hiperkonjugacija

U poglavlju 3.6.3. razmatran je uticaj supstituenata na elektronsku gustinu aromatičnih sistema uzimajući u obzir njihove induktivne i rezonancione efekte. Postavlja se pitanje kako alkil grupe utiču na aromatična jezgra? Da li one deluju samo svojim +I ili postoje i neki drugi efekti?

Da bi dobili odgovor na ovo pitanje upoznaćemo se sa **hiperkonjugacionim** efektom na primerima stabilnosti alkil radikala, karbkatjona, alkena, alkina i alkil arena.

3.7.1. Hiperkonjugacija slobodnih radikala

Stabilnost slobodnih radikala raste u nizu: metil < primarni < sekundarni < tercijarni. Vrednosti energija disocijacije, DE, ukazuju na slabljenje C-H veze u nizu: metil-H, primarni C-H, sekundarni C-H i tercijarni C-H (Tabela 3.6.).

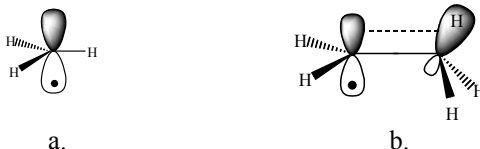
Tabela 3.6. Energija disocijacije (DE) C-H veza nekih ugljovodonika

Jedinjenje	DE (kcal/mol)
$\text{CH}_3\text{-H}$	104
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-H}$	98
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-H}$	98
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-H}$	95
$(\text{CH}_3)_3\text{C-H}$	91

Disocijacione energije C-H veza su različite, jer je različita stabilnost radikala koji pri tome nastaju. Molekulska orbitalna teorija ovakav redosled stabilnosti objašnjava delimičnom delokalizacijom elektronskih parova susednih σ C-H veza sa polupopunjenom nehibridizovanom p-orbitalom (Slike 3.16. i 3.17.). Odakle nehibridizovana p-orbitala ako je C-atom alkana iz koga je postao radikal bio sp^3 hibridizovan?

Spektralna merenja pokazuju da se C atom na kome je izvršena disocijacija rehibridizuje iz sp^3 u sp^2 stanje, pri čemu se nespareni elektron nalazi u nehibridizovanoj p orbitali, a veze sa ostatkom molekula su ostvarene hibridnim sp^2 orbitalama (Slike 3.16. i 3.17.)

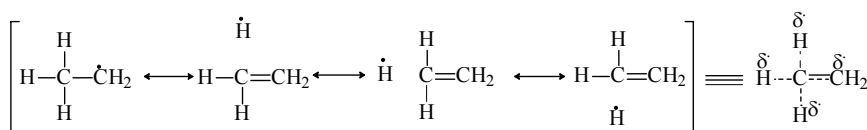
* Reakcija supstitucije H atoma sa SO_3H grupom.



Slika 3.16.

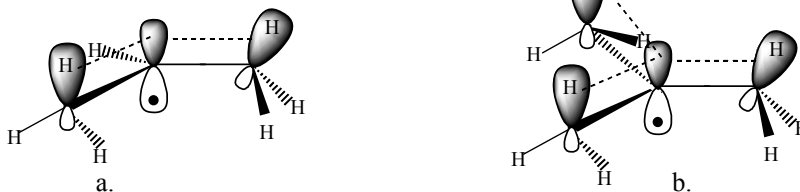
- a. Nespareni elektron metil radikala se nalazi u nehibridizovanoj **p** AO i
 b. Nespareni elektron etil radikala se nalazi u nehibridizovanoj **p** AO koja se preklapa sa susednim MO C-H veza

Kod etil radikala, jedna od sfera **p**-nehibridizovane orbitale, se u nekom od konformera nalazi u eklipsnom (jedna iza druge) položaju prema σ CH molekulske orbitali. Ovakav raspored omogućava delimičnu delokalizaciju vezivnog elektronskog para preklapanjem sa polupopunjenom **p** orbitalom, što stabilizuje etil radikal za oko 6 kcal/mol u odnosu na metil radikal. Metil radikal nema mogućnosti za ovakvu vrstu interakcije. Metoda valentne veze ovu delokalizaciju prikazuje rezonancionim (hiperkonjugacionim) hibridom koji se dobija superponiranjem hiperkonjugacionih struktura (Shema 3.32.).

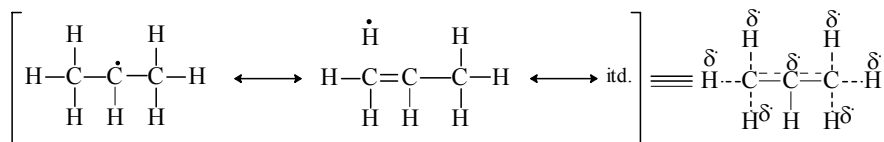


Shema 3.32. Granične strukture i rezonancioni hibrid etil radikala

Kod izopropil radikala u susedstvu C-atoma na kome se nalazi nehibridizovana polupopunjena **p** orbitala nalaze se istovremeno dve C-H veze u povoljnom položaju za preklapanje (Slika 3.17.a.), pa je delokalizacija potpunija nego kod etil radikala.

Slika 3.17. Delokalizacija kod izopropil radikala (a.) i *terc*-butil radikala (b.)

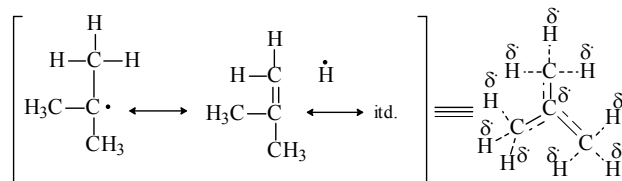
Rezonancioni metod, veću stabilnost izopropil radikala (9 kcal/mol), objašnjava većim brojem hiperkonjugacionih struktura (6).



Shema 3.33. Hiperkonjugacione strukture i rezonancioni hibrid izopropil radikala

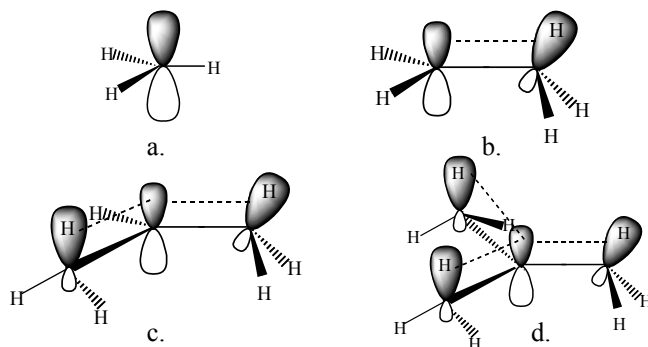
Kod *terc*-butil radikala postoji mogućnost delokalizacije sa 9 σ CH molekulske orbitali (Slika 3.17.b.), što uslovljava njegovu veću stabilnost. Teorija valentne veze objašnjava stabilnost tercijarnog butil radikala (za 13 kcal/mol stabilniji od metil radikala) rezonancionim hibridom, koji je rezultat superponiranja 10 graničnih struktura (Shema 3.34.).

Doprinos hiperkonjugacionog efekta (6-13 kcal/mol) stabilnosti alkil radikala je reda veličine doprinosa rezonancionih struktura stabilnosti alil radikala (10 kcal/mol). Slobodni radikali imaju onoliko hiperkonjugacionih struktura koliko ima H atoma na C atomu koji je susedan C-atomu koji ima polupopunjenu orbitalu.

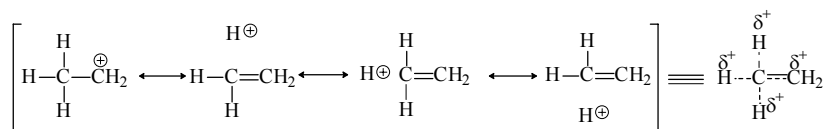
Shema 3.34. Hiperkonjugacione strukture i rezonancioni hibrid *tert*-butil radikala

3.7.2. Hiperkonjugacija karbkatjona*

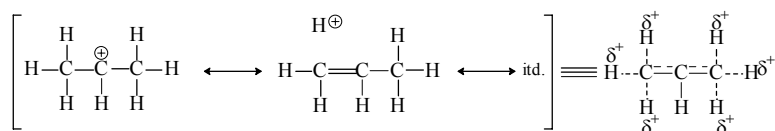
Redosled stabilnosti karbkatjona je sličan stabilnosti alkil radikala: metil<primarni<sekundarni<tercijarni i posledica je istog efekta, hiperkonjugacije. Razlika je u tome što se kod radikala preklapa polupopunjena p orbitala sa σ CH molekulskom orbitalom, dok se kod karb-katjona prazna p -orbitala preklapa sa σ CH molekulskom orbitalom (Slika 3.18.).

Slika. 3.18. Delokalizacija karbkatjona: a. metil, b. etil, c. izopropil i d. *tert*-butil

Teorija valentne veze, strukturu karbkatjona, objašnjava rezonacionim hibridom koji je rezultat superponiranja određenog broja hiperkonjugacionih struktura (Sheme 3.35., 3.36. i 3.37.).

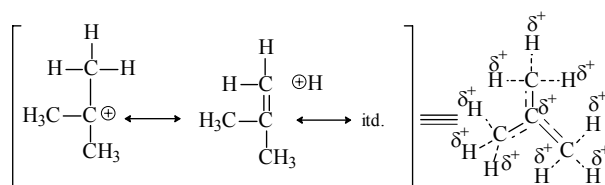


Shema 3.35. Hiperkonjugacione strukture i rezonancioni hibrid etil katjona



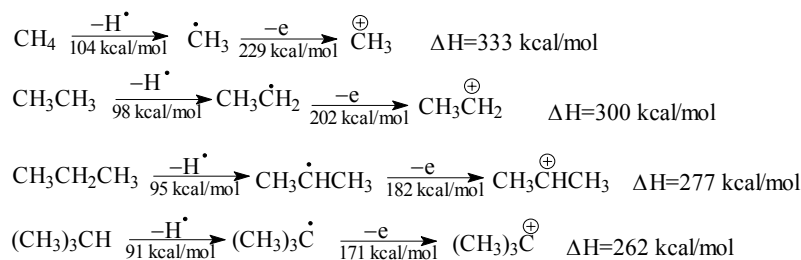
Shema 3.36. Hiperkonjugacione strukture i rezonancioni hibrid izopropil katjona

* Ove hemijske vrste su mnogo godina nazivane **karbonijum** jonima. Ovaj naziv je neadekvatan, jer se nastavak "onijum" koristi za vrste koje imaju višu valencu od neutralnog atoma od koga nastaju, dok je formalna valenca C atoma u ovoj vrsti 3. Naziv "karbonijum" je odgovarajući za vrste u kojima C atom formalno ima valencu 5 (CH_5^+ , Olah).

Shema 3.37. Hiperkonjugacione strukture i rezonancijski hibrid *tert*-butil kationa

Hiperkonjugacione strukture slobodnih radikala i karbkatjona su izovalentne. Ovakav tip hiperkonjugacije se zove **izovalentna hiperkonjugacija**.

Stabilizacija electron-deficitarnog centra alkil grupama može se, dakle, pripisati njihovim hiperkonjugacionim efektima, ali i induktivnim i efektima polja. Svi ovi efekti doprinose disperziji pozitivne šarže čime stabilizuju karbkatjone.



Iz navedenih energija nastajanja alkil radikala i katjona može se videti da je razlika u energiji između primarnih, sekundarnih i tercijarnih alkil karbkatjona veća od međusobne razlike u energiji kod alkil radikala.

3.7.3. Hiperkonjugacija u susjedstvu nezasićenih veza

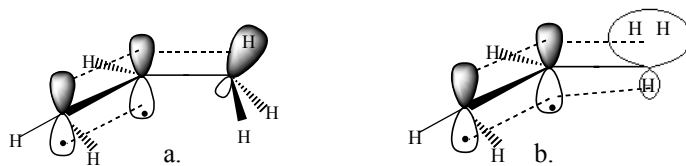
Eksperimentalna merenja su pokazala da je veza $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}^2}$ i $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}}$ kraća od veze $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}^3}$ (Tabela 3.7.).

Tabela 3.7. Dužine veze između različito hibridizovanih C atoma

Tip veze	Dužina veze (pm)	μ (D)
$\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}^3}$	154	0
$\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}^2}$	151	0,68
$\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{C}_{\text{sp}}$	146	1,48

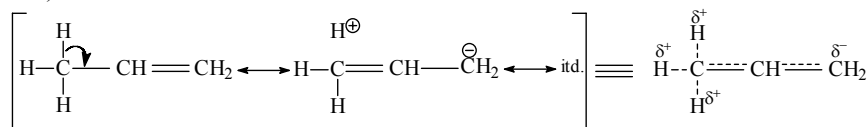
Ovaj efekat su otkrili Bejker (Baker) i Nejtman (Nathan) 1935. godine. Teorijsko objašnjenje dao je Maliken (Muliken) 1941. godine i prvi upotrebio pojam hiperkonjugacije za interakciju σ -elektronskog vezivnog para sa π -elektronima susedne višegube veze.

MO teorija hiperkonjugaciju definiše kao delimično preklapanje π -elektrona višegube veze sa σ -molekulskom orbitalom susedne proste C-H veze koja je u pogodnom položaju.

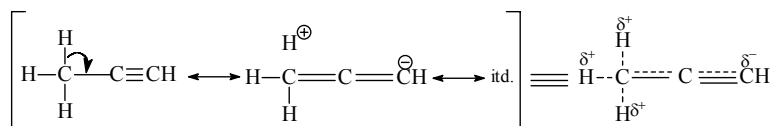


Slika 3.19. a. Preklapanje orbitala u molekulu propena i b. Kulsonova interpretacija hiperkonjugacije u propenu

Pošto je rotacija oko proste veze na sobnoj temperaturi slobodna, to se svaka od σ CH molekularskih orbitala može delimično preklapati sa π MO. Interakcija je slabija od delovanja konjugovanih π MO, jer se orbitale preklapaju pod uglom, nisu u istoj ravni. Kulson (Coulson) smatra da se metil grupa može tretirati kao složen sistem sa sopstvenom molekularskom orbitalom (Slika 3.19.b.), koja nastaje kombinacijom tri vezivne σ C-H MO. Preklapanjem te novoformirane orbitale sa π MO nastaje delokalizovana MO koja obuhvata sve atome propena. Po VB teoriji se smatra da se struktura jedinjenja sa nezasićenim vezama može prikazati rezonancionim hibridima dobijenim superponiranjem hiperkonjugacionih struktura (Shema 3.38. i 3.39.)

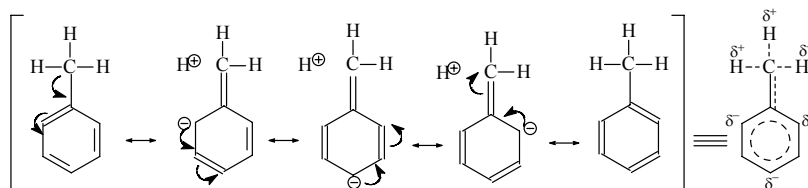


Shema. 3.38. Hiperkonjugacione strukture i rezonancioni hibrid propena



3.39. Hiperkonjugacione strukture i rezonancioni hibrid propina

Elektronska gustina u metilbenzenu, odnosno toluenu, nije posledica delovanja samo +I metil grupe, već i njenog hiperkonjugacionog efekta (Shema 3.40.). Iz strukture rezonancionog hibrida, vidi se, da je elektronska gustina povećana u *orto* i *para* položaju zbog čega je metil grupa *orto* i *para* dirigujuća.



Shema 3.40. Hiperkonjugacione rezonancione strukture i rezonancioni hibrid toluena

Ovakav tip hiperkonjugacije se zove **žrtvovana hiperkonjugacija**, jer dolazi do razdvajanja šarži i one manje doprinose strukturi realnog molekula od izovalentnih hiperkonjugacionih struktura karbkatjona i slobodnog radikala. Energija hidrogenizacije propena je za 2,7 kcal/mol manja od energije hidrogenizacije etena. Maliken je 1959. godine izračunao, da 40% skraćivanja veze kod alkena i alkina, potiče od hiperkonjugacionog efekta, a 60% od elektronegativnosti različito hibridizovanih C-atoma.

Iz svih napred navedenih primera može se zaključiti da hemijska vrsta ima onoliko hiperkonjugacionih struktura koliko ima H atoma na C atomu koji je susedan C atomu sa dvostrukom ili trostrukom vezom, kao i C atomu koji ima pozitivnu šaržu (karbonijum jon, karbkatjon) ili polupopunjenu orbitalu (slobodni radikal).

3.8. Kratkoživeći intermedijeri u organskim reakcijama

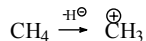
Jednostepene organske reakcije se odigravaju preko prelaznog stanja, konfiguracije reaktanata najviše energije (Slika 1.1.) Kod višestepenih reakcija postoje intermedijeri čije energetske stanje odgovara minimumu između prelaznih stanja (Slika 1.2.). Intermedijeri mogu biti stabilna jedinjenja koje je moguće izolovati i odrediti im strukturu. Međutim, postoje i kratkoživeći intermedijeri, koje je moguće samo spektroskopski registrovati u trenutku

nastajanja. Vreme njihovog života je reda veličine piko i nano sekundi. S obzirom na to da je organska hemija hemija ugljenikovih jedinjenja, biće pomenuti kratkoživeći intermedijeri ugljenika, mada važe slična pravila i za analoge azota i kiseonika.

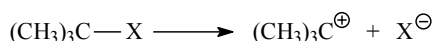
Kratkoživeći intermedijeri su: karbkatjoni, karbanjoni, slobodni radikali i karbeni.

3.8.1. Karbkatjoni

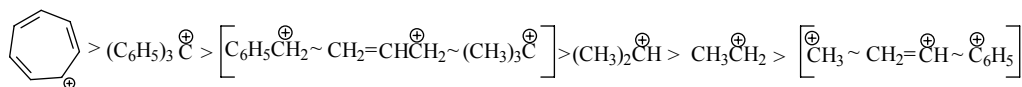
Karbkatjoni su reaktivne čestice sa pozitivnom šaržom na ugljeniku. Najjednostavniji karbkatjon formalno nastaje eliminacijom hidridnog iona iz metana:



Praktično nastaju heterolitičkim raskidanjem C-X veze gde je X grupa sa negativnim induktivnim i/ili negativnim rezonancionim efektom. U polarnim rastvaračima su, najčešće, potpuno razdvojeni od anjona čijim odlaskom su nastali, i okruženi molekulima rastvarača. U nepolarnim rastvaračima karbkatjon i anjon se nalaze relativno blizu. Ovakav jonski par se zove "counterion" ili "gegenion".*



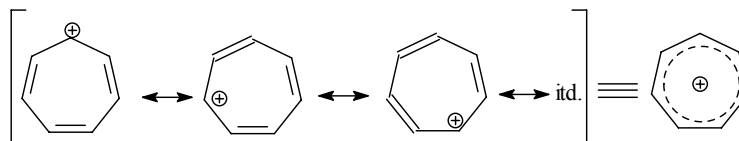
Stabilnost karbkatjona zavisi od mogućnosti stabilizacije rezonancijom, hiperkonjugacijom, induktivnim efektom i efektom polja (Poglavlje 3.7.2.). Redosled stabilnosti značajnijih karbkatjona prikazan je na Shemi 3.41..



Shema 3.41. Redosled stabilnost nekih karbkatjona

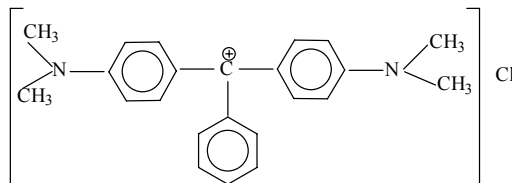
Stabilnost je u vrlo širokom opsegu, od onih koji se mogu izolovati, do onih koji se mogu dobiti samo pod ekstremnim uslovima, kao što je bombardovanje molekula elektronskim snopom visoke energije (metil katjon).

Stabilnost tropilijum katjona je posledica njegove aromatičnosti (Shema 3. 42.).



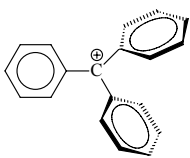
Shema 3.42. Rezonancione strukture i rezonancijski hibrid tropilijum katjona

Tropilijum-bromid, kao i trifenilmetil-bromid, jonizuju u vodenom rastvoru. Koncentracija katjona se može kvantitativno odrediti merenjem provodljivosti odgovarajućih halogenida u tečnom sumpor(IV)-oksidu. Reakcione brzine bromida su takođe jedan od kriterijuma za određivanje relativne stabilnosti pojedinih katjona. Stabilnost nekih trifenilmetil (tritol) katjona je u toj meri izražena da se koriste kao boje (malahitno zeleno).



Malahitno zeleno

* Counter (engleski)-suprotan; gegen (nemački)-protiv, spram, prema.



Pretpostavlja se da je struktura triarilmetil katjona, zbog sternog napona, u obliku propelera, iako bi stabilizacija delokalizacijom bila veća da su sva tri aromatična prstena u ravni. Sa smanjenjem broja fenil grupa smanjuje se i stabilnost katjona. Fenilmetil bromid ne provodi struju ni u tečnom sumpor(IV)-oksidu. Tek dodatkom jake Luisove kiseline (Poglavlje 5.) moguće je detektovati katjon.

Arilmetil katjoni su dodatno stabilizovani prisustvom elektron-donorskih supstituenata (+I i +R) u *orto* i *para* položaju. Elektron-donorski supstituenti u konjugaciji sa pozitivno šaržiranim C atomom katjona, svojim rezonancionim efektom, takođe, doprinose stabilnosti katjona. Stabilnost alil katjona je posledica rezonancionih (Shema 3.1.c.), a alkil katjona hiperkonjugacionih (Sheme 3.35., 3.36. i 3.37.) struktura, induktivnog efekta i efekta polja. Metil katjon nije detektovan u uobičajenim hemijskim reakcijama. Ciklopropilmetil katjoni su, čak, stabilniji od benzil katjona zbog delokalizacije elektrona savijenih veza* ciklopropana sa praznom **p** orbitalom katjona. Veće cikloalkil grupe imaju isto dejstvo kao i aciklične alkil grupe.

Tabela 3.8. Energije nastajanja nekih karbkatjona

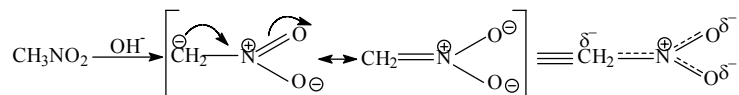
Struktura katjona	Naziv katjona	ΔH^0 (kcal/mol)
$^+\text{CH}=\text{CH}_2$	vinil	285
$^+\text{CH}_3$	metil	261
$^+\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1-propenil	252
$\text{CH}_3^+\text{CH}=\text{CH}_2$	2-propenil	231
$^+\text{CH}_2\text{CH}_3$	etil	215
$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	propil	211
$^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	butil	203
$\text{CH}_3^+\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	izo-butil	183
$(\text{CH}_3)_2^+\text{CH}$	izopropil	191
$^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	alil	226
$(\text{CH}_3)_3^+\text{C}$	<i>terc</i> -butil	166

3.9.2. Karbanjoni

Elektronegativni atomi ili grupe, zavisno od svoje sposobnosti privlačenja elektrona i stabilizacije nastalih anjona rezonancijom, slabe C-H vezu u toj meri, da omogućavaju odvajanje protona bazama odgovarajuće jačine. Neke od uobičajenih grupa su poredane u nizu po opadajućoj sposobnosti stabilizacije karbanjona: $\text{NO}_2 \gg =\text{CO} > \text{CN} > \text{SO}_2\text{R} > \text{COOR} > \text{X} > \text{Ph} > =\text{C}=\text{C} > \text{H}$. Stabilnost alkil karbanjona, za razliku od stabilnosti karbkatjona i alkil radikala, opada u nizu: metil, primarni, sekundarni i tercijarni karbanjon. Ovakav redosled stabilnosti se objašnjava electron-donorskim efektom polja i induktivnim efektom alkil grupa. Napori hemičara da se u rastvoru ili gasovitom stanju dobiju etil i izopropil radikali nisu urodili plodom. Metil radikal je detektovan u gasnoj fazi i dokazano je da ima piramidalnu strukturu. Međutim, anjoni koji imaju mogućnost delokalizacije, su planarni. Stabilizacija anjona rastvaračem ili blizina anjona može usloviti odstupanje od planarnosti.

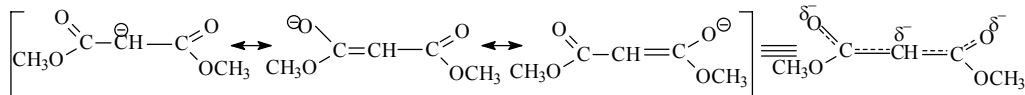
Jedna nitro grupa vezana za C-atom je dovoljna da veza C-H postane dovoljno kisela da reaguje sa hidroksilnim jonom. Pored elektronegativnosti nitro grupe i mogućnost rezonancije znatno utiče na kiselost veze. Pretpostavlja se da su C, N i O sp^2 hibridizovani i da je delokalizacija elektrona potpuna.

* "Bent" orbitala, *bent* (engleski)-krivina.

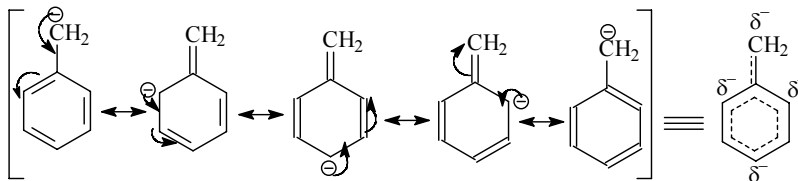


Shema 3.43. Stabilizacija anjona nitrometana rezonancijom

Kod malonskog estra, dve estarske grupe čine C-H vezu kiselim. Rezonancija je takođe potpuna. Delokalizacija benzil anjona je delimična, tj., smatra se da ima plitku piramidalnu strukturu.



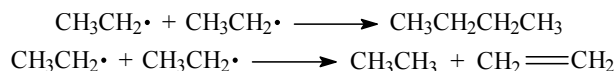
Shema 3.44. Stabilizacija anjona malonskog estra rezonancijom



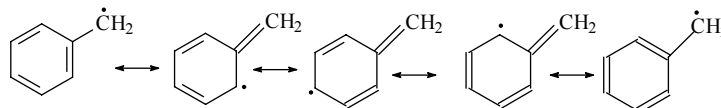
Shema 3.45. Rezonancione strukture benzil anjona

3.8.3. Radikali ugljenika

Većina jednostavnih radikala ugljenika tipa metil, etil i *terc*-butil su vrlo reaktivni. Čak i ako nisu u kontaktu sa drugim supstancama, reaguju međusobno dimerizujući* se ili se disproporcionišući**:

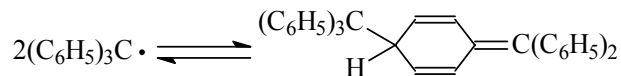


Stabilnost radikala zavisi od mogućnosti stabilizacije hiperkonjugacijom i rezonancijom (Poglavlje 3.1. i 3.7.1.). Stabilnost raste u nizu: metil, etil, izopropil i *terc*-butil (Sheme 3.32.-3.34.). Benzil i alil radikal su vrlo stabilni jer postoji delokalizacija (Sheme 3.1.a. i 3.46.).



Shema 3.46. Rezonancione strukture benzil radikala

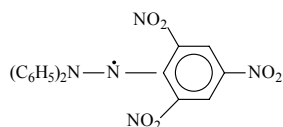
Trifenilmetil radikal je u vrlo razbalaženim rastvorima stabilan, analogno stabilnosti katjona, dok u koncentrovanim podleže reakciji dimerizacije. Reakcija je reverzibilna jer u nastalom dimeru postoji veliki sterni napon zbog voluminoznosti fenil grupa. Koncentracija trifenilmetil radikala, na sobnoj temperaturi, u benzenu, je oko 2%.



N,N-difenilpikrilhidrazil je toliko stabilan da je komercijalni proizvod.

* Reakcija u kojoj reaguju dva ista molekula dajući jedan proizvod (nema izdvajanja manjih molekula).

** Reakcija u kojoj, jedan od dva molekula reagujuće vrste, prelazi u više oksidaciono stanje, a drugi u niže.



Shema 3.47. N,N-difenilpikrilhidrazil radikal

Iz Tabele 3.9. se može zaključiti da radikale stabilizuju i grupe sa +R i sa -R. Ovaj efekat se zove "push-pull" ili "captodative" efekat*. Grupe sa -R (cijanidna, keto) imaju LUMO (π^*) sa niskom energijom. Njenim preklapanjem sa **p** polupopunjenom orbitalom susednog C atoma radikala, formira se nova MO. Elektron sada ima na raspolaganje dve orbitale, vezivnu i antivezivnu novoformiranu MO. Elektron popunjava vezivnu, tj., onu koja ima nižu energiju od **p** orbitale u kojoj se prvobitno nalazio i to izaziva smanjenje njegove energije, stabilizuje ga. Kako elektron donorske grupe povećavaju stabilnost radikala?

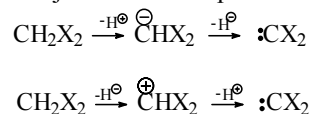
Tabela 3.9. Disocijacione energije** C-H veza u nekim organskim jedinjenjima

Veza koja disosuje homolitički	Disocijaciona energija (kcal/mol)
CH ₃ -H	104
CH ₃ CH ₂ -H	98
(C H ₃) ₂ CH-H	94,5
(CH ₃) ₃ C-H	93
HCC-H	130
CH ₂ =CH-H	103
Ph-H	111
CH ₂ =CHCH ₂ -H	87
Ph CH ₂ -H	89
RCO-H	87
NCCH ₂ -H	86
H ₃ CCOCH ₂ -H	92
C ₂ H ₅ OC(CH ₃)H-H	92

Etarski kiseonik ima energetski relativno visoko popunjenu **p** orbitalu u kojoj se nalazi slobodni elektronski par. Interagujući sa polupopunjenom orbitalom radikala formiraju se dve MO. Tri elektrona ih popunjavaju tako da jedan mora zauzeti antivezivnu novoformiranu MO. Nespareni elektron se sada nalazi u orbitali koja je na višem nivou od polazne **p**, ali su zato sparni elektroni na nižem energetskom nivou tako da je ukupni efekat stabilizujući. Većina slobodnih radikala ima planarnu strukturu. Elektronegativni elementi vezani za radikalski C atom favorizuju piramidalnu strukturu (CF₃).

3.8.4. Karbeni

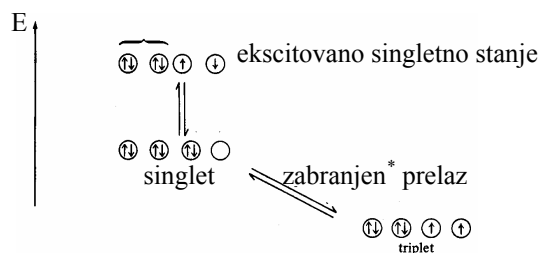
Karbeni su kratkoživeće neutralne čestice u kojima ugljenik ima šest elektrona, od kojih četiri potiču iz veza sa supstituentima dok su dva nevezivna. Formalno nastaju iz karbanjona gubitkom hidridnog jona ili iz karbkatjona odlaskom protona:



* *Push-pull* (engleski)-gurati-privlačiti, *captodative* (engleski)-zahvatati-davati.

** Što je viša DE, to je radikal nestabilniji.

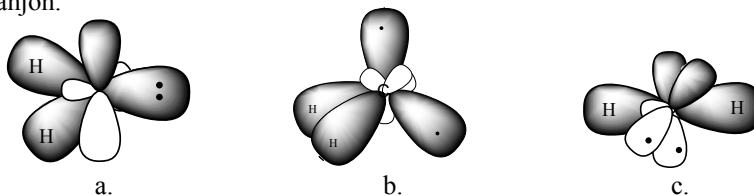
U reakcijama je detektovano singletno i tripletno stanje karbena. Razlika u energiji, između singletnog i tripletnog stanja metilen karbena je 8-10 kcal/mol.



Slika 3.16. Moguće elektronske konfiguracije karbena

Prelaz iz singletnog u tripletno stanje je spor jer je zabranjen. Ako se karben nalazi u singletnom stanju u trenutku nastajanja (ako se formira u tečnoj fazi) on i reaguje iz tog stanja jer se brže odvija reakcija od prelaza u tripletno stanje.

Za karben, koji ima singletno stanje, pretpostavlja se da je približno sp^2 hibridizovan, sa nevezivnim elektronskim parom u sp^2 hibridnoj orbitali i praznom nehibridizovanom p orbitalom (Slika 3.17). U reakcijama najpre reaguje kao karbkatjon (prazna p orbitala) a zatim kao karbanjon.



Slika 3.17.

- a. Struktura singletnog stanja karbena (C-atom sp^2);
 b. struktura tripletnog karbena (C-atom je sp^3 hibridizovan) i
 c. struktura tripletnog karbena (C-atom je sp hibridizovan)

U tripletnom stanju (najčešće nastaje u gasnoj fazi) karben reaguje kao biradikal. Pretpostavlja se da njegova struktura može odgovarati sp^3 ili sp hibridizaciji (Slika 3.17.). Ako je sp^3 hibridizovan, u dve sp^3 hibridizovane orbitale nalaze se po jedan elektron paralelnih spinova, dok su ostale zauzete stvaranjem veze sa supstituentima. Ako je sp hibridizovan, nevezivni elektroni paralelnih spinova se nalaze u dve nehibridizovane p orbitale, a hibridne sp orbitale su iskorišćene za veze sa supstituentima.

* Ako je verovatnoća prelaska elektrona vrlo mala zbog pripadnosti elektronskih stanja različitim tipovima simetrije.

4. Međumolekulska dejstva

U drugom i trećem poglavlju se mogu naći odgovori na pitanje zašto se atomi elemenata ujedinjuju u molekule i kakva je elektronska gustina u izolovanim molekulima. No, sva ova razmatranja strukture materije su na nivou projekcije naših predstava iz makro sveta na mikro svet atoma i molekula. Vidljive i merljive posledice strukture su fizičke osobine supstanci kao što su: agregatno stanje, tačka ključanja (t.k), tačka topljenja (t.t.), gustina, rastvorljivost, dipolni momenat itd.. Ove osobine su od praktičnog značaja pri sintezi i izolovanju novih jedinjenja. Poglavlje "Međumolekulska dejstva" daje odgovore na pitanja:

- Kako možemo predvideti fizičke osobine jedinjenja ako poznajemo njegovu strukturu?
- Ako odredimo fizičke karakteristike kakvu strukturu očekujemo?
- Zašto se realni gasovi ponašaju različito od idealnih?
- Zašto se supstance nalaze u čvrstom i tečnom stanju kada je to praćeno smanjenjem njihove entropije (neuređenosti) iako svi sistemi u prirodi teže maksimalnoj neuređenosti?

Većina supstanci se nalazi u tečnom ili čvrstom stanju zato što je smanjenje entropije kompenzovano smanjenim sadržajem energije sistema usled **međumolekulskih (intermolekulskih)** privlačnih dejstava tj. **van der Valsovih** (van der Waals) sila. Ime su dobile po van der Valsu, naučniku koji je 1873. godine pretpostavio njihovo postojanje da bi objasnio odstupanje ponašanja realnih gasova u odnosu na idealne gasove. U literaturi starijeg datuma, pod van der Valsovim silama su podrazumevane samo **disperzione (Londonove)** sile. U današnje vreme pojam van der Valsove sile obuhvata, pored pomenutih Londonovih sila i međusobno privlačenje između dipola, indukovanih dipola i jona.

Od čega zavise ove sile?

Od polarnosti (Poglavlje 2.5.) i polarizabilnosti veza u molekulima, naelektrisanim molekulskim vrstama i atomima.

Polarizabilnost je osobina elektronskog oblaka jedne atomske ili molekulske vrste da uskladi (koreliše) svoje kretanje sa kretanjem elektronskih oblaka atomskih ili molekulskih vrsta koje se nalaze u njenoj blizini.

Kakvi tipovi van der Valsovih dejstava postoje?

U **čistim supstancama** to su: **jon-jon**; **dipol-dipol** i **Londonove (disperzione)** sile. Ove interakcije utiču na t.t., t.k., indeks prelamanja i rastvorljivost.

U **rastvorima** postoje interakcije: **jon-jon**; **jon-dipol**; **dipol-dipol**; **jon-indukovani dipol**; **dipol-indukovani dipol** i **Londonove sile**. Priroda svih ovih dejstava je elektrostatička. Ova dejstava u rastvoru utiču na brzinu reakcije.

4.1. Londonove (disperzione) sile

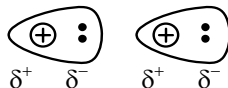
Londonove sile ($V_{disp.}$) su posledica polarizabilnosti (α) elektronskih oblaka. Njihov intenzitet je proporcionalan kvadratu polarizabilnosti, a obrnuto proporcionalan šestom stepenu međumolekulskog rastojanja (d).

$$V_{disp.} \propto -\alpha^2/d^6$$

Ove sile su od najopštijeg značaja jer se javljaju u svakom tipu atoma i molekula. Utiču na karakteristike tečnih supstanci (tačka ključanja, gustina, viskoznost itd.) dok je njihov značaj u čvrstom i gasovitom stanju manji. Ove sile su odgovorne za razliku u energiji između pojedinih konformacionih oblika molekula.

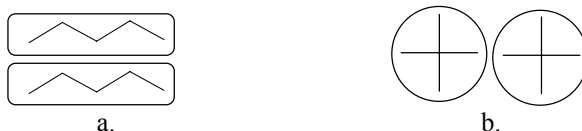
Ako pretpostavimo da je energija sistema, koji se sastoji od dva atoma, na beskonačno velikom rastojanju jednaka nuli, približavanje ta dva atoma uslovljava smanjenje energije sistema, koja dostiže svoj minimum na određenom rastojanju. To rastojanje među atomima (d) jednako je dvostrukoj vrednosti van der Valsovih poluprečnika atoma. **Van der Valsov poluprečnik**

definiše uticajnu sferu, voluminoznost atoma ili grupe i jednak je rastojanju od jezgra prema spoljašnjoj okolini na kome prestaje privlačno dejstvo prema drugom atomu ili molekulu. Na tom rastojanju su elektronski oblaci atoma uskladili, korelisali svoje kretanje, tako da su privlačne sile među jezgrom jednog i elektronima drugog atoma veće od odbojnih sila nukleus-nukleus i elektroni-elektroni. Drugim rečima, formirala su se dva privremena dipola sa malim dipolnim momentom pri čemu je pozitivan kraj jednoga orijentisan prema negativnom kraju drugoga (Slika 4.1.).



Slika 4.1. Usklađivanje kretanja elektronskih oblaka susednih atoma helijuma

Dalje približavanje atoma naglo podiže energiju sistema, jer dolazi do penetriranja elektronskih oblaka atoma, što uslovljava jako elektrostatičko odbijanje. Za atome, kao što su plemeniti gasovi i za nepolarne molekule, kao što su ugljovodonici, jedina intermolekulska dejstva su Londonove sile. Iako su ova dejstva slaba, ona omogućavaju prevođenje takvih nepolarnih supstanci u tečno i čvrsto stanje. Londonove sile su aditivnog karaktera, rastu sa povećanjem dodirne površine među molekulima koja je utoliko veća ukoliko molekula ima veću molekulsku masu i manje razgranat ugljenikov niz.



Slika 4.2. Šematski predstavljanje dodirnih površina elektronskih oblaka dva molekula a. n-pentana i b. neopentana

Kao što se vidi sa Slike 4.2., sa stepenom račvanja smanjuje se dodirna površina među molekulima, usled čega ugljovodonici normalnog niza imaju više t.k. od ugljovodonika račvastog niza (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Tačke ključanja i topljenja nekih ugljovodonika

Alkan	t.k. (°C)	t.t. (°C)	Ciklo- alkan	t.k. (°C)	t.t. (°C)	Alken	t.k. (°C)	t.t. (°C)	Alkin	t.k. (°C)	t.t. (°C)
metan	-162	-182									
etan	-88	-172				eten	-102	-169	etin	-75	-82
propan	-42	-187	ciklo- propan	-33	-128	propen	-48	-185	propin	-23	-102
butan	0	-138	ciklo- butan	-12	-50	1-buten	-6	-185	1-butin	9	-122
izobutan	-12	-159				izo-buten cis-2-buten trans-2- buten	-7 4 1	-141 -139 -106	2-butin	27	-24
n-pentan	36	-130	ciklo- pentan	49	-94	1-penten	30	-165	1- pentin	40	-98
izopentan	28	-160				cis-2-penten	37	-151	2- pentin	55	-101
neopentan	9,5	-17				trans-2- penten	36	-136			

Tačke ključanja jedinjenja sa većim brojem višegubih veza su više od zasićenih jedinjenja sa istim brojem C-atoma zbog veće polarizabilnosti π -elektronskog oblaka. Usamljeni, nevezivni elektronski parovi su polarizabilniji od σ -vezivnih elektrona. Što je atom veći to je veća

polarizabilnost njegovih elektrona jer ih ima više i udaljeniji su od nukleusa. Ove opšte zakonitosti imaju izuzetke (odnos t.k. alkana i alkena) kao što se može videti iz Tabele 4.1.

Londonove sile utiču, takođe, na tačku topljenja supstanci. Teže je predvideti tačku topljenja supstanci nego tačku ključanja samo na osnovu Londonovih sila jer, pakovanje kristalne rešetke u velikoj meri zavisi od simetričnosti molekula. Simetrični molekuli imaju više t.t. od ostalih izomera zbog pogodnosti pakovanja i manjeg dobitka u neuređenosti prilikom prelaska u tečno stanje.

Tačke ključanja *cis** izomera su više od odgovarajućih *trans*** izomera zbog većih dipolnih momenta.

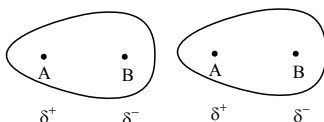


Shema 4.1. Dipolni moment *cis* izomera je jednak nuli a *trans* izomera različit od nule ako imaju parove istih supstituenata

Ako svetlost prolazi kroz tečnost njeno električno polje interaguje sa molekulima, indukujući u njima dipole na račun svoje brzine. Odnos brzine prostiranja svetlosti kroz vakuum i kroz supstancu zove se **indeks prelamanja** (n), karakteristična je konstanta za čistu supstancu, može da se koristi za proveru čistoće i kao mera polarizabilnosti molekula.

4.2. Dipol-dipol interakcije

Dipol-dipol interakcije se manifestuju međusobnim privlačenjem pozitivnog kraja jednog polarnog molekula i negativnog kraja drugog polarnog molekula.

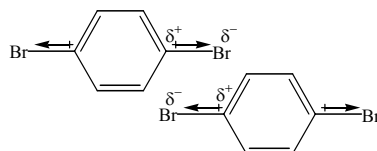


Slika 4.3. Orijehtacija dva molekula AB sa polarnom kovalentnom vezom

Intenzitet delovanja (V_{D-D}) je proporcionalan četvrtom stepenu dipolnog momenta, a obrnuto proporcionalan šestom stepenu rastojanja (d) između dipola i temperaturi (t).

$$V_{D-D} \propto \mu^4 / d^6 t$$

Termičko kretanje molekula se suprotstavlja tendenciji da se dipoli uredi, pa su supstance u tečnom stanju samo delimično uređene. T.t. i t.k polarnih supstanci su više u odnosu na t.t. i t.k. nepolarnih jedinjenja slične molekulske mase, jer se permanentni dipoli jače privlače od indukovanih.



Slika 4.4. Orijehtacija molekula *p*-dibrombenzena u tečnom stanju

Tačke ključanja izomernih dibrombenzena su bliske, iako *p*-dibrombenzen nema dipolni momenat. Uzrok je postojanje polarnih veza u molekulu. Pozitivan kraj polarne veze jednog molekula se orijentiše ka negativnom kraju polarne veze drugog molekula (Slika 4.4.).

**Cis* isomer je onaj stereoizomer kod koga se iste grupe nalaze sa iste strane dvogube veze ili prstena.

***Trans* isomer je onaj stereoizomer kod koga se iste grupe nalaze sa suprotnih strana dvogube veze ili prstena

Tačka topljenja *p*-dibrombenzena je znatno viša od *o*- i *m*-derivata. Simetričnost molekula *p*-derivata omogućava bolje pakovanje molekula u kristalnoj rešetki.

Tabela 4.2. Tačke ključanja i topljenja nekih organskih molekula

Jedinjenje	Mr*	μ (D)	t.k. ($^{\circ}\text{C}$)	t.t. ($^{\circ}\text{C}$)
n-butan	58	0	0,6	-135
etilhlorid	64,5	2,0	12,2	-138,7
acetone	58	2,9	56,5	-95
propionitril	55	4,0	97	-92
nitrometan	61	3,5	101	-29
<i>o</i> -dibrombenzen	236	2,1	221	2
<i>m</i> -dibrombenzen	236	1,5	217	-7
<i>p</i> -dibrombenzen	236	0	219	87

4.3. Jon-jon interakcije

U kristalnoj rešetki jedinjenja sa jonskom vezom postoje jake Kulonove sile među jonima (energija veze Na^+Cl^- je 98 kcal/mol). Da bi kristale preveli u tečno stanje potrebna je velika količina energije (toplote). T.t. NaCl je 801°C , a t.k. 1413°C . Intenzitet ovih sila opada sa kvadratom rastojanja. U organskoj hemiji retka su jedinjenja sa jonskom vezom.

4.4. Međumolekulske sile u rastvoru

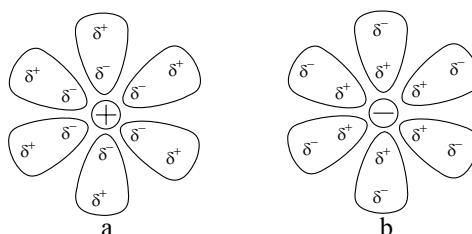
Većina organskih reakcija se odvija u rastvoru. Intermolekulske privlačne sile koje postoje među molekulima čistih supstanci prilikom rastvaranja treba savladati. Odakle energija za taj proces?

Supstanca će se rastvoriti samo ako ukupna energija koja se dobija zbog privlačnih sila između molekula rastvarača i rastvorene supstance bude veća od sume energija privlačnih sila među posebno molekulima čiste supstance i posebno samog rastvarača.

Supstance sa jonskom vezom se rastvaraju samo u jako polarnim rastvaračima sa velikom dielektričnom konstantom.

Zašto?

Dolazi do privlačenja pozitivnog jona i negativnog kraja polarnog molekula rastvarača kao i negativnog jona i pozitivnog kraja polarnog molekula rastvarača.



Slika 4.6. a. Pozitivan jon okružen molekulima polarnog rastvarača i b. negativan jon okružen molekulima polarnog rastvarača

Jon-dipol privlačne sile su slabije od jon-jon dejstava, ali ih ima više, tako da su ukupno dovoljno jake da mogu savladati međujonske sile u kristalu.

$V_{\text{I-D}} \propto -e\mu/d^2$, gde je e - šarža jona, a μ -dipolni momenat rastvarača

* Relativna molekulska masa.

Pojava okruživanja čestica (jona, molekula) rastvorene supstance molekulima bilo kog rastvarača zove se **solvatacija**, a ako se radi o vodi kao rastvaraču, onda je to **hidratacija**. Visoka dielektrična konstanta (izolatorska sposobnost) smanjuje privlačenje solvatisanih suprotno naelektrisanih jona. Empirijski princip, slično se rastvara u sličnom, je posledica delovanja intermolekulskih dejstava rastvarača i rastvorene supstance. Polarne supstance se rastvaraju u polarnim rastvaračima, jer se dipol-dipol interakcije u rastvorenoj supstanci i rastvaraču zamenjuju njihovim međusobnim dipol-dipol interakcijama. Nепolarne supstance se ne rastvaraju u polarnim rastvaračima, jer bi jake dipol-dipol interakcije rastvarača bile zamenjene slabijim dipol-indukovani dipol interakcijama. Šta to znači indukovani (izazvani) dipol i šta je uzrok njegovoj pojavi?



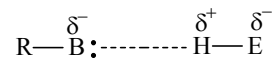
Slika 4.7. a. Nепolarni i polarni molekul na velikom rastojanju i b. na malom rastojanju polarni molekul indukuje dipol u nepolarnom molekulu

Indukovani dipol je izazvan spoljašnjim električnim poljem koje može poticati od: jona, permanentnog dipola ili privremenog dipola (polarizabilnost).

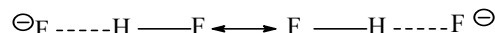
Jačine intermolekulskih dejstava opadaju u nizu: jon-jon (energija jonske veze Na^+Cl^- je 98 kcal/mol); jon-dipol; dipol-dipol (između molekula HCl u tečnom stanju jačina dipol-dipol privlačenja je 3,8 kcal/mol); jon-indukovani dipol; dipol-indukovani dipol (energija privlačenja između dipola hlorovodonika i indukovanog dipola argona je oko 0,24 kcal/mol) i Londonove sile (energija privlačenja indukovanih dipola helijuma je oko 0,02 kcal/mol).

4.5. Vodonična veza

Ako je vodonikov atom vezan za elektronegativni atom (E) kao što su F, O ili N, zbog razlike u elektronegativnosti, elektronski par veze je jako pomeren ka elektronegativnom atomu i vodonikov atom predstavlja pozitivan kraj dipola (jezgro sa malom gustinom elektrona). Ako se vodonik iz takve polarne veze nađe u blizini atoma izražene elektronegativnosti (B), sa slobodnim elektronskim parom i male zapremine, dolazi do međusobnog privlačenja koje je jače od običnog dipol-dipol privlačenja. Ova vrsta intermolekulske interakcije se zove **vodonična veza**.



Beleži se isprekidanom linijom i ponekad se naziva **vodoničnim mostom**. Energija vodonične veze je oko 5 kcal/mol, što je mnogo manje od energija proste veze (50-100 kcal/mol) ali znatno više od energije Londonovih dejstava (0,05-0,5 kcal/mol za plemenite gasove). Vodonična veza u čvrstom KHF_2 je izuzetak i ima energiju od 27 kcal/mol. Uzrok je mogućnost delokalizacije (dve jednake rezonancione strukture, Shema 4.1.)



Shema 4.1. Rezonancione strukture HF_2^- jona

U samoj fluorovodoničnoj kiselini, jačina vodonične veze je oko 7 kcal/mol.

Zašto samo negativni kraj dipola koga čine fluor, kiseonik i azot mogu mogu graditi vodoničnu vezu? Od čega zavisi jačina vodonične veze?

Jačina vodonične veze zavisi od:

* *Solvans*-rastvarač.

- veličine pozitivne šarže na vodoniku, koja je utoliko veća što je elektronegativniji atom E za koji je vodonik vezan,
- od efikasnosti negativne šarže na atomu B sa kojim se gradi vodonična veza. Šarža na atomu B je efikasna ako je usmerena u jednom pravcu, a to je slučaj sa neveznim elektronskim parovima i
- od rastojanja između vodonika i atoma sa kojim se uspostavlja vodonična veza. Veza je utoliko jača ukoliko je atomska zapremina tog atoma manja.

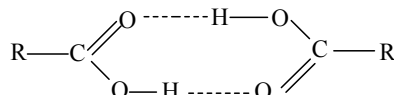
Jačina vodonične veze opada u nizu: $F > O > N >> Cl > S > C$.

Azot i hlor imaju istu elektronegativnost (Tabela 2.3.), ali zbog veće zapremine svog atoma, hlor gradi višestruko slabiju vodoničnu vezu od azota.

Tabela 4.3. Energija pojedinih tipova vodoničnih veza

Tip vodonične veze	Energija (kcal/mol)
$F-H \cdots F$	7
$-O-H \cdots O$ (bend)	6-8
$-O-H \cdots N$ (bend)	7
$>N-H \cdots F$	5
$>N-H \cdots O$ (bend)	2-4*
$>N-H \cdots N$ (bend)	2-4

Ukoliko je pravac formiranja veze linearan, veza je jača od one čiji je pravac formiranja pod uglom. Vodonične veze grade karboksilne kiseline, alkoholi, amidi i amini, posebno i međusobno.



Shema 4.2. Vodonična veza u dimeru karboksilnih kiselina

U većini organskih jedinjenja veza C-H je nedovoljno polarna da bi gradila vodoničnu vezu. Međutim, postoje jedinjenja, kao što su hloroform, trifluorometan, acetaldehid itd. u kojima je zbog negativnog induktivnog i negativnog rezonacionog efekta supstituenata, veza C-H dovoljno polarizovana za formiranje slabe vodonične veze.

Šta su posledice formiranja H-veze?

Vodonična veza utiče na t.k., t.t., (Tabela 4.4.), rastvorljivost i konformacione oblike**. Vodonična veza prisiljava atome istog ili različitih jedinjenja da se približe na rastojanje manje od sume njihovih van der Valsovih poluprečnika.

* U rastvorima i tečnom stanju, vodonična veza se vrlo brzo formira i kida. Vreme života vodonične veze u vodenom rastvoru amonijaka je 2×10^{-2} s.

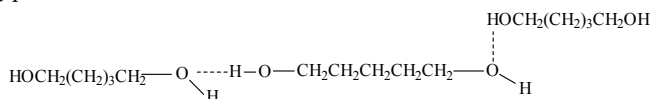
** Dvostruka spirala DNA je povezana vodoničnim vezama.

U nizu propan, dimetiletar i etanol tačka ključanja raste shodno porastu intenziteta intermolekulskih dejstava. U propanu deluju samo Londonove sile, u etru dipol-dipol interakcije, a u etanolu vodonične veze. Sumporovi analozi kiseoničnih jedinjenja (parovi voda-vodoniksulfid i metanol-metantiol), kod kojih je moguće građenje vodoničnih veza, imaju znatno niže tačke ključanja. Kod analoga kod kojih nije moguće građenje vodonične veze (par dimetiletar-dimetilsulfid) tačke ključanja sumporovih jedinjenja su više. Bez asocijacije vodoničnim vezama t.k. vode bi bila oko -80°C . U kristalima leda, takođe, postoji vodonična veza čija energija iznosi 6,1 kcal/mol. Dužina kovalentne veze O-H, u kristalima leda, je 97 pm a vodonične 179 pm.

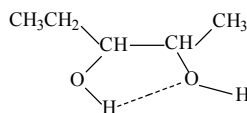
Tabela 4.4. Tačke ključanja nekih organskih jedinjenja

Jedinjenje	Mr	t.k. ($^{\circ}\text{C}$)
propan	44	-45
dimetiletar	46	-25
etanol	46	78
voda	18	100
vodoniksulfid	34	-62
metanol	32	66
metantiol	48	6
dimetilsulfid	62	38
2,3-pentandiol	104	188
1,5-pentandiol	104	238

Tačke ključanja položajnih izomera, 2,3-pentandiola i 1,5-pentandiola, se razlikuju za 50° . Razlog je **intramolekulska vodonična veza***, jer raspored hidroksilnih grupa omogućava građenje petočlanog prstena sa vodoničnim mostom.



Shema 4.4. Molekuli 1,5-pentandiola grade intermolekulsku vodoničnu vezu



Shema 4.5. Molekuli 2,3-pentandiola grade intramolekulsku vodoničnu vezu

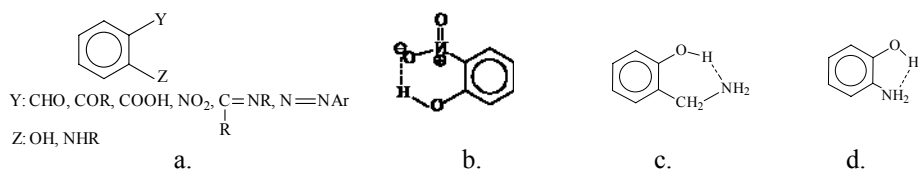
Intramolekulsku vodoničnu vezu grade molekuli koji imaju funkcionalne grupe u takvom položaju da mogu da grade petočlani ili šestočlani prsten preko vodoničnog mosta. Proces nastajanja prstenova preko vodonika ili metala naziva se **helatizacija**** . Primeri takvih jedinjenja su prikazani na Shemama 4.6., 4.7. i 4.8.

Prisustvo vodonične veze se može detektovati: difrakcijom x-zraka, ^1H NMR spektroskopijom, merenjem dipolnog momenta i IR*** spektroskopijom. U IR spektrima, slobodna hidroksilna grupa alkohola i fenola ima oštru traku u oblasti $3650\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Hidroksilna grupa alkohola i fenola koja učestvuje u stvaranju vodonične veze ima široku traku u oblasti $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Amino grupa primarnih i sekundarnih amina i amida se ponaša na sličan način.

* Vodonična veza unutar istog molekula.

** *Chele* (grčki) – klješta morskog raka.

*** Spektri nastaju apsorpcijom infracrvenog zračenja (800 nm-1 mm).



Shema 4.6 a. Ortosupstituisani derivati benzena kod kojih je moguća intramolekulska vodonična veza; intramolekulska vodonična veza kod: b. *o*-nitrofenola; c. *o*-(1-aminometil)fenola i d. *o*-aminofenola



Shema 4.7. Intramolekulska vodonična veza kod:
a. enolnog oblika acetilacetona (β -keto jedinjenje) i
b. 3-amino-2-metil-2-butanola (vicinalno aminohidroksi jedinjenje)

Jačina intramolekulske vodonične veze opada u nizu: šestočlani prsten sa dve dvogube veze (*orto* disupstituisani derivati benzena, Shema 4.6. i 4.7.a.), šestočlani prsten sa jednom dvogubom vezom (Shema 4.7.c.), šestočlani sa prostim vezama, petočlani sa jednom dvostrukom vezom i petočlani sa prostim vezama (4.7.b.). Građenje većih prstenova je energetski nepovoljno, jer je stabilizacija zbog vodoničnog vezivanja nedovoljna da pokrije povećanje energije usled smanjenja entropije (sistem ima manju slobodu kretanja usled ciklizacije).

Posledice postojanja intramolekulske vodonične veze u jedinjenjima su niže t.k. i t.t., slabija rastvorljivost u vodi, hemijska inertnost, u IR spektrima se razblaživanjem ne menja talasni broj.

Voda je izvanredan rastvarač jer ima polarne molekule, veliku dielektričnu konstantu i sposobnost građenja vodonične veze. Baš zbog vodonične veze, jako dobro stabilizuje anjone (nukleofili i baze) što smanjuje njihovu reaktivnost, pa se za reakcije u kojima je potrebna dobra nukleofilnost* koriste srednje polarni aprotični rastvarači (nemaju N-H ili O-H veze), kao što su dimetilsulfoksid (CH₃SOCH₃) i dimetilformamid (HCON(CH₃)₂).

4.6. Uticaj rastvarača na brzinu hemijskih reakcija

Većina organskih reakcija se odvija u pogodnom medijumu, rastvaraču. Promenom rastvarača možemo promeniti brzinu, a kod nekih reakcija, i dominantan mehanizam reakcije. U toku reakcije dolazi do stvaranja, razaranja ili raspršivanja naelektrisanja na supstratu, intermedijeru, prelaznom stanju i proizvodima reakcije.

Dielektrična konstanta rastvarača pokazuje koliko je manje međusobno privlačenje naelektrisanih čestica u njemu od njihovog privlačenja u vakuumu. Što je polarnost rastvarača veća to je stabilizacija naelektrisanih i polarnijih čestica veća usled jačih intermolekulskih dejstava. Polarniji rastvarač ubrzava reakciju u smeru stvaranja čestica veće polarnosti. Za reakciju: $R-L \rightleftharpoons R^+ + L^-$, povećanje jonizacione sposobnosti rastvarača pomera ravnotežu u smeru stvaranja naelektrisanih čestica.

Za reakciju: $Nu^- + R-L \rightleftharpoons R-Nu + L^-$, povećanje jonizacione sposobnosti rastvarača izaziva malo smanjenje brzine građenja proizvoda R-Nu, jer u prelaznom stanju dolazi do raspršivanja naelektrisanja.

* Nukleofilnost je afinitet prema pozitivno naelektrisanom atomu supstrata.

Za reakciju: $\text{Nu} + \text{R}-\text{L} \rightleftharpoons \text{R}-\text{Nu}^+ + \text{L}^-$, povećanje jonizacione sposobnosti rastvarača jako ubrzava reakciju nastajanja naelektrisanih proizvoda.

Za reakciju: $\text{Nu}^- + \text{R}-\text{L}^+ \rightleftharpoons \text{R}-\text{Nu} + \text{L}$, povećanje jonizacione sposobnosti rastvarača jako usporava reakciju nastajanja neutralnih proizvoda iz naelektrisanih reaktanata.

4.7. Organski molekularni kompleksi

Organski molekularni kompleksi nastaju vezivanjem hemijskih vrsta (molekula, atoma i jona) u adicione jedinjenja iz kojih se polazne komponente mogu lako regenerisati. Nastale veze ne pripadaju klasičnim tipovima hemijskih veza i međumolekulskih dejstava. Energija prostih hemijskih veza je u opsegu od 50 do 100 kcal/mol, međumolekulskih dejstava od nekoliko desetih delova do nekoliko kcal/mol, vodonične veze oko 5 kcal/mol, a u organskim molekularnim kompleksima od jedne do 5 kcal/mol. Većinu organskih molekularnih kompleksa možemo svrstati u jednu od grupa:

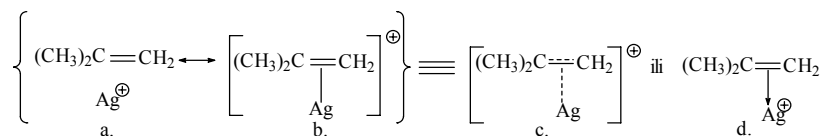
1. π -kompleksi
2. σ -kompleksi,
3. metaloceni i
4. inkluziona jedinjenja

4.7.1. π -Kompleksi

Dostupnost elektrona u π -molekulskim orbitalama elektron-deficitarnim reagensima dovodi do formiranja velikog broja koordinacionih jedinjenja koja se nazivaju π -kompleksima ili "charge-transfer" kompleksima. Nezasićena jedinjenja, donatori π -elektrona, su alifatični alkeni, benzen i derivati benzena supstituisani grupama sa +I i/ili +R efektom. Akceptorske komponente, mogu biti atomi ili joni metala i neutralni molekuli.

4.7.1.a. π -Kompleksi metalnih jona i neutralnih molekula*

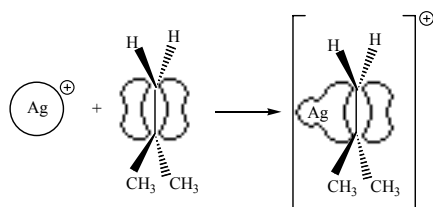
Eksperimenti su pokazali da je izobuten rastvorljiviji u vodenom rastvoru srebro(I)-perhlorata, AgClO_4 , nego u čistoj vodi. Pretpostavlja se da je ova pojava posledica stvaranja π -kompleksa. Povezanost komponenti u kompleksu se objašnjava delimično međumolekulskim interakcijama tipa jon-indukovani dipol (Shema. 4.9.a.) kao i molekularnom vezom formiranom preklapanjem jednog dela π MO sa praznom orbitalom metalnog jona (Shema 4.9.b. i Slika 4.8.). Po teoriji valentne veze, ovo preklapanje je predstavljeno rezonancionim strukturama (Shema 4.9.), a po MO teoriji, deformacijom π elektronskog oblaka (Slika 4.8.).



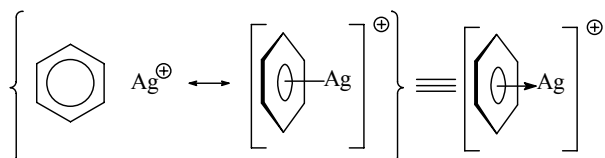
Shema 4.9. Veze u kompleksu izobuten- Ag^+ po VB metodi

Struktura π -kompleksa se ne može opisati klasičnim strukturnim formulama. Predstavlja se rezonancionim hibridom (Shema 4.9.c. i 4.9.d.) u kome isprekidana linija ili strelica označava koordinativnu vezu).

* Pored građenja kompleksa sa π donorskim komponentama, metalni joni grade komplekse i sa "crown" etrima (etrima u obliku venca) gde je donorska komponenta etarski kiseonik. Zavisno od veličine prstena, u unutrašnjost se smeštaju joni različitih veličina, pa se "crown" etri mogu koristiti za razdvajanje metalnih jona.

Slika 4.8. Veze u kompleksu izobuten- Ag^+ po MO metodi

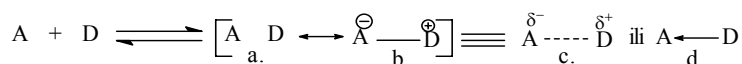
Benzen, takođe, gradi kompleks sa jonom srebra (Shema 4.10.)

Shema 4.10. Veze u kompleksu benzen- Ag^+ po VB metodi

Činjenica da nezasićena jedinjenja grade komplekse sa jonom srebra, se koristi u praksi, da se ova jedinjenja odvoje od zasićenih. Smeša zasićenih i nezasićenih jedinjenja u nepolarnom organskom rastvaraču se meša u levku za odvajanje sa vodeno-alkoholnim rastvorom srebro(I)-nitrata. π -kompleksi srebra i nezasićenog jedinjenja će biti u vodenoalkoholnom rastvoru s obzirom na polarnost nagrađenog kompleksa, a zasićena jedinjenja ostaju u nepolarnom organskom rastvaraču.

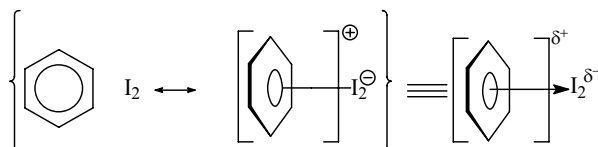
4.7.1.b. π - Kompleksi između neutralnih komponenti

Molekulski kompleksi u kojima su obe komponente neutralni molekuli mogu se predstaviti rezonancionim hibridom (Shema 4.11.).

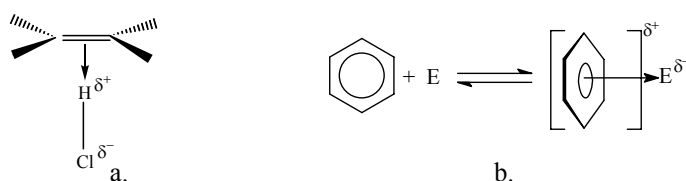


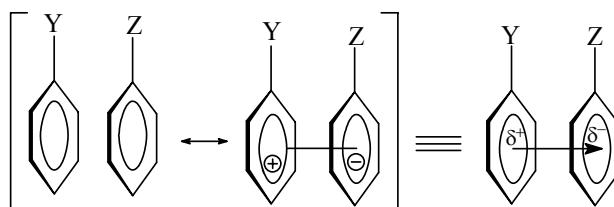
Shema 4.11. Molekulski kompleks između donatorske (D) i akceptorske (A) komponente

U strukturi a. (Shema 4.11.) zastupljena je interakcija indukovani dipol-indukovani dipol. U strukturi b. (Shema 4.11.) zastupljena je koordinativna molekulska veza. Strukturu kompleksa predstavljamo kao rezonancioni hibrid (Shema 4.11. c. i d.). Primeri ovakvog tipa kompleksa prikazani su na shemama 4.11. –4.14..



Shema 4.12. Molekulski kompleks benzena i joda (osa prolazi kroz oba atoma joda, centar benzena i normalna je na ravan prstena)

Shema 4.13. a. π -kompleks alkena i hlorovodonika kao prva faza adicije i b. π -kompleks benzena i neutralnog elektrofila (E) kao prva faza elektrofилne aromatične supstitucije



Shema 4.14. π -kompleks između supstituisanih benzena (Y ima +R i/ili +I; Z ima -I i/ili -R)

Ako π -kompleks nastaje između derivata benzena, donatorske komponente su benzenovi derivati supstituisani grupama sa +R i/ili +I, a akceptorske komponente su derivati benzena osiromašeni elektronima (supstituenti sa -I i/ili -R). Hioni mogu biti, takođe, akceptorske komponente, kao i jedinjenja koja sadrže dvogubu vezu u konjugaciji sa nezasićenim grupama koje imaju -I i/ili -R kao što su anhidridi maleinske i fumarne kiseline.



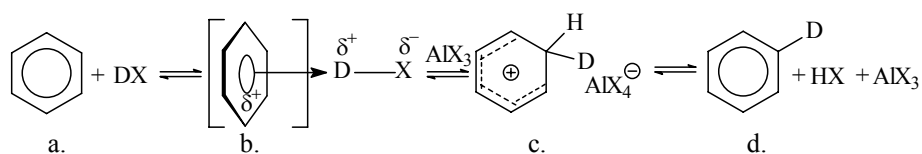
Shema 4.15. Molekulski kompleksi hinona sa fenolom i hidrohinonom

Fenohinon je obojen crveno, dok su polazne komponente, fenol i *p*-benzohinon bezbojne. Hinhidron je obojen zeleno, a *p*-benzohinon i hidrohinon su bezbojni. Vodonične veze u hinhidronu nisu presudne za njegovu stabilnost, jer se stabilnost kompleksa neznatno menja ako umesto hidrohinona u građenju kompleksa, kao donatorska komponenta učestvuje *p*-dimetoksi benzen. Takođe, nije primećena izmena vodonika deuterijumom, ako se kao donatorska komponenta koristi deuterisani hidrohinon. Posle razaranja kompleksa rastvaranjem kristala, nema deuterijuma u hinonu. Ovi eksperimentalni podaci govore o značaju i jačini veze koja postoji u π -kompleksima. Ova veza se ne uspostavlja između određenih atoma u molekulima akceptora i donatora, već između odgovarajućih molekulskih orbitala donatorske i akceptorske komponente. Ako je jedna od komponenti optički aktivna, π -kompleksi se mogu koristiti za razdvajanje racemske modifikacije* druge komponente.

4.7.2. σ -kompleksi

Rastvor deuterohalogenovodonika i benzena je bezbojan ili bledo žuto obojen i ne provodi struju. Pretpostavlja se da u takvom rastvoru postoji π -kompleks (Shema 4.16.a.). Ako se u takav rastvor doda aluminijum(III)-halogenid, rastvor se intenzivnije oboji i provodi električnu struju. Ovakve osobine rastvora su posledica stvaranja soli nazvanih σ -kompleksima (Shema 4.17.b.). Soli ovog tipa, $\text{ArHD}^+\text{AlX}_4^-$, egzistiraju u nevodenim rastvorima velike dielektrične konstante, i mogu se izolovati na niskim temperaturama (od -15°C do -80°C). Katjon je stabilizovan delokalizacijom pozitivne šarže. Dodavanjem vode, nastali kompleks se razlaže na polazne komponente, pri čemu regenerisani aromatični ugljovodonik sadrži i deuterijum, što ukazuje na stvaranje obične kovalentne veze između C-atoma i deuterijuma u σ -kompleksu. Do izmene izotopa ne dolazi pri regeneraciji komponenti π -kompleksa.

*Racemska modifikacija je smesa jednakih količina dva enantiomera. Enantiomeri su stereoisomeri čije se strukture odnose kao predmet i lik u ogledalu.



Shema 4.16. Reakcione faze elektrofilne aromatične supstitucije: b. π -kompleks; c. σ -kompleks i d. proizvod supstitucije

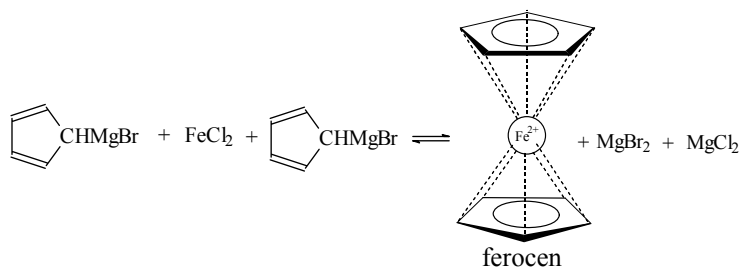
Stabilnost σ kompleksa određuje mesto ulaska sledećeg supstituenta pri elektrofilnoj supstituciji supstituisanog aromatičnog supstrata (Poglavlje 3.6.).

Upoređujući osobine σ - i π -kompleksa može se primetiti da:

- kod σ - kompleksa se vrši izotopna izmena (Shema 4.17.) što znači da je akceptorska komponenta vezana za određeni C-atom za razliku od π -kompleksa u kome postoji preklapanje molekularskih orbitala donatora i akceptora,
- rastvori u kojima su nagrađeni σ -kompleksi provode struju, a rastvori koji sadrže samo π -kompleks ne provode i
- rastvori σ -kompleksa su intenzivnije obojeni.

4.7.3. Metaloceni

Neka nezasićena ciklična jedinjenja raguju sa metalima, gradeći grupu jedinjenja koja se naziva **metallocenima** ili **sendvič** jedinjenjima. Za razliku od prethodno prikazanih kompleksa, metaloceni ne nastaju jednostavnim mešanjem donatorske i akceptorske komponente, već u hemijskim reakcijama. Zajedničko sa ostalim kompleksima je da sadrže delokalizovane veze. Najčešći donatori elektrona u građenju sendvič jedinjenja su ciklopentadienilni anjon i benzen. Akceptorske komponente su prelazni metali (d-elementi).



Shema 4.17. Reakcija dobijanja ferocena

Ferocen podleže reakcijama elektrofilne aromatične supstitucije, ima t.t.=173°C, t.k. 250°C, rastvara se u organskim rastvaračima, dijamagnetičan je i vrlo stabilan, za razliku od organometalnih jedinjenja koja sadrže lokalizovane veze ugljenik-metal. Dužina C-C veza u ciklopentadienskom prstenu ferocena je 139 pm. Rastojanje između svakog od C atoma prstena i gvožđa je 203 pm, a između dva prstena 325 pm.

Formalno, može se smatrati da molekul ferocena nastaje spajanjem jednog atoma gvožđa i dva ciklopentadienilna radikala ili dvovalentnog jona gvožđa sa dva ciklopentadienilna anjona. Poling je 1959. godine pokazao da se struktura ferocena može prikazati sa 560 rezonacionih struktura. Po MO teoriji valentni elektroni (ukupno 18) se kreću po molekulskim orbitalama koje su zajedničke svim atomima u molekulu. Molekulske orbitale ferocena nastaju linearnom kombinacijom 5 molekularskih orbitala ciklopentadienilnog anjona i valentnih orbitala gvožđa. Sa Sheme 4.17. se vidi, da se između dva paralelna stepeničasto orijentisana ciklopentadienilna anjona nalazi Fe^{2+} . Uvođenje supstituenta u prsten može usloviti hiralnost* ferocena. Pored

* Hiralnost je osobina jedinjenja da obrće ravan planarno polarizovane svetlosti usled odsustva refleksionih elemenata simetrije.

ciklopentadienilnog anjona i drugi ciklični konjugovani sistemi mogu učestvovati u građenju metalocena (Shema 4.18.).



Shema 4.18. a. ciklobutadienil-gvožđe(II)-trikarbonil i b. dibenzenhrom (0)

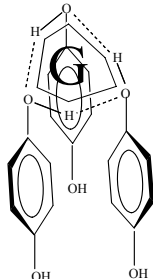
Ciklobutadienil-gvožđe(II)-trikarbonil je stabilno jedinjenje za razliku od samog ciklobutadiena. Dibenzenhrom(0) je termički stabilan, ali ne podleže reakcijama elektrofilne aromatične supstitucije. Pored gvožđa, i drugi metali mogu graditi metalocene (Ti, Cr, Co, Ni, Ru, Os itd.).

4.7.4. Inkluzionna jedinjenja

Inkluzionna jedinjenja nastaju prostornim (fizičkim) uklapanjem čestica gosta u šupljine koje obrazuju molekuli domaćina. Zavisno od tipa šupljine u kristalnoj rešetki domaćina postoje dva tipa inkluzionnih jedinjenja:

- kavezasta inkluzionna jedinjenja** odnosno **klatrati** u kojima je molekul gosta sa svih strana okružen molekulima domaćina i
- kanalska inkluzionna jedinjenja** kod kojih molekuli domaćina obrazuju kanale u kojima se smeštaju molekuli gosta.

Primer klatrata je kristalisanje hidrohina kao domaćina sa molekulima gosta (metanol, acetonitril, eten) u odnosu 3:1 (Slika 4.9.)



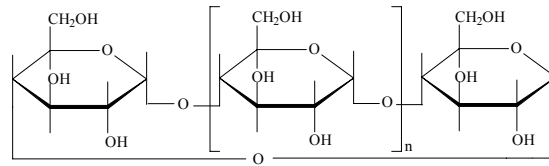
Slika 4.9. Tri molekula hidrohina obrazuju šupljine u koje se smeštaju molekuli gosta (G)

Voda, takođe, ima sposobnost građenja klatrata (**hidrata**) sa mnogim supstancama, u različitim odnosima (6Cl₂ x 4H₂O, CHCl₃ x 17H₂O).

Kanalska inkluzionna jedinjenja karbamida (uree, NH₂CONH₂) i tiokarbamida (tiouree, NH₂CSNH₂) sa jedinjenjima normalnog i račvastog ugljovodoničnog niza su od praktičnog značaja, jer omogućavaju njihovo razdvajanje. Karbamid kristališe u obliku tetragonalne kristalne rešetke. Ukoliko kristališe iz rastvora u kome se nalaze molekuli nekog drugog jedinjenja odgovarajuće veličine, dobija se heksagonalna kristalna rešetka u obliku spirale sa prečnikom šupljine od 0,5 nm. Širina ovih kanala je dovoljna da se u nju smeste molekuli jedinjenja normalnih nizova sa šest i više C atoma. Tiokarbamid gradi inkluzionna jedinjenja sa jedinjenjima račvastih i cikličnih ugljovodoničnih nizova, jer je širina kanala oko 0,65 nm. Rastvaranjem u pogodnom rastvaraču regenerišu se polazne komponente.

Ako šupljinu, u koju se smešta čestica gosta, čini jedan molekul onda inkluzionni kompleks egzistira i u rastvoru. Ovakav tip inkluzionnih jedinjenja grade ciklodekstrini koji se sastoje od

šest do osam jedinica glukoze koje obrazuju plitke šupljine prečnika 0,6 do 0,8 nm. Veličina ovih šupljina je dovoljna da se u nju smesti molekuli joda, hlora, broma, neka alifatična jedinjenja i benzenovi derivati sa malim supstutientima.



Shema 4.20. Molekul ciklodekstrina (n=4, α -ciklodekstrin; n=5, β -ciklodekstrin i n=6, γ -ciklodekstrin)

5. Kiselost i baznost organskih jedinjenja

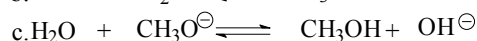
5.1. Pojam kiseline i baze

Izvorno, kiselinama su smatrane supstance koje poseduju sledeće karakteristike:

- kiseo ukus (reč acid je izvedena od latinske reči *acidus* što znači kiseo),
- sposobnost da plavu biljnu boju prevedu u crvenu,
- da rastvaraju kredu uz razvijanje gasa i
- da grade soli u reakciji sa baznim jedinjenjima.

Krajem osamnaestog veka, francuski hemičar Lavoazje (Lavoisier), je pretpostavio, da je kiseonik* ono što je zajedničko za sve kiseline. Međutim, kasnije je otkriveno da postoje jedinjenja koja ispunjavaju gore navedene kriterijume, a ne sadrže kiseonik.

Švedski hemičar, Arenijus (Arrhenius) je 1887. godine, definisao kiseline kao supstance čiji vodeni rastvori sadrže višak vodonikovih jona (H^+) u odnosu na hidroksilne (OH^-), a baze kao supstance čiji vodeni rastvori sadrže višak hidroksilnih iona (OH^-) u odnosu na vodonikove jone. Hemičari daju sebi slobodu da koriste simbol H^+ , iako to nije apsolutno tačno, jer u vodenom rastvoru broj nehidratiranih protona je 1 na 10^{76} litara rastvora. Proton u vodenom rastvoru egzistira kao H_3O^+ , $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$, $H_9O_4^+$ itd.. Arenijusova definicija je bila ograničena na vodene rastvore. Brenšted (Brønsted) i Lori (Lowry) su 1923. godine, nezavisno jedan od drugoga, proširili koncept kiselina i baza, definišući kiseline kao donore, a baze kao akceptore protona.



Shema 5.1. Kiselo-bazna ravnoteža

a. opšti oblik (K-kiselina, B-baza, kK-konjugovana kiselina i kB-konjugovana baza),

b. u vodenom rastvoru halogenovodonične kiseline i

c. u vodenom rastvoru metoksida

Kiselina i baza, koje nastaju jedna iz druge gubitkom ili vezivanjem protona, predstavljaju **konjugovani par** kiselina-baza. Na Shemi 5.1., konjugovana baza kiseline HX je X^- , a konjugovana kiselina baze H_2O je H_3O^+ . Proton je ključna čestica i njegova koncentracija određuje kiselost rastvora. Analogno elektronskom afinitetu, sposobnost baze da privuče proton, se definiše kao **protonski** afinitet (Π). Protonski afinitet je jednak energiji koja se oslobodi kada se posmatrana baza spoji sa protonom. Protonski afinitet bi trebalo da je obrnuto proporcionalan elektronegativnosti centralnog atoma. Atomi visoke elektronegativnosti čvršće vezuju svoje elektrone, pa je njihova sposobnost da ih podele sa protonom manja.

Tabela** 5.1. Protonski afinitet (Π , kcal/mol) nemetalnih hidrida

Jedinjenje	Π	Jedinjenje	Π	Jedinjenje	Π	Jedinjenje	Π
CH ₄	132	NH ₃	204	H ₂ O	167	HF	95
SiH ₄	155	PH ₃	189	H ₂ S	170	HCl	135
		AsH ₃	179	H ₂ Se	172	HBr	141
						HI	150

U azotovoj grupi postoji odstupanje od obrnute proporcionalnosti elektronegativnosti i protonskog afiniteta elementa. Odstupanje je posledica sklonosti fosfora i arsena ka polimerizaciji u kojoj atomi tih elemenata međusobno dele svoje elektrone. Protonski afinitet

* Od grčkih reči: *oxus* (kiseo) i *gennaio* (proizvodim).

** N. B. Milić, *Neorganska kompleksna i klasterna jedinjenja*, PMF Kragujevac, Kragujevac, 1998.

ugljenika u metanu odstupa od navedenog redosleda zbog toga što ugljenik u metanu nema slobodnih elektronskih parova.

Za poređenje jačine kiselina tj., njihovog stepena disocijacije, koristimo konstantu aciditeta, K_a , ili njen negativni dekadni logaritam, pK_a .

$$K_a = \frac{[H_3O^+][X^-]}{[HX]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

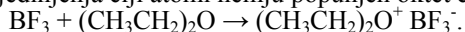
Ako je pK_a manje od 1 kiselina je jaka, ako je veća od 4 kiselina je slaba. Vrednosti konstanti baziciteta i aciditeta u vodenom rastvoru su povezane izrazom: $pK_a + pK_b = 14$.

Iz ovoga sledi: Konjugovana baza jake kiseline je slaba baza. Konjugovana kiselina jake baze je slaba kiselina. Voda može biti kiselina ili baza, zavisno od jedinjenja sa kojim reaguje (Shema 5.1.b. i c.). Brenšted-Lorijeva definicija kiselina i baza je opštija od Areniusove, no još uvek nije mogla objasniti bazno-kisele osobine supstanci koje nemaju proton.

Iste godine, kada su Brenšted i Lori definisali pojam kiseline i baze, Luis (Lewis) je uklonio "kult protona" iz definicije kiselina i baza, postavljajući opštiju definiciju: Kiselina je akceptor, a baza donator elektronskog para. Ova definicija pojam kiseline proširuje na:

1. pozitivne jone, $NO_2^+ + CH_2=CH_2 \rightarrow [CH_2=CH_2 NO_2]^+$, i na

2. jedinjenja čiji atomi nemju popunjen oktet elektrona,



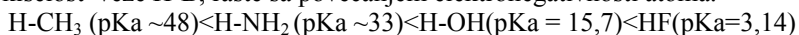
Luisove kiseline su vrlo važni katalizatori u organskim reakcijama. Približan redosled kiselosti najčešće korišćenih Luisovih kiselina je: $BF_3 > AlCl_3 > FeCl_3 > SbCl_3 > ZnCl_2 > HgCl_2$.

U hemiji kompleksnih jedinjenja metali i ligandi se dele u dve grupe: tvrde i meke kiseline, i tvrde i meke baze*. U tvrde kiseline spadaju hemijske vrste koje imaju malu voluminoznost, veliki višak pozitivnog naelektrisanja ili veoma izraženu polarnost molekula (H^+ , Li^+ , BF_3 itd.).

U meke kiseline spadaju hemijske vrste koje imaju relativno veliku voluminoznost, malu količinu pozitivnog naelektrisanja ili malu polarnost molekula (Cu^+ , Ag^+ , Pt^{2+} , BH_3 itd.). Tvrde baze su hemijske vrste sa viškom negativnog naelektrisanja male polarizabilnosti (F^- , OH^- , O^{2-} itd.) i ligandi sa kiseonik ili azot donorskim atomima (NH_3 , H_2O , ROH itd.). Meke baze su hemijske vrste značajne polarizabilnosti i ligandi sa elektron donorskim atomima male elektronegativnosti (H^- , CN^- , R_2S , RSH itd.). Pri uzajamnom dejstvu tvrdih kiselina i tvrdih baza nastaju jedinjenja sa jonskom vezom, dok u reakciji mekih kiselina i mekih baza nastaju jedinjenja sa kovalentnom vezom.

5.2. Kiselost i položaj elemenata u periodnom sistemu

U periodi, kiselost veze H-B, raste sa povećanjem elektronegativnosti atoma.



Bazicitet konjugovanih baza opada sa leva na desno u periodi: $CH_3 > NH_2^- > OH^- > F^-$.

Kiselost katjona, u periodi, raste sa leva na desno ($NH_4^+ < H_3O^+ < H_2F^+$) a baznost konjugovanih baza opada sa leva na desno u periodi ($NH_3 > H_2O > HF$). Kiselost halogenovodoničnih kiselina raste u grupi, uprkos elektronegativnosti elemenata, jer energija veze jako opada zbog veličine atoma (dužina veze u HF je 100 pm a u HI 170 pm): $HF (pK_a 3) < HCl (pK_a -7) < HBr (pK_a -9) < HI (pK_a -10)$. Bazicitet konjugovanih baza opada u grupi: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Kiselost kiseoničnih kiselina hlora raste u nizu: $HClO (pK_a 7,5) < HClO_2 (pK_a 2) < HClO_3 (pK_a -1) < HClO_4 (pK_a -10)^{**}$. Uzrok ovakvom redosledu je slabljenje O-H veze zbog povećanja parcijalne pozitivne šarže na atomu hlora sa povećanjem broja vezanih kiseonikovih atoma i mogućnost stabilizacije nastalog anjona delokalizacijom u kojoj učestvuju prazne d orbitale hlora.

* Pirsonova (Pearson) podela.

** Izraz "super kiselina" se koristi za jako polarne i kisele, ali slabo nukleofilne, sisteme rastvarača. Koriste se za stabilizovanje karbkatjona (npr. iz izobutana se dobija *tert*-butil katjon u rastvoru super kiseline, smeše fluorosumporne i antimon(V)-fluorida).

5.3. Uticaj strukture na kiselost organskih jedinjenja

Konstanta disocijacije kiseline je mera njene jačine. Vrednosti K_a omogućavaju, ne samo poređenje kiselosti različitih tipova kiselina, već i kvantitativnu korelaciju sa relativnim brzinama niza reakcija [Hametova (Hammett-ova) jednačina]. Zato je od izuzetnog značaja predviđanje kiselosti organskih jedinjenja na osnovu njihove strukture. Za kiseline umerene jačine i rastvorne u vodi relativno je jednostavno odrediti K_a pH-metrom ili titrimetrijski. Na žalost, većina organskih molekula nije dovoljno kisela da bi disosovala u vodi, ili je nerastvorna. Ova činjenica otežava određivanje vrednosti konstanti disocijacija organskih molekula. Kiselost slabih organskih kiselina određuje se u organskim rastvaračima ili međusobnim reakcijama, pri čemu se jačom kiselinom smatra ono jedinjenje koje istisne drugo iz njegovih soli. Za većinu značajnih organskih kiselina su određene konstante disocijacije. U Tabeli 5.1. date su vrednosti pK_a za pojedine grupe organskih jedinjenja.

Tabela 5.1 pK_a vrednosti nekih grupa organskih jedinjenja

Grupa jedinjenja	pK_a
ugljovodonici (R-H)	40-50
amini (RNH-H)	~35
alkoholi (RO-H)	16-18
voda (HO-H)	15,7
tioli (RS-H)	~10
fenoli (ArO-H)	8-10
karboksilne kiseline (RCOO-H)	3-5

Supstituenti na ugljovodoničnom ostatku molekula jako utiču na kiselost datih funkcionalnih grupa usled čega pojedina jedinjenja mogu imati vrednosti pK_a van ovog prikazanog opsega. Položaj ravnoteže hemijskih reakcija zavisi od razlike u slobodnoj energiji proizvoda i reaktanata.



položaj ravnoteže zavisi od:

1. energije potrebne za disocijaciju (heterolitičko raskidanje) veze B-H i
2. razlike solvatacionih energija nedisosovane kiseline i proizvoda disocijacije.

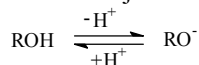
Dakle, kiselost jedinjenja H B je funkcija njegove i strukture konjugovane baze B⁻.

Naime, kiselina će biti jača u onoj meri, u kojoj je manja energija B-H veze i stabilnija konjugovana baza B⁻. Razmotrićemo kiselost alkohola, fenola i karboksilnih kiselina.

Vrednost pK_a za alkohole je oko 16, za fenole oko 10, a za karbonske kiseline oko 5 (Tabela 5.1). Međusobna razlika u kiselosti ovih grupa jedinjenja je oko milion, odnosno sto hiljada puta (respektivno). Šta je uzrok ovome?

Da bi odgovorili na ovo pitanje razmatraćemo strukturu kiseline koja disosuje i strukturu konjugovane baze.

Alkil grupa, R, u strukturi **alkohola** ima pozitivan induktivni efekat. Veza O-H je polarizovana u onoj meri, kolika je razlika u elektronegativnosti između O i H. Alkoksidni jon koji nastaje disocijacijom alkohola nije stabilizovan rezonancijom.

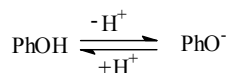


Shema 5.2 Disocijacija alkohola

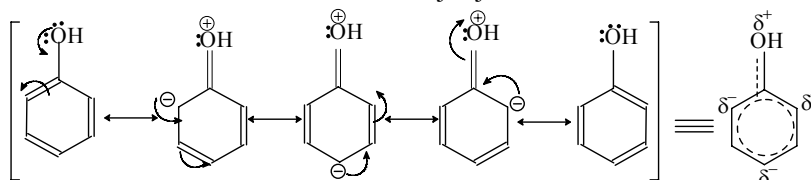
Kiselost alkohola je dovoljna da mogu reagovati sa metalnim natrijumom, ali ne i sa vodenim rastvorom natrijum-hidroksida, jer su slabije kiseline od vode. Iz Tabele 5.1 se vidi da alkoholi mogu istisnuti ugljovodonike i amine iz njihovih soli. Što je veća alkil grupa R, to je kiselost alkohola u vodenom rastvoru manja. Ranije se pretpostavljalo da je ovakav redosled kiselosti

posledica rastućeg pozitivnog induktivnog efekta alkil grupa (poglavlje 2.6.) koji smanjuje polarnost O-H veze i destabilizuje nastali anjon. Redosled kiselosti alkohola određen u gasovitom stanju je obrnut i opada u nizu: *tert*-butil>izopropil>propil>etil>metilalkohol. Ovaj redosled kiselosti se objašnjava povećanom sposobnošću polarizabilnijih voluminoznih alkil grupa da delokalizuju negativno naelektrisanje analogno delokalizaciji pozitivnog naelektrisanja kod karbkatjona. Zato se redosled kiselosti alkohola u vodenom rastvoru pripisuje smanjenoj mogućnosti solvatacije nastalog anjona jer voluminozne grupe sprečavaju prilaz molekula rastvarača.

Kod **fenola** aril grupa ima negativni induktivni efekat i negativan rezonancioni (Shema 5.4) efekat što povećava polarnost O-H veze.

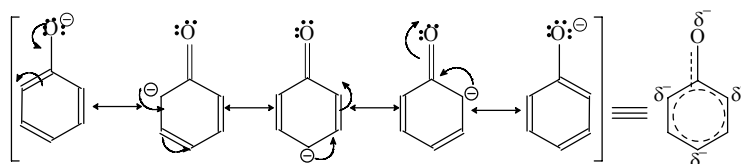


Shema 5.3 Disocijacija fenola



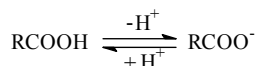
Shema. 5.4 Rezonancione strukture fenola

Fenoksidni jon je više stabilizovan rezonancijom (Shema 5.5.) od fenola jer je doprinos pojedinih rezonancionih struktura veći nego kod fenola zato što nema razdvajanja šarži.

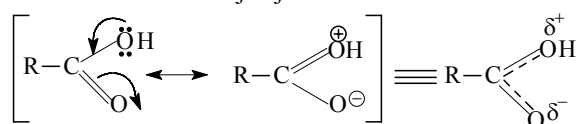


Shema 5.5 Rezonancione strukture fenoksidnog anjona

Kiselost fenola je dovoljna da reaguje sa vodenim rastvorom natrijum-hidroksida i gradi fenokside. Kod karboksilnih kiselina, polarizovanost veze O-H je velika zbog negativnog induktivnog i rezonancionog efekta karbonilne grupe, koji je jači od **-I** i **-R** aril grupe (Tabele 2.4. i 3.1).

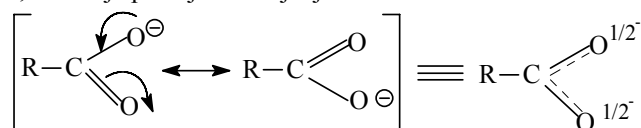


Shema 5.6 Disocijacija karboksilnih kiselina



Shema 5.7 Stabilizacija karboksilne kiseline rezonancijom

Karboksilatni anjon je stabilizovan sa dve ekvivalentne rezonancione strukture, za razliku od karboksilne kiseline, kod koje postoji razdvajanje šarži.



Shema 5.8. Rezonancione strukture i rezonancioni hibrid karboksilatnog aniona

Merenjem dužine veza, difrakcijom x-zraka, u slobodnoj kiselini i solima kiselina, dokazano je da je dužina obe C-O veze u solima ista, dok je u kiselinama različita.

5.3.1. Kiselost zasićenih monokarboksilnih kiselina

Vrednosti pKa za zasićene monokarboksilne kiseline (Tabela 5.3.) pokazuju da +I alkil grupa smanjuje kiselost, jer povećava elektronsku gustinu na C atomu karbonilne grupe i u kiselini i u anjonu. Induktivni efekat utiče na pKa do kapronske kiseline.

Tabela. 5.3. Kiselost zasićenih monokarboksilnih kiselina

Kiselina	pKa	Ka
HCOOH (mravlja)	3,75	$17,7 \times 10^{-5}$
CH ₃ COOH (sirćetna)	4,76	$1,75 \times 10^{-5}$
CH ₃ CH ₂ COOH (propionska)	4,88	$1,32 \times 10^{-5}$
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (buterna)	4,82	$1,52 \times 10^{-5}$
(CH ₃) ₂ CHCOOH (izobuterna)	4,86	$1,38 \times 10^{-5}$
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH (valerijanska)	4,84	$1,44 \times 10^{-5}$
(CH ₃) ₃ CCOOH (pivalinska)	5,05	$0,89 \times 10^{-5}$
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH (kapronska)	4,86	$1,38 \times 10^{-5}$

Najizraženija razlika u kiselosti je između mravlje i sirćetne kiseline. Uobičajeno se među organskim hemičarima, veća kiselost mravlje kiseline objašnjava +I efektom metil grupe sirćetne kiseline u odnosu na vodonik mravlje kiseline. Elektron donorska metil grupa smanjuje polarnost OH veze i destabilizuje nastali acetatni anjon. Ovaj uticaj bi trebao da se ogleda u manjoj egzotermnosti reakcije disocijacije sirćetne kiseline u odnosu na mravlju kiselinu. No izmereni podaci pokazuju da je ΔH^0 sirćetne kiseline manje od ΔH^0 mravlje kiseline. Prema tome, nije induktivni efekat odlučujući faktor. pKa vrednosti mravlje i sirćetne kiseline su 3,75 i 4,75, respektivno.

Za reakciju disocijacije mravlje kiseline termodinamički parametri su:

$$\Delta G^0 = 5,12 \text{ kcal/mol}, \Delta H^0 = -0,04 \text{ kcal/mol} \text{ i } \Delta S^0 = -17,3 \text{ e.u.}$$

Za reakciju disocijacije sirćetne kiseline termodinamički parametri su:

$$\Delta G^0 = 6,49 \text{ kcal/mol}, \Delta H^0 = -0,11 \text{ kcal/mol} \text{ i } \Delta S^0 = -22,1 \text{ e.u.}$$

Postoje još dva važna faktora, razlika u veličini metil grupe i vodonika, kao i razlika u hidrataciji acetatnog i formijatnog jona.

Acetatni jon obrazuje jaču vodoničnu vezu sa vodom jer je veća koncentracija negativne šarže na kiseonicima anjona zbog +I metil grupe. Hidratirani acetatni jon ima čvršću strukturu, manji broj stepena slobode od formijatnog jona. Ova razlika je izražena u vrednostima ΔS^0 . Promena entropije je veća za sirćetnu kiselinu.

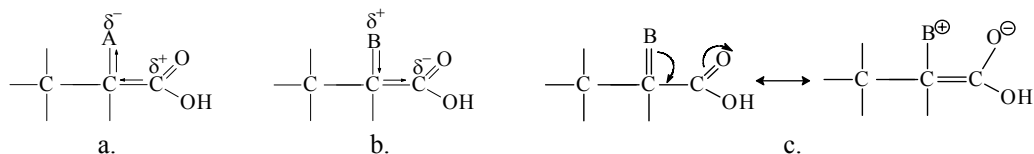
$$\text{U konačnom zbiru, } T(\Delta S^0_{\text{mravlje}} - \Delta S^0_{\text{sirćetne}}) > \Delta H^0_{\text{mravlje}} - \Delta H^0_{\text{sirćetne}}$$

Manji gubitak u entropiji prilikom disocijacije mravlje kiseline na 25°C čini je jačom u odnosu na sirćetnu. Razmatranje samo entalpije reakcija disocijacije, dovodi do zaključka da je sirćetna kiselina jača od mravlje. Shodno tome, uticaj metil grupe na kiselost sirćetne kiseline se ogleda pre svega u sternom, a ne elektronskom uticaju.

Propionska kiselina je slabija od buterne kiseline, iako bi na osnovu induktivnog efekta, očekivali da bude jača. Oba ova primera ukazuju na veliki značaj solvacionog efekta na stepen disocijacije karboksilnih kiselina. Izobuterna kiselina je slabija od buterne jer izopropil grupa ima izraženiji +I. Pored toga, voluminozna izo grupa otežava stabilizaciju anjona solvatacijom. Još je izraženija razlika između pivalinske i valerijanske kiseline, jer je razlika u voluminoznosti i jačini induktivnog efekta *n*-butil i *terc*-butil grupe veća.

5.3.2 Kiselost supstituisanih monokarboksilnih kiselina

Supstituenti sa negativnim induktivnim i/ili negativnim rezonancionim efektom, vezanim za C-atom u susedstvu karboksilne grupe, smanjuju elektronsku gustinu na C atomu karboksilne grupe i povećavaju kiselost supstituisane karboksilne kiseline (Shema 5.9.). Ovi supstituenti povećavaju stabilnost anjona privlačenjem elektrona, čime takođe, povećavaju kiselost.



Shema 5.9. Supstituent (A) sa negativnim induktivnim efektom povećava parcijalnu pozitivnu šaržu na C-atomu karboksilne grupe (a.); supstituent (B) sa pozitivnim induktivnim (b.) i rezonancionim (c.) smanjuje parcijalnu pozitivnu šaržu na C-atomu karboksilne grupe

Supstituenti sa pozitivnim induktivnim i rezonancionim efektom, vezanim za C-atom u susedstvu karboksilne grupe povećavaju elektronsku gustinu na C atomu karboksilne grupe i smanjuju kiselost supstituisane karboksilne kiseline (Shema 5.9.). Svojim elektron-donorskim osobinama smanjuju stabilnost anjona čime, takođe, smanjuju kiselost karboksilne grupe.

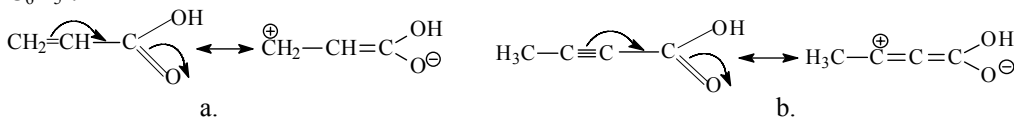
Tabela 5.4. Vrednosti pKa supstituisanih monokarboksilnih kiselina

Kiselina	pKa	Ka
CH ₃ COOH (sirćetna)	4,76	1,75 x 10 ⁻⁵
FCH ₂ COOH (fluorsirćetna)	2,66	220 x 10 ⁻⁵
F ₂ CHCOOH (difluorsirćetna)	1,29	5100 x 10 ⁻⁵
F ₃ CCOOH (trifluorsirćetna)	0,23	58000 x 10 ⁻⁵
ClCH ₂ COOH (hlorsirćetna)	2,83	155 x 10 ⁻⁵
Cl ₂ CHCOOH (dihlorhlorsirćetna)	1,29	5100 x 10 ⁻⁵
Cl ₃ CCOOH (trihlorsirćetna)	0,92	12000 x 10 ⁻⁵
BrCH ₂ COOH (bromsirćetna)	2,86	140 x 10 ⁻⁵
ICH ₂ COOH (jodsirćetna)	3,12	75 x 10 ⁻⁵
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (buterna)	4,82	1,5 x 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ CHClCOOH (2-hlorbuterna)	2,85	141 x 10 ⁻⁵
CH ₃ CHClCH ₂ COOH (3-hlorbuterna)	4,05	8,9 x 10 ⁻⁵
CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ COOH (4-hlorbuterna)	4,52	3,0 x 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₃ N ⁺ CH ₂ COOH (trimetilamonijumsirćetna)	1,83	1479 x 10 ⁻⁵
NO ₂ CH ₂ COOH (nitrosirćetna)	1,68	2089 x 10 ⁻⁵
CNCH ₂ COOH (cijanosirćetna)	2,47	338,8 x 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ OOCCH ₂ COOH (monoetilestar malonske kiseline)	3,35	44,7 x 10 ⁻⁵
CH ₃ COCH ₂ COOH (acetsirćetna)	3,58	26,3 x 10 ⁻⁵
CH ₃ OCH ₂ COOH (metoksisirćetna)	3,53	29,5 x 10 ⁻⁵
HOCH ₂ COOH (hidroksisirćetna)	3,83	14,8 x 10 ⁻⁵

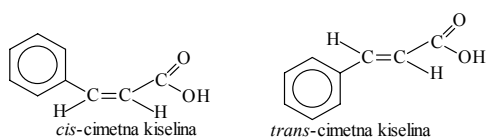
Ako supstituent ima negativan induktivni, a pozitivan rezonancioni efekat, njegov uticaj na kiselost karboksilne grupe zavisice od toga koji efekat preovladuje. Ako je jači negativan induktivni efekat, kiselina će biti jača, a ako preovladuje pozitivan rezonancioni efekat, kiselina će biti slabija. Ako se supstituent nalazi na C atomu udaljenom od karboksilne grupe, njegov induktivni efekat opada sa rastojanjem (kiselost 2-hlor, 3-hlor i 4-hlorbuterne kiseline, Tabela 5.4.). Pored -I efekta na kiselost supstituisanih kiselina utiče i efekat polja (Poglavlje 2.6.). Kiselost halogeno supstituisanih kiselina opada onim redosledom kojim opada i njihova elektronegativnost. Delovanje induktivnog efekta je kumulativno. Dihlorsirćetna kiselina je oko 33 puta jača od hlorsirćetne kiseline, a oko 2 puta slabija od trihlorsirćetne kiseline.

5.4.3 Kiselost nezasićenih karboksilnih kiselina

Elektronegativnost različito hibridizovanih C atoma opada u nizu: $C_{sp} > C_{sp}^2 > C_{sp}^3$, pa se za akrilnu i tetrolnu kiselinu očekuje da budu jače od sirćetne kiseline. Povećanje kiselosti je manje od očekivanog (Tabela 5.5.) zbog pozitivnog rezonancionog efekta $CH_2=CH-$, $CH\equiv C-$ i C_6H_5- .



Shema 5.10. Rezonancione strukture akrilne (a.) i tetrolne (b.) kiseline



Da je ovaj uticaj znatan, vidimo iz vrednosti pKa za *cis*- i *trans*-cimetnu kiselinu (Tabela 5.5.). Kod *cis*-cimetne kiseline postoji sterna sprečenost delokalizacije, zbog nemogućnosti da dve voluminozne grupe (fenil i karboksilna) zauzmu koplaniaran položaj, pa je ova kiselina 3,7 puta jača od *trans*-cimetne kiseline.

Rezonancija je izraženija kod samih kiselina u odnosu na anjone, jer kod anjona se elektroni efikasno delokalizuju u okviru samog karboksilatnog anjona.

Tabela 5.5. Kiselost nezasićenih krboksilnih kiselina

Kiselina	pKa	Ka
HCOOH (mravlja)	3,75	$17,7 \times 10^{-5}$
CH ₃ CH ₂ COOH (propionska)	4,88	$1,3 \times 10^{-5}$
CH ₂ =CHCOOH (akrilna)	4,25	$5,6 \times 10^{-5}$
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH (buterna)	4,82	$1,5 \times 10^{-5}$
CH ₂ =CHCH ₂ COOH (vinilsirćetna)	4,34	$4,6 \times 10^{-5}$
CH ₂ =CHCH ₂ CH ₂ COOH (alilsirćetna)	4,67	$2,1 \times 10^{-5}$
CH ₃ CH=CHCOOH (<i>trans</i> -krotonska)	4,69	$2,0 \times 10^{-5}$
CH ₃ C≡CCOOH (tetrolna)	2,65	$223,8 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₁₁ COOH (cikloheksankarbonska)	4,87	$1,4 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₅ COOH (benzoeva)	4,20	$6,3 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₅ CH ₂ COOH (fenilsirćetna)	4,31	$4,9 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ COOH (fenilpropionska)	4,66	$2,2 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₅ CH=CHCOOH (<i>trans</i> -cimetna)	4,44	$3,6 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₅ CH=CHCOOH (<i>cis</i> -cimetna)	3,87	$13,5 \times 10^{-5}$
C ₆ H ₅ C≡CCOOH (fenilpropiolna)	2,23	$588,8 \times 10^{-5}$

Akrilna kiselina je 4,3 puta jača od propionske. Ako je karboksilna grupa vezana za **sp** hibridizovan C atom, njena kiselost se povećava za oko 170 puta u odnosu na zasićene kiseline. Benzoeva kiselina je 4,8 puta jača od cikloheksankarboksilne kiseline. Iz ovih podataka se može zaključiti da, vinil i fenil grupa imaju približno delovanje na kiselost, dok etinil grupa ima jače izražen negativni induktivni efekat.

5.3.4. Kiselost dikarboksilnih kiselina

Kod razmatranja kiselosti dikarboksilnih kiselina, upoređujemo prvu (K_{a1}) i drugu (K_{a2}) konstantu disocijacije sa vrednostima konstanti disocijacije monokarboksilnih sa istim brojem C atoma (Tabela 5.6.). Na osnovu prethodno stečenog znanja o elektronskim efektima u molekulu, očekujemo da K_{a1} dikarboksilnih kiselina ima veću vrednost od K_a monokarboksilnih kiselina, zbog negativnog induktivnog efekta karboksilne grupe. Posle disocijacije, nastali monoanjon je stabilizovan pozitivnim induktivnim efektom i efektom polja karboksilatnog anjona. Navedeni

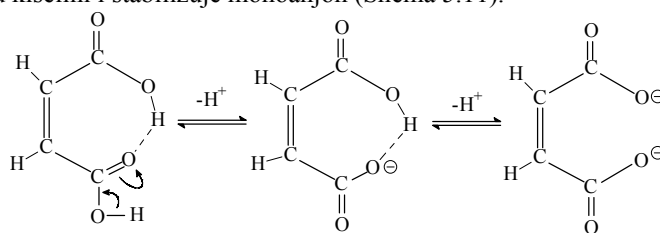
efekti smanjuju kiselost preostale karboksilne grupe. Dianjon je destabilizovan prisustvom dve grupe sa negativnim naelektrisanjem. Svi ovi faktori čine drugu konstantu disocijacije dikarboksilnih kiselina manjom od prve konstante.

Tabela 5.6. Kiselost dikarboksilnih kiselina

Kiselina	pKa ₁ (Ka ₁)	pKa ₂ (Ka ₂)	Ka ₁ /Ka ₂
HCOOH (mravlja)	3,75 (17,7 x10 ⁻⁵)	-	-
(COOH) ₂ (oksalna)	1,45 (3500 x10 ⁻⁵)	427 (5,3 x10 ⁻⁵)	660
CH ₃ COOH (sirćetna)	4,76 (1,75 x10 ⁻⁵)	-	-
CH ₂ (COOH) ₂ (malonska)	2,77 (171 x10 ⁻⁵)	5,66 (0,22 x10 ⁻⁵)	778
CH ₃ CH ₂ COOH (propionska)	4,88 (133 x10 ⁻⁵)	-	-
(CH ₂) ₂ (COOH) ₂ (ćilibarna)	4,19 (640 x10 ⁻⁵)	5,60 (0,25 x10 ⁻⁵)	25,5
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (buterna)	4,19 (6,40 x10 ⁻⁵)	-	'
(CH ₂) ₃ (COOH) ₂ (glutarna)	4,33 (4,70 x10 ⁻⁵)	5,42 (0,38 x10 ⁻⁵)	12
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH (n-valerijanska)	4,84 (1,44 x10 ⁻⁵)	-	-
(CH ₂) ₄ (COOH) ₂ (adipinska)	4,42 (3,80 x10 ⁻⁵)	5,41 (0,39 x10 ⁻⁵)	10
(CH) ₂ (COOH) ₂ (maleinska)	1,93 (1170 x10 ⁻⁵)	6,58 (0,26 x10 ⁻⁵)	45000
(CH) ₂ (COOH) ₂ (fumarna)	3,03 (93 x10 ⁻⁵)	4,50 (2,90 x10 ⁻⁵)	32

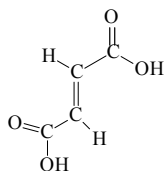
Prva konstanta disocijacije oksalne kiseline je oko 197 puta veća od konstante disocijacije mravlje kiseline. Malonska je oko 100 puta jača od sirćetne kiseline, ćilibarna oko 5 puta od propionske. Sa povećanjem broja metilenskih grupa između karboksilnih grupa smanjuje se njihov međusobni uticaj. Glutarna i adipinska kiselina imaju približne vrednosti prve i druge konstante disocijacije, zbog smanjenja induktivnog i efekta polja karboksilnih grupa i karboksilatnog anjona, sa rastojanjem.

Odnos prve i druge konstante disocijacije fumarne kiseline je 32 što je istog reda veličine kao i za ćilibarnu kiselinu (25,5). Međutim, odnos prve i druge konstante disocijacije maleinske kiseline je 45000 što je za tri reda veličine veće od ovog odnosa za malonsku i fumaru kiselinu (zasićena i nezasićena dikarbonska sa istim brojem C-atoma kao i maleinska). Uzrok ovoj pojavi je vodonična veza, koja zbog sprečene rotacije karboksilnih grupa oko dvogube veze, slabi vezu O-H u kiselini i stabilizuje monoanjon (Shema 5.11).

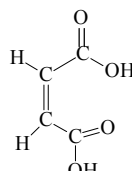


Shema 5.11. Disocijacija maleinske kiseline

Nasuprot tome, fiksirani položaj karboksilatnih anjona u dianjonu, dovodi do njihovog elektrostatičkog odbijanja što ovaj dianjon destabilizuje. I kod fumarne i kod maleinske kiseline induktivni efekat je isti, jer se prenosi kroz veze.



Fumarna kiselina

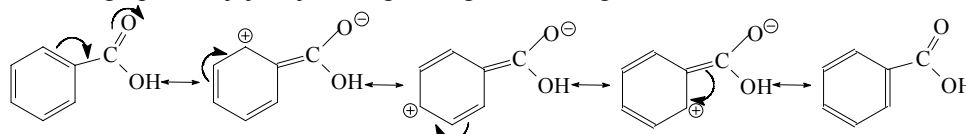


Maleinska kiselina

Druga konstanta disocijacije bi kod svih dikarboksilnih kiselina, zbog zakona verovatnoće, kada ne bi postojali elektronski efekti trebalo da bude 4 puta manja. Naime, dva puta manji broj grupa disosuje, a dva puta veći broj grupa se rekombinuje.

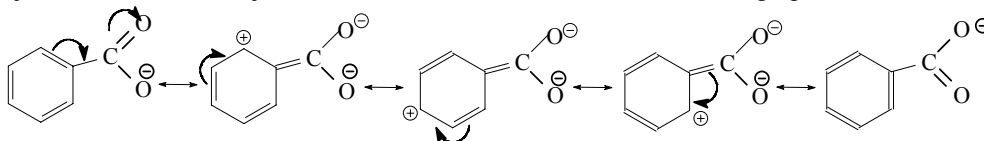
5.3.5. Kiselost aromatičnih karboksilnih kiselina

Benzoeva kiselina (K_a $6,3 \times 10^{-5}$) je 4,5 puta jača od cikloheksankarbonske kiseline ($1,3 \times 10^{-5}$) (Tabela 5.5.). Ova kiselost je rezultat delovanja $-I$ i $+R$ fenil grupe. Pozitivan rezonancioni efekat fenil grupe smanjuje dejstvo negativnog induktivnog efekta.



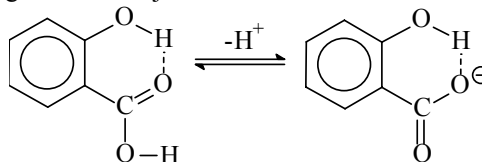
Shema 5.12. Rezonancione strukture benzoeve kiseline

Anjon benzoeve kiseline je destabilizovan rezonancionim efektom fenil grupe.



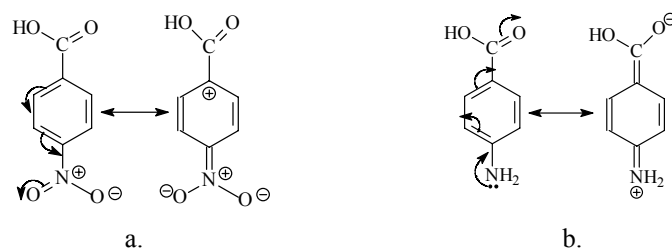
Shema 5.13. Rezonancione strukture anjona benzoeve kiseline

Većina *orto* supstituisanih benzoevih kiselina su jače od nje (Tabela 5.7.), bez obzira na elektron donorske ili akceptorske karakteristike supstituenta. Ovaj uticaj je poznat kao *orto*-efekat. Pretpostavlja se, da je posledica sprečene delokalizacije karboksilne grupe sa benzenovim jezgrom, zbog nemogućnosti sistema da bude u istoj ravni uslovljene voluminoznošću *orto* supstituenta. Izmerene vrednosti konstanti disocijacije za *o*-hidroksi i *o*-metoksi kiselinu ukazuju na to da je ovaj efekat složenije prirode od pretpostavljene. Voluminozniji supstituent (metoksi grupa) koji nema mogućnost građenja vodonične veze povećava kiselost mnogo manje od hidrosilne grupe. Kod *o*-hidroksi benzoeve kiseline postoji mogućnost građenja intramolekulske vodonične veze, koja povećava polarlost O-H veze karboksilne kiselina i stabilizuje anjon (Shema 5.14). Iako, vodonična veza doprinosi planarnosti sistema, izgleda da povećanje kiselosti usled delovanja vodonične veze, preteže nad smanjenjem kiselosti zbog delokalizacije.



Shema 5.14. Vodonična veza kod *orto*-hidroksibenzoeve kiseline i njenog anjona

Amino grupa smanjuje kiselost benzoeve kiseline u svim položajima. Izgleda da je pozitivan rezonancioni efekat dominantan u *orto* i *para* položaju. *Orto* supstituenti koji imaju $-I$, povećavaju kiselost više od onih sa $+I$, jer pored sternog efekta deluje i induktivni efekat. *Meta* supstituisane kiselina su jače od benzoeve ukoliko supstituent ima $-I$, a slabije ako supstituent ima $+I$. *Para* supstituisane kiselina su jače od benzoeve, ako supstituent ima negativni rezonancioni i negativan induktivni efekat, a slabije ako ima pozitivan rezonancioni i pozitivan induktivni efekat.



Shema 5.15. Supstituent sa +R u *para* položaju povećava elektronsku gustinu u karboksilnoj grupi i smanjuje kiselost (b.) i supstituent sa -R u *para* položaju smanjuje elektronsku gustinu na C atomu za koji je vezana karboksilna grupa i povećava kiselost (a.)

Ako je supstituent sa **-I** i **+R**, kiselina će biti jača ako je **-I** jače od **+R**, a slabija ako je **+R** veće od **-I**. Pošto nema razdvajanja šarži u anjonu kiseline, to grupe sa **-R** efektom jače stabilizuju anjon nego nedisosovanu kiselinu, dok grupe sa **+R** destabilizuju anjon više nego nedisosovanu kiselinu. Kiselost *orto* supstituisanih halogen karboksilnih kiselina raste od fluorobenzoeve do bromobenzoeve, jer raste veličina atoma, pa je sterna sprečenost delokalizacije potpunija, iako bi na osnovu elektronegativnosti elemenata očekivali obrnuti redosled. Kiselost *meta* i *para* supstituisanih kiselina je približna, mada redosled kiselosti ne odgovara elektronegativnosti elemenata.

Tabela 5.7. Konstante disocijacije nekih supstituisanih benzoevih kiselina ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$)

R	Ka		
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	$6,27 \times 10^{-5}$	$6,27 \times 10^{-5}$	$6,27 \times 10^{-5}$
CH ₃	$12,35 \times 10^{-5}$	$5,35 \times 10^{-5}$	$4,24 \times 10^{-5}$
NO ₂	671×10^{-5}	$32,1 \times 10^{-5}$	$37,0 \times 10^{-5}$
OH	101×10^{-5}	$8,27 \times 10^{-5}$	$2,95 \times 10^{-5}$
OCH ₃	$8,2 \times 10^{-5}$	$8,17 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-5}$
NH ₂	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$
F	$54,1 \times 10^{-5}$	$13,6 \times 10^{-5}$	$7,22 \times 10^{-5}$
Cl	114×10^{-5}	$14,8 \times 10^{-5}$	$10,5 \times 10^{-5}$
Br	140×10^{-5}	$15,8 \times 10^{-5}$	$10,7 \times 10^{-5}$
I	137×10^{-5}	$14,1 \times 10^{-5}$	10×10^{-5}

5.3.6. Kiselost fenola

Stari naziv za fenol je karbolna kiselina, što govori o njegovim osobinama, s obzirom na to da su trivijalni nazivi davani po karakterističnim osobinama jedinjenja. Naime, fenol je kiseliji od vode i alkohola (Poglavlje 5.2.), ali su karboksilne kiseline jače od njega, tako da se ta osobina koristi da se fenolne komponente izdvoje iz složenih organskih smesa. Fenoli imaju pKa od 8 do 10 (Tabela 5.1.). *Orto* i *para* supstituenti sa negativnim induktivnim i negativnim rezonacionim efektom povećavaju kiselost fenola, jer smanjuju elektronsku gustinu na kiseoniku. *Meta* supstituenti utiču samo svojim induktivnim efektom, naime povećavaju kiselost ako imaju **-I**, a smanjuju ako imaju **+I**. Pošto nema razdvajanja šarži u fenoksidnom anjonu, to grupe sa **-R** efektom jače stabilizuju anjon nego nedisosovani fenol, dok grupe sa **+R** destabilizuju anjon više nego nedisosovani fenol. Dejstvo supstituenata je kumulativno. *p*-Nitrofenol ima Ka $6,9 \times 10^{-8}$, 2,4-dinitrofenol $1,0 \times 10^{-4}$ dok 2,4,6-trinitrofenol ima kiselost neorganskih jakih kiselina (Ka = $4,2 \times 10^{-1}$) i trivijalno ime mu je pikrinska kiselina.

Tabela 5.8. Konstante disocijacije nekih supstituisanih fenola ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{OH}$)

R	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	$1,2 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-10}$	$1,2 \times 10^{-10}$
CH_3	$0,63 \times 10^{-10}$	$0,98 \times 10^{-10}$	$0,67 \times 10^{-10}$
NO_2	600×10^{-10}	50×10^{-10}	690×10^{-10}
OH	1×10^{-10}	3×10^{-10}	2×10^{-10}
NH_2	$2,0 \times 10^{-10}$	69×10^{-10}	-
F	15×10^{-10}	$5,2 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-10}$
Cl	77×10^{-10}	16×10^{-10}	$3,9 \times 10^{-10}$
Br	41×10^{-10}	14×10^{-10}	$4,3 \times 10^{-10}$
I	34×10^{-10}	13×10^{-10}	$4,7 \times 10^{-10}$

Dok su skoro sve *orto* supstituisane benzoewe kiseline jače od nje, kod *orto* supstituisanih fenola uticaj zavisi, pre svega, od elektronskih efekata jer je hidroksilna grupa manje voluminozna od karboksilne. *Orto* supstituisani nitro, hidroksi, amino itd. fenoli imaju mogućnost građenja vodonične veze (Shema 4.6.). Kiselost *meta*-nitrofenola je više od 100 puta manja nego *orto* i *para* nitrofenola. U *meta* položaju nitro grupa deluje samo svojim induktivnim efektom. *para*-Nitrofenol je jača kiselina od *orto* izomera, iako je zbog blizine negativni induktivni efekat jači kod *orto* izomera. Uzrok može biti delimična sterna sprečenost delokalizacije slobodnog elektronskog para sa kiseonika na ostatak sistema i smanjena solvatacija. Kiselost *para* halogen supstituisanih fenola opada u nizu: jodo-, bromo-, hloro- i fluorofenol, mada bi zbog induktivnog efekta redosled trebalo da bude obrnut. Ovakav redosled je, verovatno, posledica rezonantnog efekta. Pokretljivost slobodnih elektronskih parova halogenih elemenata bi trebala da se smanjuje sa elektronegativnošću atoma ($\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$). S druge strane, preklapanje orbitala je efikasnije ako su energetski bliske, pa bi redosled preklapanja bio: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Očito je da drugi faktor preovladava, tj., da se orbitale fluora preklapaju efikasnije od ostalih i da doprinose smanjenoj kiselosti fluorofenola u odnosu na ostale halogen fenole. Hlor i jod, teoretski, mogu pokazivati i negativni rezonacioni efekat, zbog kapaciteta svojih energetskih nivoa. Ovaj efekat bi, takođe, doprinosa povećanju keselosti halogenofenola u nizu: jodo > bromo > hloro > fluorofenol.

5.3.7. Kiselost C-H veze

Iz Tabele 5.1. se vidi da ugljovodnici spadaju u izuzetno slabe kiseline. Polarnost veze C-H raste u nizu: $\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$, $\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ i $\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$, jer tim redosledom raste udeo s orbitale u hibridnim orbitalama. Eten je oko 10 milijardi puta slabija kiselina od etena, a eten od etina.

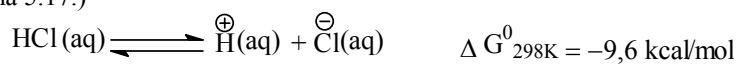
Tabela 5.9. pKa vrednosti nekih organskih jedinjenja

Jedinjenje	pKa	Jedinjenje	pKa
CH_4 (metan)	40	PhH (benzen)	37
CH_3CH_3 (etan)	50	ArCH_3 (arilmetan)	35
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ (propan)	44	RCH_2NO_2 (nitroalkan)	10
C_3H_6 (ciklopropan)	39	RCH_2CN (cijanoalkan)	25
C_6H_{12} (cikloheksan)	45	CNCH_2CN (dicijanoalkan)	12
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (eten)	36,5	RCH_2COR (keton)	19
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ (propen)	40	RCOCH_2COR (diketon)	9
C_5H_6 (ciklopentadien)	15	RCH_2COOR (estara)	24,5
$\text{CH}\equiv\text{CH}$ (etin)	25	$\text{RCOOCH}_2\text{COOR}$ (diestara)	13
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (feniletin)	18,5	$\text{RCOCH}_2\text{COOR}$ (ketoestara)	11
Ar_2CH_2 (diarilmetan)	33	Ar_3CH (triarilmetan)	31,5

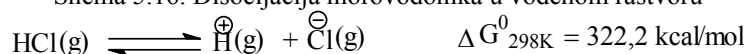
Izuzetak čini veza C5-H u ciklopentadienu, koja je 10 milijardi puta kiselija od C-H veze u etinu, iako je C5 sp^3 hibridizovan, jer nastali anjon predstavlja aromatični sistem (Shema 3.11). Elektronegativne grupe povećavaju kiselost C-H veze čineći je polarnijom i stabilizujući nastale anjone. Keto grupa čini C-H vezu kiselijom od estarske grupe zato što rezonancija u okviru same estarske grupe smanjuje njenu sposobnost za delokalizaciju anjonske šarže. Nitro alkani su dovoljno kiseli da bi reagovali sa OH^- . Formirani anjon je jako stabilizovan delokalizacijom (Shema 3.43.). Grupe $-\text{SO}_2\text{R}$ i $-\text{COOR}$ nisu dovoljno elektronegativne, da bi jedinjenja koja ih sadrže pokazivala merljiv aciditet u vodenim rastvorima, ali prisustvo dve takve grupe znatno povećava kiselost. Etilacetat ne reaguje sa etoksidom, ali dietilmalonat reaguje. Karbanjon dietilmalonata je stabilizovan delokalizacijom (Shema 3.44.)

5.4. Uticaj rastvarača na ravnotežu kiselina-baza

Koliki je uticaj rastvarača na kiselost jedinjenja može se videti iz vrednosti promena slobodne energije za reakciju disocijacije hlorovodonika u vodenom rastvoru (Shema 5.16.) i u gasovitom stanju (Shema 5.17.)



Shema 5.16. Disocijacija hlorovodonika u vodenom rastvoru

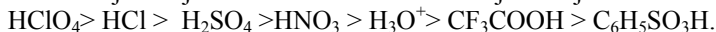


Shema 5.17. Disocijacija hlorovodonika u gasovitom stanju

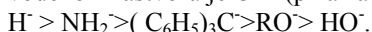
Reakcija disocijacije hlorovodonika u vodenom rastvoru je egzotermna. U gasovitoj fazi reakcija je endotermna. Vrednost slobodne energije odgovara jednom disosovanom molekulu na 10^{240} molekula hlorovodonika. Rastvarač utiče na ravnotežu kiselina-baza svojim **kiselobaznim** i svojim **jonizacionim** osobinama.

U vodenom rastvoru najjača kiselina koja može egzistirati je H_3O^+ ($\text{pK}_a = -1,7$). Jake kiseline (HClO_4 , HNO_3 , HCl i H_2SO_4), čije su pK_a vrednosti manje od $-1,7$, su u vodenom rastvoru potpuno disosovane, pokazuju istu jačinu mada se ona realno razlikuje. Ovaj efekat rastvarača se naziva **nivelacioni** efekat. Za određivanje realne jačine ovih kiselina koriste se kiseliji rastvarači (alkohol ili sirćetna kiselina).

Redosled jačina jakih kiselina određen na ovaj način je:



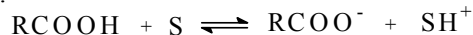
Za određivanje kiselosti jako slabih kiselina koriste se bazni rastvarači (tečni NH_3). Određivanje relativne jačine jakih baza se vrši u tečnom amonijaku jer najjača baza koja može egzistirati u vodenom rastvoru je OH^- (pK_a za vodu je 15,7). Redosled baznosti nekih jakih baza je:



Jonizaciona vrednost obuhvata **solvacioni efekat** i **efekat dielektrične konstante**.

Solvacioni efekat nastaje u interakciji rastvorene čestice i molekula rastvarača i kao što je rečeno (Poglavlje 4.) opada u nizu: vodonična veza > jon-dipol > jon-indukovani dipol > dipol-dipol > dipol-indukovani dipol. Jasno je da rastvarači koji imaju sposobnost građenja vodonične veze i koji su jako polarni pomeraju ravnotežu ka građenju jonova, disocijaciji kiseline.

Efekat dielektrične konstante je mera dejstva rastvarača na privlačnu silu među suprotno naelektrisanim jonovima. Solvacioni efekat ima prednost nad efektom dielektrične konstante. Za ravnotežu:

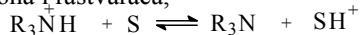


povećanje polarnosti rastvarača S pomera reakciju disocijacije karboksilnih kiselina u desno, jer od dve neutralne čestice dobijamo dve naelektrisane čestice. Ako je S voda, K_a je za oko 10^5 - 10^6 veće nego ako je S alkohol, iako je voda samo 5 puta jača baza od alkohola. Iz ovih podataka se može zaključiti da jonizaciona sposobnost rastvarača jako utiče na kiselost.

Tabela 5.10. Dielektrične konstante (ϵ^*) nekih rastvarača na 25°C

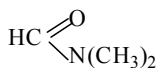
Rastvarač	ϵ
formamid	112
voda	81
acetonitril	38
aceton	21
benzen	2,3

U reakciji trialkilamonijum jona i rastvarača,

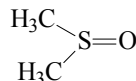


broj jonova je isti na levoj i desnoj strani jednačine, pa jonizaciona sposobnost rastvarača skoro da ne utiče na pomeranje ravnoteže. Ako je S voda, K_a je za oko 5 puta veće nego u alkoholu, što odgovara razlici u baznosti dva rastvarača.

Za organske reakcije u kojima učestvuju jake baze i jake kiseline, kao reaktanti ili katalizatori, koriste se aprotični rastvarači koji mogu biti i slabe baze i slabe kiseline kao što su dimetilformamid i dimetilsulfoksid.



N,N-dimetil-formamid



dimetilsulfoksid

5.5. Baznost organskih jedinjenja

Sposobnost atoma nekog jedinjenja da bude donator elektronskog para je mera njegove baznosti. Baznost zavisi od dostupnosti elektronskog para baze i mogućnosti delokalizacije nakon vezivanja elektrofila (protona ili neke Luisove kiseline). Značajne baze u organskoj hemiji su azotna i kiseonična jedinjenja.

Zavisno od hibridizacije azotovog odnosno kiseonikovog atoma, nevezivni, slobodni elektronski parovi, oni koji uslovljavaju njihovu baznost, se nalaze u sp^3 , sp^2 ili sp hibridnoj orbitali. Što je izraženiji s karakter hibridne orbitale to je elektronski par bliži jezgri i manje reaktivan.

5.5.2. Baznost alifatičnih amina i njihovih derivata

Amini su najčešće korišćene baze u organskoj hemiji. Konsante baziciteta se kreću u vrlo širokom opsegu vrednosti (Tabela 5.11.). Na osnovu induktivnog efekta alkil grupa može se očekivati da će redosled baznosti alifatičnih amina biti: terciarni > sekundarni > primarni. Merenja konstanti baziciteta su pokazala, da je ovo predviđanje tačno za nevodene rastvore. U vodenim rastvorima dolazi do odstupanja i redosled je sekundarni > primarni > terciarni. Ove činjenice su posledica intermolekulskih dejstava vode i amina, kao i vode i formiranog katjona. U vodenom rastvoru, stabilizacija amina zbog vodoničnog vezivanja, opada sa smanjenjem broja H-atoma. Kako vodonično vezivanje povećava polarnost veze N-H, to će elektronski parovi N-H veza biti bliže azotu što će povećati reaktivnost nevezivnog elektronskog para, usled čega bi baznost bila primarni > sekundarni > terciarni.

Formirani katjoni se takođe stabilizuju vodoničnim vezivanjem i to jače od amina, zbog prisustva pozitivne šarže na azotu, usled čega su veze N-H polarizovanije nego u aminu i sposobne za građenje jače vodonične veze. Zbog toga bi stabilnost katjona rasla u nizu: $NH_4^+ > RNH_3^+ > R_2NH_2^+ > R_3NH^+$.

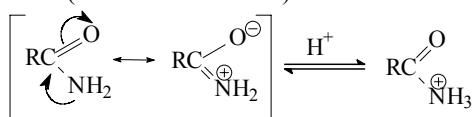
* Dielektrična konstanta rastvarača je broj koji pokazuje koliko puta je privlačno dejstvo dve suprotno naelektrisane čestice manje u njemu nego u vakuumu.

Tabela 5.11. Vrednosti Kb nekih alifatičnih amina i njihovih derivata u vodenom rastvoru

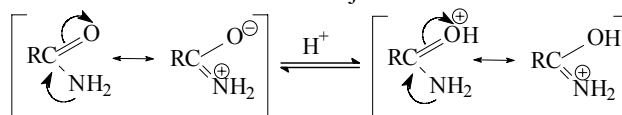
Jedinjenje	Kb
NH ₃ (amonijak)	1,8 x 10 ⁻⁵
CH ₃ NH ₂ (metilamin)	43 x 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₂ NH (dimetilamin)	51 x 10 ⁻⁵
(CH ₃) ₃ N (trimetilamin)	5,8 x 10 ⁻⁵
C ₂ H ₅ NH ₂ (etilamin)	56 x 10 ⁻⁵
(C ₂ H ₅) ₂ NH (dietilamin)	96 x 10 ⁻⁵
(C ₂ H ₅) ₃ N (trietilamin)	4,4 x 10 ⁻⁵
CH ₃ CONH ₂ (acetamid)	9 x 10 ⁻¹⁵

Kod tercijskih amina i njihovih katjona postoje sterne smetnje za približavanje molekula rastvarača. Stabilizacija solvatacijom, tercijskih katjona je najmanja. Dejstvo oba efekta, induktivnog i solvatacionog uslovljava konačni redosled baznosti u vodenim rastvorima amina: sekundarni > primarni > tercijski.

Supstituenti sa **-I** i **-R** smanjuju baznost azotovog atoma. Amidi su milijardu puta slabije baze od amina (Tabela 5.11.). Pretpostavlja se da se kod amida protonovanje vrši pretežno na kiseoniku, jer tako formirani katjon je stabilizovan delokalizacijom, za razliku od katjona koji se formira protonovanjem azota (Shema 5.18. i 5.19.).

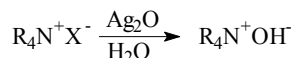


Shema 5.18. Protonovanje azota u amidima



Shema 5.19. Protonovanje kiseonika kod amida

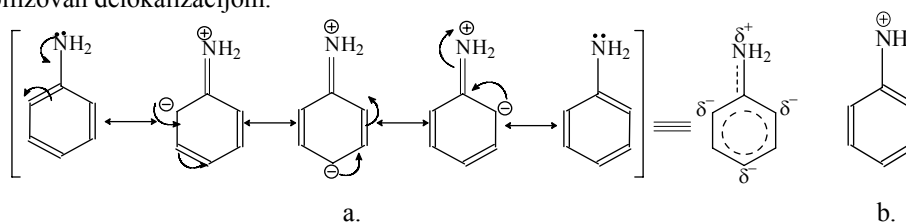
Kvaternerne amonijum soli (R₄N⁺X⁻) sa vlažnim srebro(I)-oksidom daju baze jačine alkalnih hidroksida.



Shema 5.20. Reakcija kvaternernih amonijum soli sa vlažnim srebro(I)oksidom

5.5.2. Baznost aromatičnih amina

Anilin je za oko milion puta slabija baza od cikloheksilamina (Kb cikloheksilamina = 4,1 x 10⁻⁴, Kb anilina = 3,8 x 10⁻¹⁰), jer se nevezivni elektronski par delokalizuje sa sekstetom elektrona benzenovog jezgra (Shema 5.21.). Rezonanciona energija anilina je za oko 4 kcal/mol veća od rezonancione energije benzena. Anilinjum jon nema slobodan elektronski par i nije stabilizovan delokalizacijom.



Shema 5.21. Rezonancione strukture anilina (a.) i b. struktura anilinjum katjona

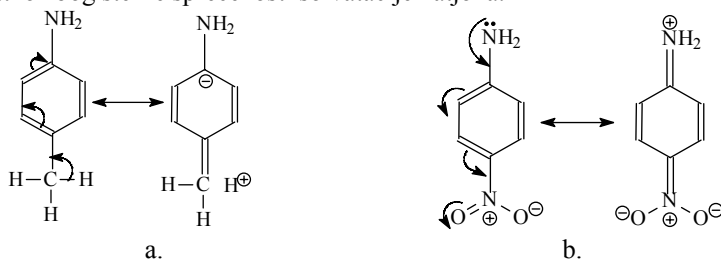
Zavisno od vrste i položaja supstituenata u jezgru supstituisani anilini mogu biti jače ili slabije baze od samog anilina.

Tabela 5.12. Vrednosti K_b supstituisanih aromatičnih amina ($RC_6H_4NH_2$)

R	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
H	$3,8 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-10}$	$3,8 \times 10^{-10}$
CH ₃	$2,4 \times 10^{-10}$	$4,9 \times 10^{-10}$	14×10^{-10}
NO ₂	$7,4 \times 10^{-15}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-13}$
OCH ₃	$3,1 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-10}$	20×10^{-10}

K_b difenilamina je $7,5 \times 10^{-14}$, jer negativni induktivni i negativni rezonancioni efekat još jedne fenil grupe, smanjuju baznost za oko 10000 puta.

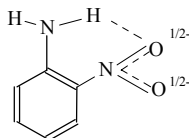
Alkil grupe u *para* položaju svojim hiperkonjugacionim efektom povećavaju baznost znatno, u *meta* položaju deluju samo svojim induktivnim efektom pa je povećanje baznosti neznatno. U *orto* položaju dolazi do malog smanjenja baznosti uprkos induktivnom i hiperkonjugacionom efektu verovatno zbog sterne sprečenosti solvatacije katjona.



Shema 5.22. a. Metil grupa povećava baznost amino grupe anilina svojim hiperkonjugacionim efektom i b. nitro grupa smanjuje baznost amino grupe svojim negativnim rezonancionim efektom

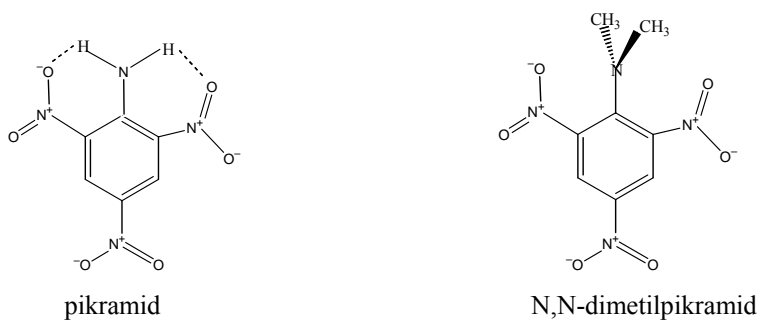
Grupe sa $-I$ i $+R$ povećavaju baznost u *para* položaju, u *meta* neznatno smanjuju, a u *orto* tako reći ne utiču jer se kompenzuje $+R$ sa $-I$ i sa direktnim efektom polja kao i sprečavanjem solvatacije katjona. Grupe sa $-I$ i $-R$ znatno smanjuju baznost, najviše u *orto* položaju ($-I$, $-R$, vodonična veza) zatim u *para* (pretežno $-R$) i na kraju u *meta* (samo $-I$).

Amino grupa sa supstituentima u *orto* položaju može graditi intramolekulsku vodoničnu vezu. Vodonična veza doprinosi zauzimanju koplanarnog položaja supstituenata i benzenovog prstena.



Shema 5.23. Vodonična veza kod *orto*-aminofenola

Koliki je uticaj rezonancije na baznost amino grupa vidi se na primeru pikramida i dimetilpikramida čije su konstante disocijacije $5,1 \times 10^{-24}$ i $2,0 \times 10^{-19}$, respektivno. Metil grupe na azotu sprečavaju zauzimanje koplanarnog rasporeda prisutnih grupa, usled sterne kompresije, pa smanjuju stepen preklapanja nevezivnog elektronskog para sa ostatkom molekula. Posledica sprečene delokalizacije je veća baznost dimetilpikramida za oko 50000 puta u odnosu na pikramid. Vodonična veza koja se formira u pikramidu doprinosi zauzimanju koplanarnog rasporeda (Shema 5.24.).



Shema 5.24. Molekul pikramida je planaran za razliku od N,N-dimetilpikramida

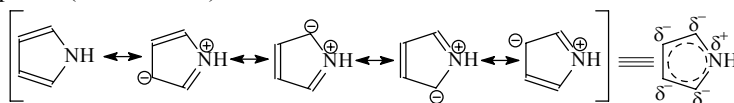
5.5.3. Baze sa nezasićenim trovalentnim azotom i heterociklične baze aromatičnog karaktera

Promena hibridizacije azotovog atoma uslovljava promenu njegove elektronegativnosti, $N_{sp^2} > N_{sp^3}$, usled čega je nevezni elektronski par tim redosledom jače vezan, bliži jezgru i manje dostupan.

Tabela 5.13. Kb vrednosti nekih azotovih baza

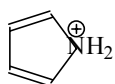
Jedinjenje	Kb
$(C_2H_5)_3N$ (triethylamin)	$4,4 \times 10^{-4}$
(piperidin)	$1,6 \times 10^{-3}$
(hinuklidin)	$3,8 \times 10^{-4}$
(piridin)	$1,7 \times 10^{-9}$
$C_6H_5N=NC_6H_5$ (azobenzen)	nemerljiva
$CH_3C \equiv N$ (acetonitril)	nemerljiva
(pirol)	$2,5 \times 10^{-14}$
(gvanidin)	~ 1

Pirol ima manju baznost od zasićenih amina za oko 10 milijardi puta, a od piridina milion puta. Uzrok ovoj pojavi je učestvovanje nevezivnog para azota u delokalizaciji kojom se postiže aromatičnost pirola (Shema 5.25.).



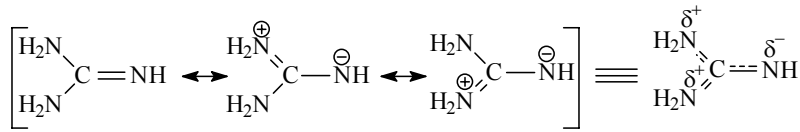
Shema 5.25. Rezonancione strukture pirola

Pirol pokazuje kisele osobine. U reakciji sa kalijum-amidom daje soli. Dipolni momenat iznosi 1,08 D sa pozitivnim krajem dipola na azotu.

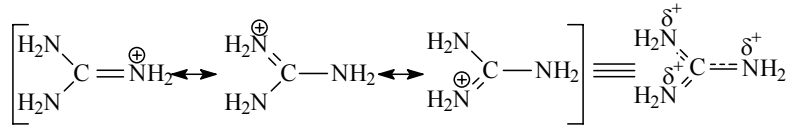


Katjon pirola nije stabilizovan rezonancijom.

Imino azot gvanidina ne bi trebalo da bude bazan zbog trigonalne hibridizacije azotovog atoma i zbog –I amino grupa, međutim gvanidin ima Kb oko 1. Nasuprot pirolu, katjon gvanidina je više stabilizovan delokalizacijom (tri identične rezonancione strukture) od samog gvanidina (Shema 5.26. i 5.27.) pa je gvanidin izuzetno jaka baza.



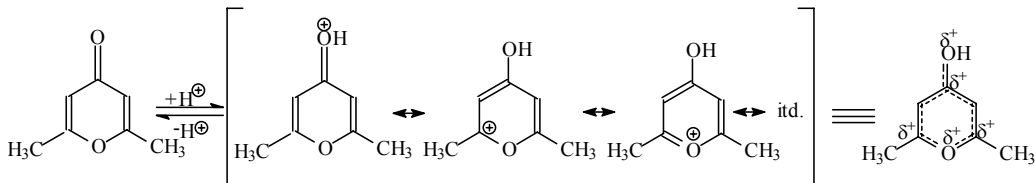
Shema 5.26. Rezonancione strukture gvanidina*



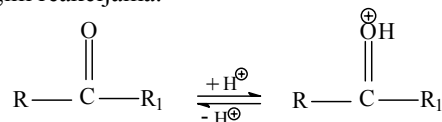
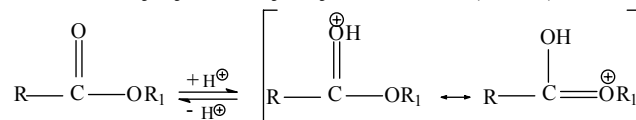
Shema 5.27. Rezonancione strukture katjona gvanidina

5.5.4. Baznost kiseoničnih jedinjenja

Kiseonična jedinjenja pokazuju merljivu baznost samo u onim slučajevima u kojima oksonijum jon** ima veće mogućnosti za delokalizaciju od neutralnih molekula. Takav slučaj je kod 2,6-dimetil- γ -pirona. Etarski kiseonik je bazniji, međutim ipak se protonuje karbonilni kiseonik jer oksonijum jon nastao protonovanjem karbonilnog kiseonika ima mogućnosti za delokalizaciju, čak aromatičnost (Shema 5.28.).

Shema 5.28. Oksonijum jon 2,6-dimetil- γ -pirona je stabilizovan rezonancijom

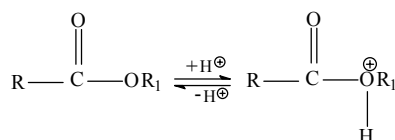
Kiseline, estri, aldehidi i ketoni, protonovanjem jakim kiselinama, daju oksonijum jone koji su važni intermedijeri u mnogim reakcijama.

Shema 5.29. Nastajanje oksonijum jona aldehida ($R_1=H$) i ketonaShema 5.30. Protonovanjem karbonilnog kiseonika kod kiselina ($R_1=H$) i estara ($R_1=$ alkil ili aril) nastaju oksonijum joni stabilizovani rezonancijom

U kiselinama, estrima i amidima protonuje se karbonilni kiseonik jer ti joni imaju mogućnosti za rezonanciju. (Shema 5.17. i 5.30.).

* Ovakav tip konjugacije, gde su prisutne tri grupe, od kojih dve nisu međusobno konjugovane, iako su obe konjugovane sa trećom se zove "cross" konjugacija. Cross (engleski)-ukrštanje.

** Oksonijum jon nastaje protonovanjem atoma kiseonika.

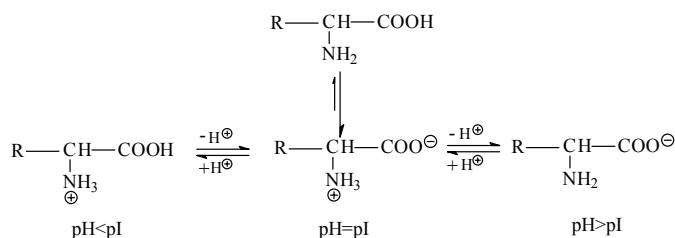


Shema 5.31. Protonovanjem etarskog kiseonika kod kiselina ($R_1 = \text{H}$) i estara ($R_1 = \text{alkil ili aril}$) nastaju oksonijum joni koji nisu stabilizovani rezonancijom

5.5.5. Baznost i kiselost α -aminokarboksilnih kiselina

α -Amino karboksilne kiseline imaju kiselu (COOH) i baznu funkcionalnu grupu (NH_2). Ove dve funkcionalne grupe reaguju intramolekularno gradeći unutrašnju so, dipolarni jon (zwitter jon). Vodeni rastvor amino kiselina sadrži 4 molekulske vrste, čija zastupljenost zavisi od pH rastvora (Shema 5.32.).

Nejonizovani oblik se nalazi samo u tragovima. pH rastvora u kome aminokiselina ne migrira na elektrode pod uticajem spoljašnjeg električnog polja zove se izoelektrična tačka date amino kiseline, **pI**. To je ona vrednost pH koja se dobija ako se amino kiselina rastvori u vodi i zavisi od konstante disocijacije kiseline. Na vrednostima pH većim od **pI** amino kiselina se pretežno nalazi u anjonskom obliku a na pH manjim od **pI** u katjonskom obliku. Razdvajanje amino kiselina elektroforezom* zasniva se na njihovim različitim vrednostima **pI**. Ovaj metod razdvajanja se primenjuje i za razdvajanje proteina.




Shema 5.32. U vodenom rastvoru aminokiselina egzistiraju 4 molekulske vrste

5.5.6. Uticaj sternih faktora na stabilnost adukata tipa amin-Luisova kiselina

Uticaj sternih faktora na ravnotežu: $\text{B}^- + \text{H}^+ = \text{BH}$, je mali, tako reći ne postoji zbog malih dimenzija protona. Pri reakciji sa Luisovim kiselinama, koje su voluminoznije od protona, sterna efekti utiču na položaj ravnoteže tako da su vrednosti konstanti disocijacije kompleksa (Tabela 5.14.) rezultat baznosti azotovog atoma i sternih smetnji prilaska voluminozne Luisove kiseline. Adukt trimetilamina ima najveću vrednost K_d u nizu adukata sa metil, dimetil i trimetilaminom, jer tim redosledom raste voluminoznost alkil grupa, ali znatno manju od K_d za adukt sa trietilaminom. Etil grupa je voluminoznija i zbog rotacije oko proste veze sprečava pristup kiseline. Kod hinuklidina etil grupe su fiksirane u prstenu, tako da je elektronski par dostupan za reakciju sa kiselinom. Njegova K_d ima vrednost približnu vrednosti K_d za adukt sa dimetilaminom.

* Elektroforeza je razdvajanje naelektrisanih molekularnih vrsta zasnovana na njihovim različitim brzinama kretanja prema anodi i katodi.

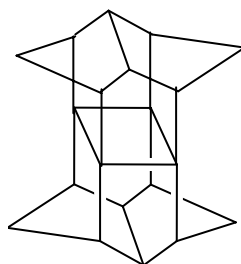
Tabela 5.14. Disocijacione konstante (Kd) trialkil-bor-aminskih adukata u gasnoj fazi na 100°C

Adukt	Kd
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{NH}_3^{\oplus}$	4,0
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{NH}_2\text{CH}_3^{\oplus}$	0,035
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{NH}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}$	0,0214
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^{\oplus}$	0,472
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5^{\oplus}$	0,0705
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{\oplus}$	1,22
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{\oplus}$	disocijacija potpuna
$(\text{CH}_3)_3\text{B}^{\ominus}-\text{N}$ 	0,0196

Pagodan, $C_{20}H_{20}$, je kavezasti ugljovodoničar čiji oblik podseća na dve pagode spojene osnovom.

Sistematsko ime pagodana je:

undekaciklo[9.9.0.0^{1,5}.0^{2,12}.0^{2,18}.0^{3,7}.0^{6,10}.0^{8,12}.0^{11,15}.0^{13,17}.0^{16,20}]eikozan.

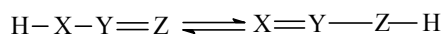


pagodan

6. Tautomerija

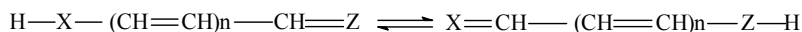
6.1. Osnovni pojmovi

Tautomerija je pojava postojanja više funkcionalnih strukturnih izomera u ravnotežnoj smeši, koji se međusobno razlikuju po položaju jednog mobilnog atoma i jedne dvogube veze. Ako je mobilni atom vodonik, govorimo o prototropnoj tautomeriji ili o intramolekulskoj prototropiji. Migracija mobilnog atoma se obično vrši između položaja 1 i 3 (triadni tautomerni sistemi).



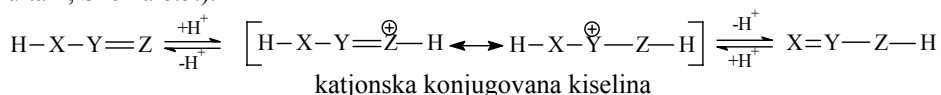
Shema 6.1. Triadni tautomerni sistem

U slučaju konjugovanog sistema migracija se može vršiti i između udaljenih položaja.

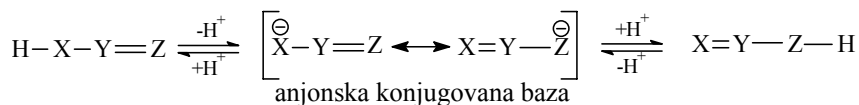


Shema 6.2. Tautomerija konjugovanih sistema

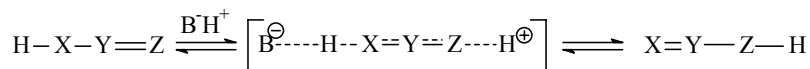
Položaj ravnoteže zavisi od strukturnih karakteristika jedinjenja tj.: energije veza i entropijskog faktora kao i mogućnosti stabilizacije solvatacijom i/ili intramolekulskom ili intermolekulskom vodoničnom vezom. Proces prelaska jednog oblika u drugi je brz, katalizovan i bazama i kiselinama i zove se **tautomerizacija**. Svaki od oblika u ravnoteži zove se **tautomer**, **tautomerid** ili **tautomerni oblik**. Iz definicije sledi da je tautomerizacija intramolekulska reakcija tipa baza-kiselina. U ravnotežnoj smeši će dominirati slabija kiselina. Mehanizam tautomerizacije može biti višefazni (stupnjeviti, Sheme 6.3. i 6.4.) i jednofazni (simultani, Shema 6.5.).



Shema 6.3. Stupnjeviti mehanizam tautomerizacije katalizovan kiselinama (preko katjonske konjugovane kiseline)

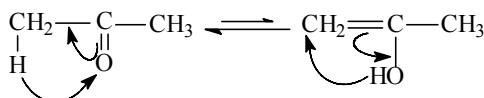


Shema 6.4. Stupnjeviti mehanizam tautomerizacije katalizovan bazama (preko anjonske konjugovane baze)



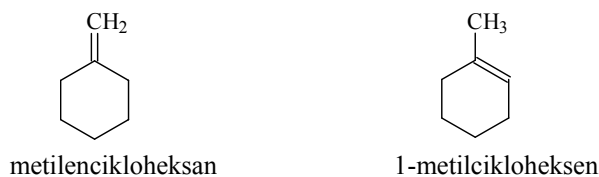
Shema 6.5. Simultani mehanizam tautomerizacije

Postoji razlika između rezonancionih oblika i tautomera, između delokalizacije i tautomerizacije. U boci benzena egzistira samo jedna vrsta molekula sa delokalizovanim elektronskim sistemom. U boci acetona egzistiraju dve vrste molekula nastale u reakciji:



Tautomeri su realne čestice koje egzistiraju u ravnoteži a rezonancioni oblici nisu realne čestice već način predstavljanja mogućih struktura realnog molekula. Kako razlikovati tautomere od strukturnih izomera?

Tautomeri egzistiraju pod istim uslovima, nalaze se u ravnoteži dok se strukturni izomeri dobijaju pod različitim uslovima i egzistiraju nezavisno jedan od drugoga.



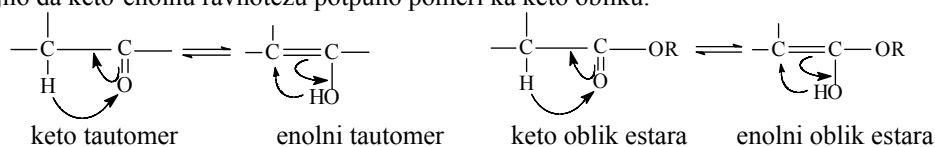
Shema 6.6. Strukturni izomeri

Odnos tautomera u ravnotežnoj smeši se najčešće određuje instrumentalnim metodama (IR i NMR spektroskopijom). Da bi izolovali pojedine tautomere potrebno je obezbediti apsolutno odsustvo kiselina i baza koje katalizuju tautomerizaciju*.

6.2. Tautomerija keto-enolnog tipa

6.2.1. Monokarbonilna jedinjenja

Izračunavanjem energija veza za keto i enolni oblik monokarbonilnih jedinjenja vidi se da je sadržaj energije keto oblika** za 13-18 kcal/mol manji od energije enolnog oblika što je dovoljno da keto-enolnu ravnotežu potpuno pomeri ka keto obliku.



Shema 6.7. Keto-enolna tautomerija

Sadržaj enolnog oblika u ravnotežnoj smesi monokarbonilnih jedinjenja, gde ne postoji mogućnost delokalizacije i građenja intramolekulske vodonične veze, je u opsegu od 10^{-4} - 10^{-1} %. (Tabela 6.1.).

Pomeranje ravnoteže ka enolnom obliku uslovljeno je:

1. povećanom kiselosti α - H-atoma***,
2. mogućnošću delokalizacije nastale dvogube veze i
3. mogućnošću građenja vodonične veze.

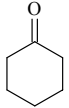
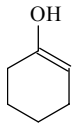
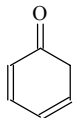
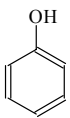
Zastupljenost enolnog oblika acetona je vrlo mala, jer ima veći sadržaj energije, jača je kiselina od acetona, i prisustvo dvogube veze u ugljovodoničnom nizu smanjuje entropiju. Prisustvo enolnog oblika u ravnotežnoj smesi kod cikličnih ketona je oko sto puta veće, jer je ciklični sistem već krut, pa ja smanjenje entropije manje nego kod ketona otvorenog niza. Ako je enolni oblik aromatičan (fenol) keto oblik ne egzistira u merljivim količinama (2,4-cikloheksadienon). Bez obzira na procentnu zastupljenost, kod nekih reakcija (halogenovanje ketona), proizvodi reakcije ukazuju na to da ja celokupna smesa reagovala iz enolnog oblika, jer je sistem stalno nadoknađivao onu količinu enolnog oblika koja je izreagovala.

* Mejer (Meyer) je 1921. godine, destilovanjem na sniženom pritisku iz staklenog balona u kvarcni prihvatni sud i u odsustvu svakog drugog katalizatora (prašine, vlage) uspeo da celokupnu količinu acetsirćetnog estra prevede u enolni oblik (ima nižu t.k. od keto oblika) zbog katalitičkog delovanja stakla i stalnog narušavanja ravnoteže destilovanjem.

** $(E_{C=O} + E_{C-H}) - (E_{C=C} + E_{O-H}) = (87 \text{ kcal/mol} + 105 \text{ kcal/mol}) - (60 \text{ kcal/mol} + 119 \text{ kcal/mol}) = 13 \text{ kcal/mol}$.

*** α položaj je položaj susedan funkcionalnoj grupi (kod ketona, karbonilnoj grupi).

Tabela 6.1. Procentna zastupljenost keto- i enol-tautomera

Keto tautomer	Enolni tautomer	% enola u ravnoteži			
		u gasnoj fazi	u tečnoj fazi	0,1M u heksanu	0,01M u vodi
aceton $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	-	$2,5 \times 10^{-4}$	-	-
cikloheksanon 		-	$2,5 \times 10^{-2}$	-	-
2,4-cikloheksadienon 		100	100	100	100

6.2.2. Tautomerija dikarbonilnih jedinjenja

Kod 1,3-, (β -) dikarbonilnih jedinjenja zastupljenost enolnog oblika je veća od one kod monokarbonilnih jedinjenja (Tabela 6.2.) zbog:

1. veće kiselosti α - C- H veze (negativni induktivni efekat karbonilnih grupa),
2. stabilizacija enolnog oblika delokalizacijom sa preostalom karbonilnom grupom i
3. građenje vodonične veze u enolnom obliku (5-6 kcal/mol).

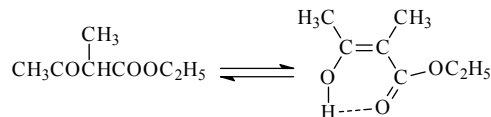
U nizu acetilacetona, acetsirćetni estar, dietilmalonat opada zastupljenost enolnog oblika (Tabela 6.2.), zbog smanjenog učešća estarske grupe u delokalizaciji elektrona novonastale dvogube veze, jer postoji delokalizacija u okviru same estarske grupe. U enolnom obliku se gubi rezonancija u okviru same estarske grupe koja je učestvovala u tautomerizaciji.

Kod cikličnih β -diketona zastupljenost enolnog oblika je veća nego kod diketona otvorenog niza, iako ne postoji mogućnost građenja intramolekulske vodonične veze, jer je delokalizacija novonastale dvogube veze potpunija zbog koplarnog rasporeda, koji može biti narušen kod otvorenog niza zbog sterne kompresije (nagomilavanja) alkil grupa.

Zastupljenost enolnog oblika kod 1,2-diketona otvorenog niza je manja nego kod 1,3-diketona, jer je manja kiselost C-H veze. Kod cikličnih 1,2 diketona zastupljenost enolnog oblika je znatna, jer se dipoli karbonilnih grupa nalaze na malom rastojanju i elektrostatički odbijaju, dok je kod enolnih oblika moguća vodonična veza. Zbog veće fleksibilnosti šestočlanog prstena diketona, zastupljenost enolnog oblika kod šestočlanih prstenova je manja nego kod petočlanih. Rastvarači utiču na ravnotežnu tautomernu smesu. Polarni rastvarači više stabilizuju polarniji enolni oblik, ukoliko ne postoji mogućnost građenja intramolekulske vodonične veze. Ako enolni oblik gradi intramolekulsku vodoničnu vezu njegova zastupljenost u polarnijim rastvaračima će biti znatno manja nego u nepolarnim. Enolni oblik acetilacetona je u heksanu zastupljen sa 92% a u vodi sa 15%. Enolnog oblika dimedona (Tabela 6.2.) u vodi ima više od 95%, a u heksanu nije detektovan. Kod njega ne postoji mogućnost građenja intramolekulske vodonične veze pa je polarniji enolni oblik stabilizovaniji solvatacijom i intermolekulskim vodoničnim vezama.

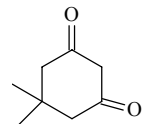
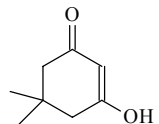
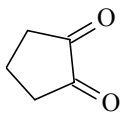
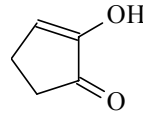
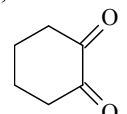
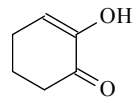
Zastupljenost enolne forme α -metilacetsirćetnog estra, u dietiletru, je 9,5%, dok je zastupljenost nesupstituisanog acetsirćetnog estra u istom rastvaraču 29,4%. Uticaj metil grupe je dvojak, induktivni i sterni. Pozitivni induktivni efekat smanjuje kiselost H atoma u α položaju i utiče na smanjenje zastupljenosti enolnog oblika. Vodonično vezivanje u enolnom obliku je moguće ako

enol ima *cis* konfiguraciju. S obzirom na veću voluminoznost metil grupe u odnosu na vodonik i sterni faktor smanjuje zastupljenost enolnog oblika.



Shema 6.8. Tautomerna ravnoteža α -metilacetsirćetnog estra

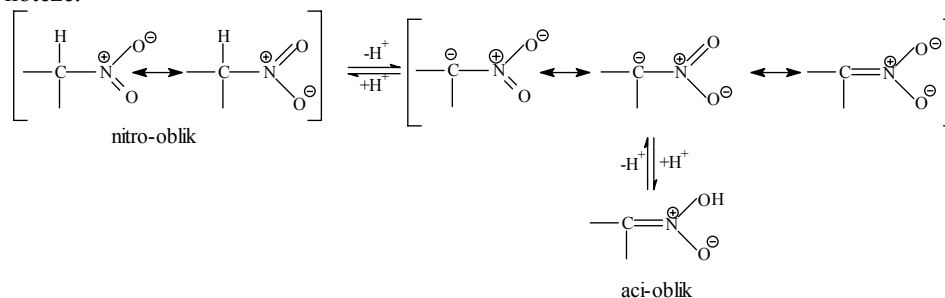
Tabela 6.2. Procentna zastupljenost keto- i enol tautomera kod dikarbonilnih jedinjenja

Keto tautomer	Enolni tautomer	% enola u ravnoteži			
		gasna faza	tečna faza	0,1M u heksanu	0,01M u vodi
acetilaceton $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	92	80	92	15
acetsirćetni estar $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	49	7,7	46,4	0,4
α -fenilacetsirćetni estar $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}(\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	80	31	67	-
dietilmalonat $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	-	8×10^{-3}	-	-
dimedon 		-	-	-	>95
2,3-butadion $\text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{H}_3\text{C}$	$\text{HO}-\text{C}(\text{CH}_2)=\text{C}(\text{O})-\text{H}_3\text{C}$	-	6×10^{-3}	-	-
1,2-ciklopentadion 		-	-	-	99
1,2-cikloheksadion 		-	-	-	40

6.3. Ostali tipovi tautomerije

6.3.1. Nitro-acinitro tautomerija

Tautomerna ravnoteža kod nitro jedinjenja (Shema 6.9.) se uspostavlja sporije od keto-enolne ravnoteže.

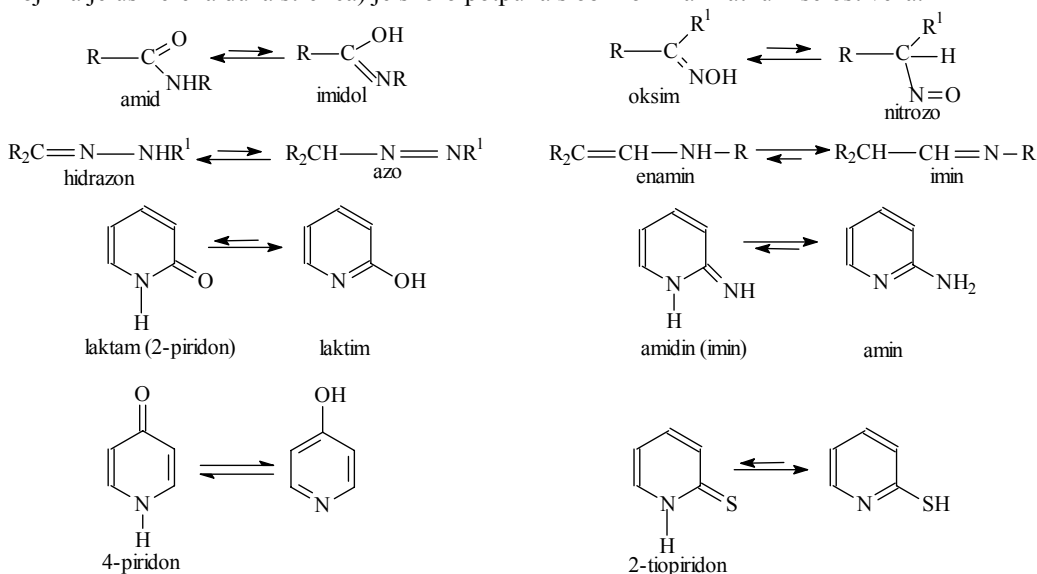


Shema 6.9. Tautomerija nitro-acinitro tipa

Nitro oblik je termodinamički stabilniji, jer postoji simetrična rezonancija unutar nitro grupe. Aci- oblik je termodinamički nestabilniji, kiseo je i pokazuje reakcije karakteristične za dvogubu vezu. Anjonska konjugovana baza nastaje u reakcijama sa jakim bazama. Zakišeljavanjem nastaje aci-oblik, koji brzo prelazi u termodinamički stabilniji nitro oblik.

6.3.2. Triadne prototropne tautomerije amida, oksima, hidrazona i amidina

Ovi tipovi tautomerije su prikazani na Shemi 6.10.. Zastupljenost pojedinih oblika (prema kojima je usmerena duža strelica) je skoro potpuna s obzirom na znatnu kiselost veza.

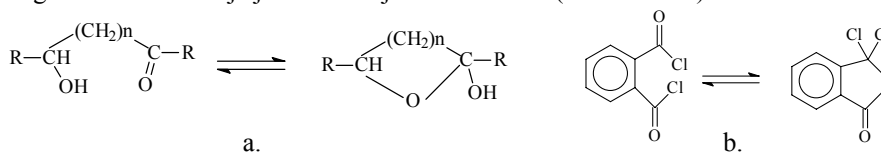


Shema 6.10. Najčešći tipovi tautomerije organskih jedinjenja

U tautomernoj ravnoteži 2-piridona i 2-tiopiridona prevladava enolni tautomer, prema očekivanju (aromatična struktura). Međutim, u tautomernoj ravnoteži 4-piridona, u etanolnom rastvoru, prevladava keto tautomer, dok u je u gasnoj fazi dominantan enolni oblik. Očito, solvatacioni efekat ima značajnog uticaja na tautomernu ravnotežu 4-piridona.

6.4. Tautomerija prsten-niz

Ovaj vid tautomerije može biti prototropni i anjonotropni. Primer prototropne tautomerije prsten-niz je postojanje hidroksi aldehida u poluacetalnom cikličnom obliku (Shema 6.11.). Anjonotropna tautomerija nastaje prelaskom anjona na udaljeni atom u molekulu. Primer ovakvog oblika tautomerije je tautomerija ftaloilhlorida (Shema 6.11.).



Shema 6.11. Tautomerija prsten-niz kod hidroksi aldehida (a.) i anjonotropna tautomerija ftaloilhlorida (b.)

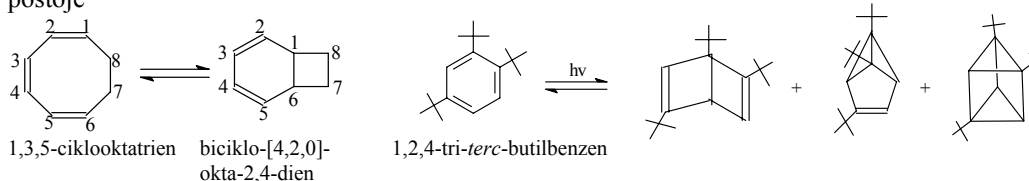
Ako se gradi petočlani i šestočlani prsten zastupljenost poluacetalnog oblika je znatna. Sa povećanjem rastojanja među grupama koje reaguju smanjuje se verovatnoća za reakciju ciklizacije, pa je zastupljenost cikličnog enolnog tautomera manja.

Tabela 6.3. Procentualna zastupljenost cikličnog oblika pojedinih hidroksi aldehida

n	% cikličnog oblika	broj atoma u prstenu
2	88,6	5
3	93,9	6
4	15	7
6	20	9
7	9	10

6.5. Valenciona tautomerija

Valencioni tautomeri se razlikuju samo po broju prostih i dvogubih veza (po identitetu međusobno vezanih elektronskih parova). Sudeći po ovoj definiciji, moglo bi se pretpostaviti da se radi o rezonancionim strukturama. Međutim ovi tautomerni oblici se mogu izolovati i realno postoje



Shema. 6.13. Valenciona tautomerija 1,3,5-ciklooktatriena i 1,2,4-tri-terc-butilbenzena

Zagrevanjem 1,3,5-ciklooktatriena na 100⁰C, dobija se ravnotežna smeša koja sadrži 85% monocikličnog* triena i 15% bicikličnog diena**. Zastupljeniji je monociklični oblik, jer je manja deformacija uglova veza od istih u bicikličnom sistemu. Ozračivanjem ultravioletnom svetlošću*** 1,2,4-tri-terc-butilbenzena dobija se ravnotežna smeša 5 izomera: polazno jedinjenje, njegov položajni izomer, (1,3,5-tri-terc-butilbenzen) i tri valenciona izomera. Voluminozne *terc*-butil grupe sprečavaju koplanarnost supstituisanog benzena čime olakšavaju njegovu izomerizaciju. Ovom reakcijom je dokazano da predlagane strukture za benzen (Poglavlje 3.6.) postoje pod određenim uslovima, ali da se zbog svoje termodinamičke nestabilnosti brzo izomerizuju u benzen.

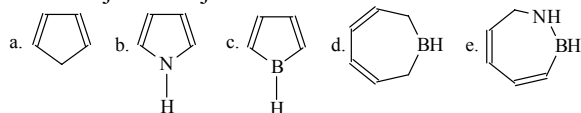
* Monociklična jedinjenja imaju samo jedan prsten.

** Biciklična jedinjenja sadrže dva prstena sa dva zajednička C atoma.

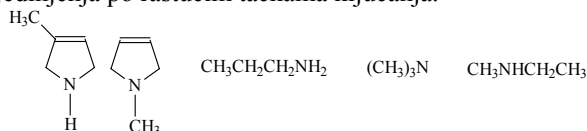
*** Svetlost talasne dužine od 200 do 400 nm.

7. Test provere stečenog znanja

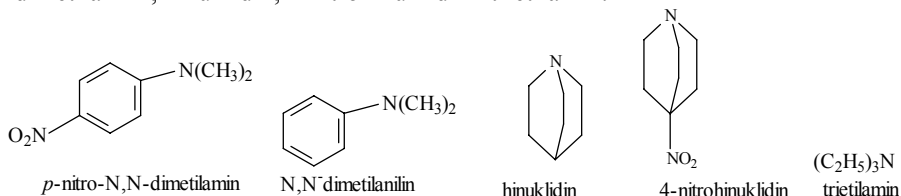
- Za propargilalkohol napisati:
 - razvijenu strukturnu formulu,
 - kondenzovanu strukturnu formulu,
 - molekulsku formulu,
 - empirijsku formulu,
 - indeks manka vodonika (stepen nezasićenosti)
 - oksidacioni broj ugljenikovih atoma i
 - funkcionalni izomer.
- Koji parametar hemijske reakcije je određen razlikom slobodne energije reaktanata i proizvoda (ΔG), a koji slobodnom energijom aktivacije (ΔG^\ddagger)?
- Aleni su ugljovodoni sa kumulovanim dvogubim vezama. Da li je moguća delokalizacija u molekulu 1,2-butadiena ($H_2C=C=CHCH_3$)? Objasniti teorijom molekulskih orbitala i valentne veze.
- Dipolni moment etilmetilketona je 2,76 D a metilvinilketona 2,98 D. Objasniti.
- Neka od datih nezasićenih jedinjenja podležu adicionim a neka elektrofilnim supstitucionim reakcijama. Objasniti.



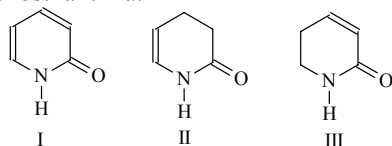
- Poređaj data jedinjenja po rastućim tačkama ključanja.



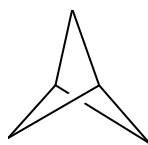
- Koji od karbanjona metilestra 3-nitropropionske kiseline ($O_2NCH_2CH_2COOCH_3$) će se formirati u prisustvu baze dovoljne jačine?
- Poređati po baznosti amine u nepolarnom rastvaraču: N,N-dimetilanilin, *p*-nitro-N,N-dimetilanilin, hinuklidin, 4-nitrohinuklidin i trietilamin.



- Benzen i toluen (metilbenzen) podležu reakciji nitrovanja (nitronijum jon, NO_2^+ , je aktivni agens u reakciji). Koji od njih će reagovati brže? Objasni mehanizam reakcije.
- Ciklični amidi (laktami) se nalaze u tautomernoj ravnoteži sa laktimima. Napisati tautomerne oblike datih laktama i predvidi u kojoj od ravnotežnih smeša će biti najveća zastupljenost laktima.

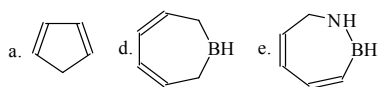


Propelan, C_5H_6 , je kavezasti zasićeni ugljovodonik čija struktura podseća na propeler. Sistematsko ime propelana je: triciklo[1.1.1.0^{1,3}]pentan.

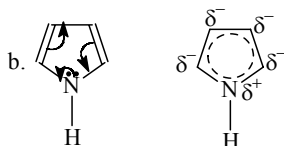


propelan

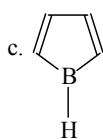
5. Jedinjenja a., c., d. i e. podležu adicionim reakcijama. Jedinjenje b. ima aromatični karakter i podleže reakcijama elektrofilne supstitucije.



Elektroni u konjugaciji (4) ne obuhvataju ceo prsten pa jedinjenja nisu aromatična.

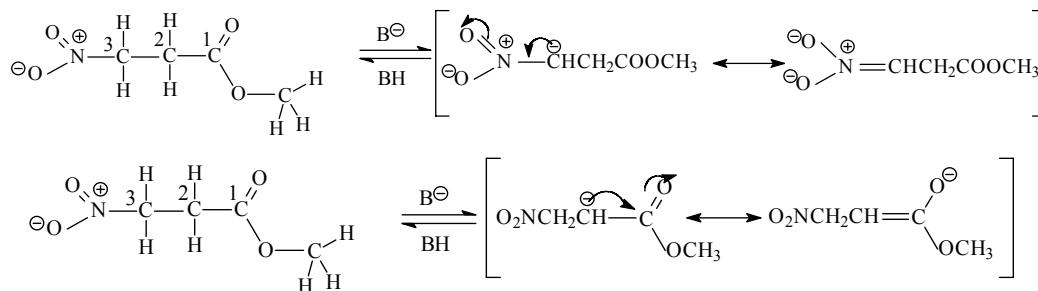


Elektroni u konjugaciji (4 π elektrona i nevezivni elektronski par azota) zatvaraju krug i jedinjenje je aromatično.

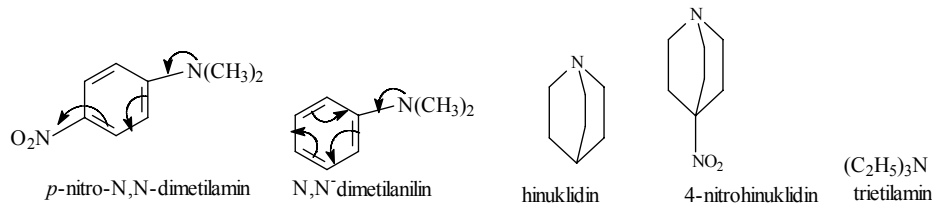


Iako delokalizacija obuhvata svih pet atoma prstena (bor ima praznu p orbitalu), jedinjenje nije aromatično jer u delokalizaciji učestvuje samo 4 elektrona što nije Hikelov broj.

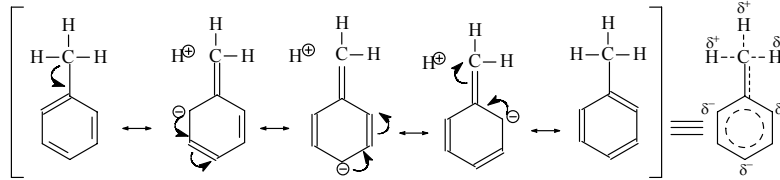
6. Trimetilamin (dipol-dipol) < propilamin (vodonična veza) < etilmetilamin (jača vodonična veza, bazniji azotov atom, +I dve alkil grupe) < N-metil-1-aza-3-ciklopenten (nema vodonične veze ali ima veću molekulsku masu od acikličnih amina) < 3-metil-1-aza-3-ciklopenten (vodonična veza).
7. Mogu se deprotonovati metil grupa i metilenske grupe u položajima 2 i 3. Baza će deprotonovati C-H vezu koja je najkiselija. Redosled kiselosti C-H veza opada u nizu: metilenska grupa u položaju 3 (-I i -R nitro grupe) > metilenska grupa u položaju 2 (-I i -R estarke grupe, slabiji od istih nitro grupe) > metil grupa (-I etarskog kiseonika, nemogućnost stabilizacije delokalizacijom).



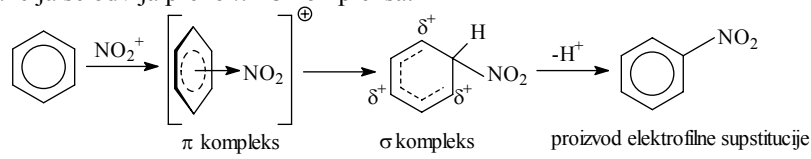
8. Redosled dostupnosti nevezivnog elektronskog para azota je: hinuklidin (+I tri alkil grupa) > trietilamin (+ I tri etil grupa) > 4-nitrohinuklidin (iako je nitro grupa udaljena ipak njen -I smanjuje baznost) > N,N-dimetilanilin (delokalizacija nevezivnog elektronskog para sa benzenovim π elektronima) > *p*-nitro-N,N-dimetilanilin (delokalizacija se proteže duž benzenovog π sistema do nitrogrupe).



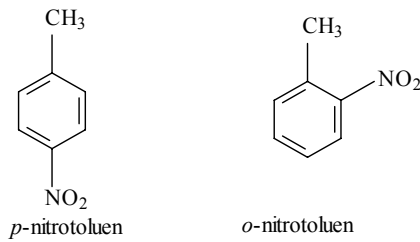
9. Toluén će reagovati brže zbog induktivnog i hiperkonjugacionog efekta metil grupe.



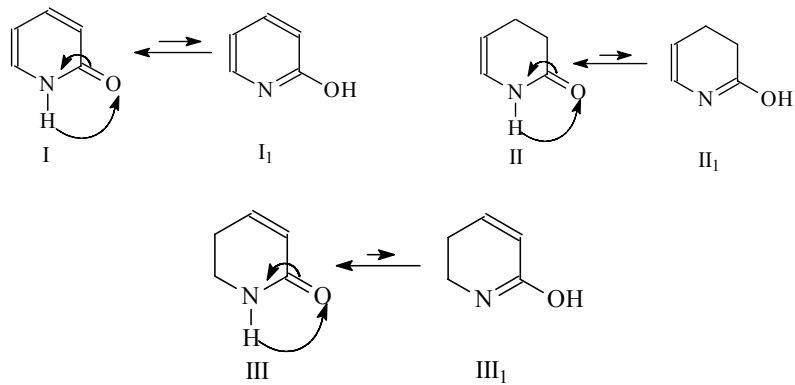
Reakcija se odvija preko π i σ kompleksa.



U reakciji nitrovanja toluena dobiće se *orto* i *para* nitrotoluen. U tim položajima je povećana elektronska gustina (šema) i σ kompleks stabilizovan.



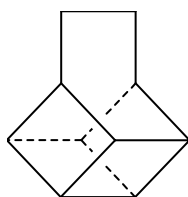
10.



Zastupljenost laktima u ravnotežnim smešama opada u nizu:

I₁ (aromatična struktura) > II₁ \approx III₁.

Basketan*, C₁₀H₁₂, je kavezasti policikloalkan čija struktura ima izgled korpe.



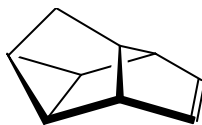
basketan

* **Basket** (engleski)-korpa.

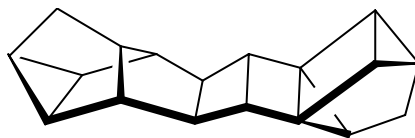
Literatura

1. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
2. M. B. Smith, J. March, *Marche's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure*, 5th Ed., John Wiley & sons, New York, 2001
3. M. Jones, *Organic Chemistry*, 2nd Ed., W. W. Norton & Company, New York, 2000.
4. О. Реутов, А. Курц, К. Бутин, *Органическая химия (часть I)*; Издательство Московского Университета, Moskva, 1999.
5. N. B. Milić, *Neorganska kompleksna i klasterna jedinjenja*, PMF Kragujevac, Kragujevac, 1998.
6. C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chemistry An Intergrated Approach*, Longman, Hong Kong, 1997.
7. J. Mc Murry, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, New York, 1996.
8. K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organska hemija*, prevod, B. Šolaja, 2. izdanje, Hajdigraf, Beograd, 1996.
9. W. R. Robinson, J. D. Odom, H. F. Holtzclaw, Jr., *Chemistry Concepts and Models*, D. C. Heath and Company, Lexington, Massachusetts, Toronto, 1992.
10. M. Lj. Mihailović, *Osnovi teorijske organske hemije i stereochemije*, 4. izdanje, Građevinska knjiga, Beograd, 1990.
11. S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organska kemija*, prevod, I. Ranogajec, 2. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1984.
12. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organska kemija*, prevod, D. Kolbah, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb, 1979.
13. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, 1979.
14. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska hemija*, 2. izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 1978.
15. T. W. G. Solomons, *Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
16. N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. de Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens, *Organic Chemistry*, 2nd Ed., Worth Publishers, Inc., New York, 1976.
17. А. С. Днепровский, В. С. Караван, С. Н. Семенова, *Теоретические основы органической химии, задачи и упражнения*, Химия, Ленинградское отделение, Лењинград, 1971.

Student Džems Karnahan (James Carnahan, Columbia University) je sintetisao novo kavezasto jedinjenje. Zamolio je svog profesora Kaca (Katz) da bude kum novom jedinjenju. Šaleći se na račun proizvoljnosti trivijalnih imena, profesor Kac je predložio da se jedinjenje zove Džordž (George). Zagrevanjem novosintetisanog jedinjenja, uz rutenijum kao katalizator, došlo je do dimerizacije. Dimer je nazvan bi-džordž (Bi-George).



djordž



bi-djordž

Registar

A

Aceni 58
Acetonitril 102
Aciklični polieni 48
Aciklični ugljovodonici 1
Adicione reakcije 9
Akrilna kiselina 93
Aktivatori 60
Aktivirani kompleks 13
Alen 47
Alifatični amini, baznost 100 t.
Alil anjon 42
Alil katjon 42
Alil radikal 41, 42
Alkenil grupe 3 t.
Alkil grupe računastog niza 2 t.
Alkil grupe 1 t.
Alkinil grupe 3 t.
Amidi, protonovanje 100
Aminokiseline 104
Amonijak 33
Anilin, rezonancione
strukture 100
Antiaromatičnost 54
Antivezivna molekulska
orbitala 25
Antracen 58
Anulen 57
Aril grupe 35t.
Aromatični amini, baznost 101
Atomske orbitale, d 21
Atomske orbitale, nomenklatura 20
Atomske orbitale, p 21
Atomske orbitale, s 20
Aufbau princip 22
Azobenzen 102
Azulen 59

B

Basketan 118
Baza 87
Bejker-Nejtanov efekat 66
Benzen 50
Benzoeva kiselina 95
Benzvalen 50, 112
Borovi postulati 17

Brzina 12
Butadien 47

C

Captodative efekat 71
Ciklični ugljovodonici 1
Ciklobutadien 55
Ciklodekapentaen 56
Ciklodekstrini 86
Ciklooktatetraen 56
Ciklopentadien 55
Ciklopropan 32
Ciklopropen 55
Ciklopropenil anjon 55
Ciklopropenil katjon 55
Cimetna kiselina 93

D

Degenerisane orbitale 19
Delokalizovane veze 24
Dezaktivirajući supstituenti 60
Diazometan 44
Digonalna (sp) hibridizacija 28
Dilektrična konstanta 99 t.
Dimerizacija 70
Dimetil- γ -piron 103
Dipolni moment 34, 35 t.
Disperzione sile 73
Disproporcionisanje 70
Djuarov benzen 50, 112
Dužina veze 24
Dužina veze 38
Dvostepena reakcija 13

E

Efekat dielektrične
konstante 98
Egzotermna reakcija 12
Elektrofilni 10
Elektroforeza 104
Elektronegativnost 34
Eliminacione reakcije 9
Empirijska formula 6
Endotermna reakcija 12
Energetski dijagram 13
Energija disocijacije (DE) 38

- Energija vodoničnih veza 78 t.
Energije disocijacije C-H veza 71 t.
Entalpija stvaranja 11
Entalpija 11
Entropija 11
Etan 31
Etin 31
- F**
- Fenantren 59
Fenohinon 83
Ferocen 84
Fosfin 33
Frostova šema 54
Fuleren 1
Fuleren 59
Fumarna kiselina 94
Funkcionalna grupa, def. 1
Funkcionalna izomerija 6
Funkcionalne grupe 4t.
Furan 57
Gvanidin 102,103
- H**
- Helatizacija 79
Hemijska veza 23
Heteronuklearna veza 34
Hibridne orbitale 30 t.
Hidratacija 76
Hidrati 85
Hidroksi aldehidi, tautomerija 112
Hinhidron 83
Hinuklidin 102
Hiperkonjugacija alkena 66
Hiperkonjugacija alkina 67
Hiperkonjugacija karbkatjona 65
Hiperkonjugacija slobodnih radikala 63,64
Hiperkonjugacioni efekat 63
HOMO 48
Homologi niz 1
Homonuklearna veza 34
Homonuklearni molekuli 24
Hundovo pravilo 22
- I**
- Imidazol 58
- Indeks manjka vodonika (IHD) 8
Indeks prelamanja 75
Indukovani dipol 76
Induktivni efekat 36
Intermedijeri 68
Intermedijeri 14
Intramolekulska vodonična veza 79
IR 10
IR 79
IUPAC nomenklatura 4
Izoelektrična tačka 104
Izomerija niza 6
Izovalentna hiperkonjugacija 65
- J**
- Jednostepena reakcija 13
Jonska veza 23, 24
- K**
- Kanalska inkluziona jedinjenja 85
Kanonske strukture 25, 42,43
Karbonjoni 69
Karbkatjoni 68
Karotin 49
Kataliza 14
Katalizator 14
Kavezasta inkluziona jedinjenja 85
Keto-enolna tautomerija 108, 109, 110
Kinetika 12
Kiselina 87
Kiselost alkohola 89
Kiselost aromatičnih kiselina 95 t.
Kiselost CH veze 96
Kiselost dikarboksilnih kiselina 94 t.
Kiselost fenola 90, 96
Kiselost monokarboksilnih kiselina 91 t.
Kiselost mravlje kiseline 91
Kiselost nezasićenih kiselina 93 t.
Kiselost sirćetne kiseline 91

Kiselost supstituisanih
kiselina 92 t.
Klatrati 85
Klausov benzen 50, 112
Konfiguracioni izomeri 7
Konformacioni izomeri 7
Konjugovani dieni 46
Konjugovani par kiselina-
baza 87
Konjugovani sistem 43
Konkurentne reakcije 15
Kovalentna veza 23, 24
Ksilen 50
Kuban 16
Kumulovan dieni 46
Kvantna(talasna) mehanika 18
Kvantni brojevi 18
Kvantni brojevi 19, 20t.

L

Ladenburgov prizman 50,112
LCAO benzena 51
Likopin 49
Londonove sile 73
Luisove kiseline 88
LUMO 48

M

Maleinska kiselina 94
Meke baze 88
Meke kiseline 88
Meta dirigujući supstituenti 60
Metaloceni 84
Metan 30
Metod valentne veze (VB) 24
Mlečna kiselina 7
Molekularnost reakcije 12
Molekulska formula 6
Molekulski kompleksi 81
Molekulsko-orbitalni metod
(MO) 24
MS 10

N

N,N-dimetilpikramid 102
Naftalen 58, 61
Nedeljeni elektronski par 10
Nevezivni elektronski par 10

Nezasićeni ugljovodonici 1
Nitro-acinitro tautomerija 111
Nitrozil katjon 44
Nivelacioni efekat 98
NMR 10
Nukleofili 10
Nukleofilnost 80

O

Oksazol 58
Oksidacioni broj 9
Oksonijum jon 103
Orto dirigujuće grupe 60
Orto-aminofenol, vodonična
veza 101
Ozonoliza 50

P

Pagodan 106
Para dirigujuće grupe 60
Paulijev princip zabrane 22
Peri kondenzacija 59
Periciklične reakcije 9
Pi kompleksi 81-83
Pi veza 26
Pikramid 102
Piperidin 102
Piridin 102
Piridin 58
Pirimidin 58
Pirrol 102
Pirrol 57
Polarizabilnost 73
Položajna izomerija 6
Prelazno stanje 12,13
Princip mikroskopske
reverzibilnosti 14
Propelan 114
Propenil radikal 41
Protonski afinitet 87
Push-pull efekat 71

R

Radikali 70
Razlaganje energije 26
Reagens 10
Reakcije premeštanja 9
Reakciona koordinat 13
Red reakcije 12
Reverzibilna reakcija 14

Rezonanciona energija 44, 45
 Rezonancione strukture 25, 42, 43
 Rezonancioni efekat 45, 46 t.
 Rezonancioni metod 24
 Rezonantni hibrid 42

S

Savijene veze 32
 Sigma kompleksi 61, 84
 Sigma veza 26
 Singletno stanje 72
 Sistematska nomenklatura 1
 Slobodna energija 11
 Slobodne energija aktivacije 13
 Slobodni elektronski par 10
 Slobodni radikali 38
 Solvatacija 76
 Solvatacioni efekat 98
 Srednje energije veze (SE) 38
 Stacionarno stanje 19
 Stereoizomerija 7
 Sterna napetost 56
 Strukturna formula 6
 Strukturna izomerija 6
 Super kiselina 88
 Supstitucione reakcije 9
 Supstrat 10

Š

Šarža atoma 8

T

Tačka ključanja 74 t., 76 t., 79 t.
 Tačka topljenja 74 t., 76 t.
 Talasna funkcija 19
 Tautomerija 107
 Termjoni 20
 Termodinamika 11
 Tetra(1,1-dimeti-etil)-tetrahedran 40
 Tetragonalna hibridizacija (sp^3) 27
 Tetrolna kiselina 93
 Tiazol 58
 Tiofen 57
 Toplota hidrogenizacije 47, 50
 Toplota sagorevanja 51

Trialkil-bor-aminski adukati 105
 Trigonalna hibridizacija (sp^2) 28
 Tripletno stanje 72
 Trivijalna imena 1
 Tropilijum katjon 55
 Tropolon 56
 Tvrde baze 88
 Tvrde kiseline 88

U

Ugljenik(II)-oksid 44
 Unutrašnje energija 11
 UV i VIS 10

V

Valenciona tautomerija 112
 Van der Valsove sile 73
 Vezivna molekulska orbitala 25
 Viševalentne aciklične grupe 4t.
 Voda 33
 Vodonična veza 77
 Vodonična veza kod aminohidroksi jedinjenja 80
 Vodonična veza kod hidroksikarbonilnih jedinjenja 80
 Vodonična veza kod *orto*-hidroksibenzoeve kiseline 95
 Vodonična veza u dimeru karboksilnih kiselina 78
 Vodoniksulfid 33

Z

Zasićeni ugljovodonici 1
 Zwitter jon 104

Ž

Žrtvovana hiperkonjugacija 67

1. OSNOVNI POJMOVI	1
1.1. UGLJOVODONIČNE I FUNKCIONALNE GRUPE. HOMOLOGI NIZOVI	1
1.2. STRUKTURNE FORMULE ORGANSKIH JEDINJENJA. IZOMERIJA	7
1.3. INDEKS MANJKA VODONIKA (IHD)	9
1.4. ODREĐIVANJE ŠARŽE ATOMA U MOLEKULU	9
1.5. OKSIDACIONI BROJ UGLJENIKA U ORGANSKIM MOLEKULIMA	10
1.6. ORGANSKE REAKCIJE	10
1.7. METODE ODREĐIVANJA STRUKTURE ORGANSKIH JEDINJENJA	11
1.8. OSNOVNI POJMOVI HEMIJSKE TERMODINAMIKE	12
1.9. OSNOVNI POJMOVI HEMIJSKE KINETIKE.....	13
1.9.1. <i>Teorija prelaznog stanja</i>	13
1.9.2. <i>Kataliza</i>	15
1.9.3. <i>Konkurentne reakcije. Relativne brzine</i>	16
2. STRUKTURA ATOMA. HEMIJSKA VEZA.....	18
2.1. SHVATANJA O STRUKTURI ATOMA DO 1926	18
2.2. KVANTNA(TALASNA) MEHANIKA	19
2.3. SHVATANJA O JONSKOM I KOVALENTNIM VEZAMA DO 1926. GODINE	24
2.4. MOLEKULSKO ORBITALNA TEORIJA KOVALENTNE VEZE	25
2.4.1. <i>Hibridizacija</i>	28
2.4.2. <i>Savijene veze</i>	33
2.4.3. <i>Veze u jedinjenjima koja sadrže atome sa usamljenim elektronskim parovima</i>	34
2.5. POLARIZOVANOST KOVALENTNIH VEZA. DIPOLNI MOMENT	35
2.6. INDUKTIVNI EFEKAT.....	37
2.7. ENERGIJA I DUŽINA KOVALENTNE VEZE	39
3. DELOKALIZOVANI π- SISTEMI.....	42
3.1. PROPENIL SISTEMI (ALIL SISTEMI)	42
3.2. REZONANCIJA	44
3.2.1. <i>Rezonaciona energija</i>	45
3.2.2. <i>Rezonacioni efekti funkcionalnih grupa</i>	46
3.3. BUTADIEN	47
3.4. ACIKLIČNI POLIENI.....	49
3.5. STRUKTURA BENZENA.....	50
3.6. AROMATIČNOST	54
3.6.1. <i>Aromatičnost monocikličnih konjugovanih sistema</i>	56
3.6.2. <i>Aromatičnost policikličnih benzenoidnih ugljovodonika</i>	59
3.6.3. <i>UTICAJ SUPSTITUENATA NA ELEKTRONSKU GUSTINU U AROMATIČNIM JEDINJENJIMA</i>	61
3.7. HIPERKONJUGACIJA	64
3.7.1. <i>Hiperkonjugacija slobodnih radikala</i>	64

3.7.2. Hiperkonjugacija karbkatjona	66
3.7.3. Hiperkonjugacija u susedstvu nezasićenih veza	67
3.8. KRATKOŽIVEĆI INTERMEDIJERI U ORGANSKIM REAKCIJAMA	68
3.8.1. Karbkatjoni	69
3.9.2. Karbanjoni	70
3.8.3. Radikali ugljenika	71
3.8.4. Karbeni	72
4. MEĐUMOLEKULSKA DEJSTVA	74
4.1. LONDONOVE (DISPERZIONE) SILE	74
4.2. DIPOL-DIPOL INTERAKCIJE	76
4.3. JON-JON INTERAKCIJE	77
4.4. MEĐUMOLEKULSKE SILE U RASTVORU	77
4.5. VODONIČNA VEZA	78
4.6. UTICAJ RASTVARAČA NA BRZINU HEMIJSKIH REAKCIJA	81
4.7. ORGANSKI MOLEKULSKI KOMPLEKSI	82
4.7.1. π -Kompleksi	82
4.7.2. σ -kompleksi	84
4.7.3. Metaloceni.....	85
4.7.4. Inkluziona jedinjenja.....	86
5. KISELOST I BAZNOST ORGANSKIH JEDINJENJA	88
5.1. POJAM KISELINE I BAZE	88
5.2. KISELOST I POLOŽAJ ELEMENATA U PERIODNOM SISTEMU	89
5.3. UTICAJ STRUKTURE NA KISELOST ORGANSKIH JEDINJENJA	90
5.3.1. Kiselost zasićenih monokarboksilnih kiselina	92
5.3.2 Kiselost supstituisanih monokarboksilnih kiselina	93
5.4.3 Kiselost nezasićenih karboksilnih kiselina.....	94
5.3.4. Kiselost dikarboksilnih kiselina	94
5.3.5. Kiselost aromatičnih karboksilnih kiselina.....	96
5.3.6. Kiselost fenola.....	97
5.3.7. Kiselost C-H veze.....	98
5.4. UTICAJ RASTVARAČA NA RAVNOTEŽU KISELINA-BAZA	99
5.5. BAZNOST ORGANSKIH JEDINJENJA.....	100
5.5.2. Baznost alifatičnih amina i njihovih derivata.....	100
5.5.2. Baznost aromatičnih amina	101
5.5.3. Baze sa nezasićenim trovalentnim azotom i heterociklične baze aromatičnog karaktera.....	103
5.5.4. Baznost kiseoničnih jedinjenja.....	104
5.5.5. Baznost i kiselost α -aminokarboksilnih kiselina	105
5.5.6. Uticaj sternih faktora na stabilnost adukata tipa amin-Luisova kiselina	105

6. TAUTOMERIJA.....	108
6.1. OSNOVNI POJMOVI	108
6.2. TAUTOMERIJA KETO-ENOLNOG TIPa	109
6.2.1. Monokarbonilna jedinjenja.....	109
6.2.2. Tautomerija dikarbonilnih jedinjenja.....	110
6.3. OSTALI TIPOVI TAUTOMERIJE	112
6.3.1. Nitro-acinitro tautomerija	112
6.3.2. Triadne prototropne tautomerije amida, oksima, hidrazona i amidina	112
6.4. TAUTOMERIJA PRSTEN-NIZ.....	113
6.5. VALENCIONA TAUTOMERIJA	113
7. TEST PROVERE STEČENOG ZNANJA	114
8. REŠENJA TESTA STEČENOG ZNANJA.....	116
LITERATURA.....	120
REGISTAR.....	122