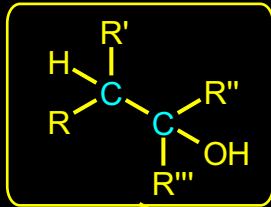


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

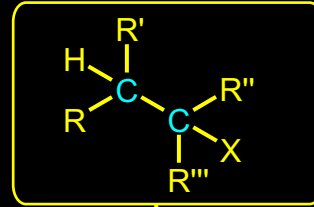
A.



KISELO-KATALIZOVANA  
DEHIDRATACIJA ALKOHOLA



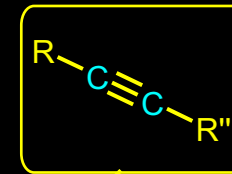
B.



BAZNO-KATALIZOVANO  
DEHIDROHALOGENOVANJE  
HALOGENALKANA

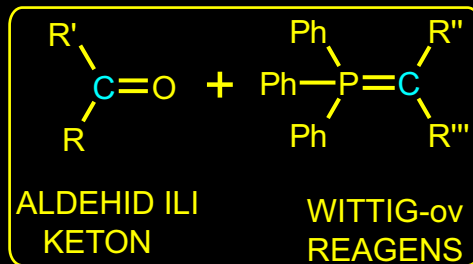


C.

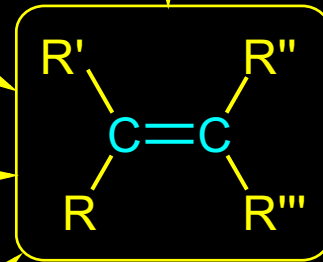


PARCIJALNA REDUKCIJA  $\text{C}\equiv\text{C}$   
VEZE - POSTAJU *cis* ILI *trans*  
ALKENI

F.



WITTIG-ova  
REAKCIJA



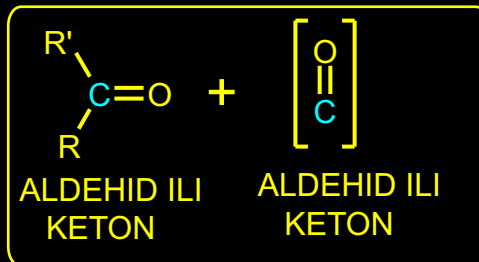
$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = \text{H}, \text{C}$

KONDENZACIJA PO KNOEVENAGEL-u  
(POSTAJE  $\text{C}=\text{C}$  VEZA KONJUGOVANA  
SA  $\text{COOH}$ ,  $\text{COOR}$  ILI  $\text{CN}$  GRUPAMA)

D.



E.

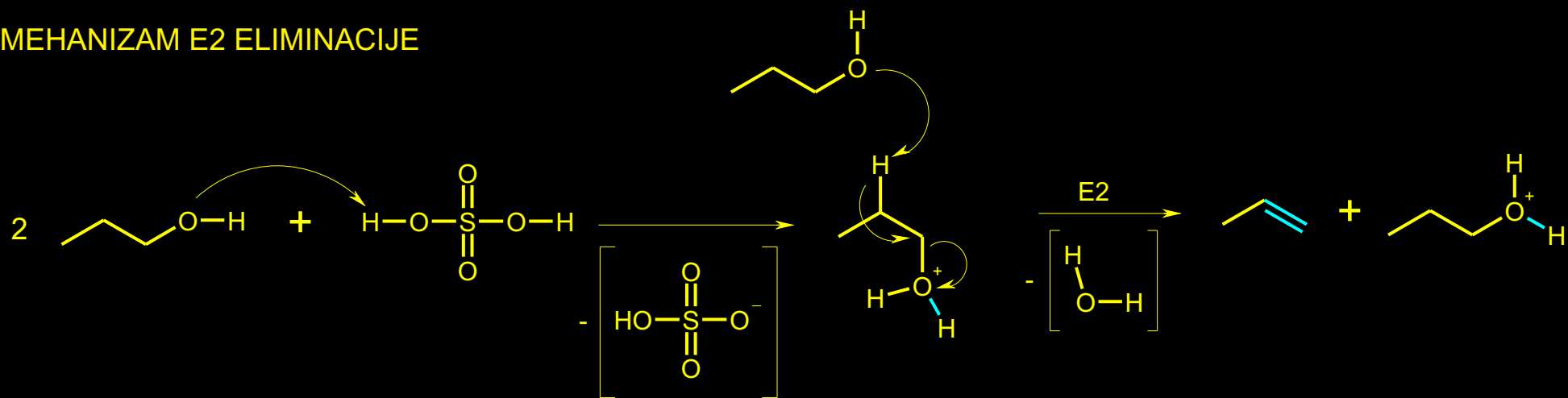


ALDOLNA KONDENZACIJA  
(POSTAJE  $\text{C}=\text{C}$  VEZA  
KONJUGOVANA SA  $\text{C}=\text{O}$   
GRUPOM)

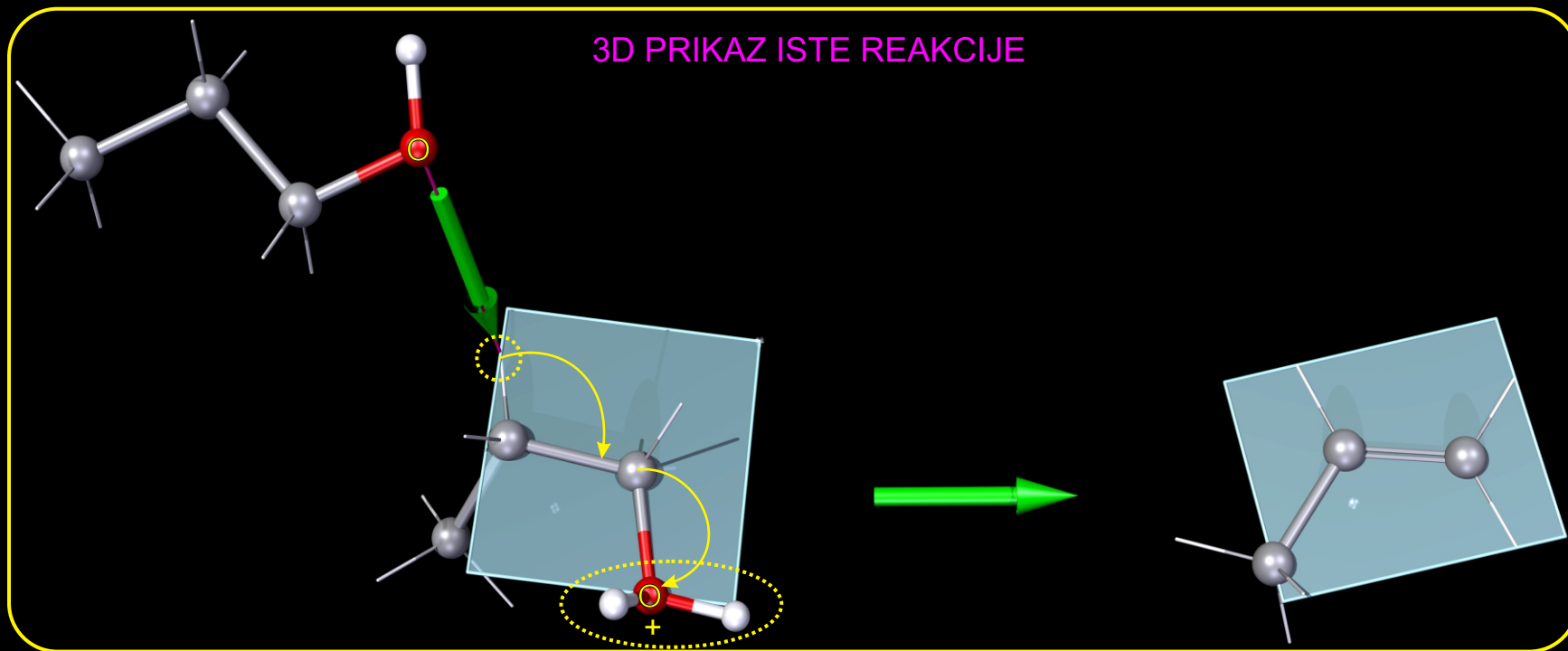
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA (TAKOĐE PRIKAZANE KOD REAKCIJA ALKOHOLA)

#### MEHANIZAM E2 ELIMINACIJE



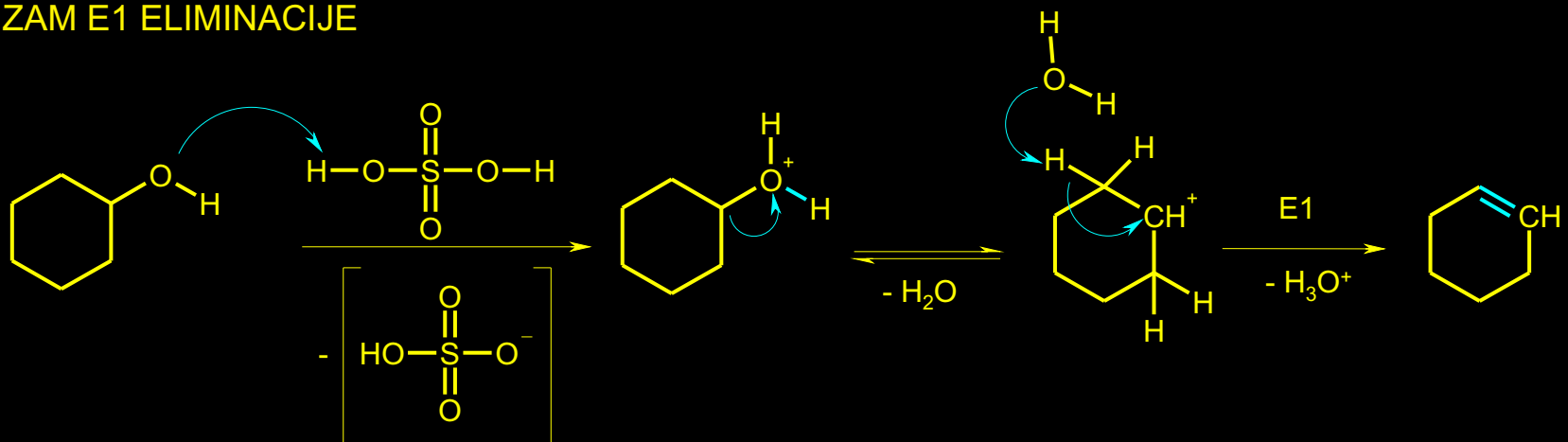
#### 3D PRIKAZ ISTE REAKCIJE



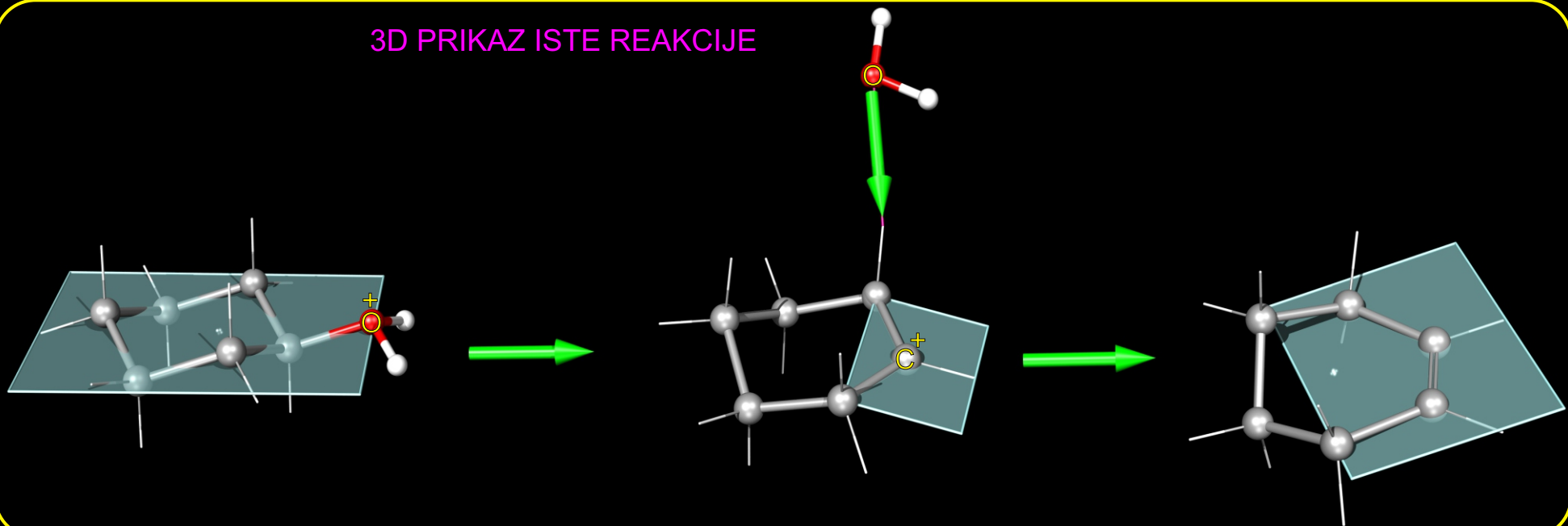
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

### MEHANIZAM E1 ELIMINACIJE



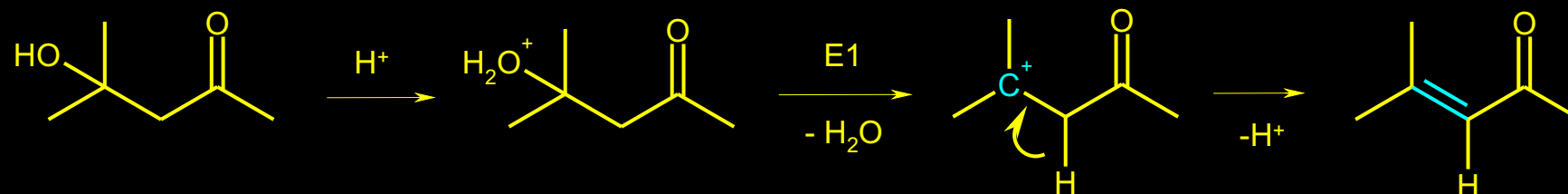
### 3D PRIKAZ ISTE REAKCIJE



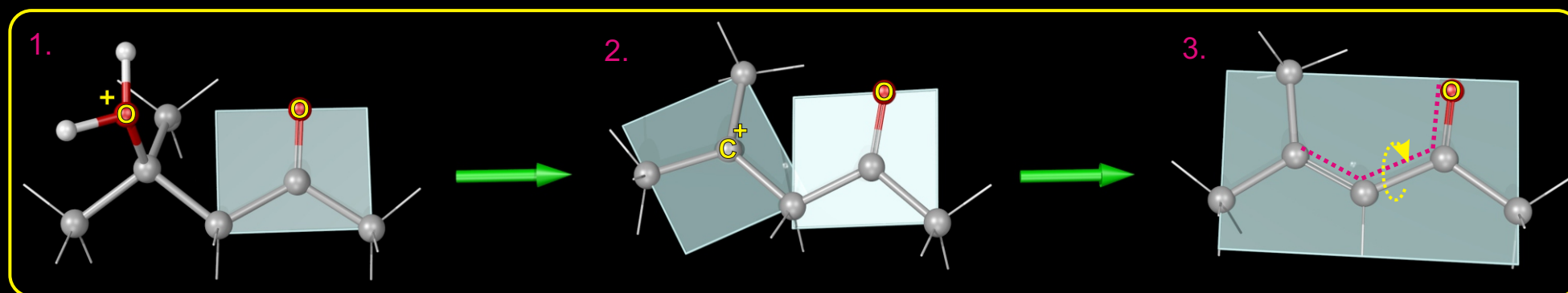
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: POSTAJANJE KONJUGOVANOG KETONA IZ  $\beta$ -HIDROKSI KETONA

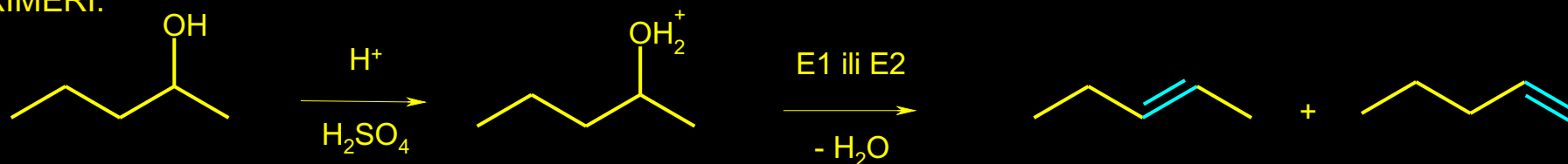


### 3D PRIKAZ ISTE REAKCIJE



ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU (tj. DELOKALIZACIJU  $\pi$  ELEKTRONA) C=C VEZE I KARBONILNE GRUPE (C=O). KAO POSLEDICA KONJUGACIJE, C=C I C=O VEZE LEŽE U ISTOJ RAVNI, IAKO JE ROTACIJA OKO JEDNOSTRUKKE C-C VEZE MOGUĆA (POLUKRUŽNA STRELICA).

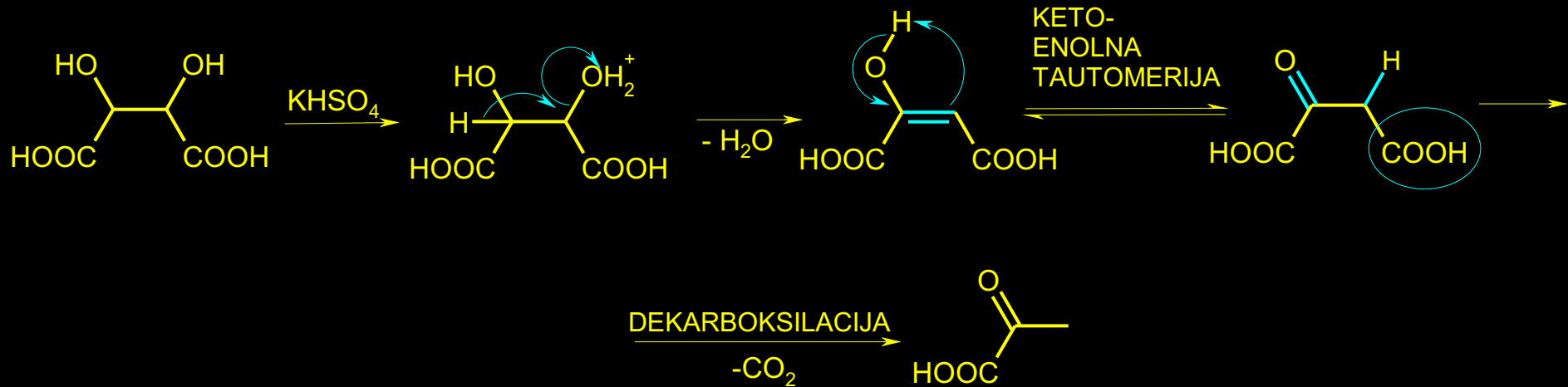
PRIMERI:



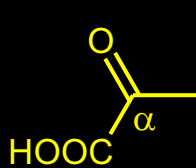
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

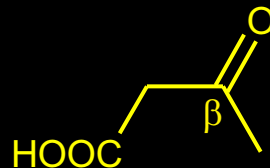
PRIMERI: POSTAJANJE PIROGROŽĐANE KISELINE DEHIDRATACIJOM VINSKE KISELINE



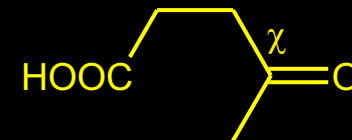
PRIMEDBA: DO DEKARBOKSILACIJE DOLAZI USLED POSTAJANJA  $\beta$ -KETO KISELINE KOJA JE TERMODINAMIČKI NESTABILNA I SPONTANO PODLEŽE DEKARBOKSILACIJI ( $\alpha$ -KETO-KISELINE I  $\gamma$ -KETO-KISELINE SU STABILNE I NE PODLEŽU DEKARBOKSILACIJI)



$\alpha$ -KETO-KISELINA,  
STABILNA, NE  
RASPADA SE



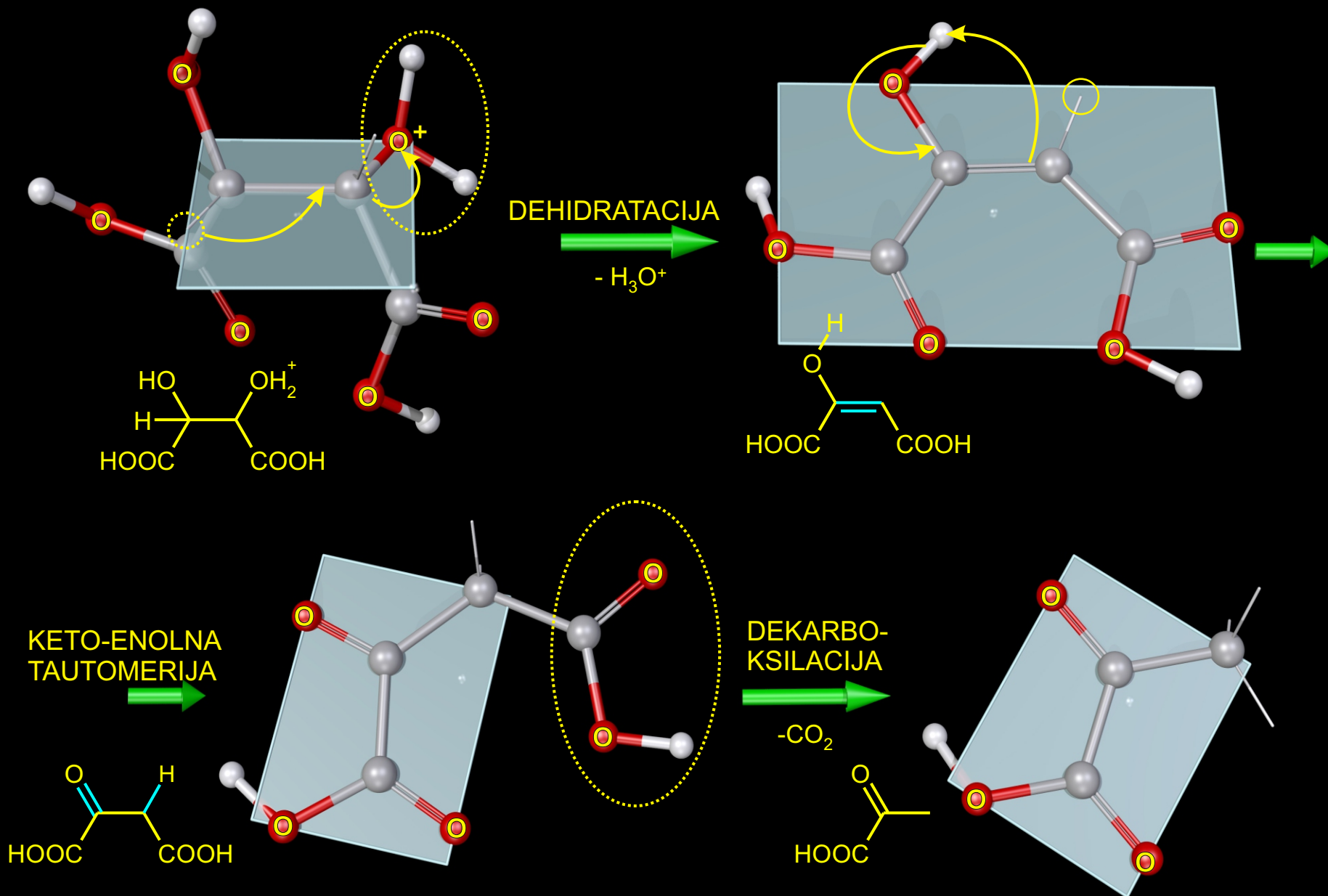
$\beta$ -KETO-KISELINA,  
NESTABILNA,  
RASPADA SE



$\gamma$ -KETO-KISELINA,  
STABILNA, NE  
RASPADA SE

# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

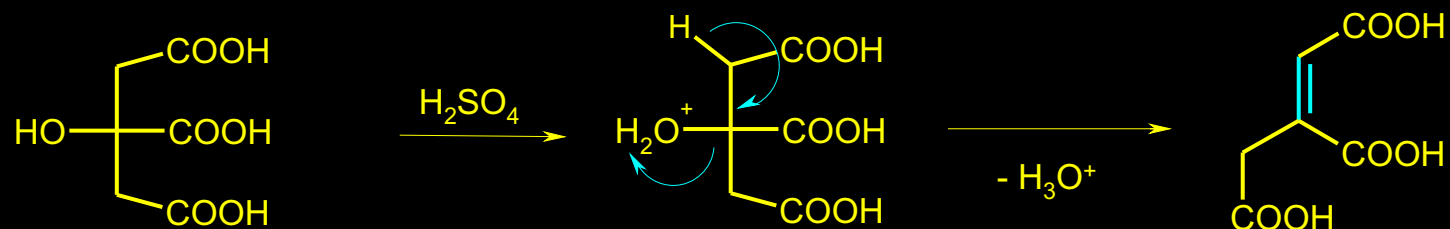
A. 3D PRIKAZ REAKCIJE SA PRETHODNE STRANE: POSTAJANJE PIROGROŽĐANA KIS. IZ VINSKE K.



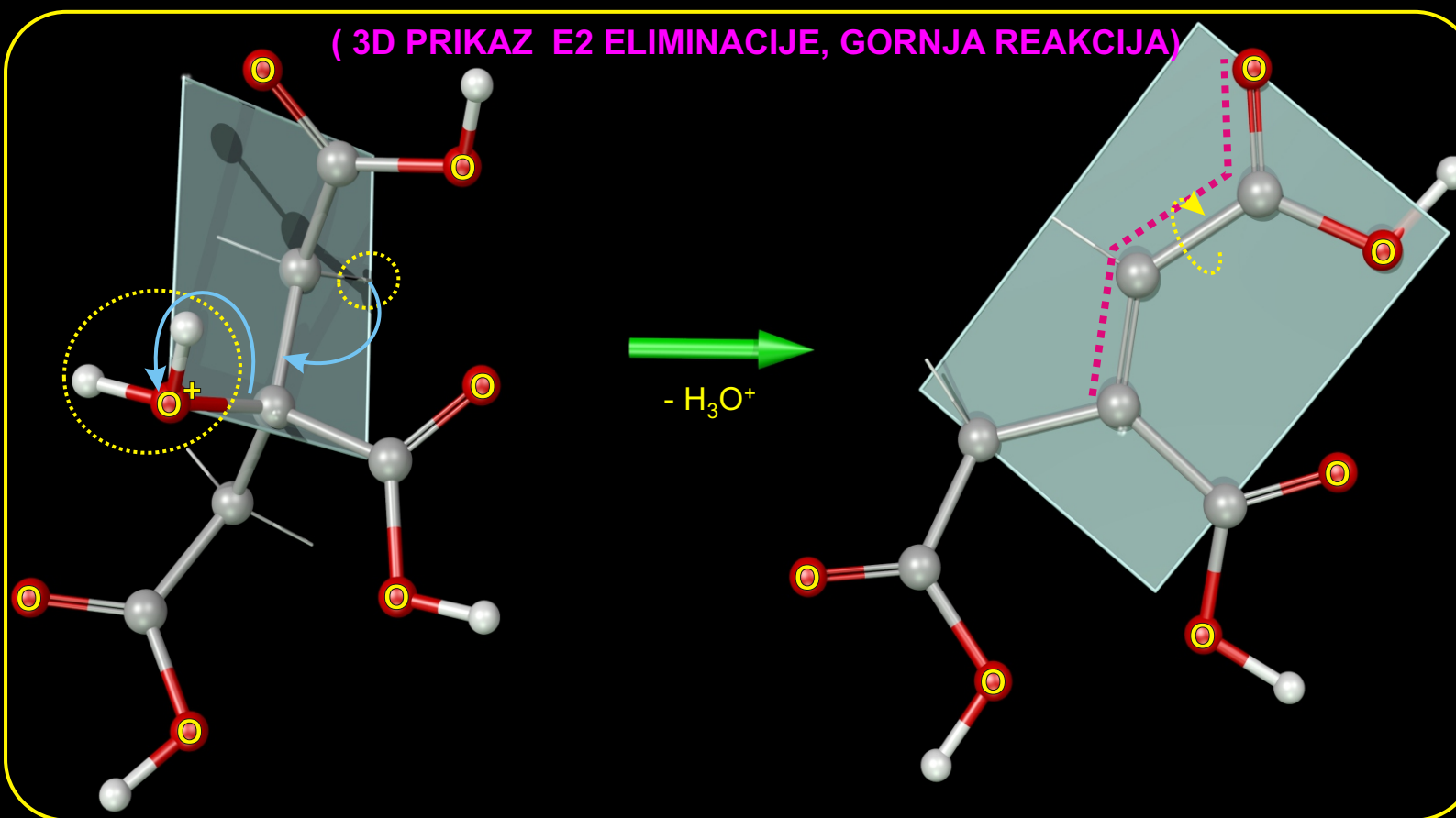
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: POSTAJANJE CITRAKONSKE KISELINE DEHIDRATACIJOM LIMUNSKÉ KISELINE



(3D PRIKAZ E2 ELIMINACIJE, GORNJA REAKCIJA)

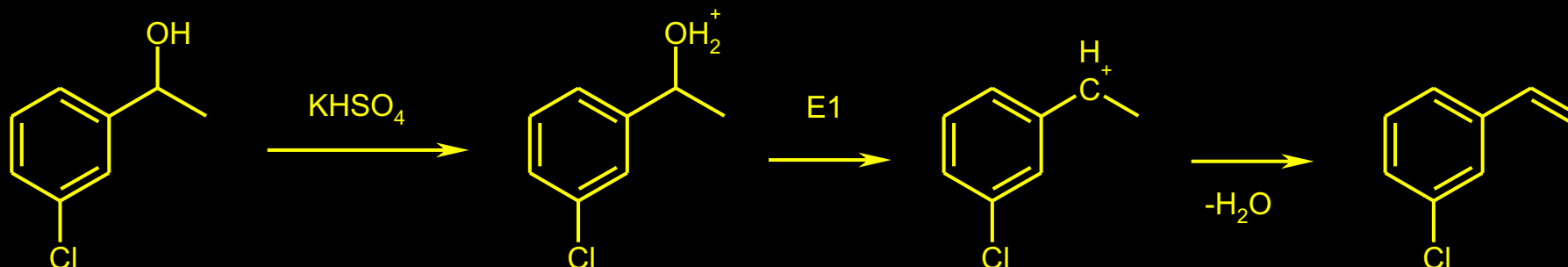


ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU C=C I C=O VEZE. KAO POSLEDICA KONJUGACIJE, C=C I C=O VEZE LEŽE U ISTOJ RAVNI, IAKO JE ROTACIJA OKO JEDNOSTRUKÉ C-C VEZE MOGUĆA (POLUKRUŽNA STRELICA).

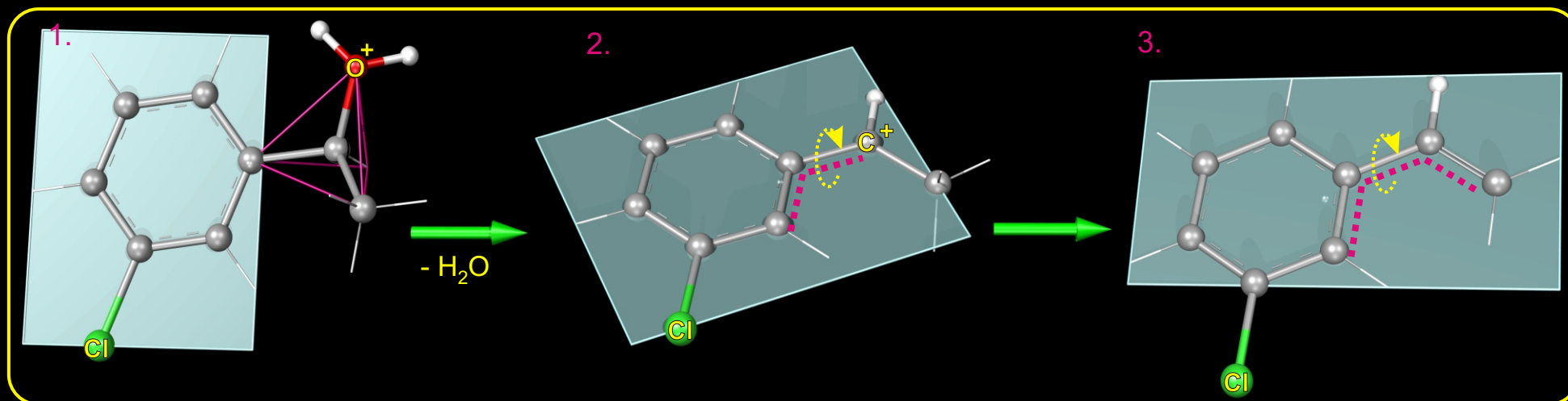
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA, E1.

PRIMERI: DEHIDRATACIJA BENZILNIH ALKOHOLA; POSTAJANJE 3-HLOR-VINIL-BENZENA



### ( 3D PRIKAZ POSTAJANJE I E1 ELIMINACIJE KARBOKATJONA)



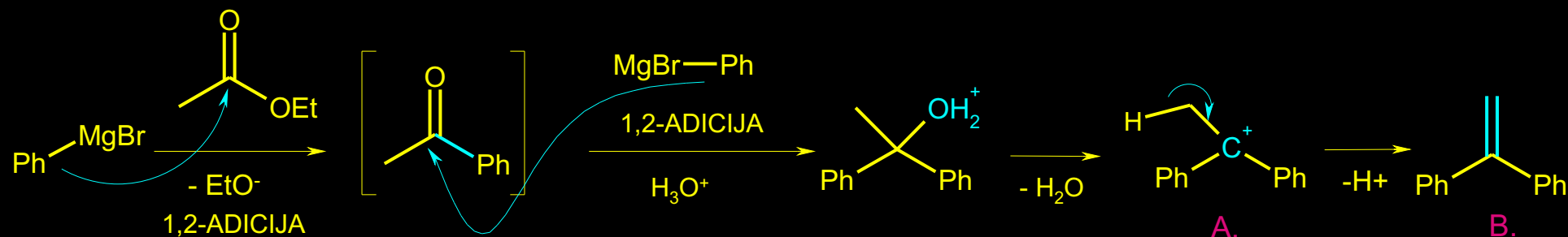
ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU (DELOKALIZACIJU  $\pi$  ELEKTRONA) KARBOKATJONA I BENZENOVOG PRSTENA, STRUKTURA 2. TAKOĐE, KONJUGACIJA POSTOJI I IZMEĐU  $\text{C}=\text{C}$  VEZE I BENZENOVOG PRSTENA, STRUKTURA 3. KAO POSLEDICA KONJUGACIJE,  $\text{C}=\text{C}$  VEZA I BENZENOV PRSTEN LEŽE U ISTOJ RAVNI, IAKO JE ROTACIJA OKO JEDNOSTRUGE  $\text{C}-\text{C}$  VEZE MOGUĆA (POLUKRUŽNA STRELICA).



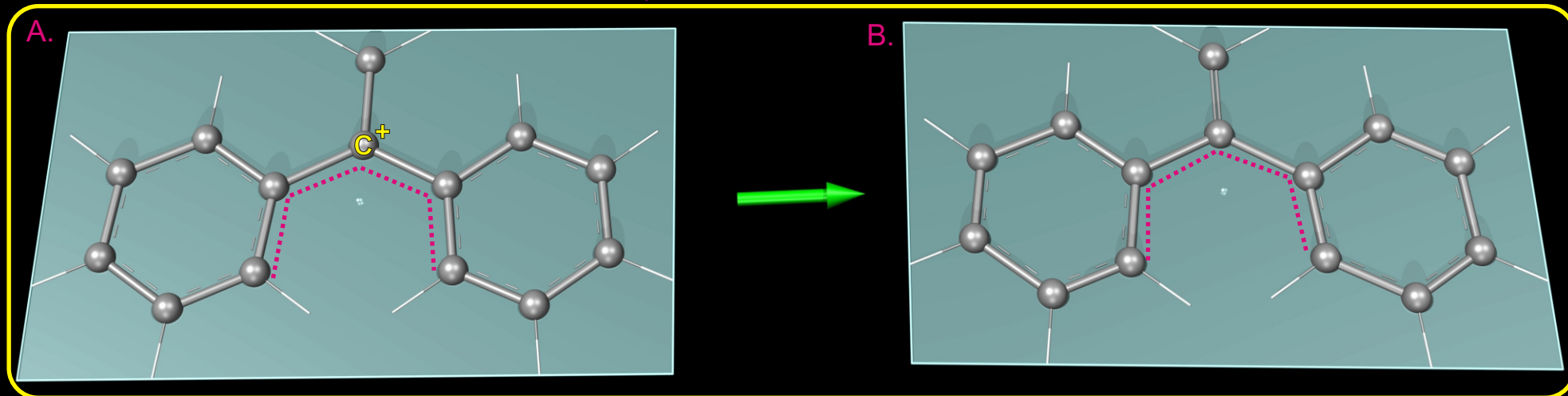
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIMERI: DEHIDRATACIJA DIBENZILNOG ALKOHOLA;



( 3D PRIKAZ E1 ELIMINACIJE KARBOKATJONA; ISPREKIDANE LINIJE POKAZUJU DELOKALIZACIJU  $\pi$ -ELEKTRONA)

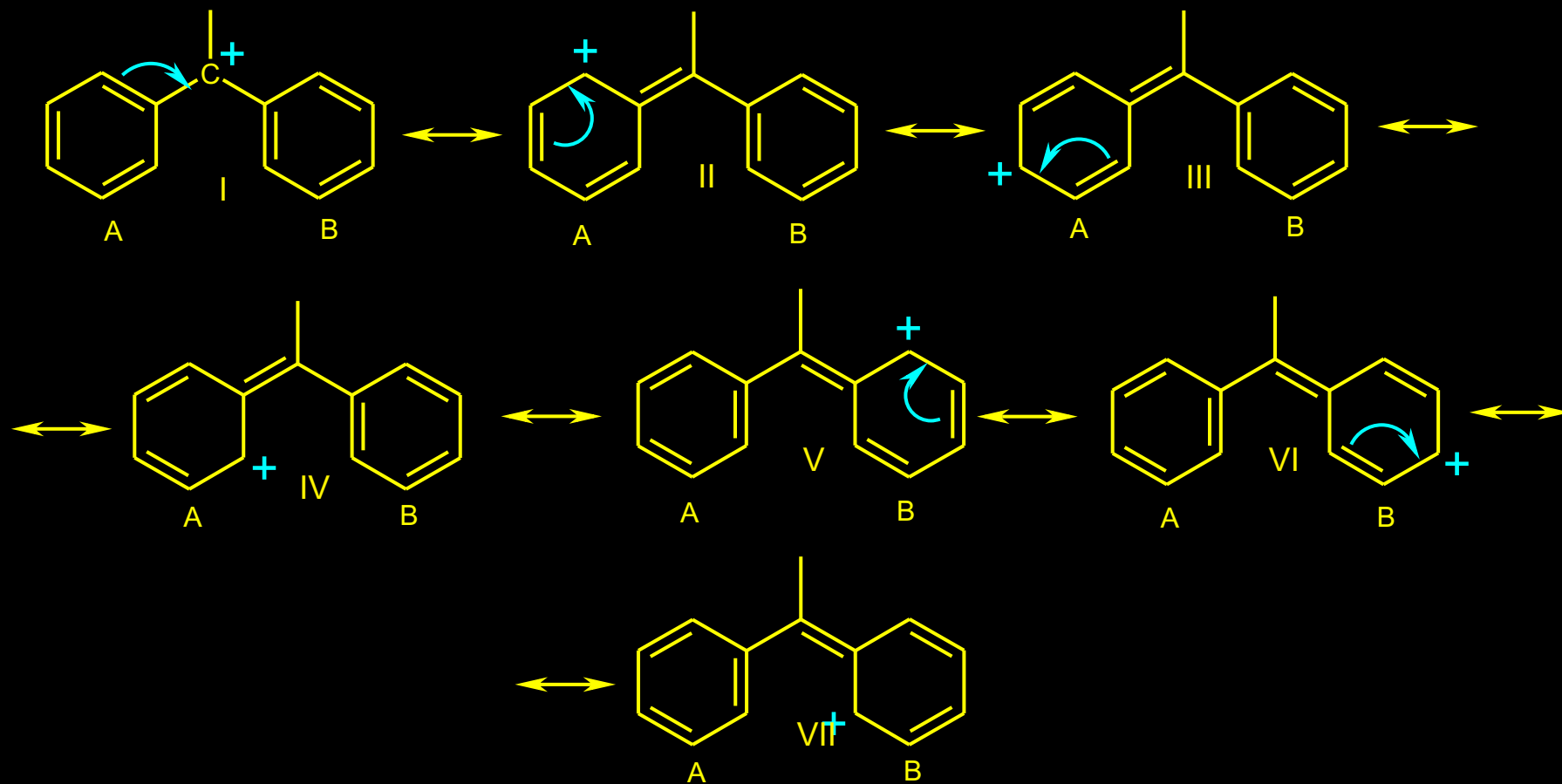


ISPREKIDANA CRVENA LINIJA UKAZUJE NA KONJUGACIJU (DELOKALIZACIJU  $\pi$  ELEKTRONA) KARBOKATJONA I BENZENOVIH PRSTENOVA, STRUKTURA A. TAKOĐE, KONJUGACIJA POSTOJI I IZMEĐU C=C VEZE I BENZENOVIH PRSTENOVA, STRUKTURA B.

## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

STRUKTURA DIBENZILNOG KARBOKATJONA PRIKAZANA METODOM REZONANCE; SVE KANONSKE STRUKTURE (I - VII) SU "IMAGINARNE", tj. NE POSTOJE FIZIČKI KAO TAKVE. SVRHA KANONSKIH STRUKTURA JE DA PRIKAŽU DELOKALIZACIJU  $\pi$  ELEKTRONSKOG SISTEMA PREKO TRI ILI VIŠE JEZGARA. U KONKRETNOM PRIMERU, 12  $\pi$  ELEKTRONA DELOKALIZOVANO JE PREKO 13 C ATOMA, PRI ČEMU JE NAJMANJA GUSTINA ELEKTRONA TAMO GDE SE NALAZE + ŠARŽE (U  $o$  I  $p$  POLOŽAJIMA). PRIBLIŽNO REALNA STRUKTURA KARBOKATJONA JE ZBIR 7 PRIKAZANIH KANONSKIH STRUKTURA



## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

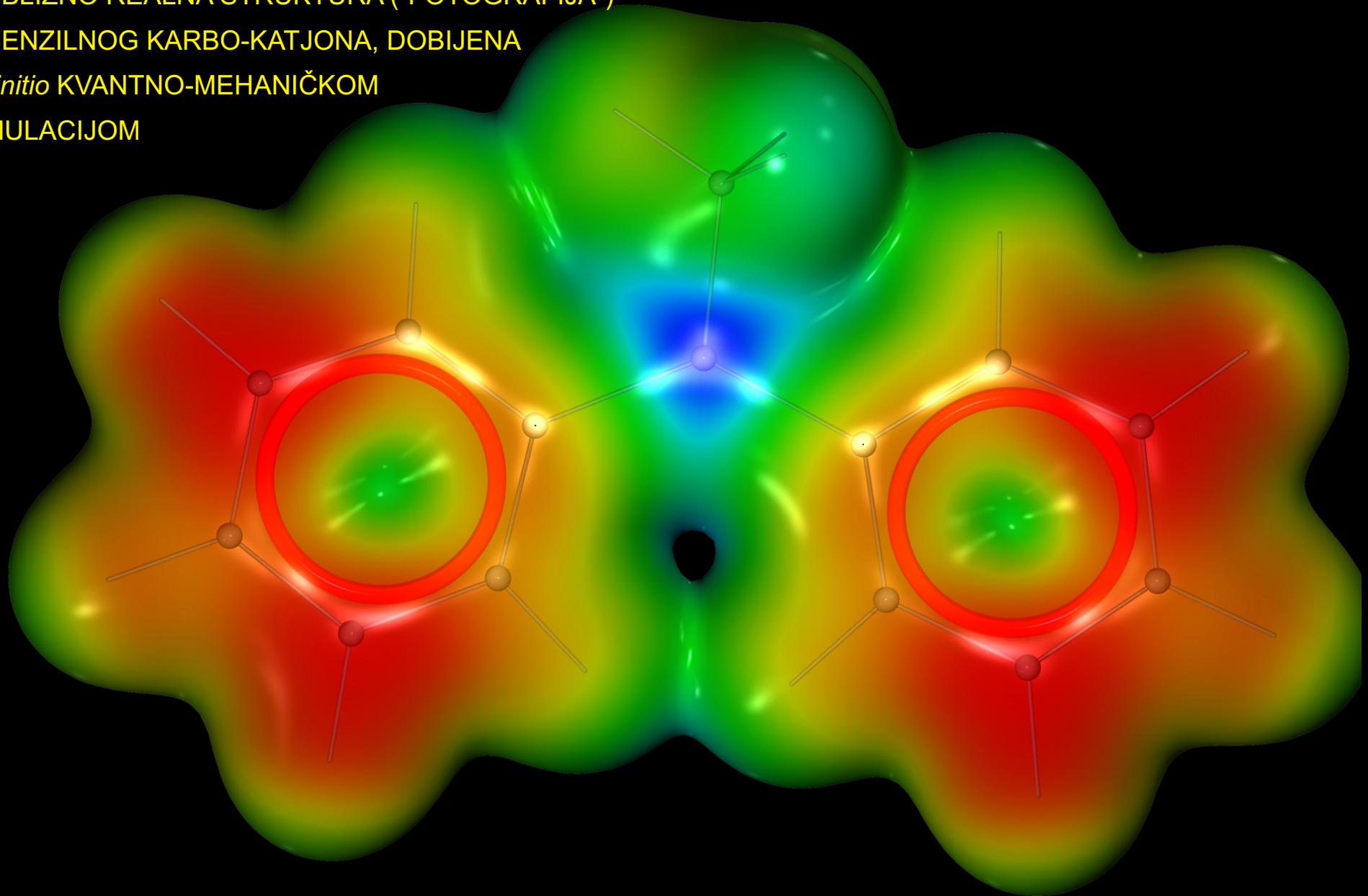
A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

PRIBLIŽNO REALNA STRUKTURA ("FOTOGRAFIJA")

DIBENZILNOG KARBO-KATJONA, DOBIJENA

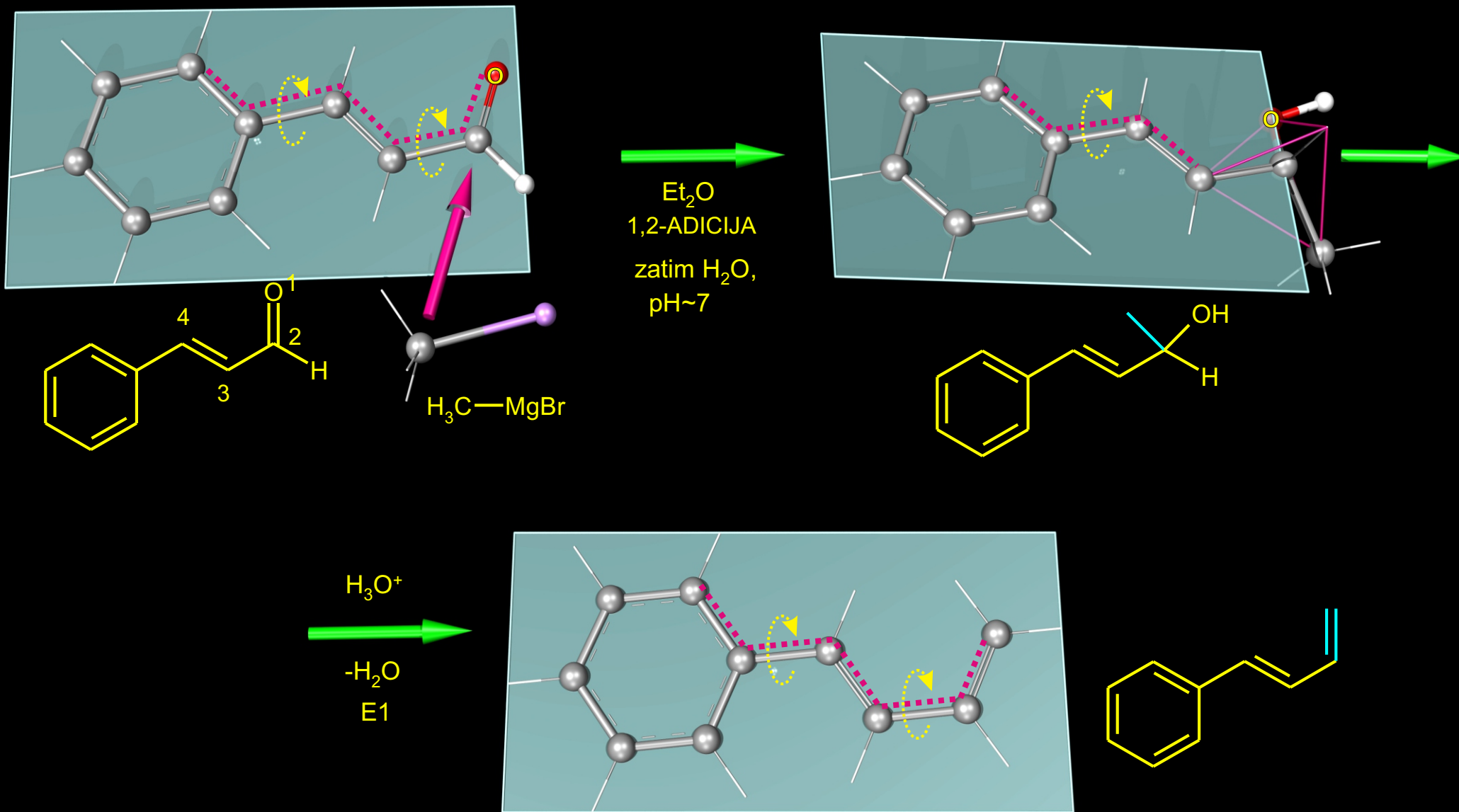
*ab initio* KVANTNO-MEHANIČKOM

SIMULACIJOM



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

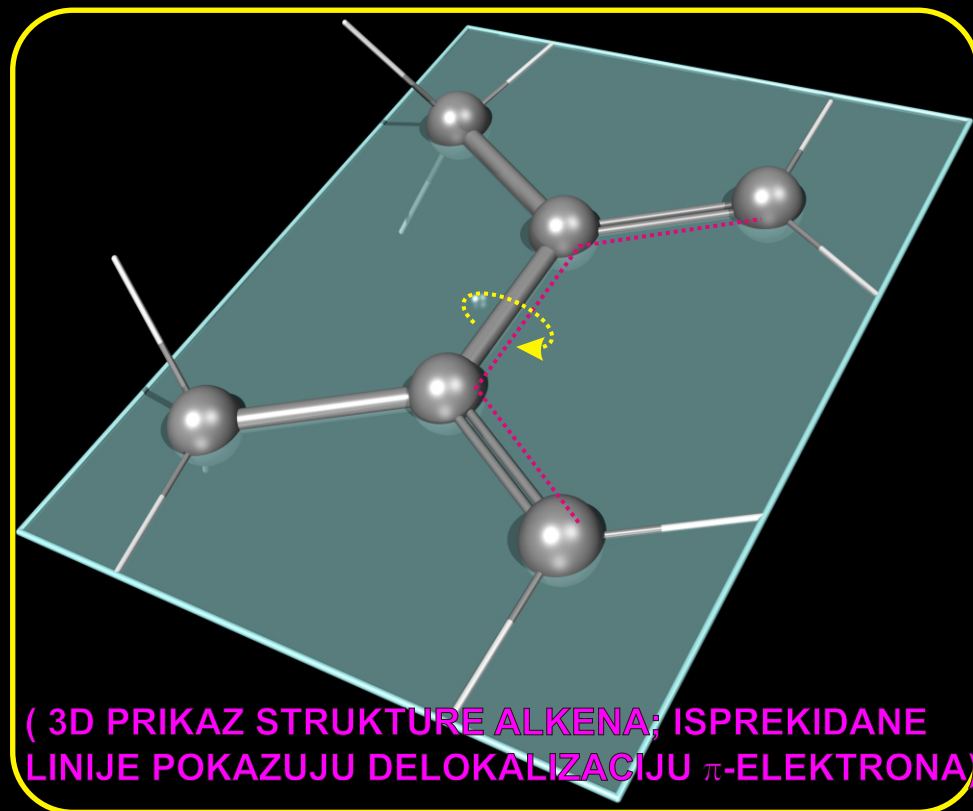
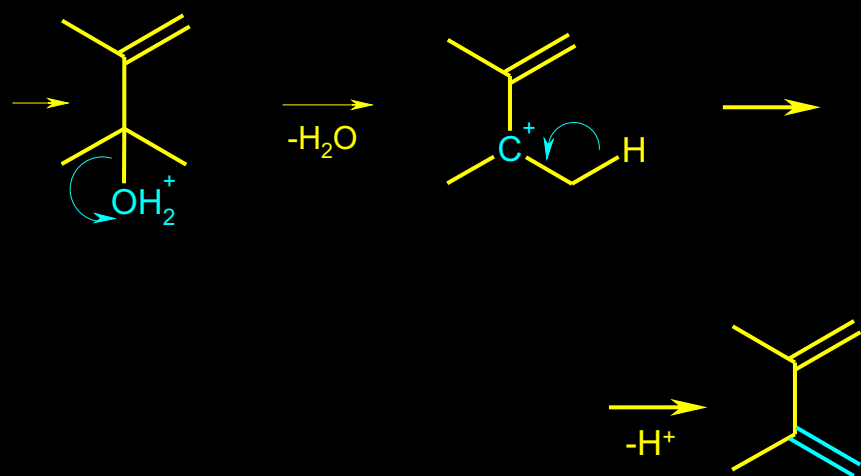
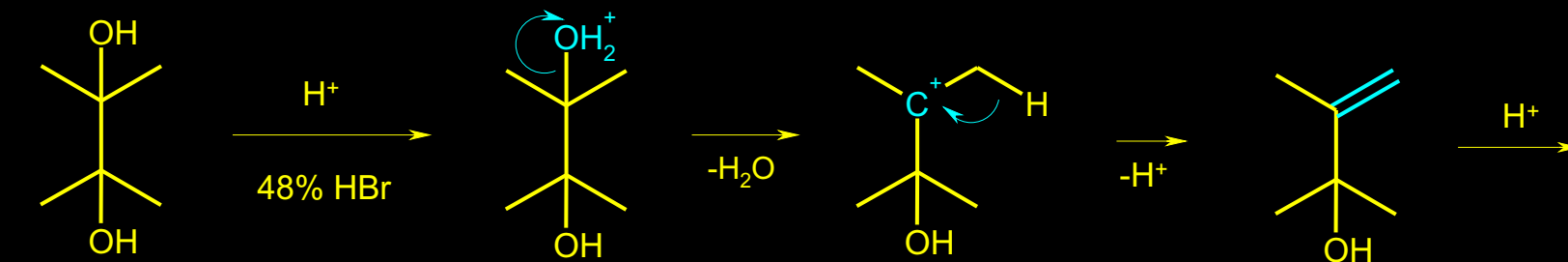
## A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA - 3D PRIKAZ (isprekidane linije prikazuju delokalizacijz $\pi$ -elektrona)



## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

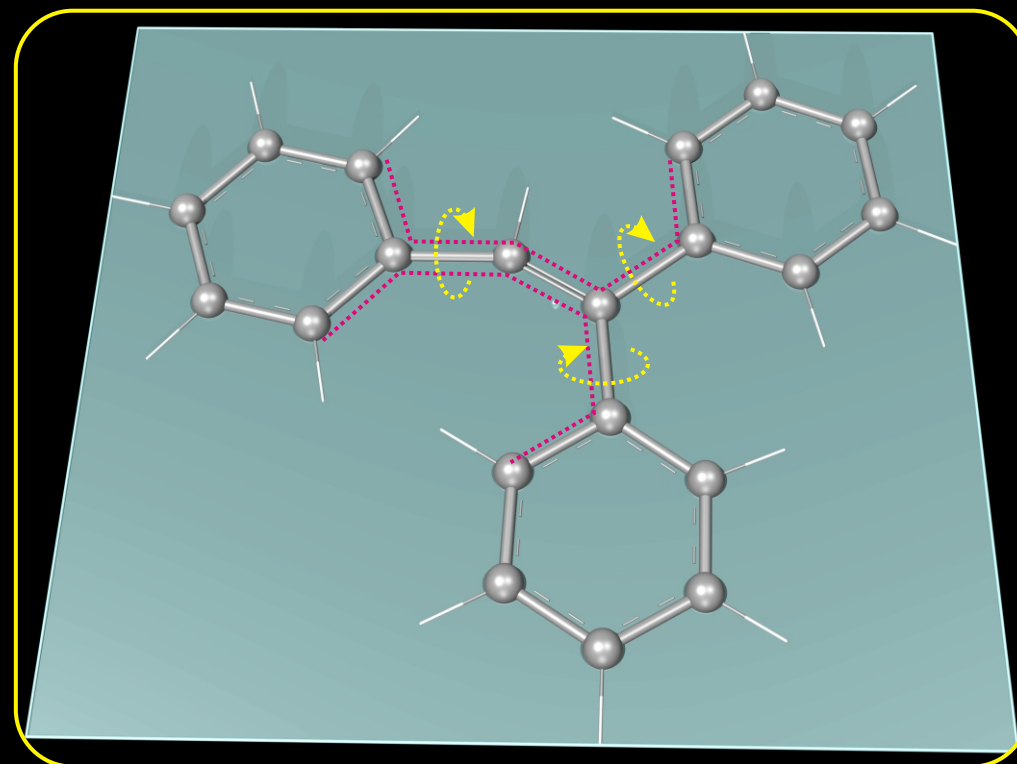
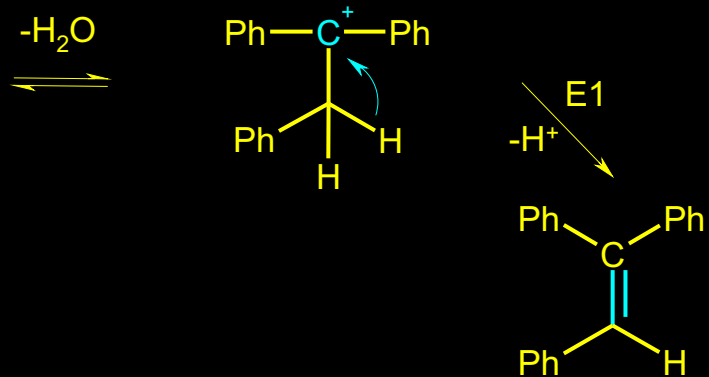
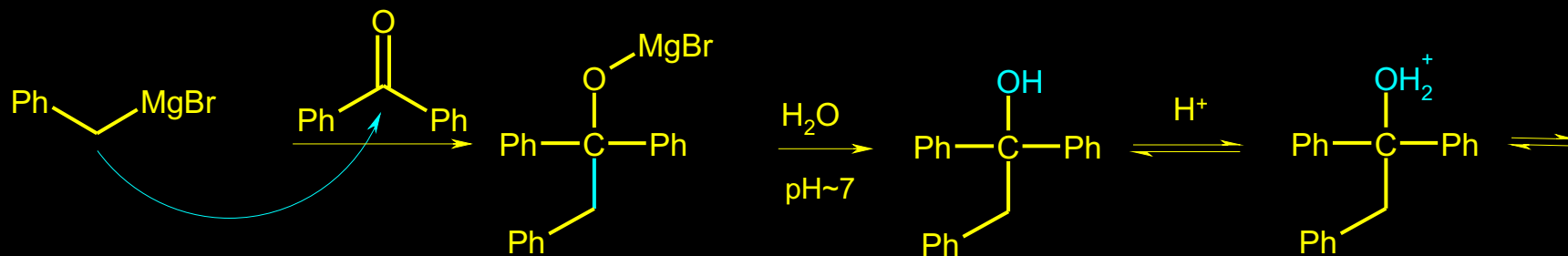
PRIMERI: DVOSTRUKA DEHIDRATACIJA 1,2 DIOLA (VICINALNOG DIOLA); POSTAJANJE BUTADIENSKOG SISTEMA



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## A. KISELO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA

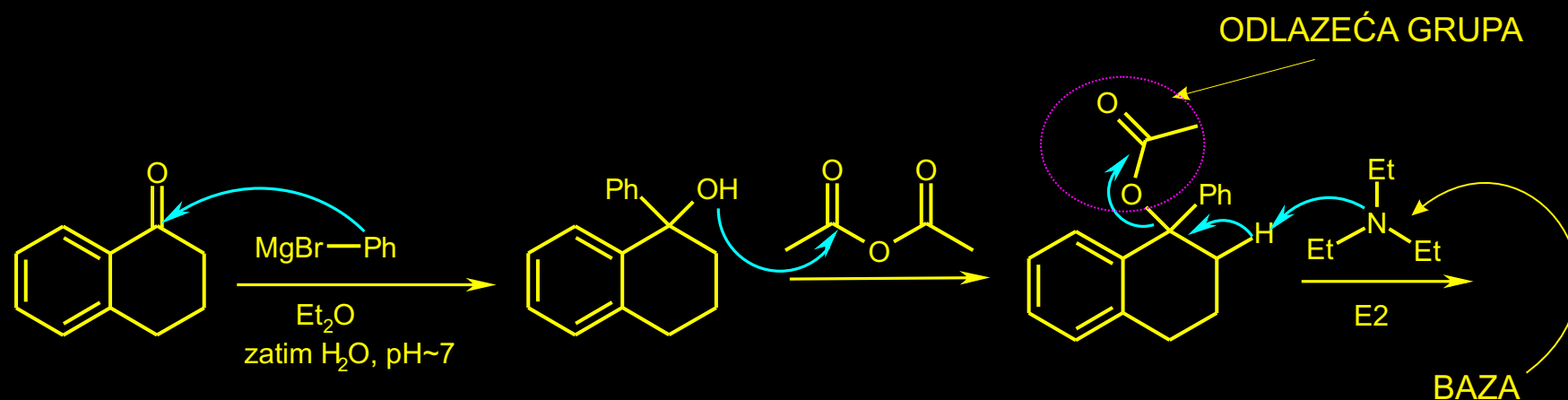
PRIMERI: DEHIDRATACIJA DIBENZILNOG ALKOHOLA;



( 3D PRIKAZ STRUKTURE ALKENA; ISPREKIDANE LINIJE POKAZUJU DELOKALIZACIJU  $\pi$ -ELEKTRONA)

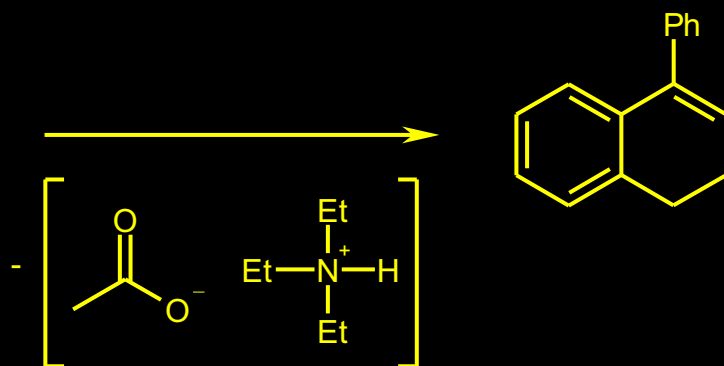
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. BAZNO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA PREKO ESTARSKIH DERIVATA (ACETATA I DR).



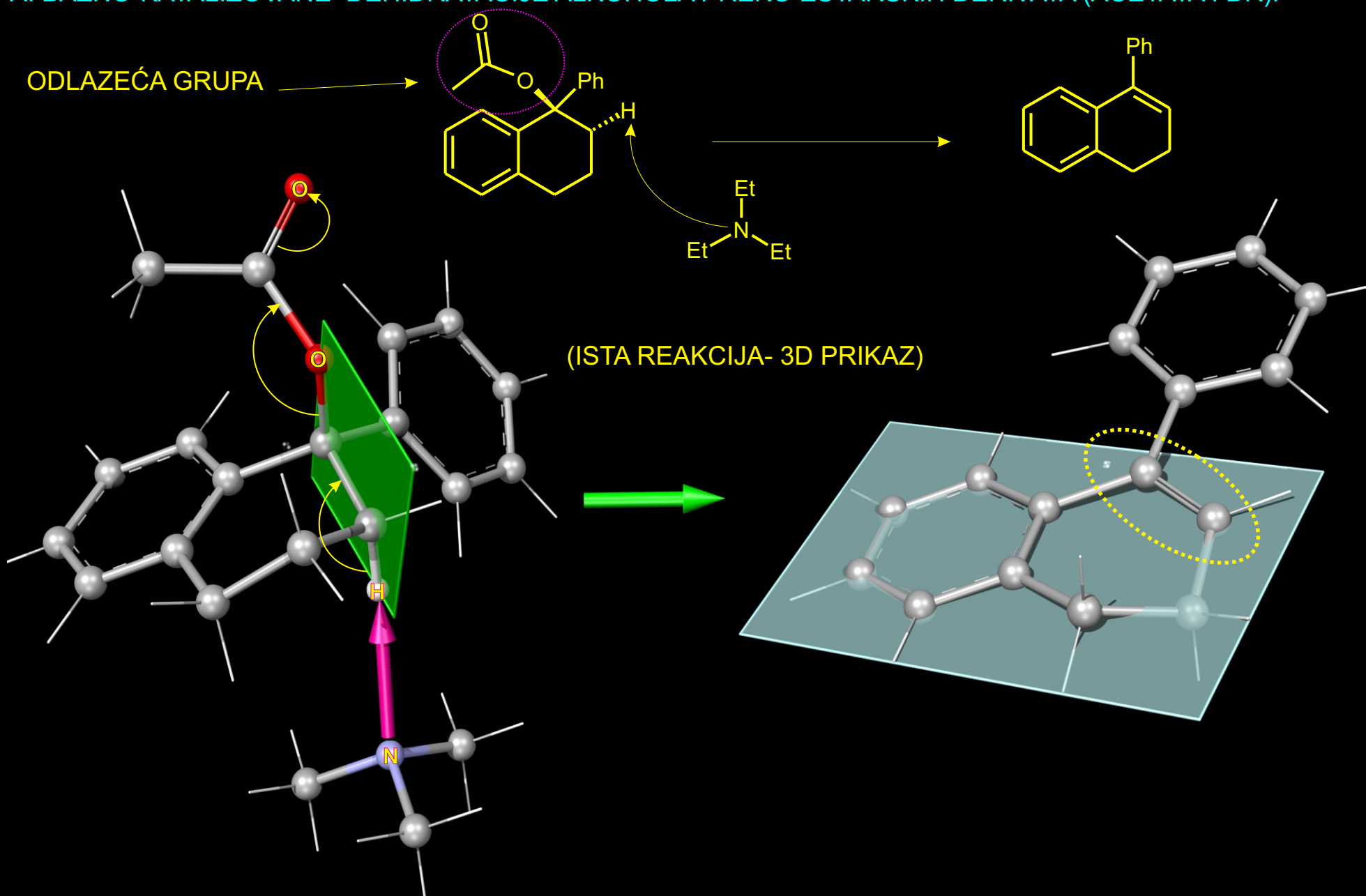
ADICIJA ORGANO-MAGNEZIJUMOVOG  
JEDINJENJA NA KARBONILNU GRUPU  
KETONA: POSTAJE ALKOHOL

KONVERZIJA ALKOHOLA U ESTAR  
DEJSTVOM ANHIDRIDE SIRĆETNE K.



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## A. BAZNO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA PREKO ESTARSKIH DERIVATA (ACETATA I DR).

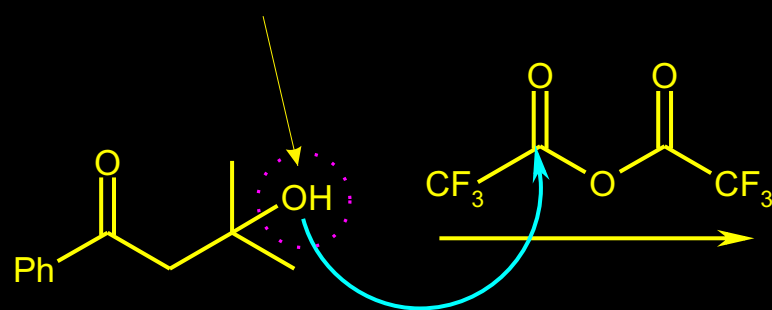




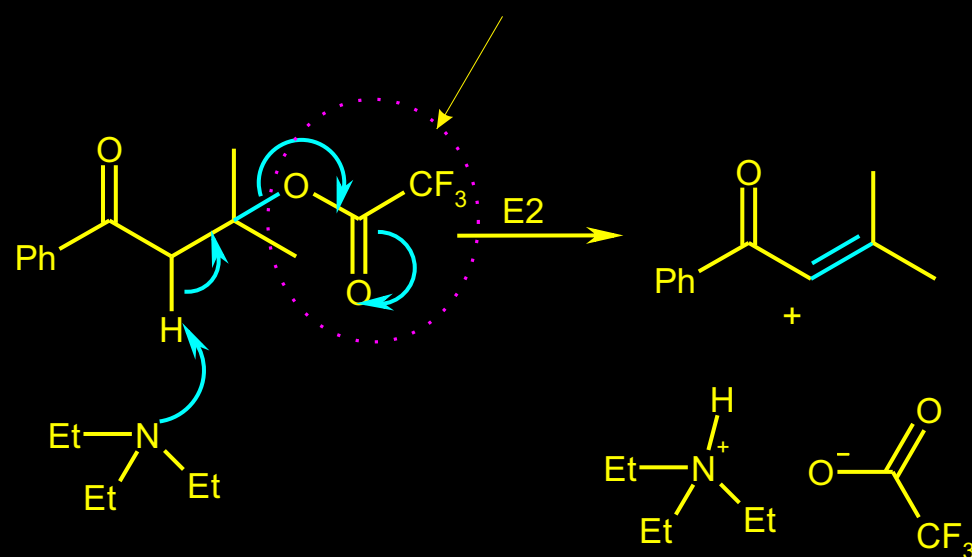
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### A. BAZNO-KATALIZOVANE DEHIDRATACIJE ALKOHOLA PREKO ESTARSKIH DERIVATA (ACETATA I DR).

NIJE ODLAZEĆA GRUPA



JESTE ODLAZEĆA GRUPA



PRIMEDBA: HIDROKSILNA GRUPA NIJE DOBRA ODLAZEĆA GRUPA

PRI E2 ELIMINACIJAMA. STOGA SE PRVO PREVODI U BOLJU ODLAZEĆU GRUPU,

TAKO ŠTO SE ESTERIFIKUJE DEJSTVOM ANHIDRIDA TRIFLUOR-SIRĆETNE

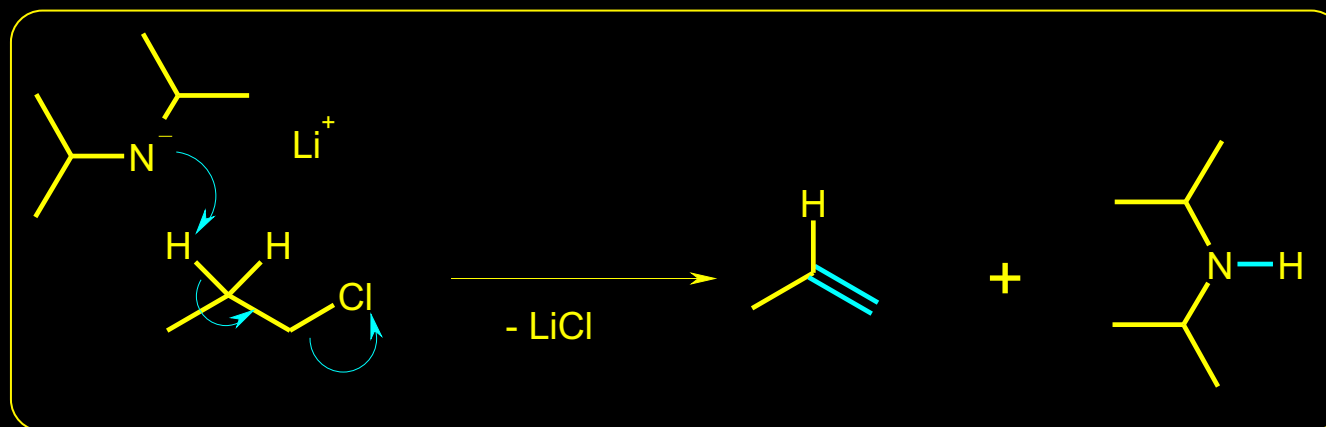
KISELINE. POSTALA ESTRSKA FUNKCIA SADA SE PONAŠA KAO ODLAZEĆA

GRUPA PRI E2 ELIMINACIJAMA (ANALOGNO HALOGENU)

# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

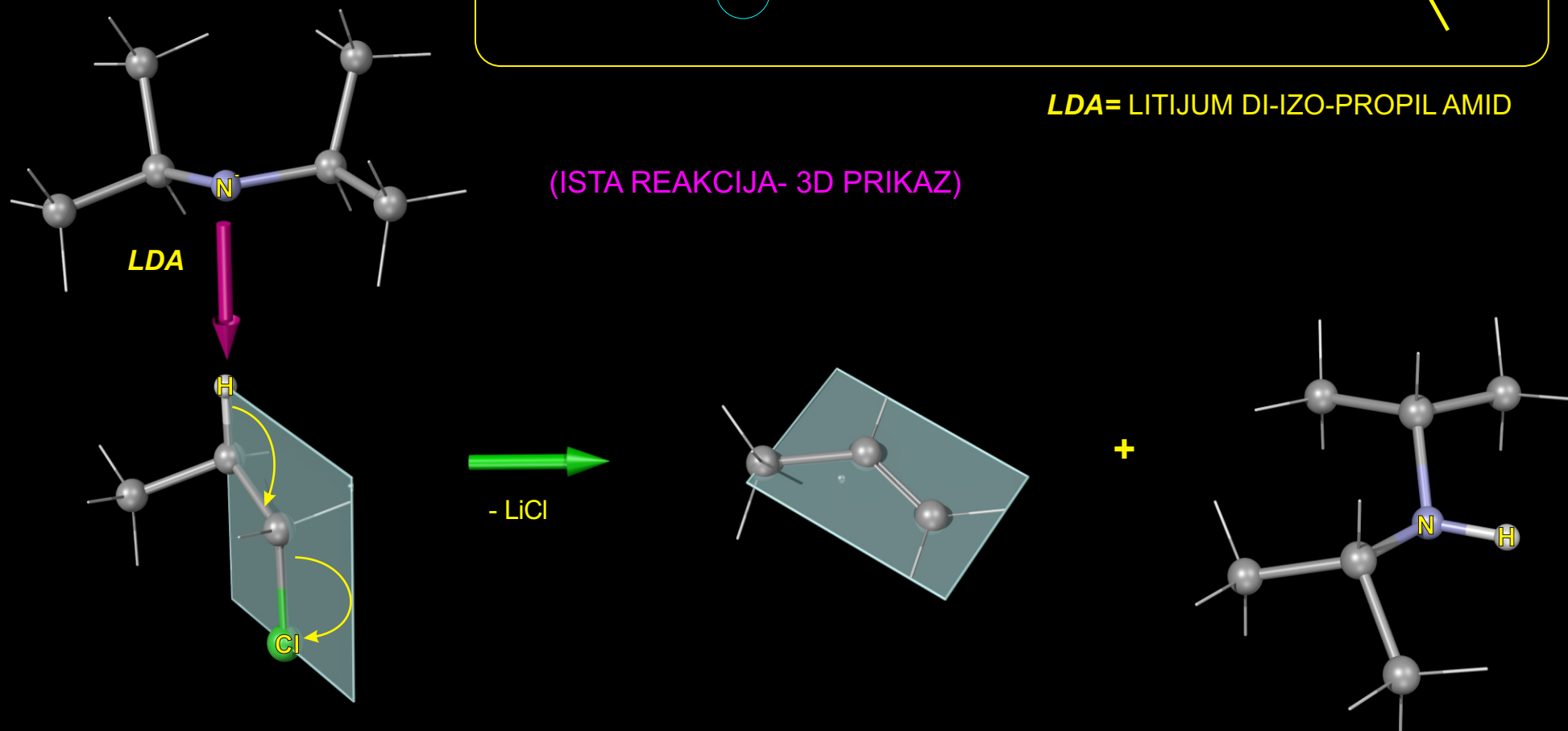
## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

PRIMARNI  
HALOGENALKANI



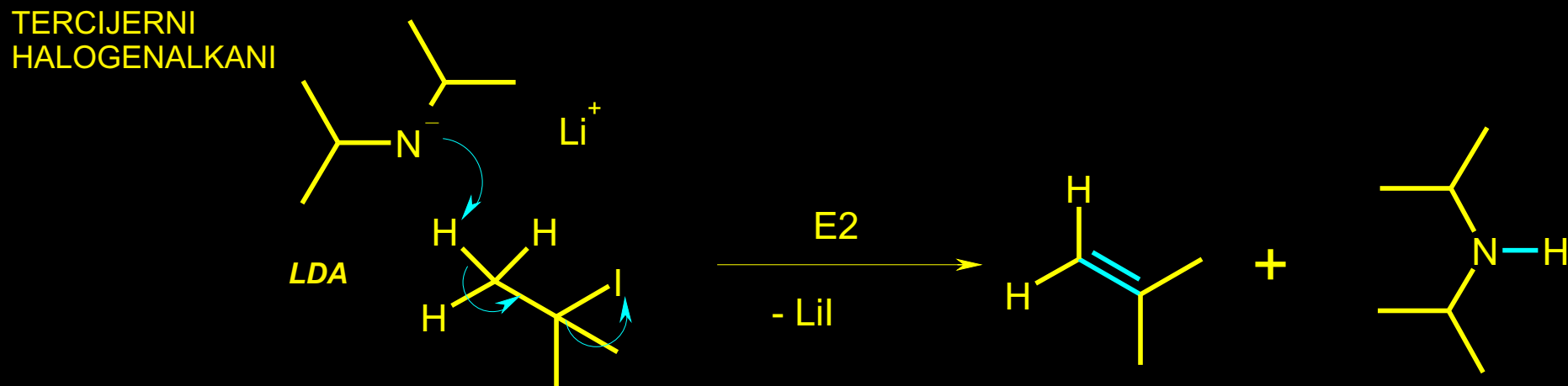
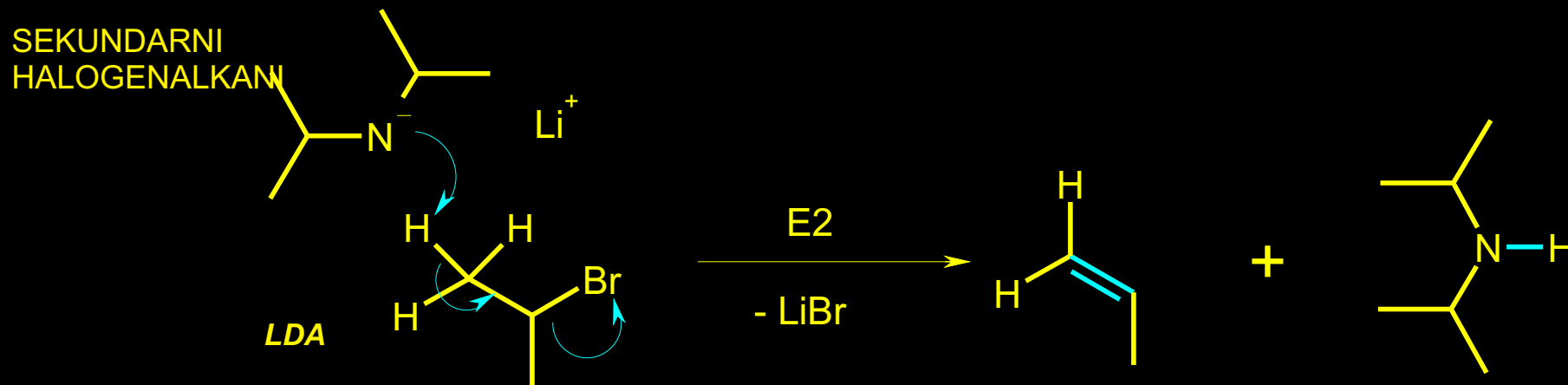
LDA= LITIJUM DI-IZO-PROPIL AMID

(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

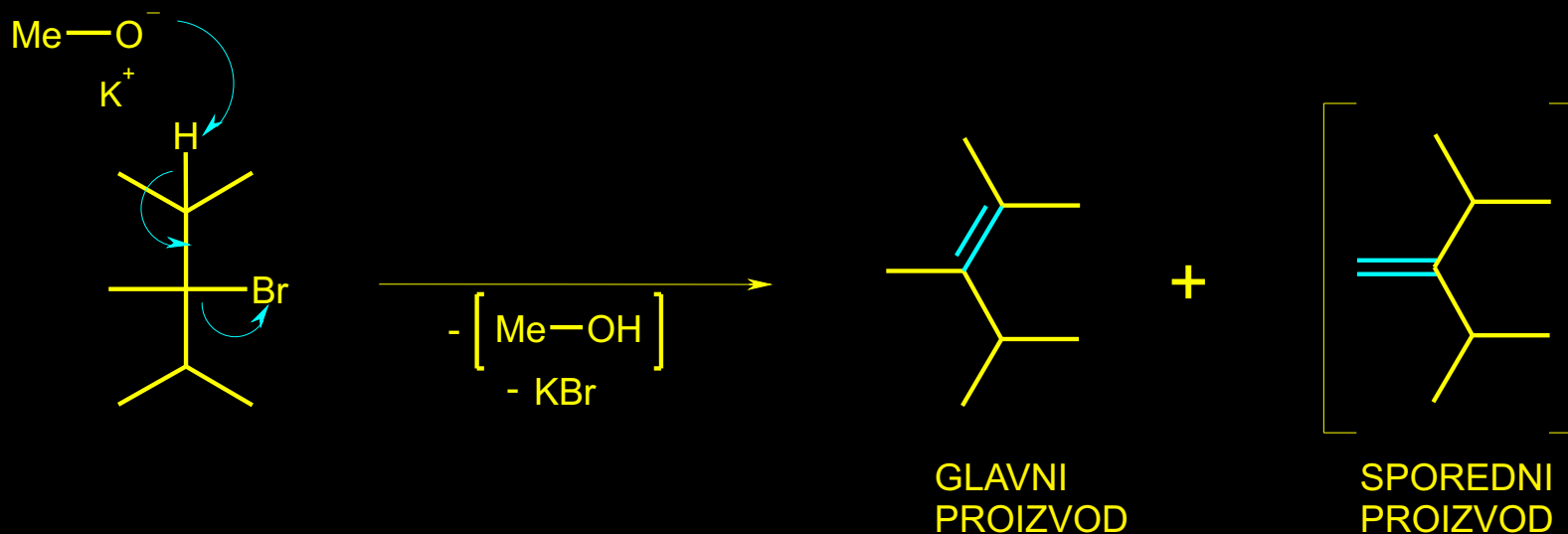


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

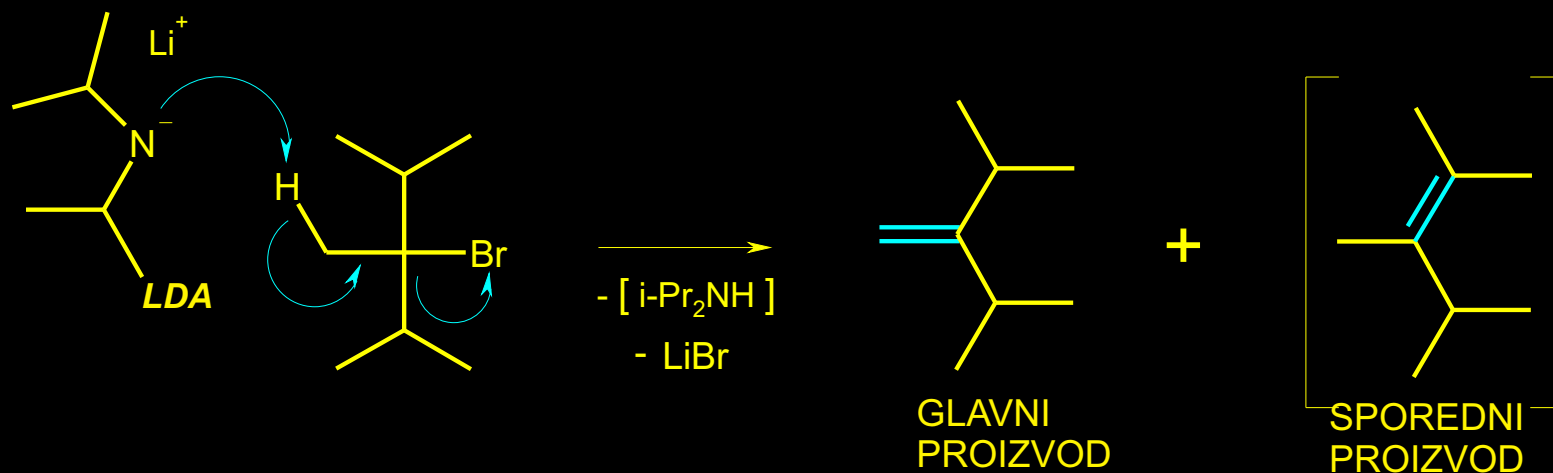
REGIOSELEKTIVNOST ELIMINACIJE. IZ POJEDINIHALOGENALKANA E2 ELIMINACIJOM MOGU DA POSTANU DVA RAZLIČITA, REGIOIZOMERNA ALKENA. **PRIMER A:** VIŠE SUPSTITUISANI ALKENI SU TERMODINAMIČKI STABILNIJI, A POSTAJU KADA BAZE NISU VOLUMINOZNE (BAZA JE METOKSID). **PRIMER B:** MANJE SUPSTITUISANI ALKENI SU TERMODINAMIČKI MANJE STABILNIJI, ALI POSTAJU BRŽE KADA SU BAZE JAKO VOLUMINOZNE (BAZA JE **LDA**).

#### PRIMER A



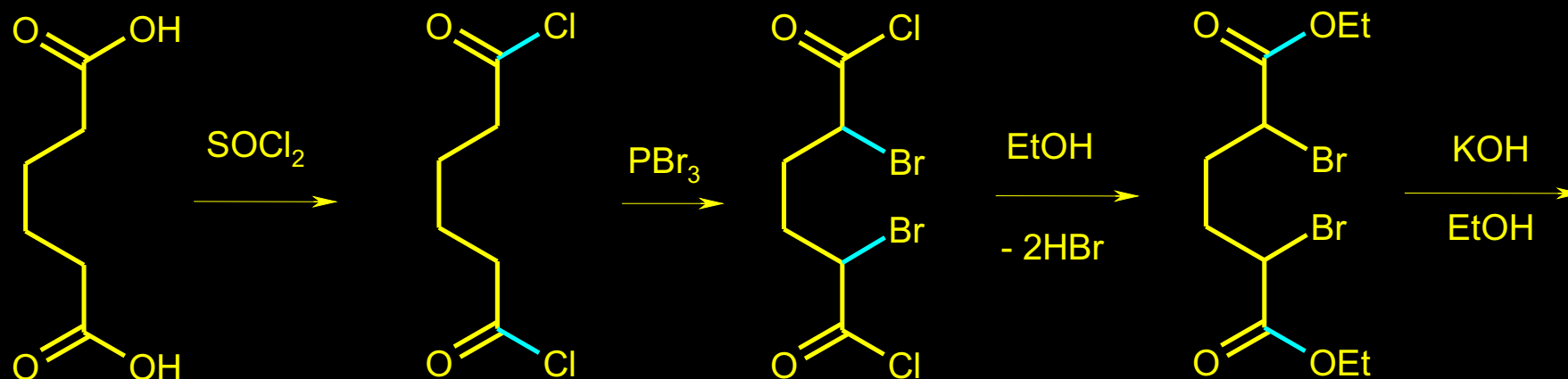
#### PRIMER B

LDA=  
LITIJUM  
DI-IZO-PROPIL AMIN

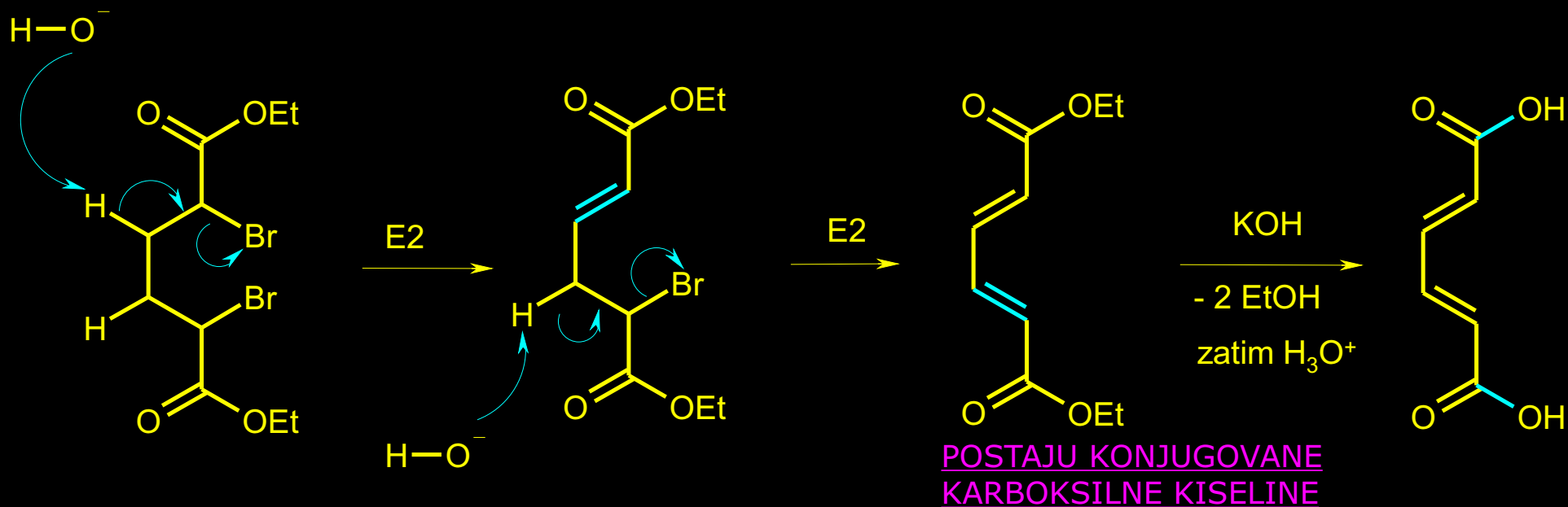


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

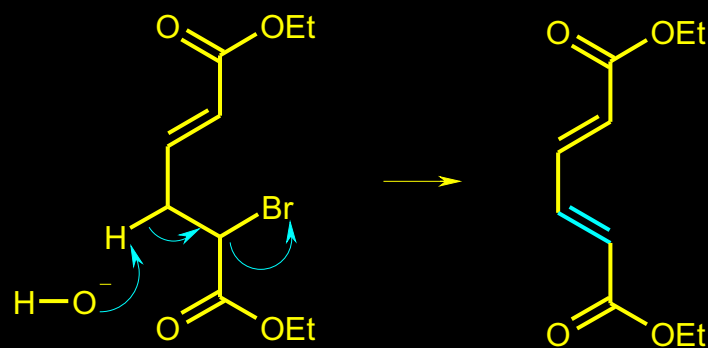


α-HALOGENOVANJE KARBOKSILNIH KISELINA  
(HELL-VOLHARD-ZELINSKY)

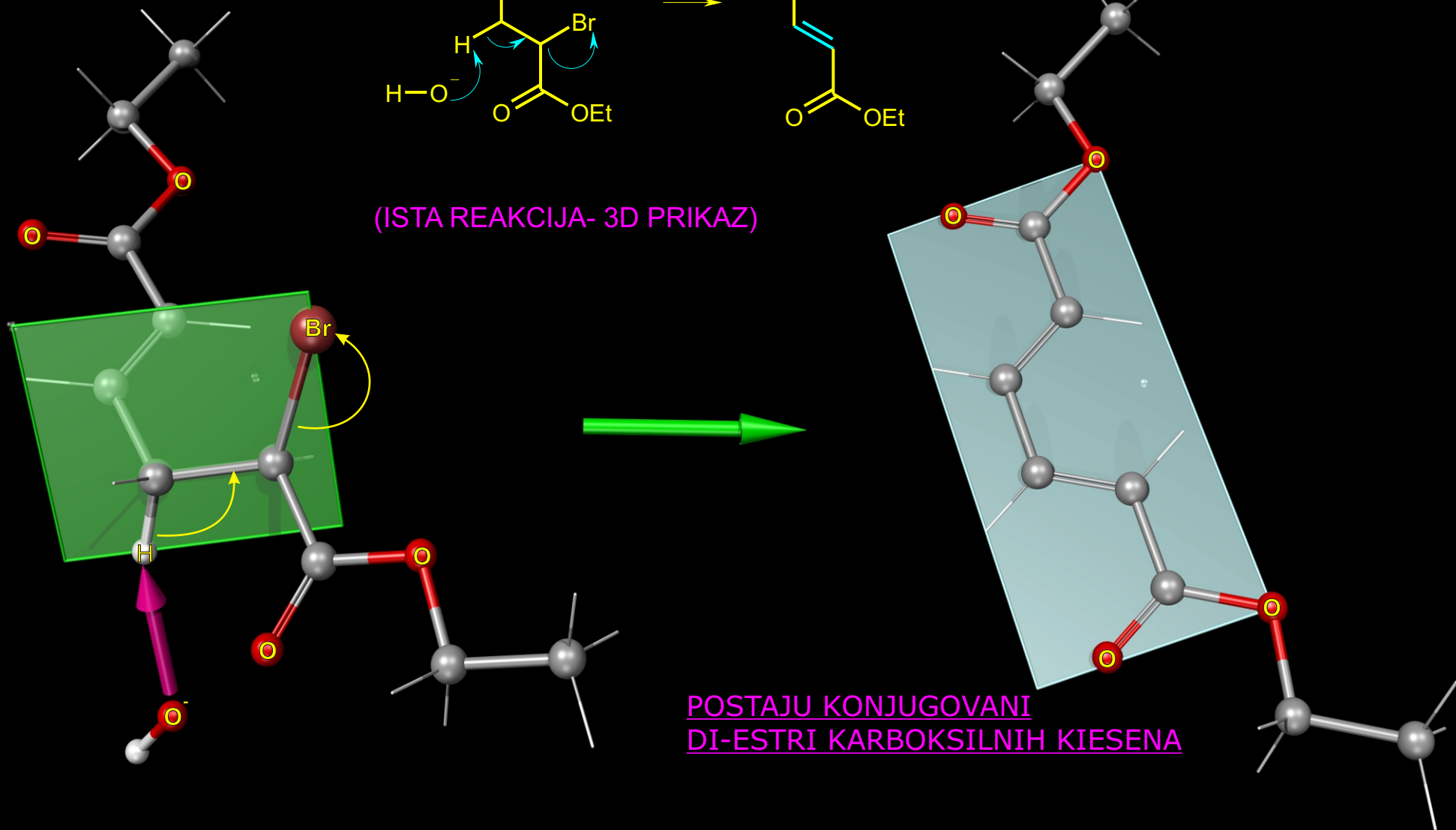


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

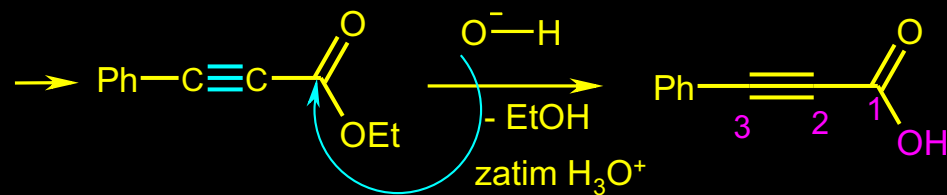
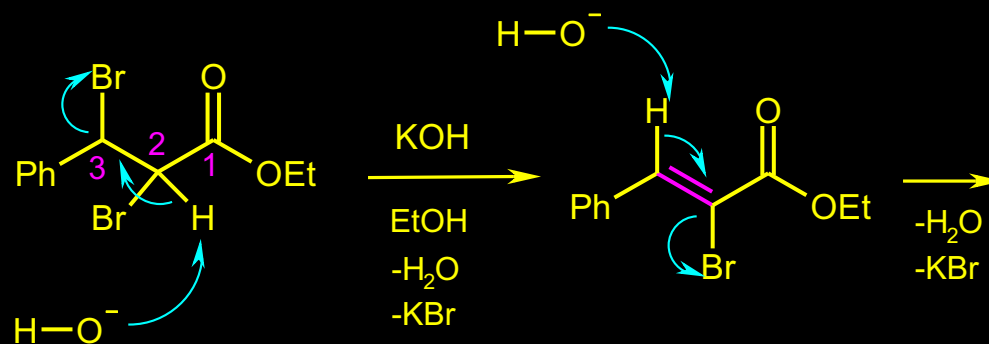


(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

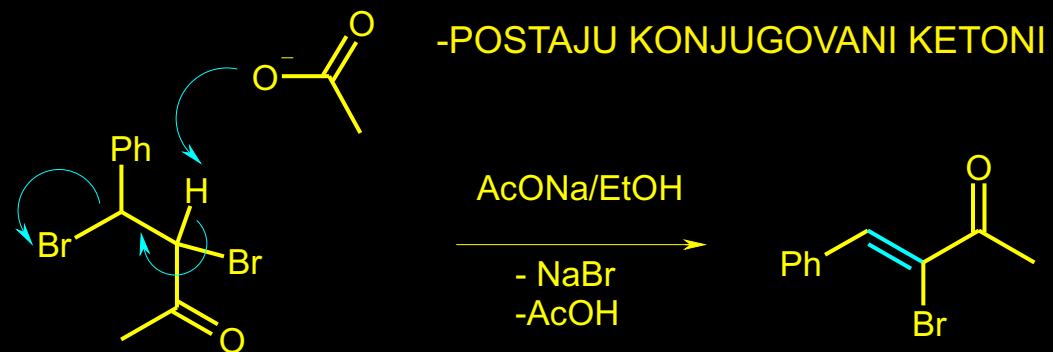
## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)



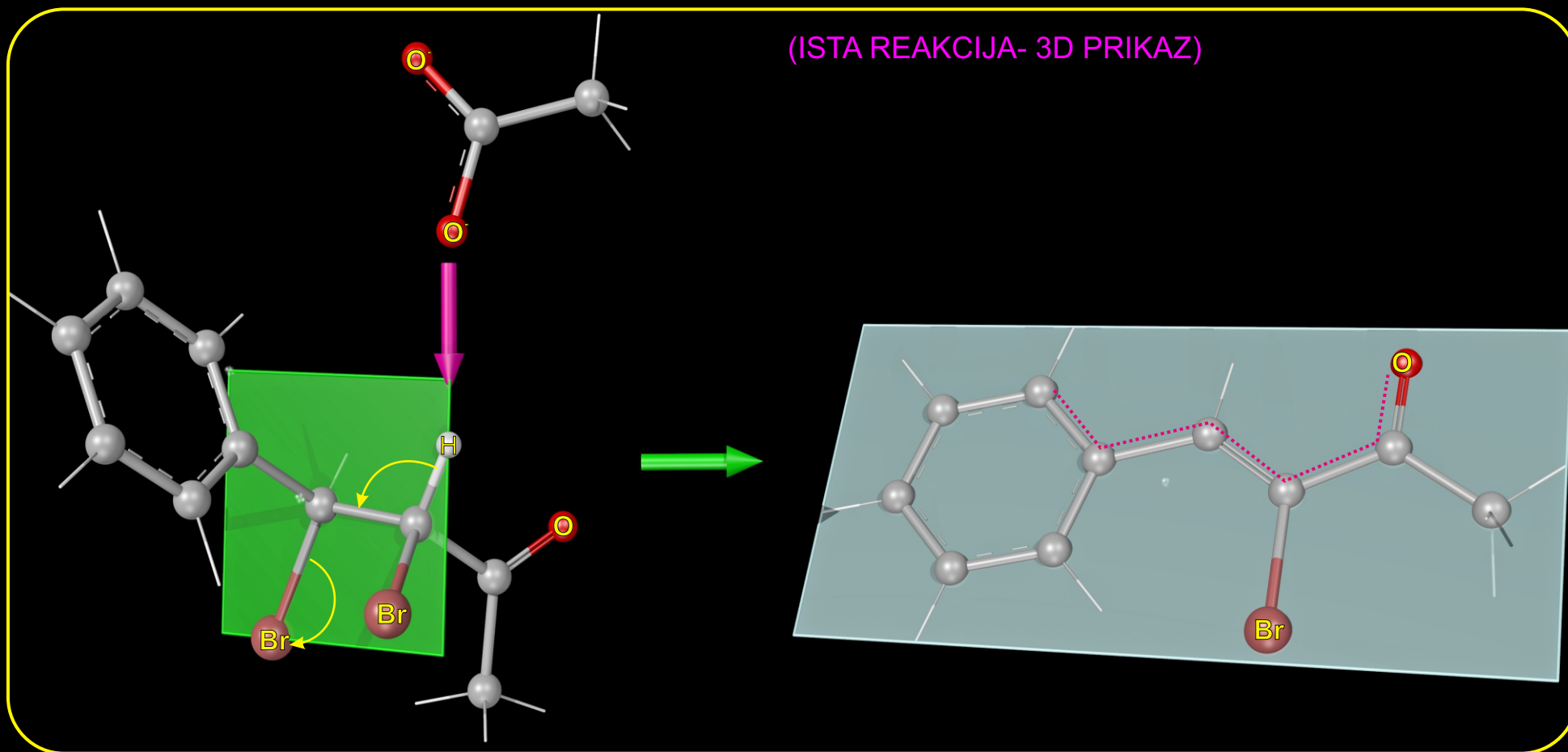
DVOSTRUKA ELIMINACIJA 2,3-DI-HALOGEN-ESTARA KARBOKSILNIH K. -  
-POSTAJU KONJUGOVANJE ALKINIL KARBOKSILNIE K.

# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

B. DEHIDROHALOGENOVANJE  
HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2  
MEHANIZAM)



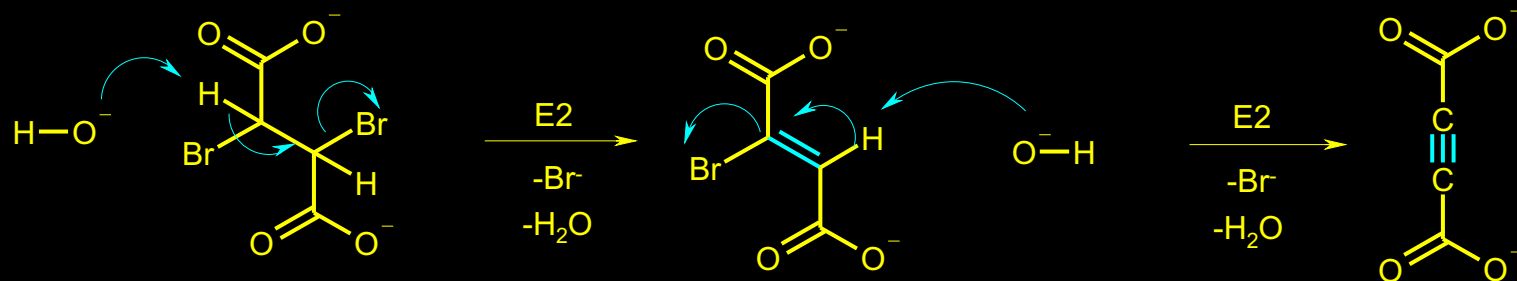
(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)



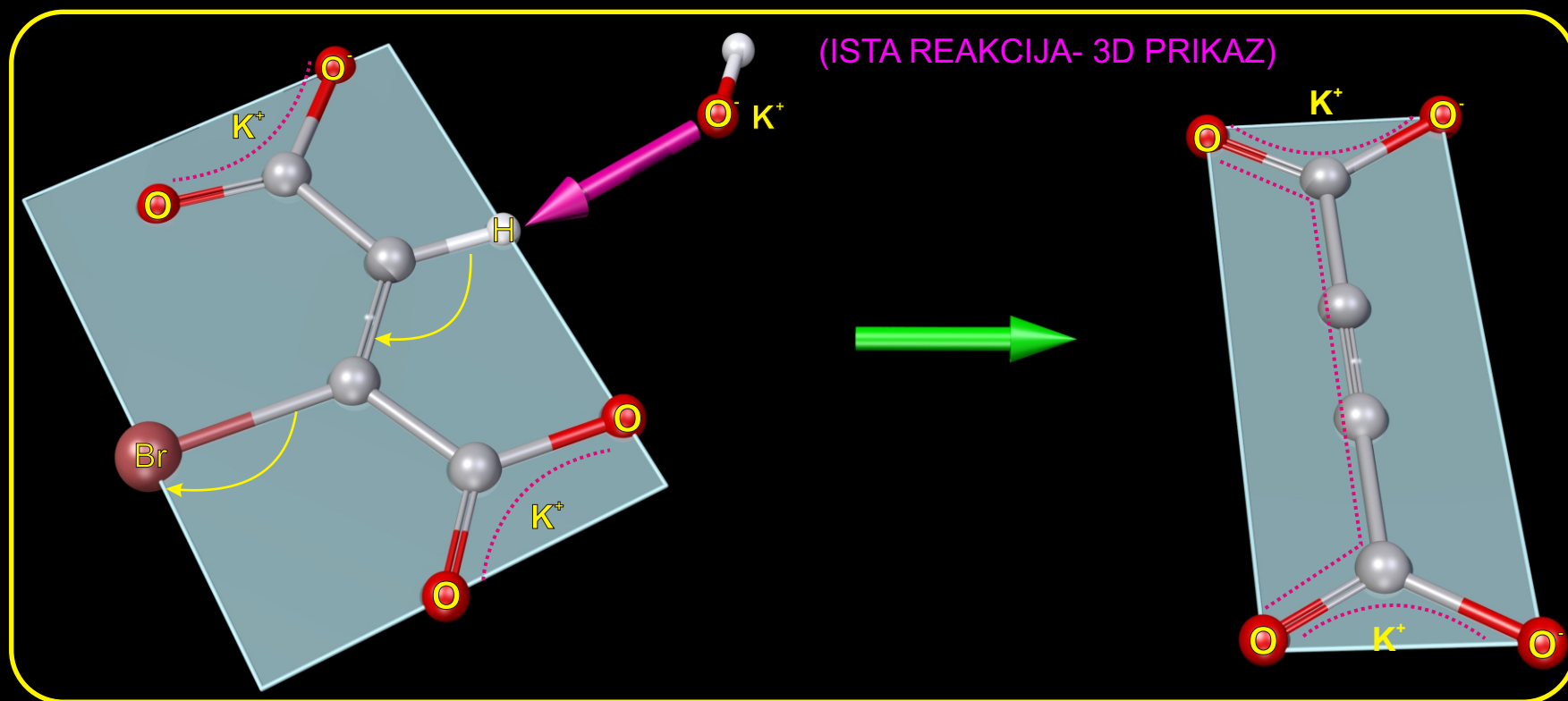


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

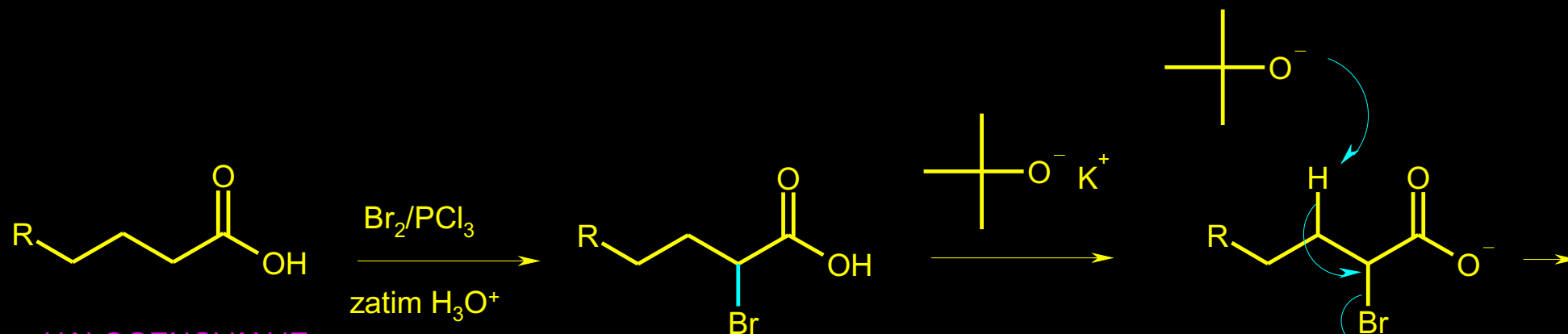


-POSTAJU KONJUGOVANE ALKINIL DI- KISELINE.

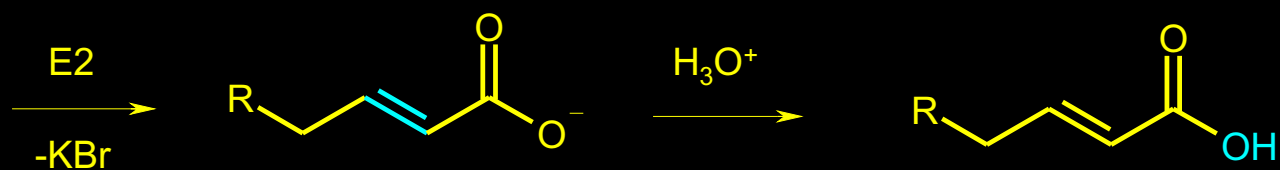


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



$\alpha$ -HALOGENOVANJE  
KARBOKSILNIH KISELINA  
(HELL-VOLHARD-ZELINSKY)



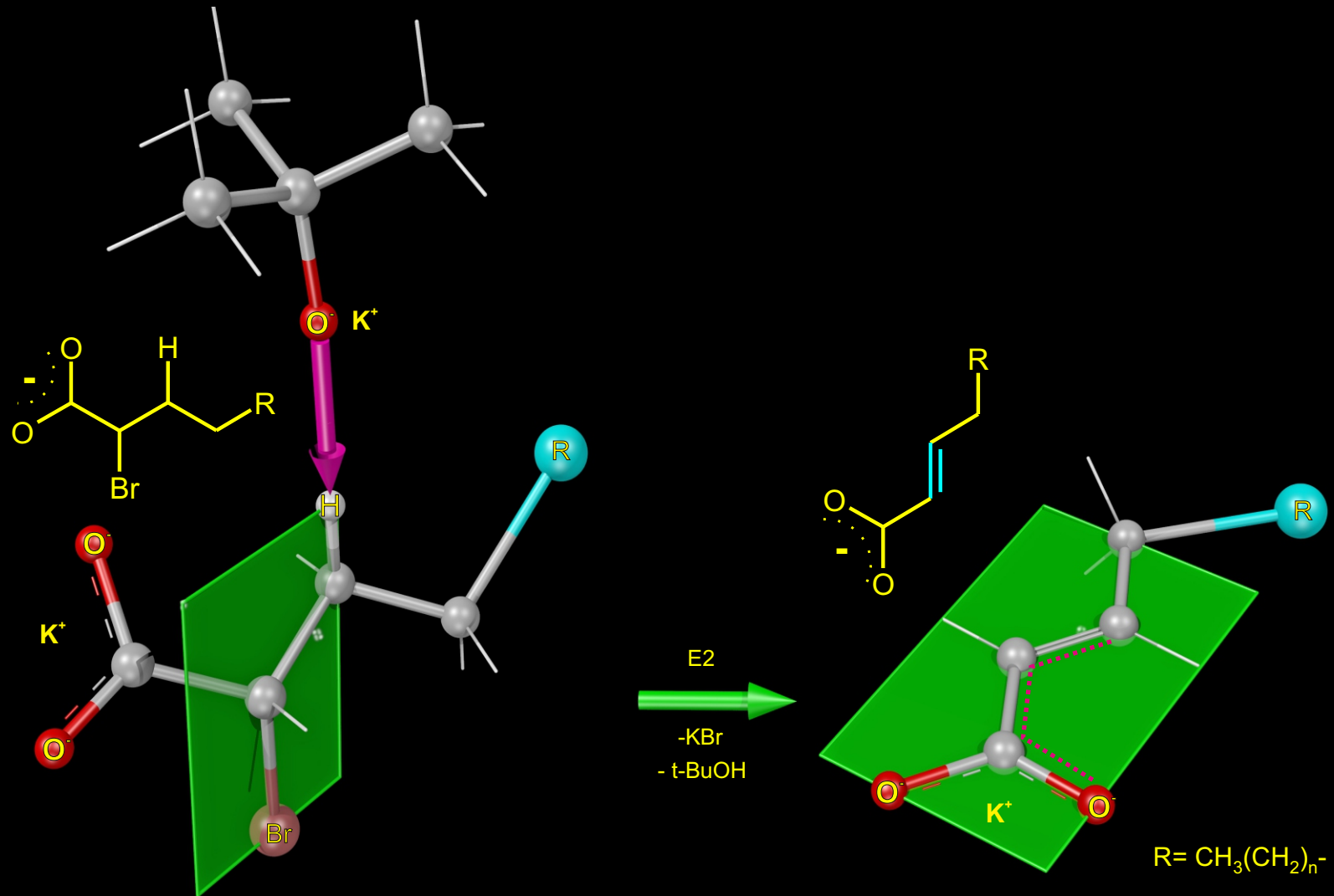
$\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$

POSTAJU KONJUGOVANE  
KARBOKSILNE KISELINE

# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

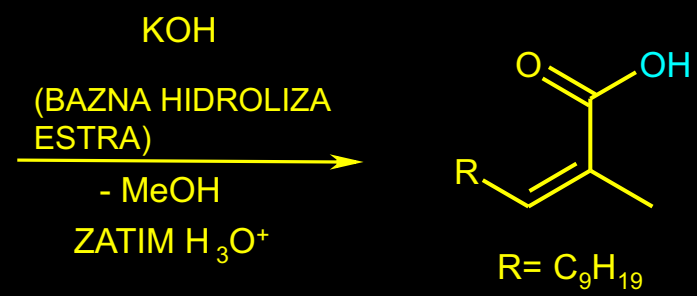
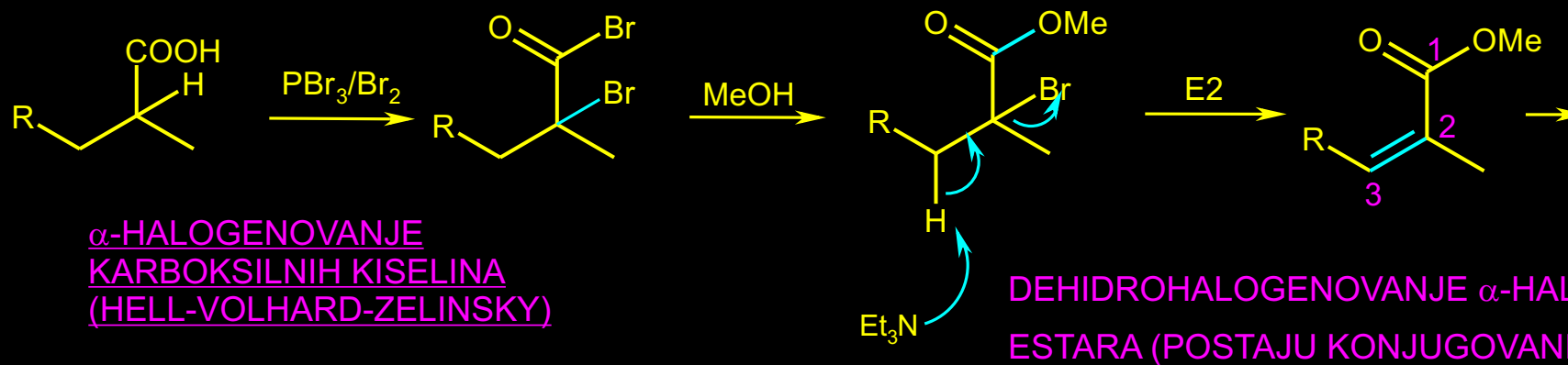
### REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE - 3D PRIKAZ)



POSTAJU KONJUGOVANE KARBOKSILNE KISELINE

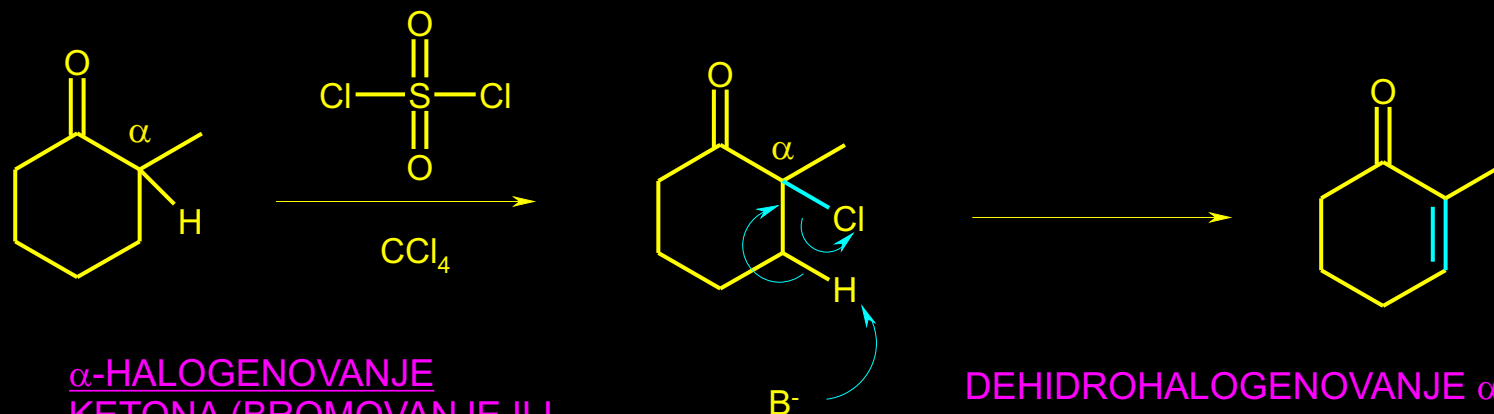
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

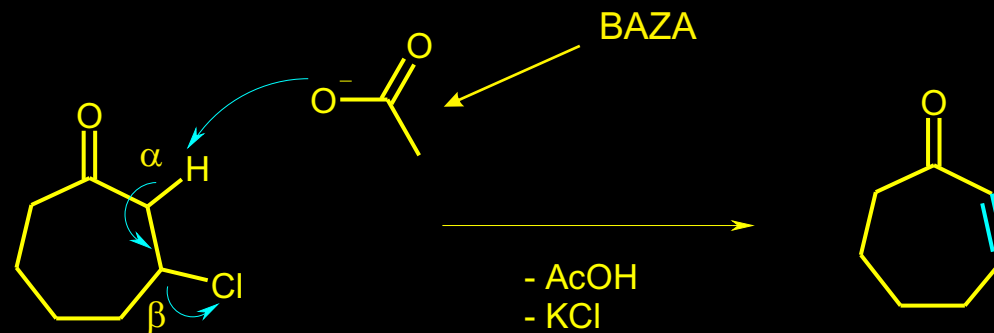
## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



α-HALOGENOVANJE  
KETONA (BROMOVANJE ILI  
HLOROVANJE

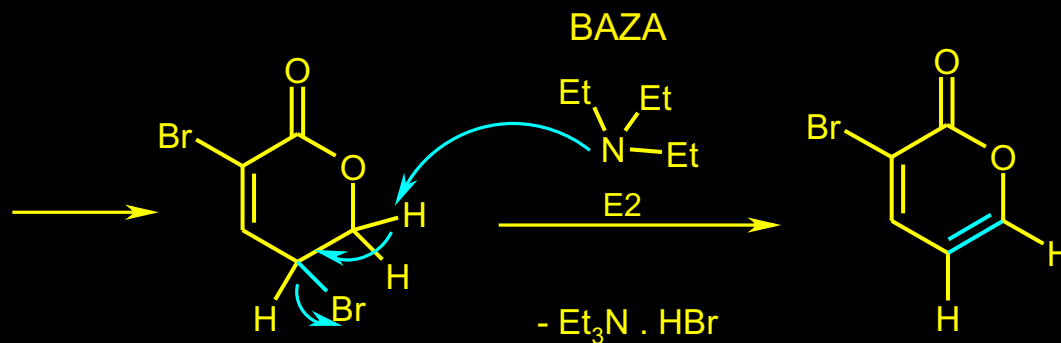
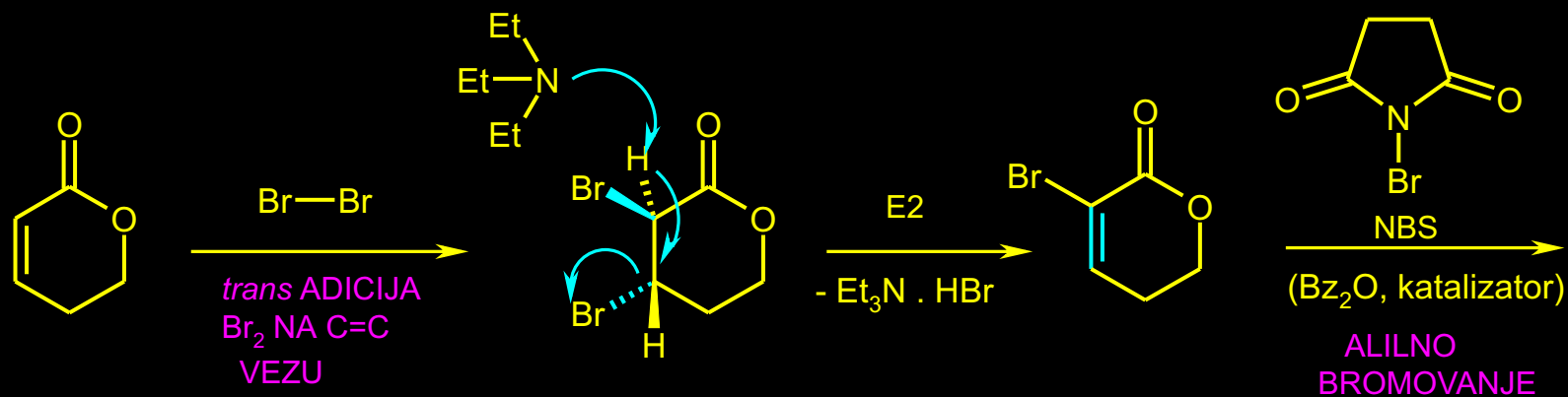
DEHIDROHALOGENOVANJE α-HALOGEN  
KETONA (POSTAJU KONJUGOVANI  
KETONI)

## DEHIDROHALOGENOVANJE β-HALOGEN KETONA (POSTAJU KONJUGOVANI KETONI)

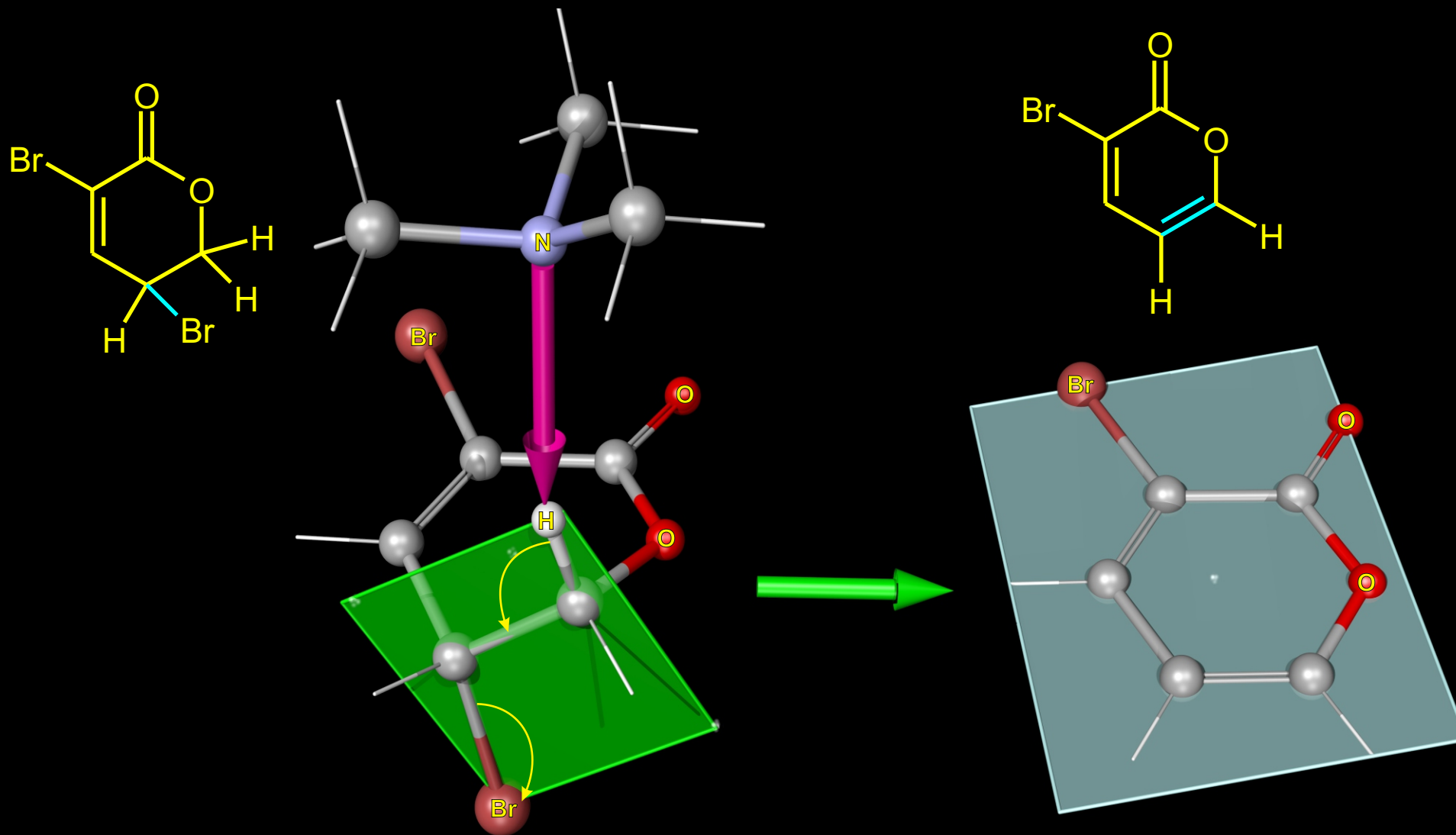


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

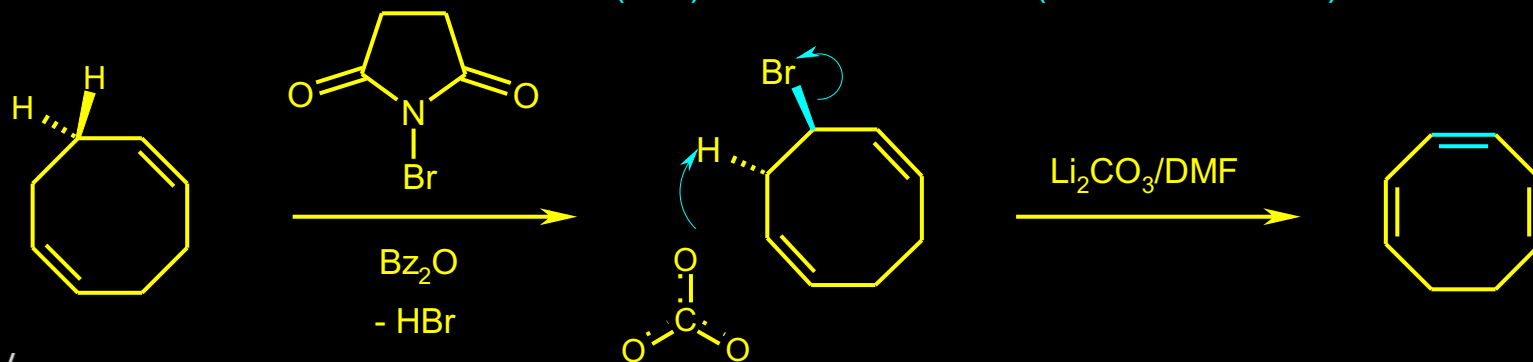


VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE  
B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)  
(REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE- 3D PRIKAZ)

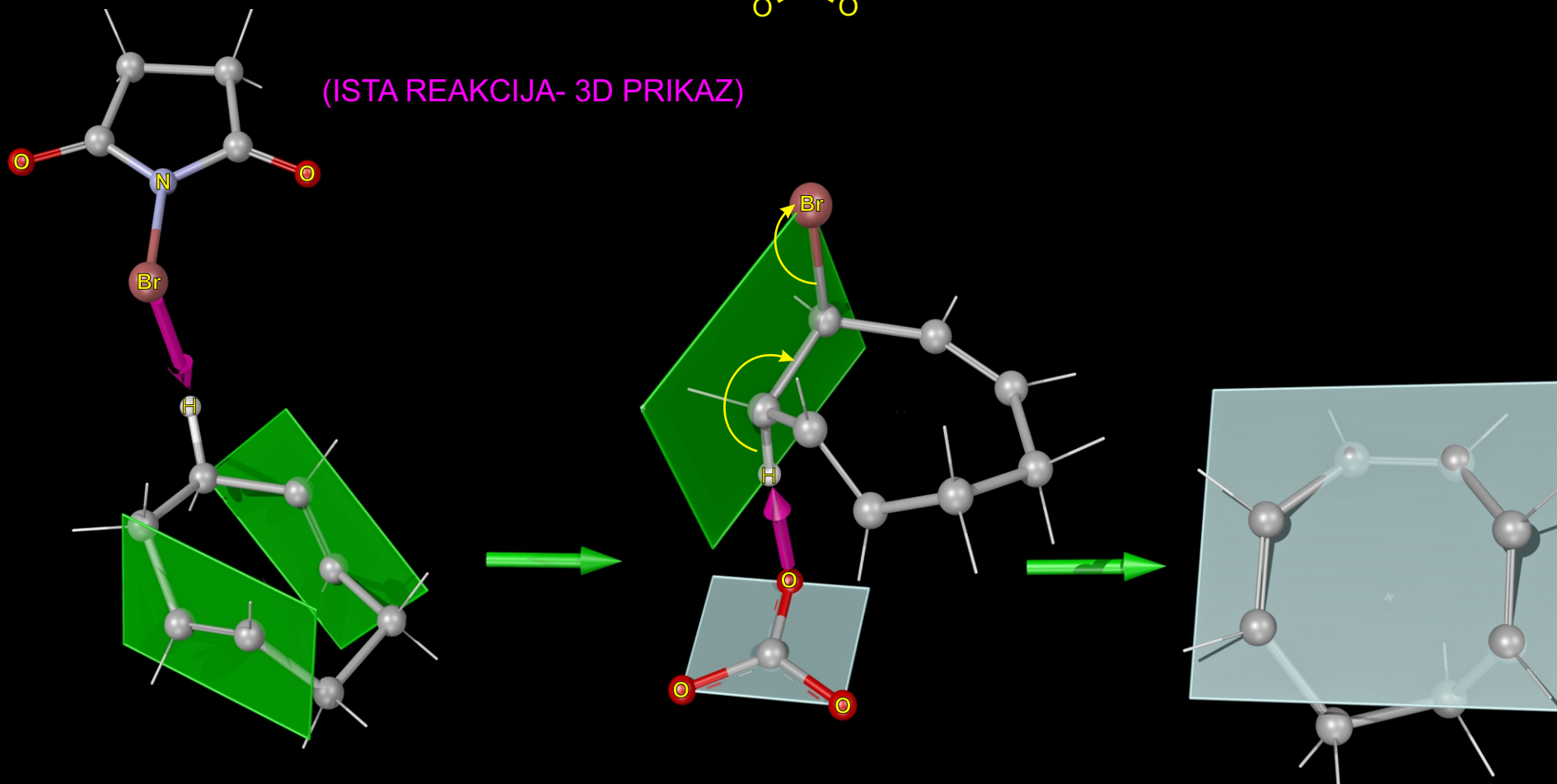


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



(ISTA REAKCIJA- 3D PRIKAZ)

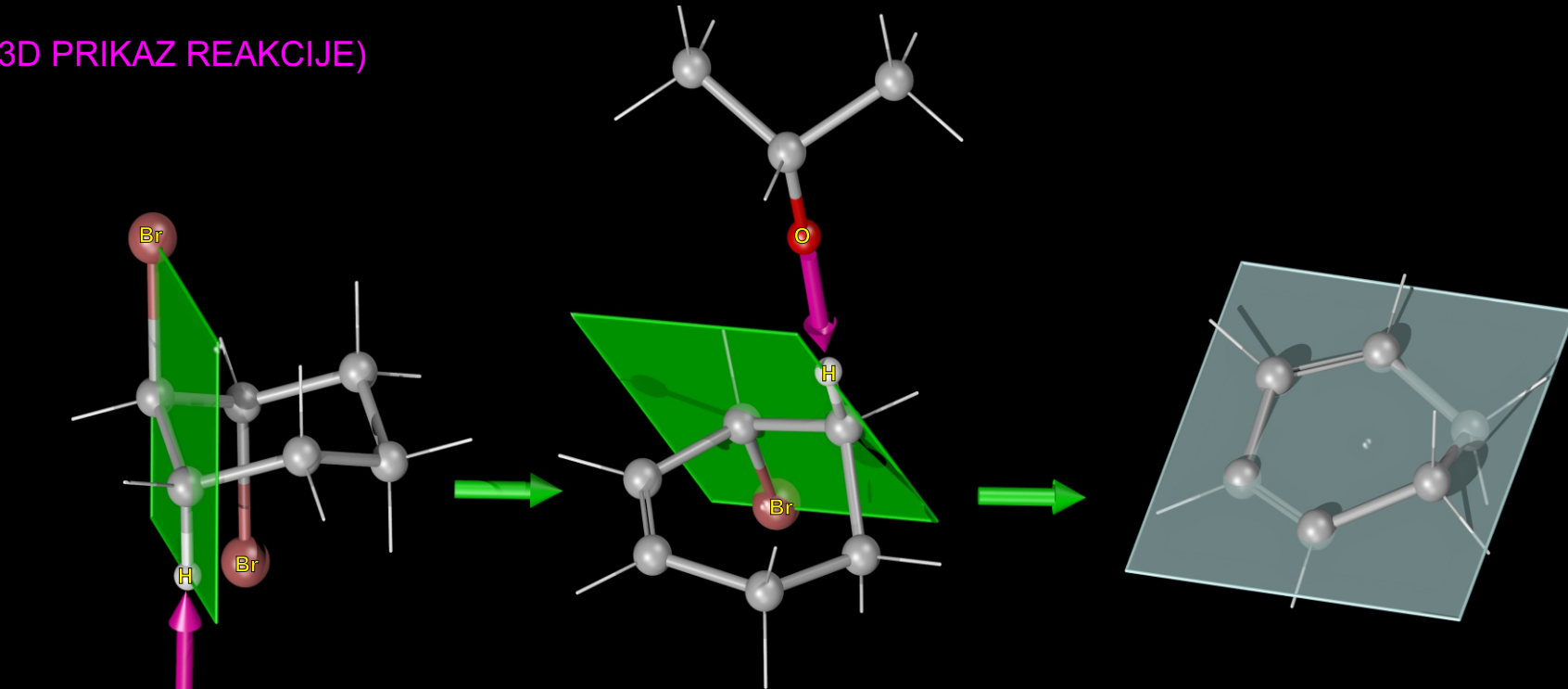




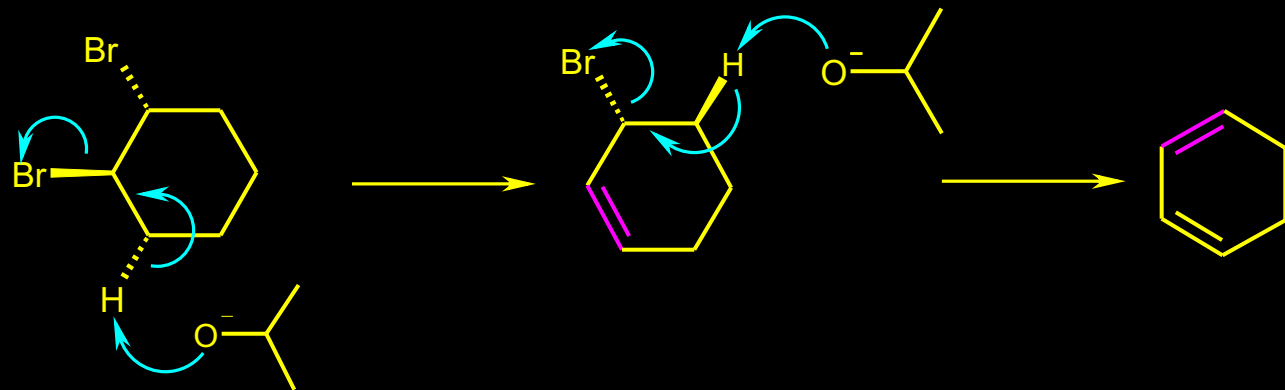
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

( - 3D PRIKAZ REAKCIJE)

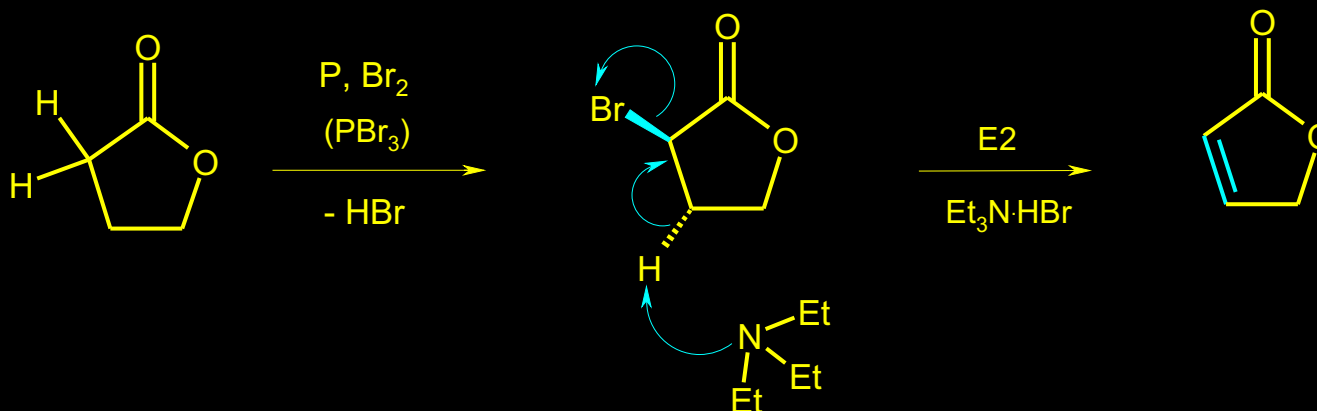


( ISTA REAKCIJA - 2D PRIKAZ)

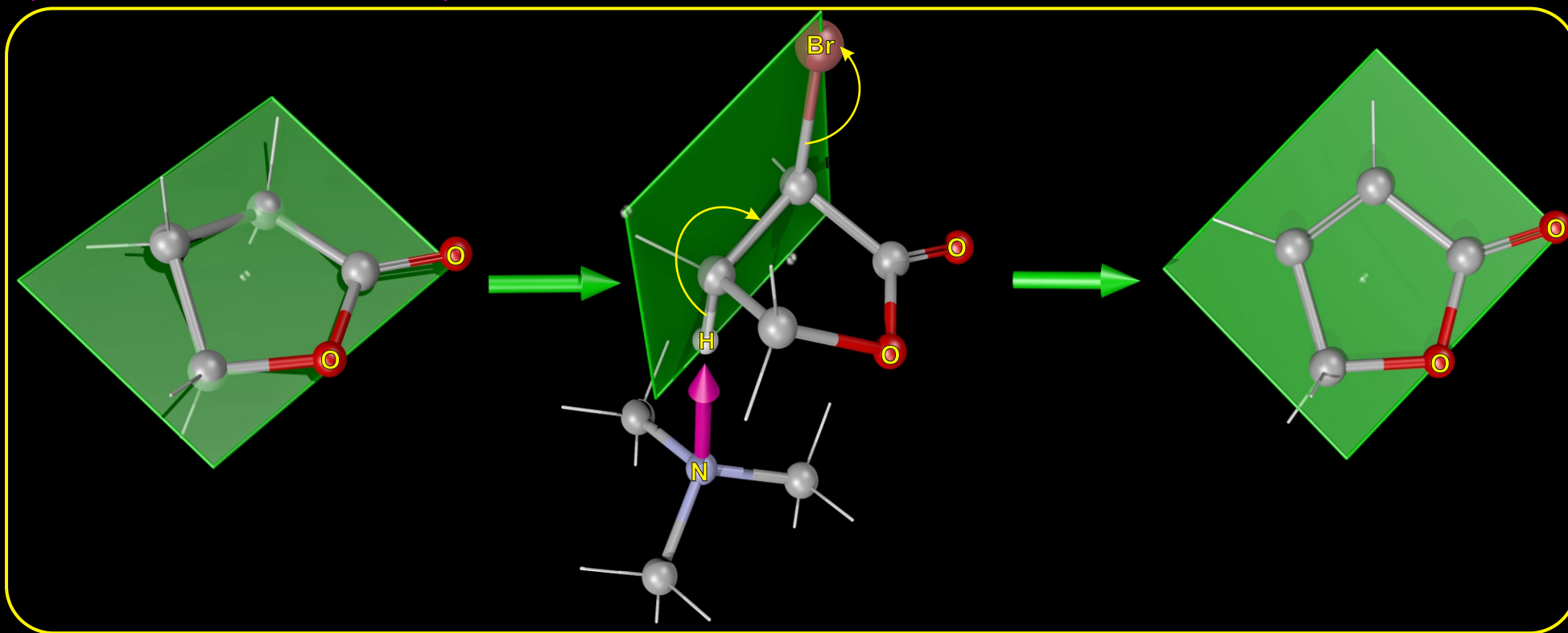


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

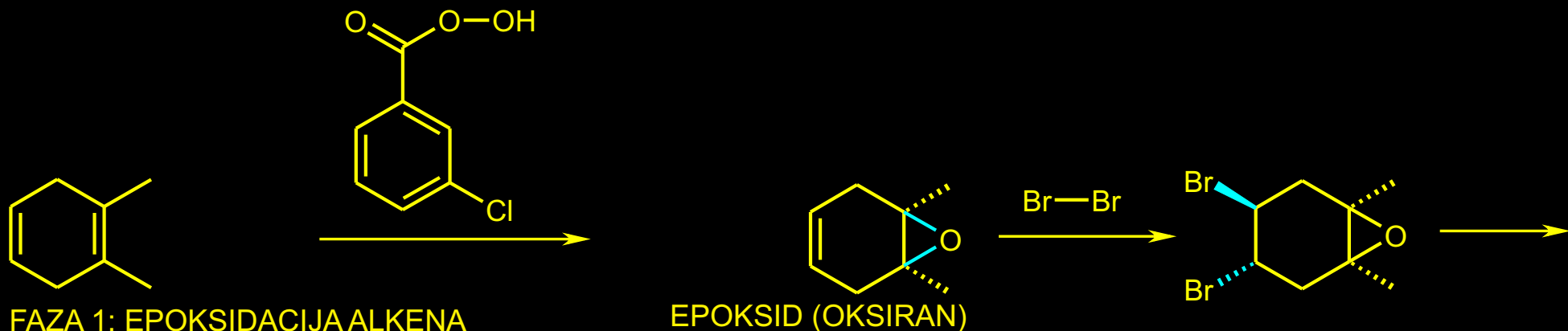


( ISTA REAKCIJA - 3D PRIKAZ )



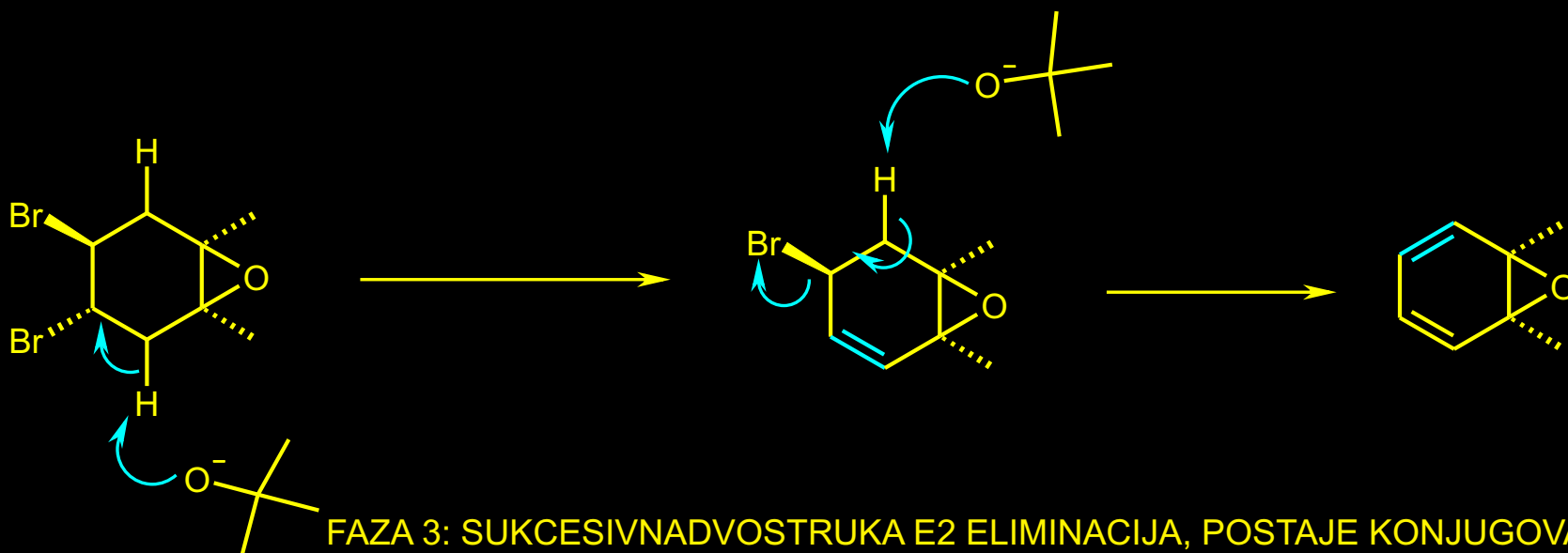
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)



FAZA 1: EPOKSIDACIJA ALKENA  
DEJSTVOM PER-KISELINE;  
POSTAJE EPOKSID (OKSIRAN)

FAZA 2: ADICIJA BROMA NA C=C VEZU: POSTAJE 1,2-DIBROM DERIVAT

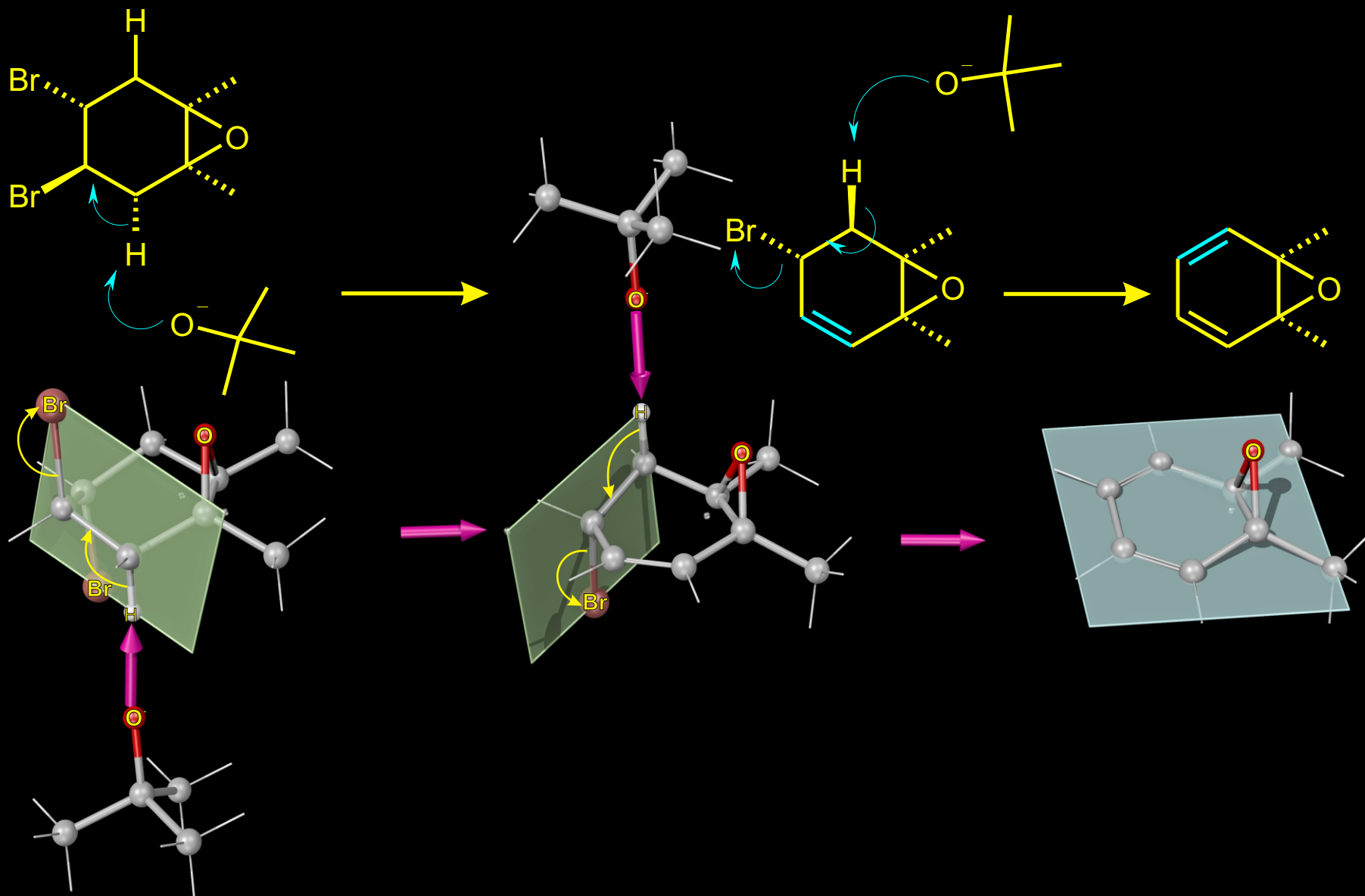


FAZA 3: SUKCESIVNADVOSTRUKA E2 ELIMINACIJA, POSTAJE KONJUGOVANI DIEN

# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MECHANIZAM)

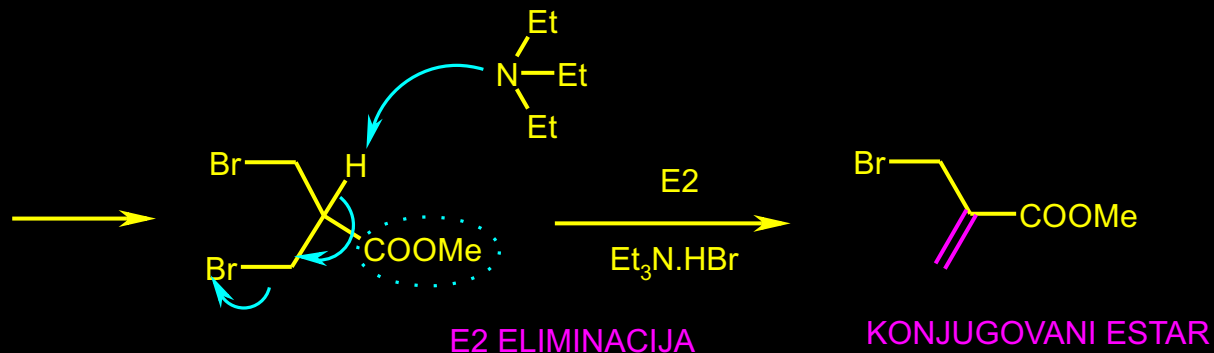
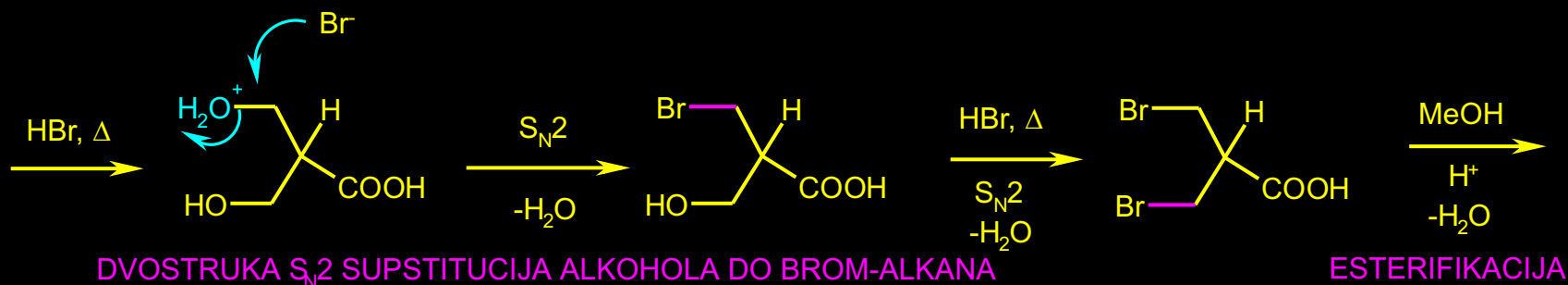
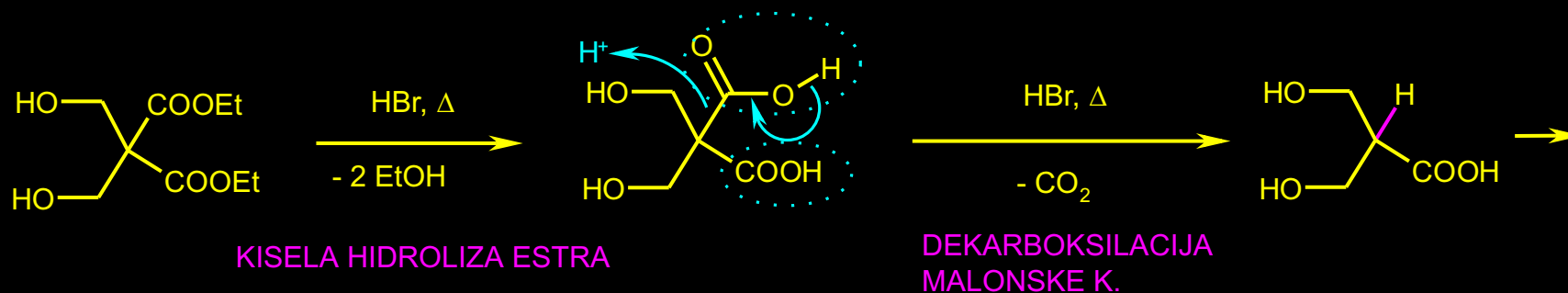
( REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE - 3D PRIKAZ)



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

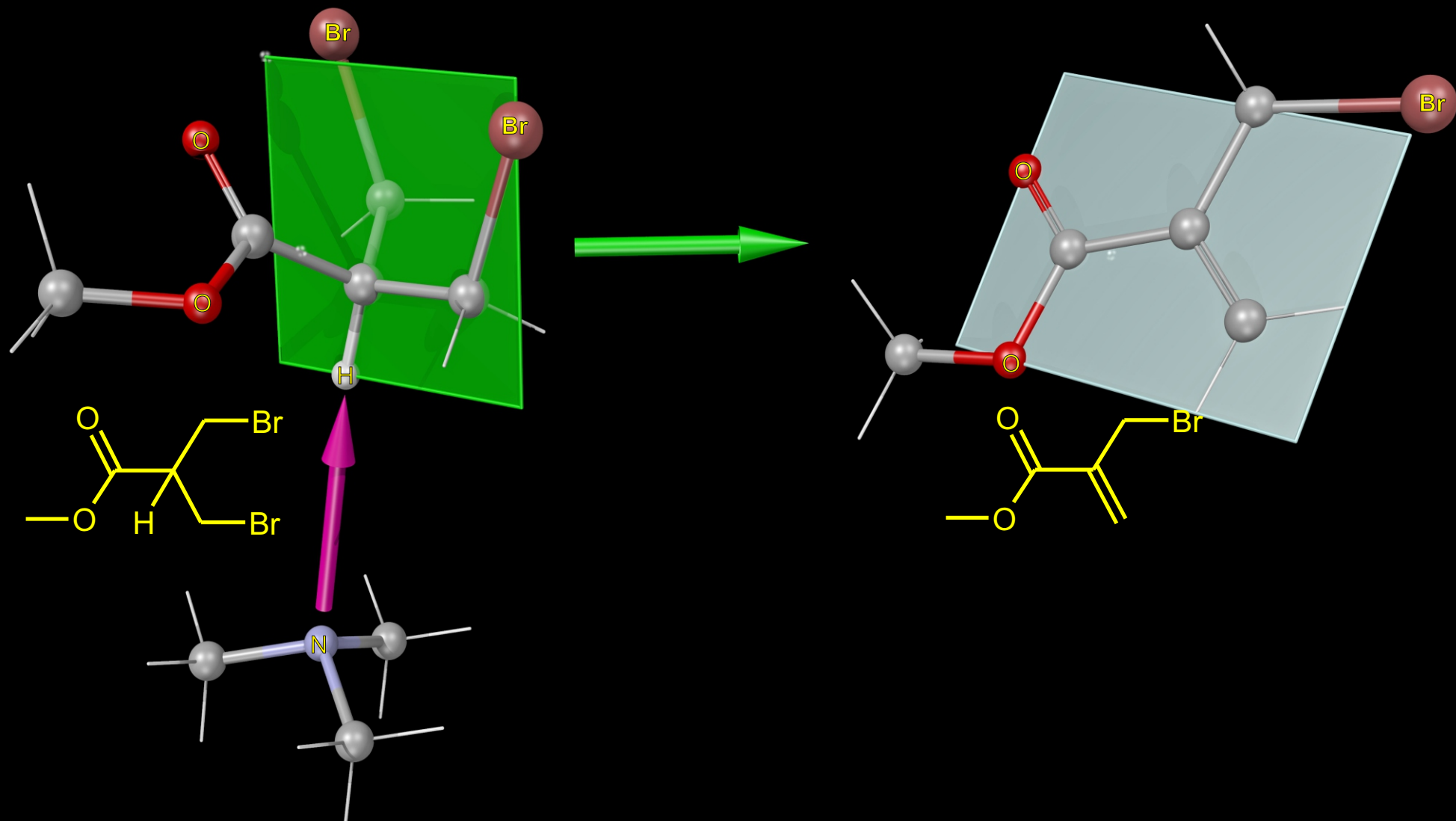
## B. DEHIDROHALOGENOVANJE HALOGENALKANA (-HX) DEJSTVOM BAZE (E2 MEHANIZAM)

SLOŽENA REAKCIJA U VIŠE FAZA. UKLJUČUJE: 1. KISELO-KATALIZOVANU HIDROLIZU ESTRA MALONSKE KISELINE. 2. KISELO-KATALIZOVANU DEKARBOKSILACIJU MALONSKE KISELINE (KARBOKSILNA DI-KISELINA) DO MONO-KARBOKSILNE KISELINE (ODLAZI  $\text{CO}_2$ ). 3. DVOSTRUKU KISELO-KATALIZOVANU REAKCIJU  $\text{S}_{\text{N}}2$  SUPSTITUCIJE ALKOHOLA DO BROM-ALKANA. 4. KISELO-KATALIZOVANU REAKCIJU ESTERIFIKACIJE SLOBODNE KARBOKSILNE K. DO ESTRA. 5. BAZNO KATALIZOVANU E2 ELIMINACIJU BROM-ALKANA DO ALKENA (ELIMINACIJA SE LAKO ODVIJA JER POSTAJE KONJUGOVANI, STABILNI ESTAR).



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA - DEHIDROHALOGENOVANJE

( REAKCIJA SA PRETHODNE STRANE - 3D PRIKAZ POSLEDNJE FAZE )



## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

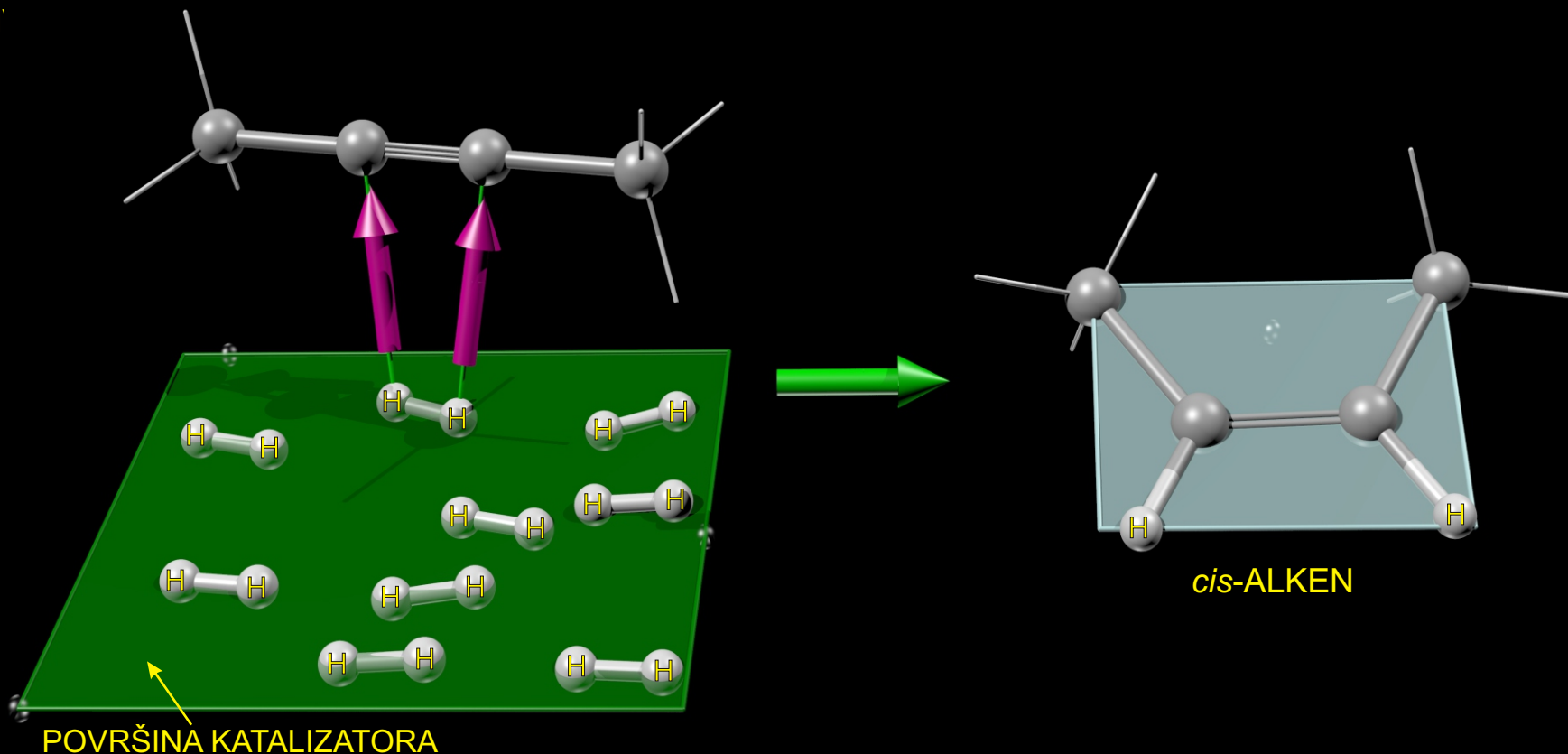
C. PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA DO *cis* ALKENA, ADICIJINOM JENOG MOLA  $H_2$ , U PRISUSTVU POSEBNOG KATALIZATORA.

### 1. KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA - POSTAJANJE *cis* ALKENA

MOLEKULSKI VODONIK ( $H_2$ ) NE REAGIJE SPONTANO SA  $\pi$ -ELEKTRONSKIM SISTEMIMA ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C\equiv C$ ,  $C\equiv N$ , BENZENOVO JEZGRO I DR).

MEĐUTIM, U PRISUSTVU POJEDINIH METALA U PRAHU (Pt, Pd, Ni, Co), VODONIK SE ADSORBUJE NA NJIHOVOJ POVRŠINI, PRI ČEMU SE AKTIVIRA I POSTAJE REAKTIVAN U ODNOSU NA  $\pi$ -ELEKTRONSKE SISTEME.

REAKCIJA ADICIJE MOLEKULSKOG VODONIKA NA  $\pi$ -ELEKTRONSKE SISTEME, U PRISUSTVU KATALIZATORA, NAZI

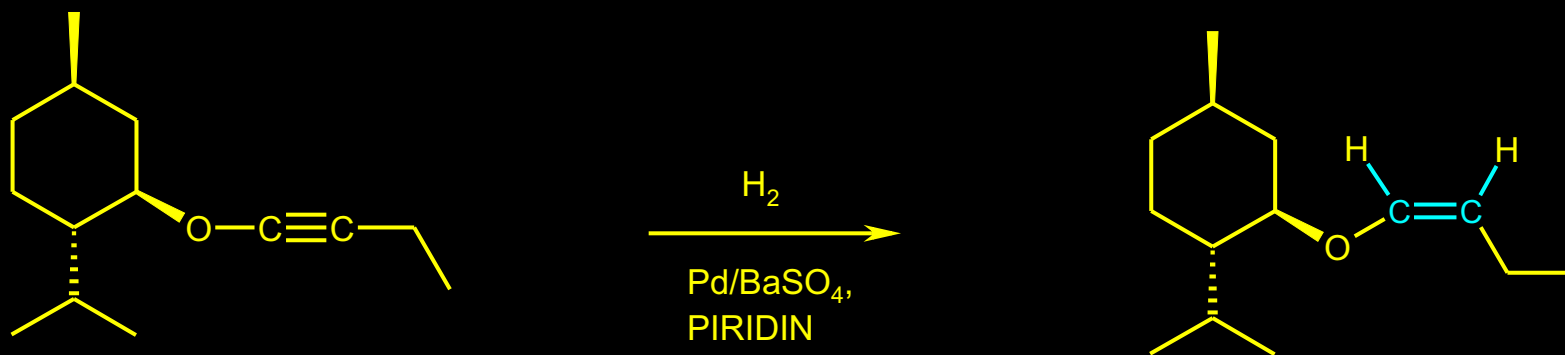


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

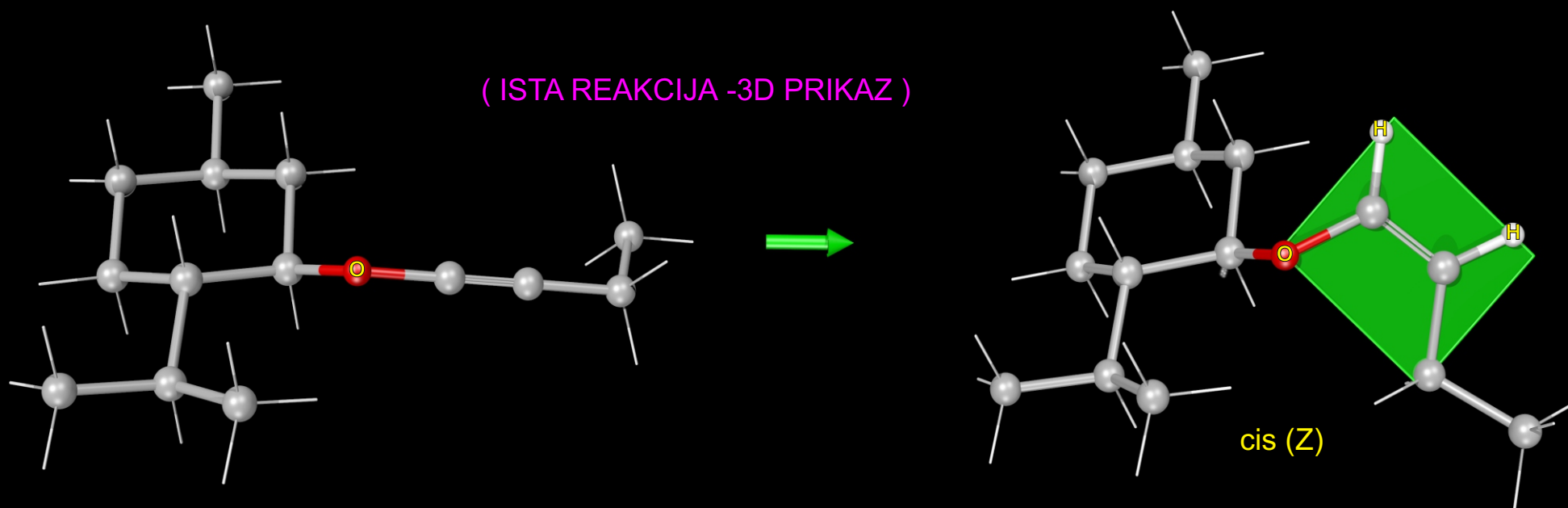
C. PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA DO *cis* ALKENA, ADICIJINOM JENOG MOLA  $H_2$ , U PRISUSTVU POSEBNOG KATALIZATORA.

ZA SELEKTIVNU KATALITIČKU HIDROGENIZACIJU ALKINA DO *cis* ALKENA KORISTI SE POSEBAN, DELIMIČNO DEAKTIVIRAN, KATALIZATOR, ČIME SE IZBEGAVA POTPUNA HIDROGENIZACIJA DO ALKANA.

-KATALIZATOR, PO LINDLAR-u, SASTOJI SE OD METALNOG PALADIJUMA, NANESENOG NA  $CaCO_3$  U PRISUSTVU  $Pb^{2+}$  KATJONA . KAO PODLOGA TAKOĐE SE KORISTI I  $BaSO_4$  U PRISUSTVU HINOLINA ILI PIRIDINA (AROMATIČNI AMINI).



( ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ )

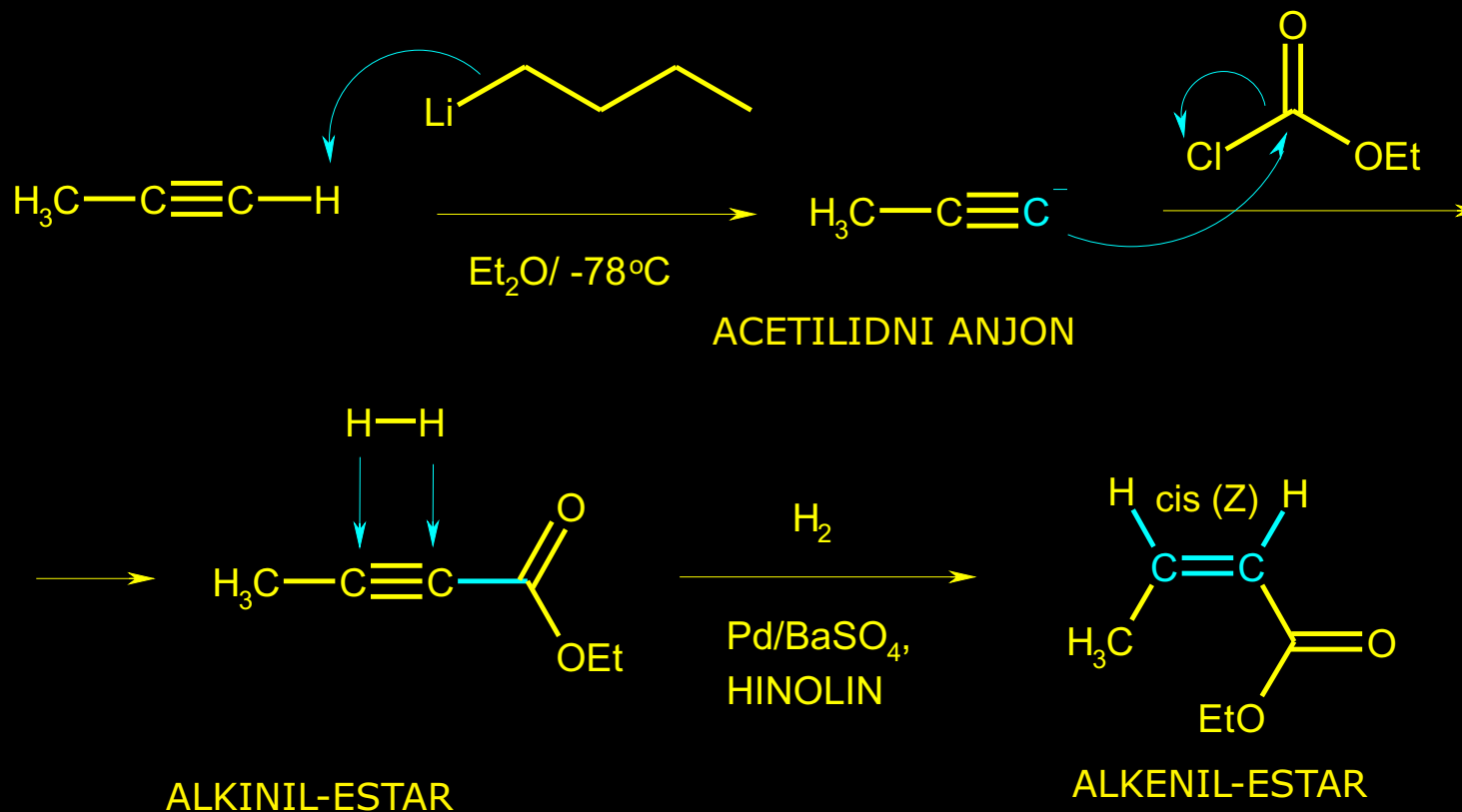




## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

C. PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINA DO *cis* ALKENA, ADICIJINOM JENOG MOLA H<sub>2</sub>, U PRISUSTVU POSEBNOG KATALIZATORA.

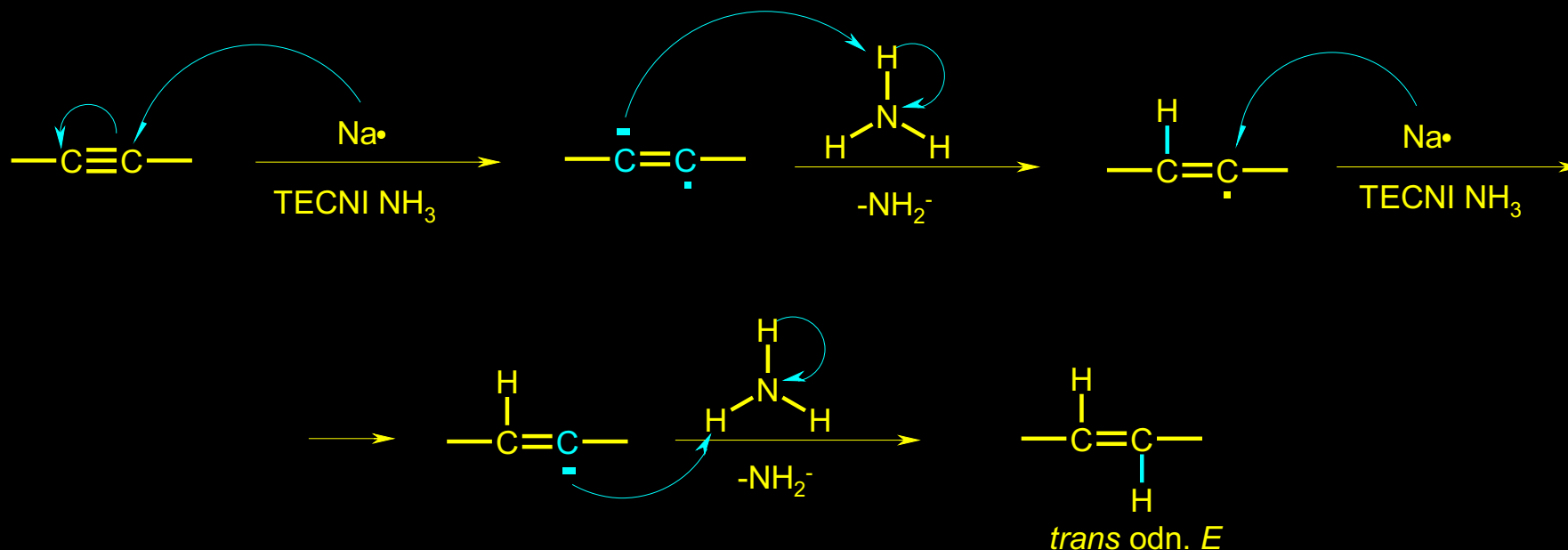
PRIMER SLOŽENE TRANSFORMACIJE U 3 FAZE. 1. DEJSTVOM BUTILLITIJUMA NA TERMINALNI ALKIN POSTAJE ACETILIDNI ANJON. 2. ACETILIDNI ANJON SUPSTITUIŠE Cl- JON IZ ETIL-HLOR KARBONATA. REAKCIJA SE OZNAČAVA KAO ACILOVANJE ACETILIDNOG ANJONA I POSTAJE KONJUGOVANI ESTAR (ALKINIL-ESTAR). 3. VRŠI SE PARCIJALNA KATALITIČKA HIDROGENIZACIJA ALKINSKE GRUPE, PRI ČEMU POSTAJE *cis*-ALKEN (KOJUGOVANI ALKENIL-ESTAR).



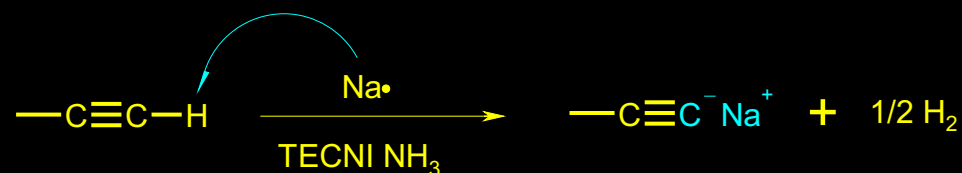
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

D. PARCIJALNA REDUKCIJA ALKINA DO *trans* ALKENA, DEJSTVOM RASTVORA METALNOG NATRIJUMA ILI METALNOG LITIJUMA U TEČNOM AMONIJAKU.

ALKINI KOJI NEMAJU TERMINALNU C≡C VEZU, REDUKUJU SE RASTVORIMA ALKALNIH METALA (Li, Na) U TEČNOM AMONIJAKU, TAKO ŠTO POSTAJU *trans* odn. *E* ALKENI. DO REDUKCIJE DOLAZI PREKO JON-RADIKLSKIH INTERMEDIJERA, Približno sledećim mehanizmom: (kao donator protona služi rastvarač - tečni amonijak. Reakcija je značajna, jer postaju alkeni suprotne konfiguracije od one pri katalitičkoj hidrogenizaciji.



ALKINI KOJI IMAJU TERMINALNU C≡C VEZU, NE REDUKUJU SE POD OVIM USLOVIMA JER POSTAJE ACETILIDNI ANJON:

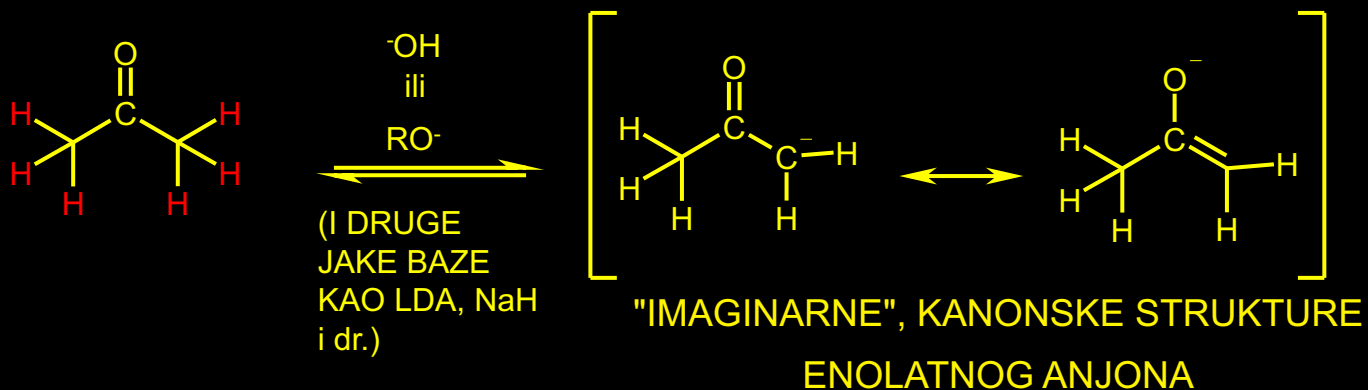


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

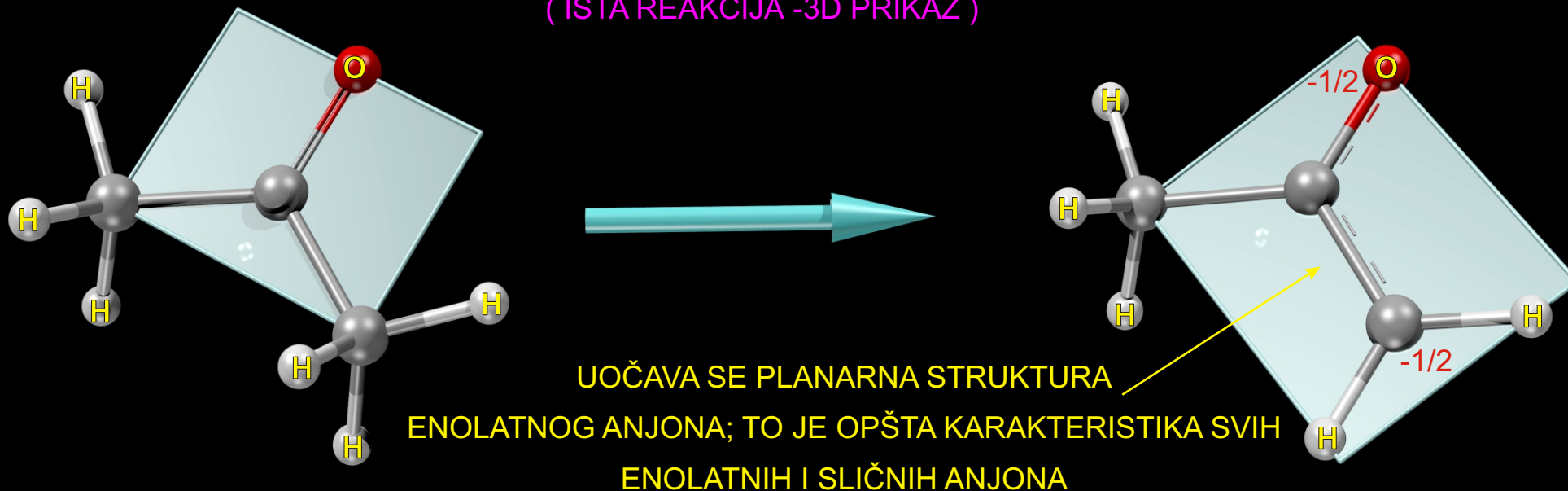
### ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

NAPOMENA: OVA REAKCIJA SE OBIČNO IZLAŽE U OKVIRU HEMIJE KARBONILNIH JEDINJENJA (ALDEHIDA I KETONA).

DEJSTVOM BAZA, ENOLIZAVILNA KARBONILNA JEDINJENJA PRELAZE U ENOLATNE ANJONE.

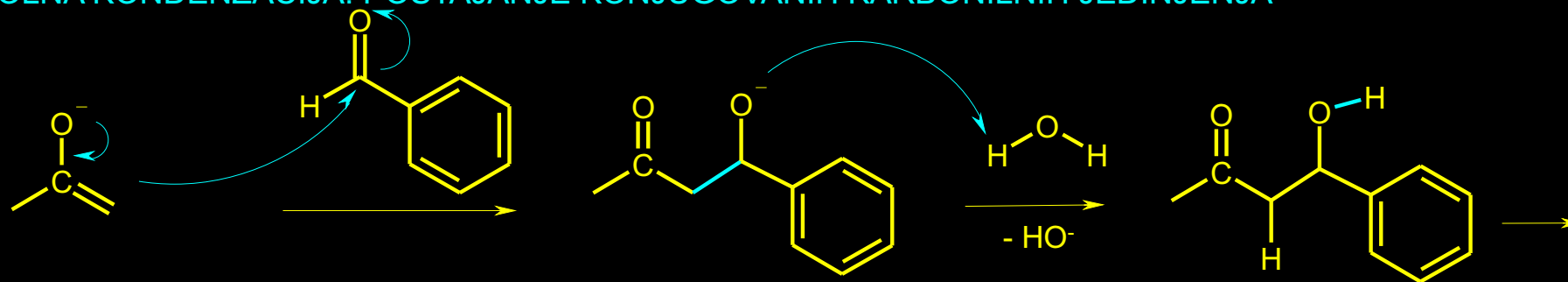


( ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ )



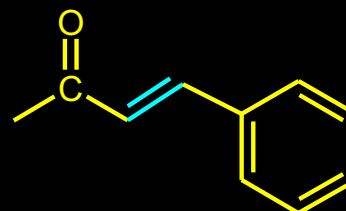
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

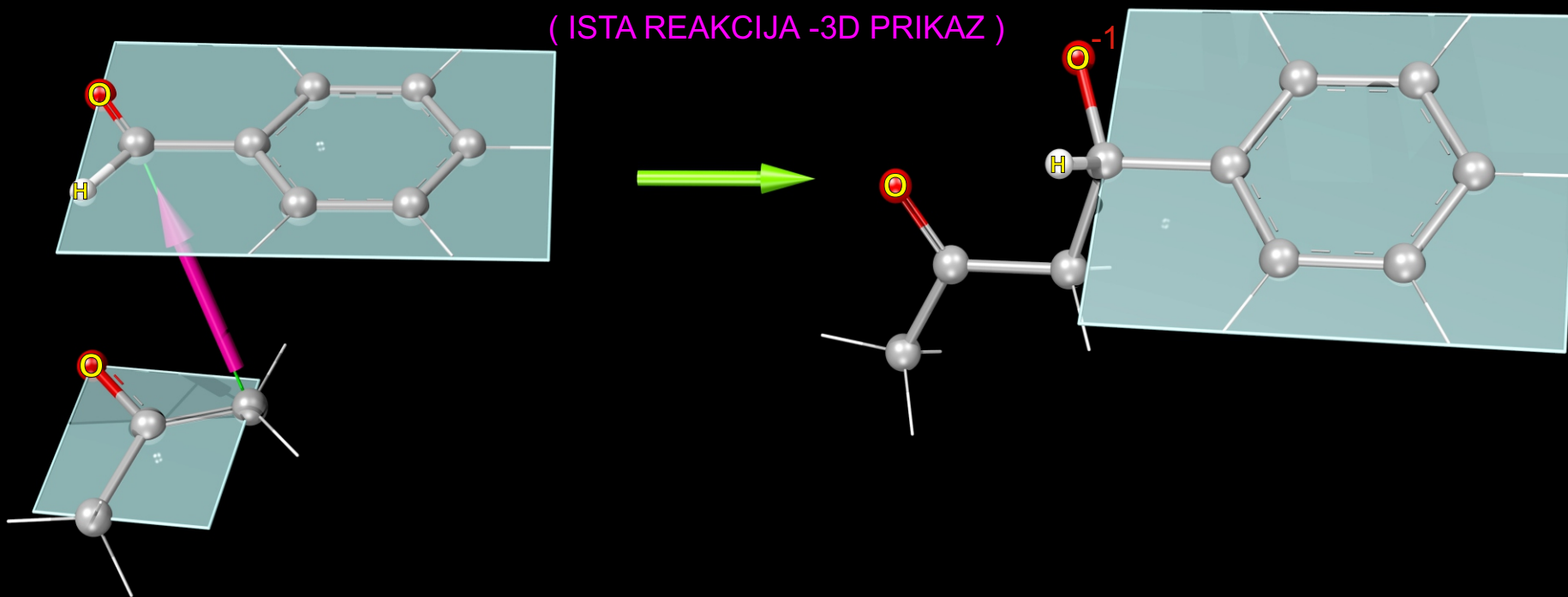


SPONTANA  
DEHIDRATACIJA

$-\text{H}_2\text{O}$



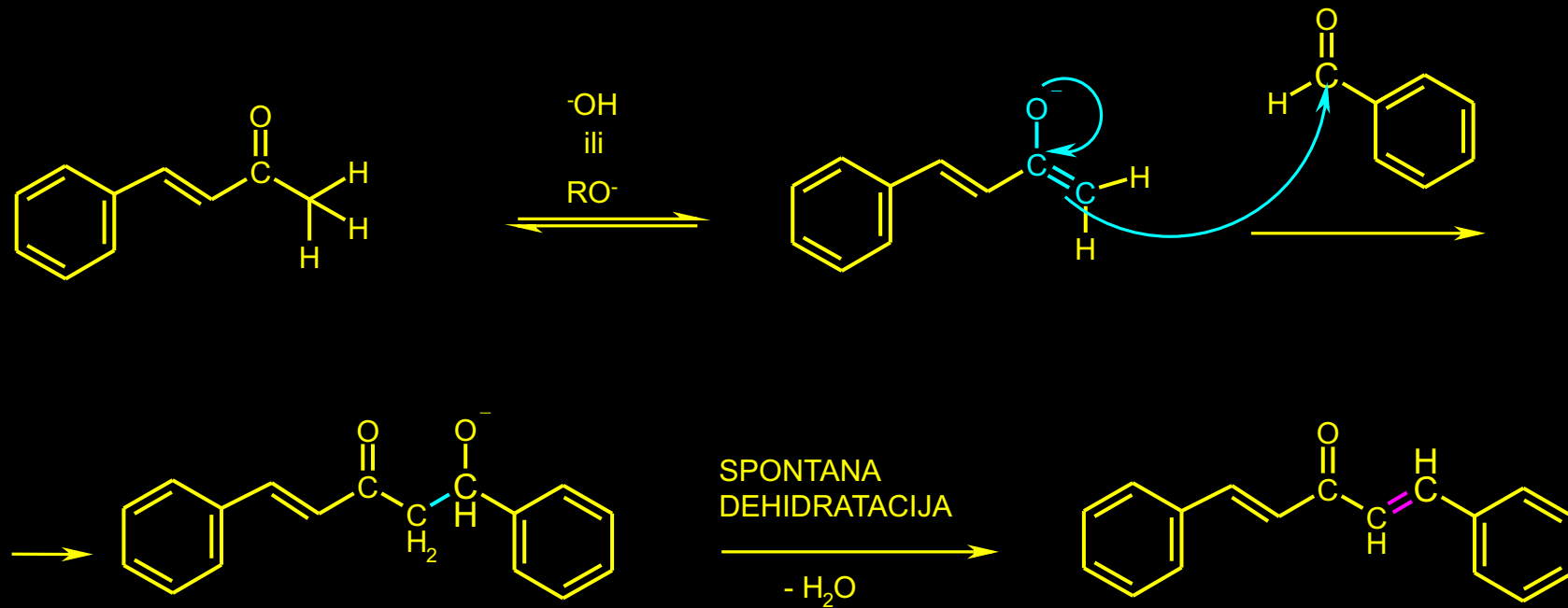
( ISTA REAKCIJA -3D PRIKAZ )



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

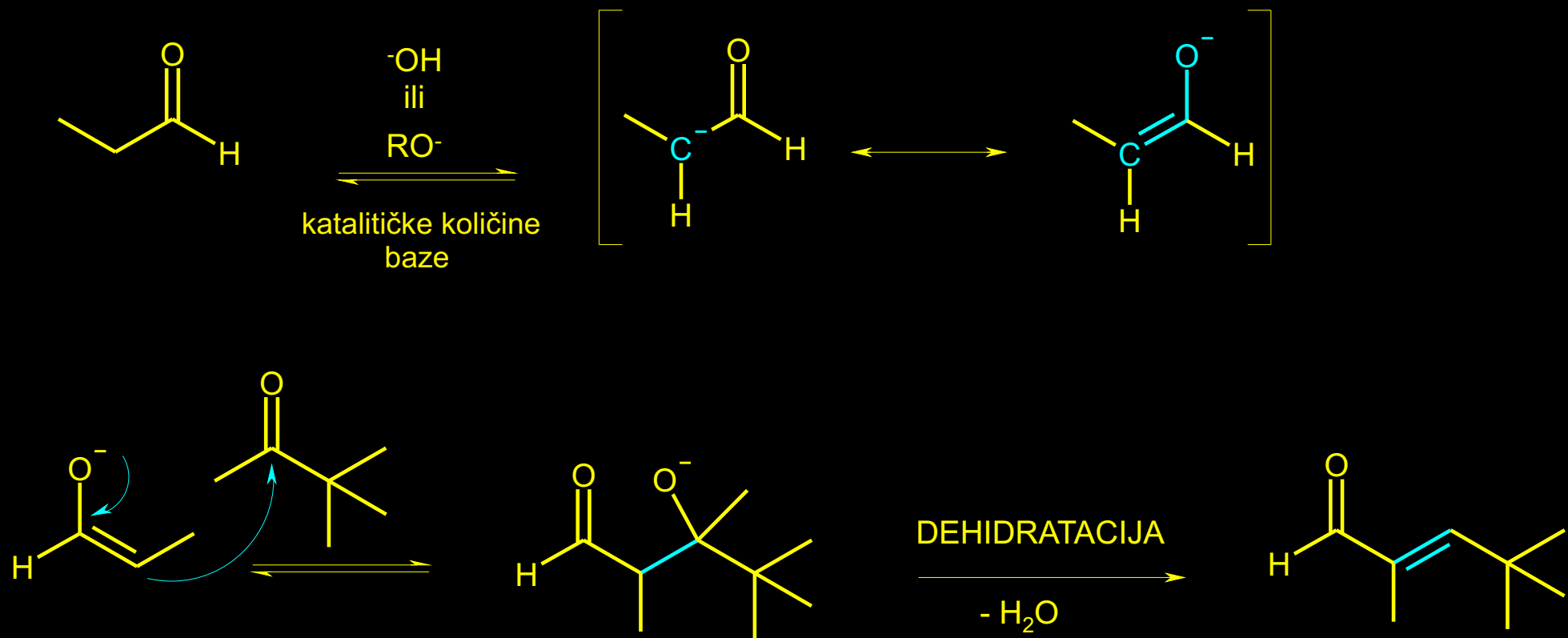
PRIMER:(REAGUJU KETON I ALDEHID):



## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

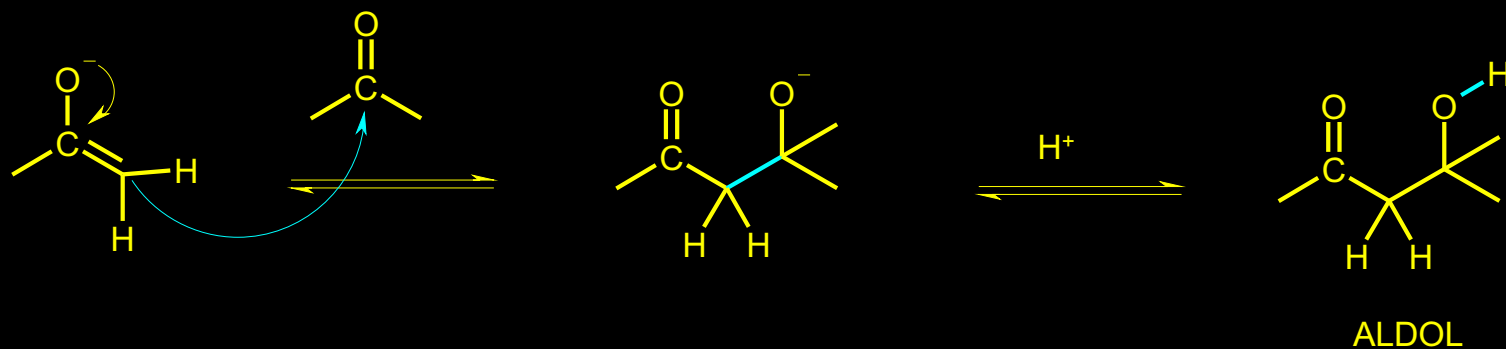
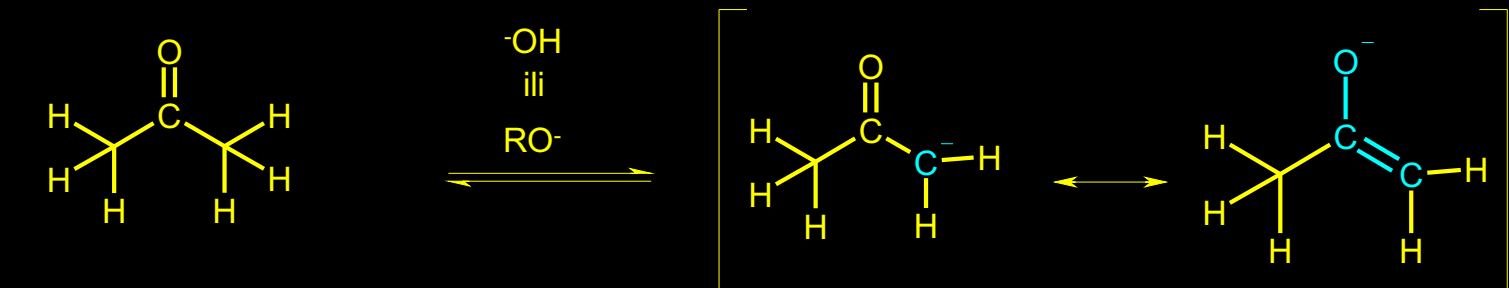
PRIMER (REAGUJU KETON I ALDEHID):



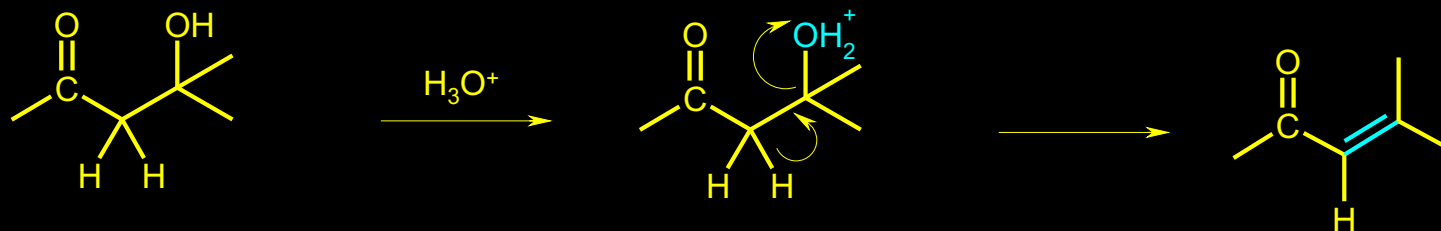
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

PRIMER (REAGUJU DVA MOLEKULA ACETONA):



NEMA SPONTANE DEHIDRATACIJE  
POD BAZNIM USLOVIMA



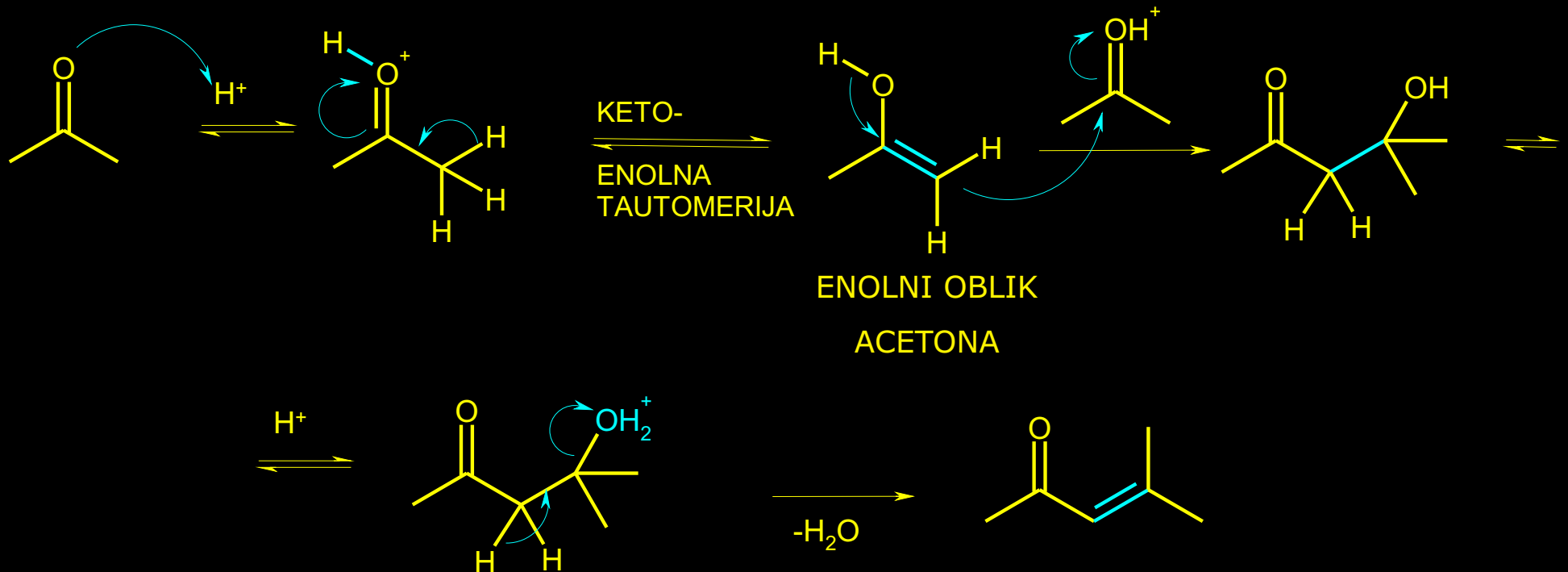
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

### ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA

#### PRIMER KISELO-KATALIZOVANE ALDOLNE KONDENZACIJE ACETONA

MEHANIZAM OVE REAKCIJE SUŠTINSKI JE RAZLIČIT OD ONE POD BAZNIM USLOVIMA . POD KISELIM USLOVIMA NE POSTOJI MOGUĆNOST POSTAJANJA ENOLATNOG ANJONA VEĆ KAO NUKLEOFIL REAGUJE ENOLNI OBLIK. (OVDE SE KAO NUKLEOFIL PONAŠA  $\pi$  ELEKTRONSKI PAR C=C VEZE). POD REAKCIONIM USLOVIMA SPONTANO DOLAZI DO DEHIDRATACIJE I DIREKTNO POSTAJE KONJUGOVANI KETON).

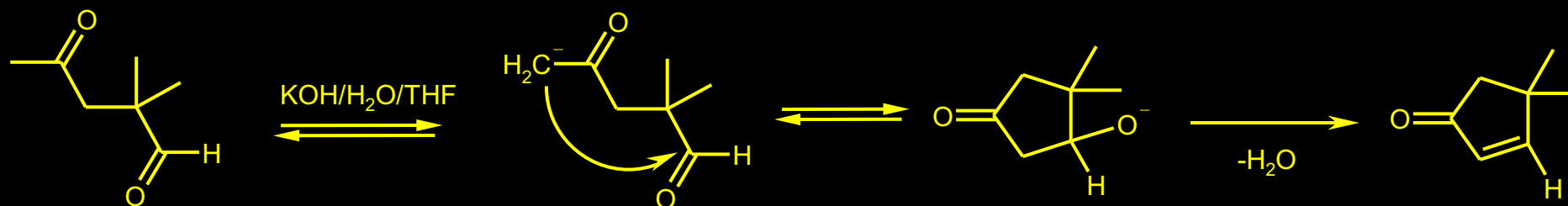
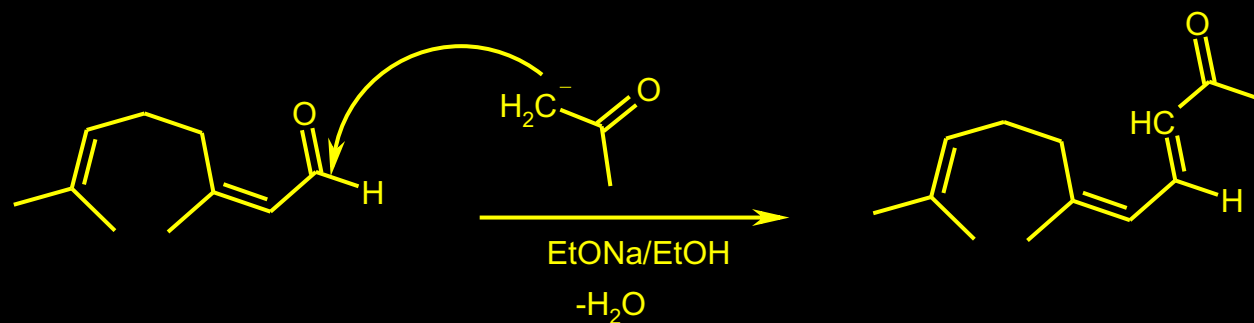
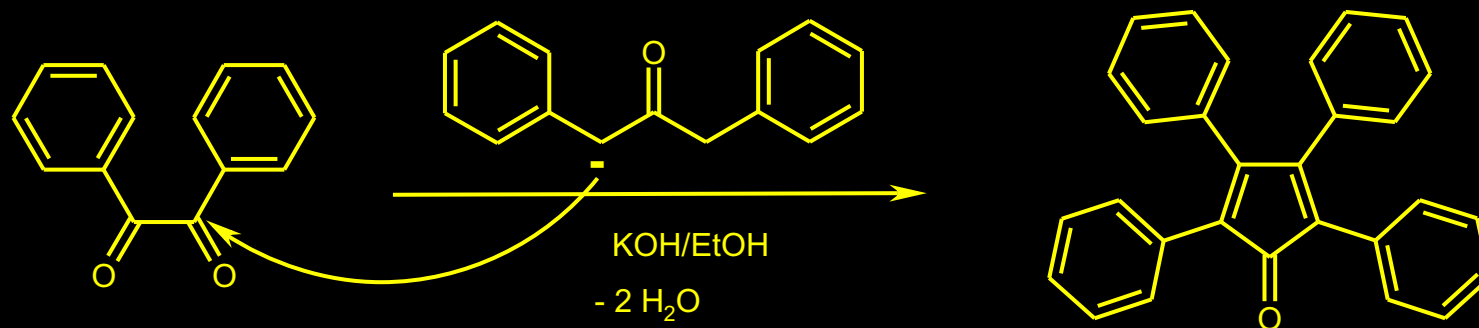
PRIMER (REAGUJU DVA MOLEKULA ACETONA):





# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## ALDOLNA KONDENZACIJA: POSTAJANJE KONJUGOVANIH KARBONILNIH JEDINJENJA



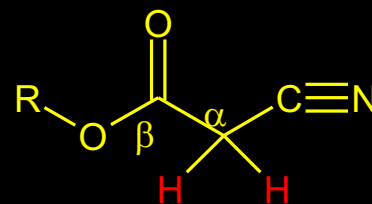
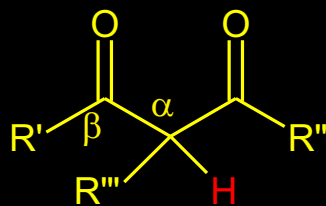
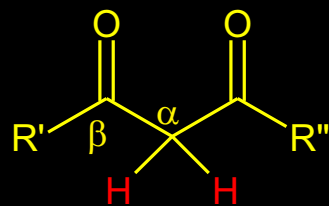
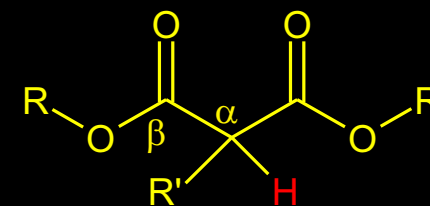
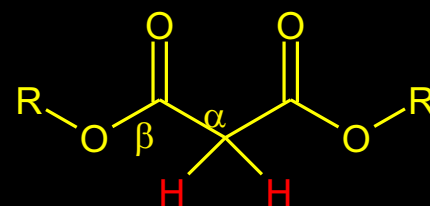
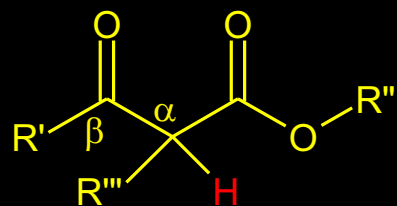
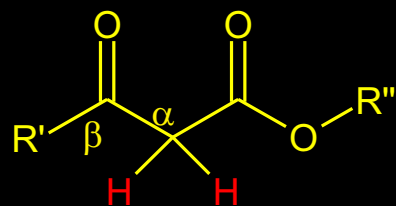
## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

NAPOMENA: OVE REAKCIJE SE OBIČNO IZLAŽU U OKVIRU HEMIJE AKTIVNIH METILENSKIH JEDINJENJA

JEDINJENJA KOJA IMAJU JOŠ KISELIJE ENOLIZABILNE H-ATOME OD ALDEHIDA I KETONA, OZNAČAVAJU SE KAO AKTIVNA METILENSKA JEDINJENJA. TO SU JEDINJENJA KOD KOJIH JE  $\text{CH}_2$  ILI  $\text{CH}$  GRUPA DIREKTNO VEZANA ZA DVE KARBONILNE GRUPE (ILI DRUGE ELEKTRON-PRIVLAČNE GRUPE KAO ŠTO JE ESTRASKA, NITRILNA i sl). U TOJ KATEGORIJI NALAZE SE  $\beta$ -KETO ESTRI, ESTRI MALONSKIH KISELINA,  $\beta$ -DI-KETONI I DR.

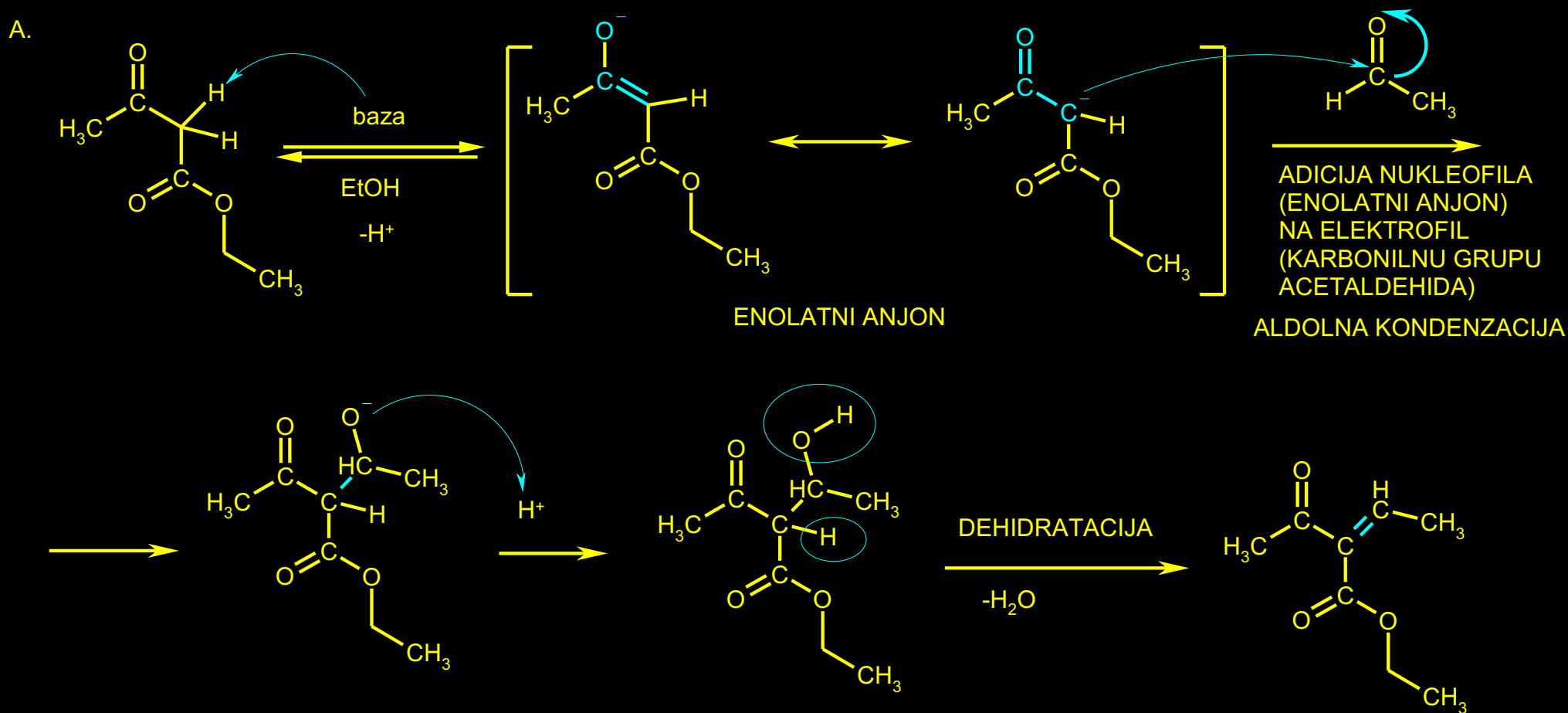
PRIMERI IZRAZITO AKTIVNIH METILENSKIH JEDINJENJA:



## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

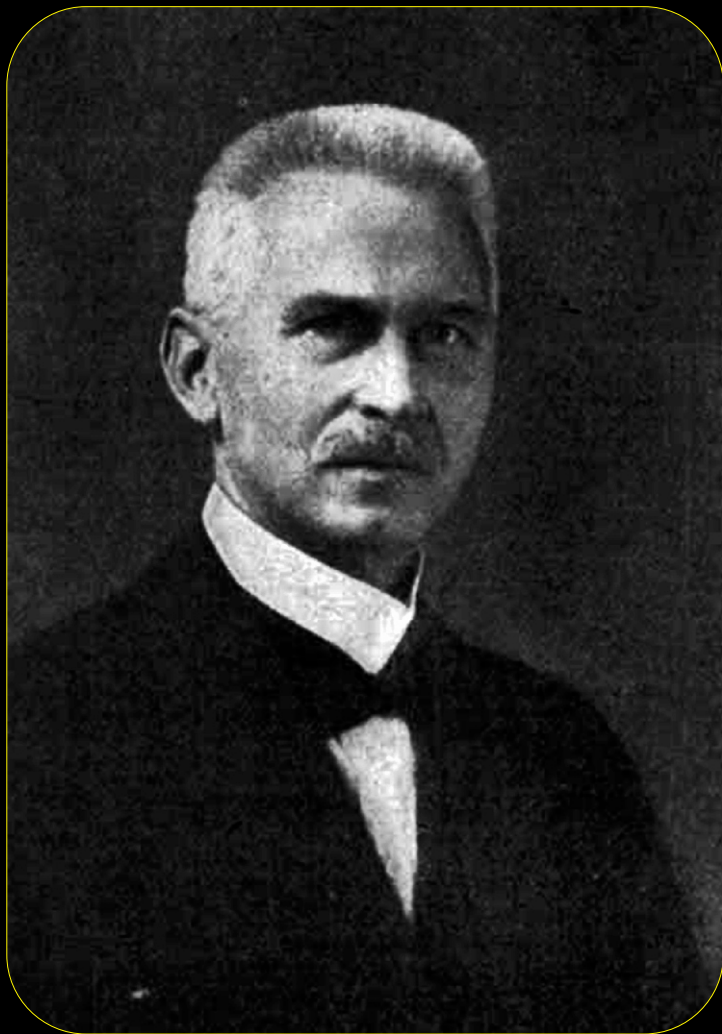
KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.



Emil Knoevenagel

Nemački hemičar

18. VI 1865.- 11. VIII 1921.

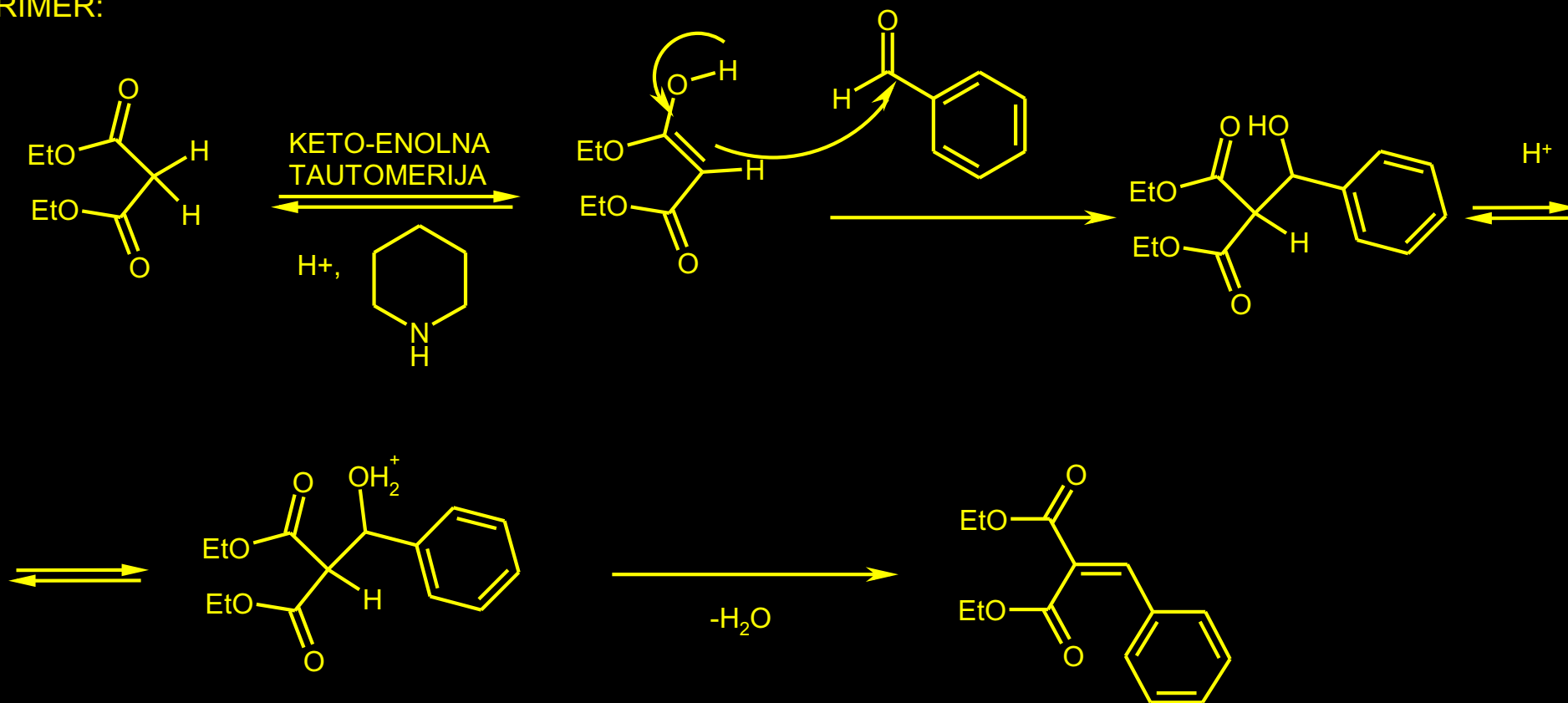


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMER:

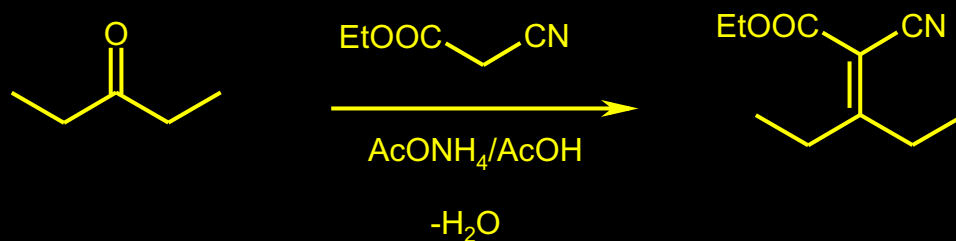
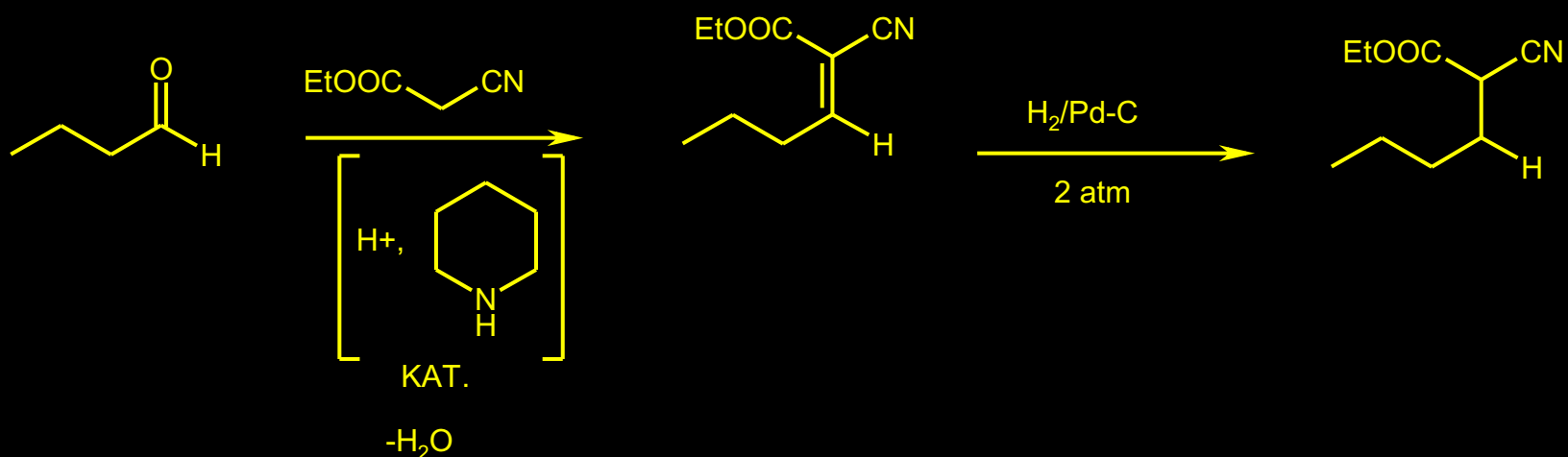


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMERI:

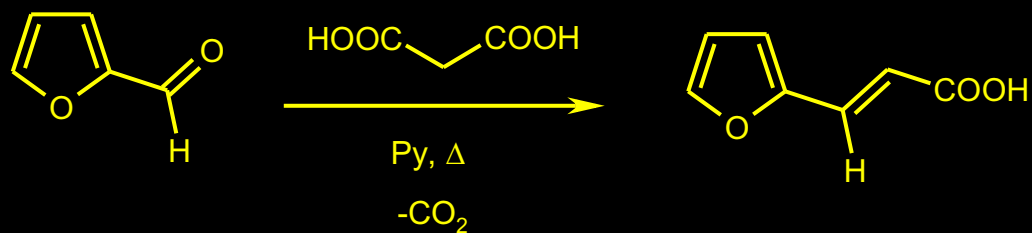
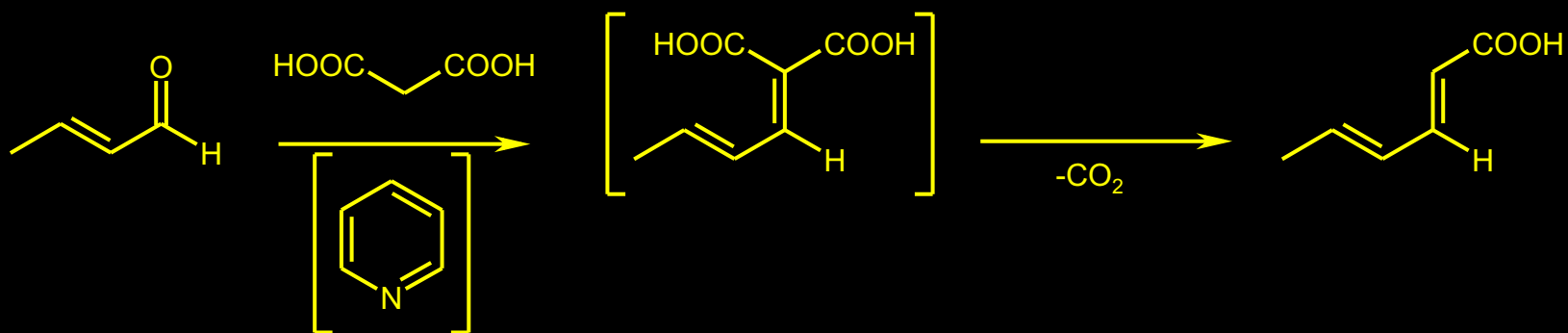


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SA AKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMERI:

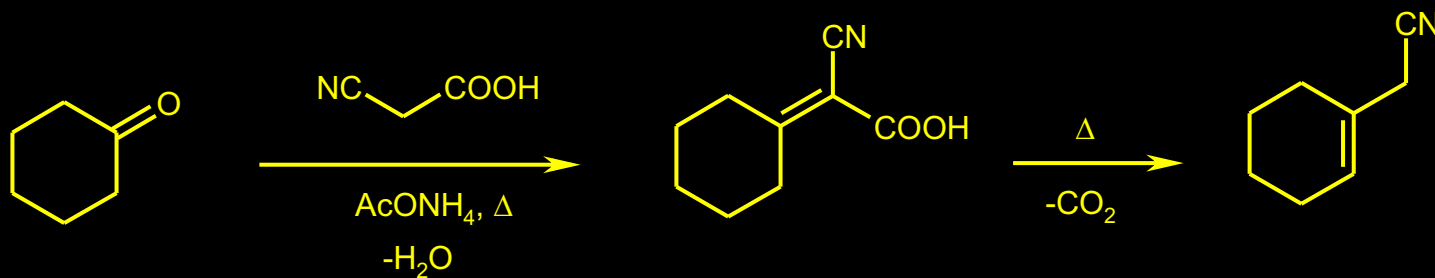
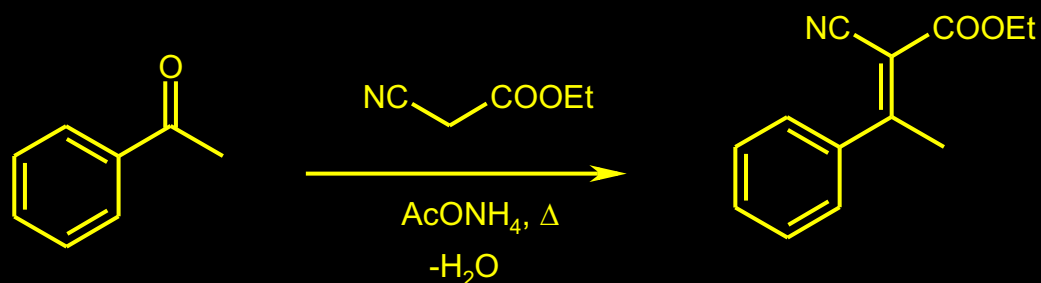


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMERI:



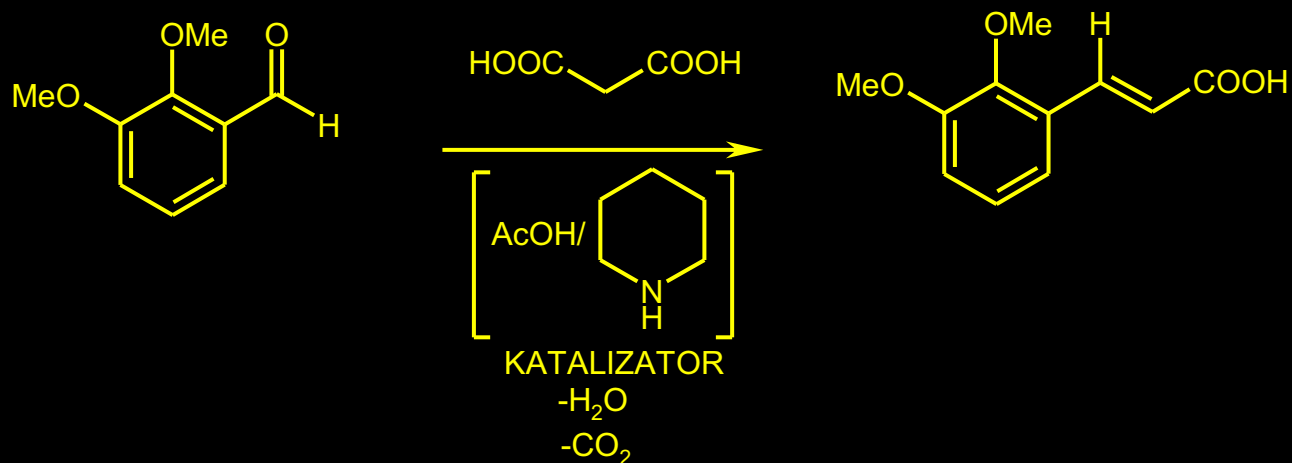
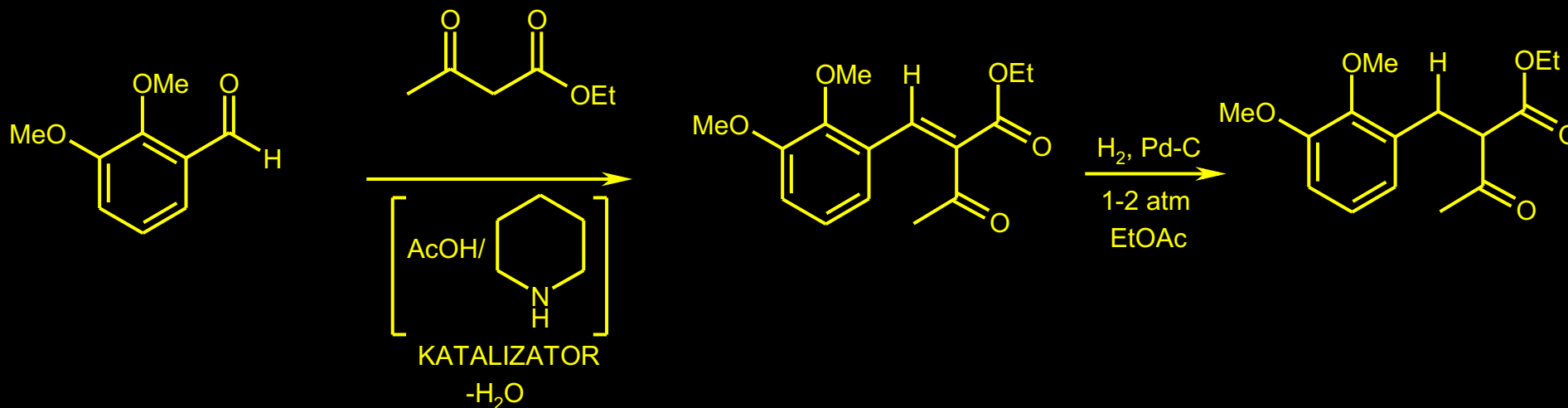


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMERI:

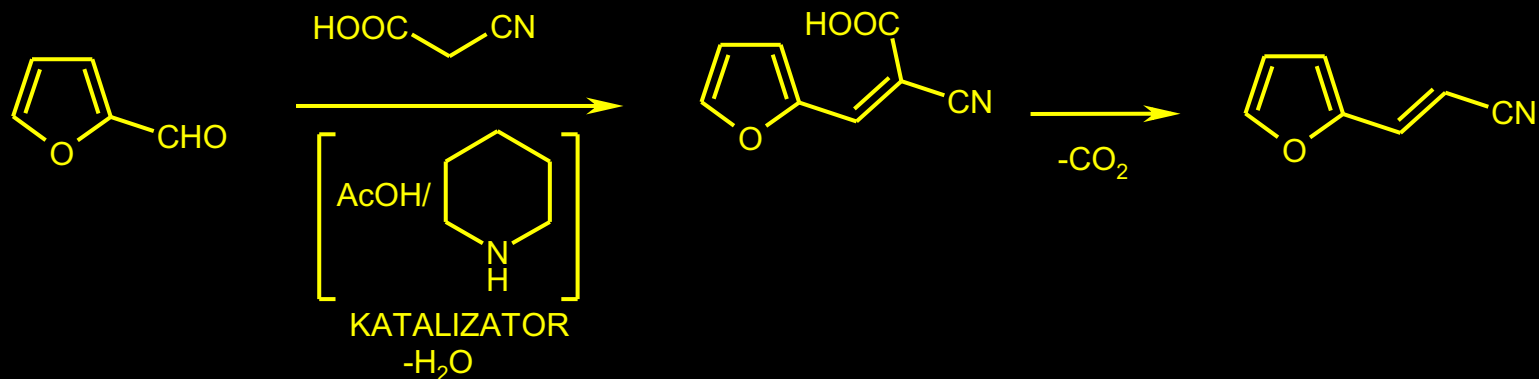
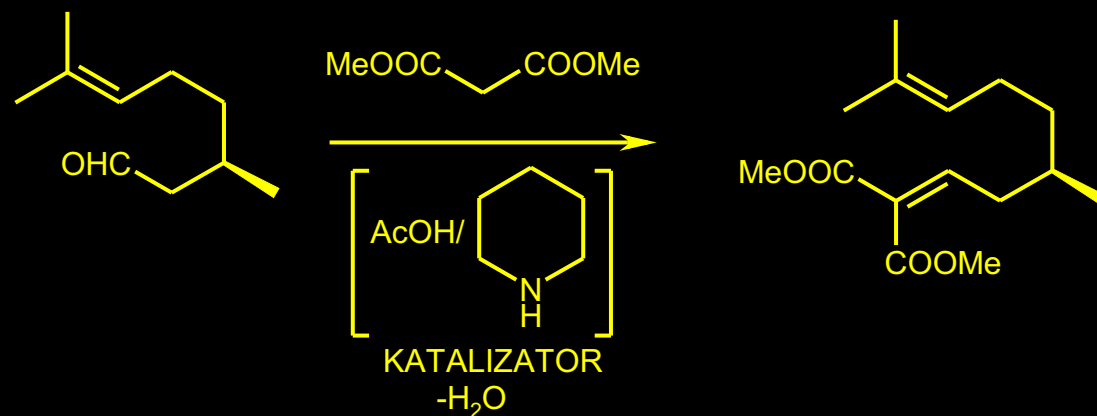


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SAAKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

PRIMERI:

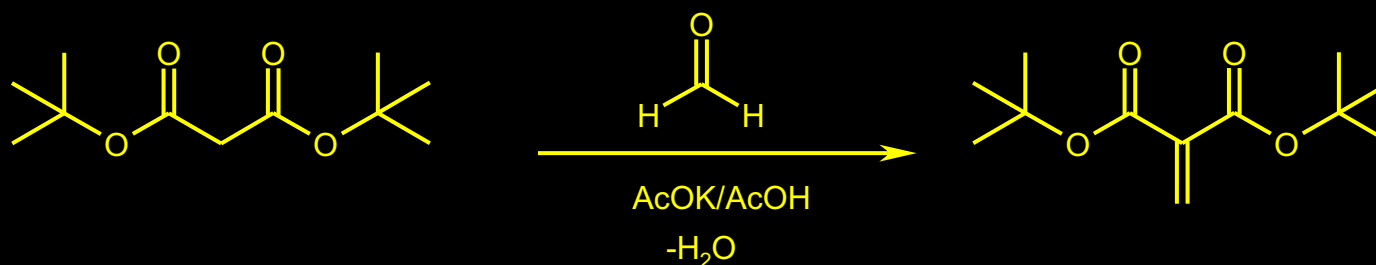


## VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

KONDENZACIJE ALDEHIDA I KETONA SA AKTIVNIM METILENSKIM JEDINJENJIMA : POSTAJANJE KONJUGOVANIH  $\beta$ -DIKARBONILNIH JEDINJENJA.

KONDENZACIJE SU ANALOGNE ALDOLNIM KONDENZACIJAMA ALDEHIDA I KETONA. U LITERATURI SE OBIČNO OZNAČAVAJU KAO KNEVENAGEL-ove (Knoevenagel) KONDENZACIJE.

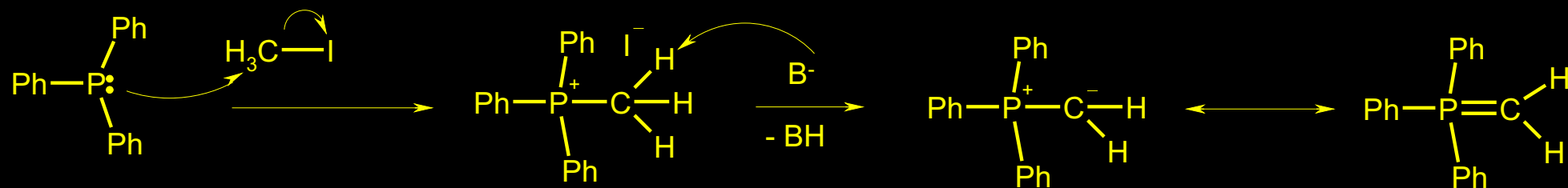
PRIMER:



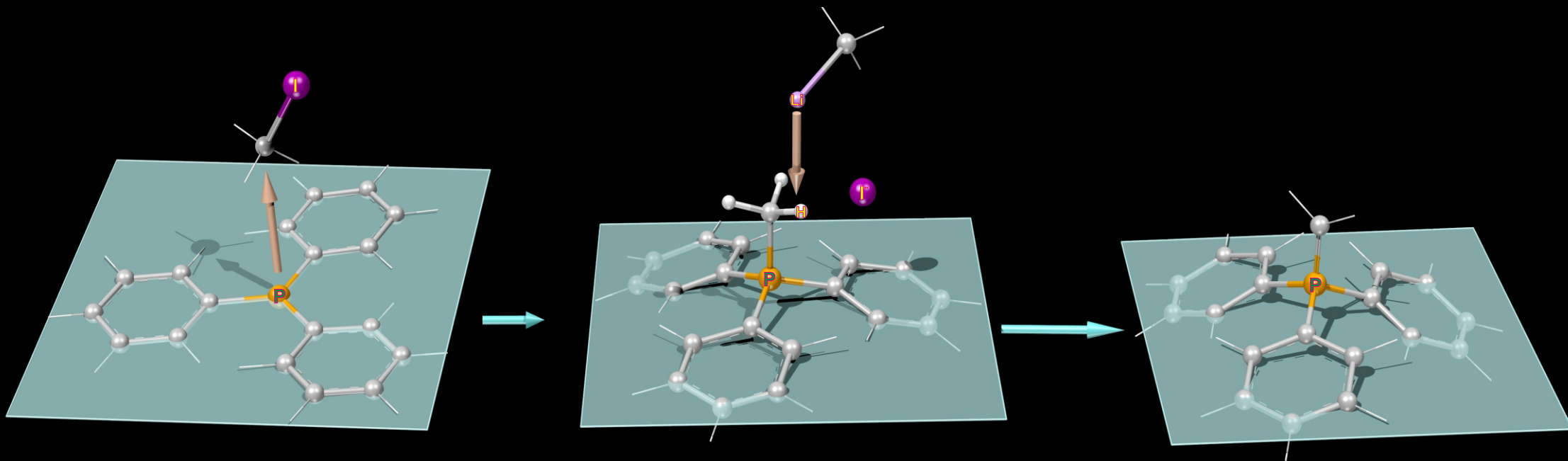
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

NAPOMENA: OVA REAKCIJA SE OBIČNO IZLAŽU U OKVIRU HEMIJE KARBONILNIH JEDINJENJA



MEHANIZAM POSTAJANJA FOSFORNOG ILIDA (VITIG-OVOG REAGENSA):

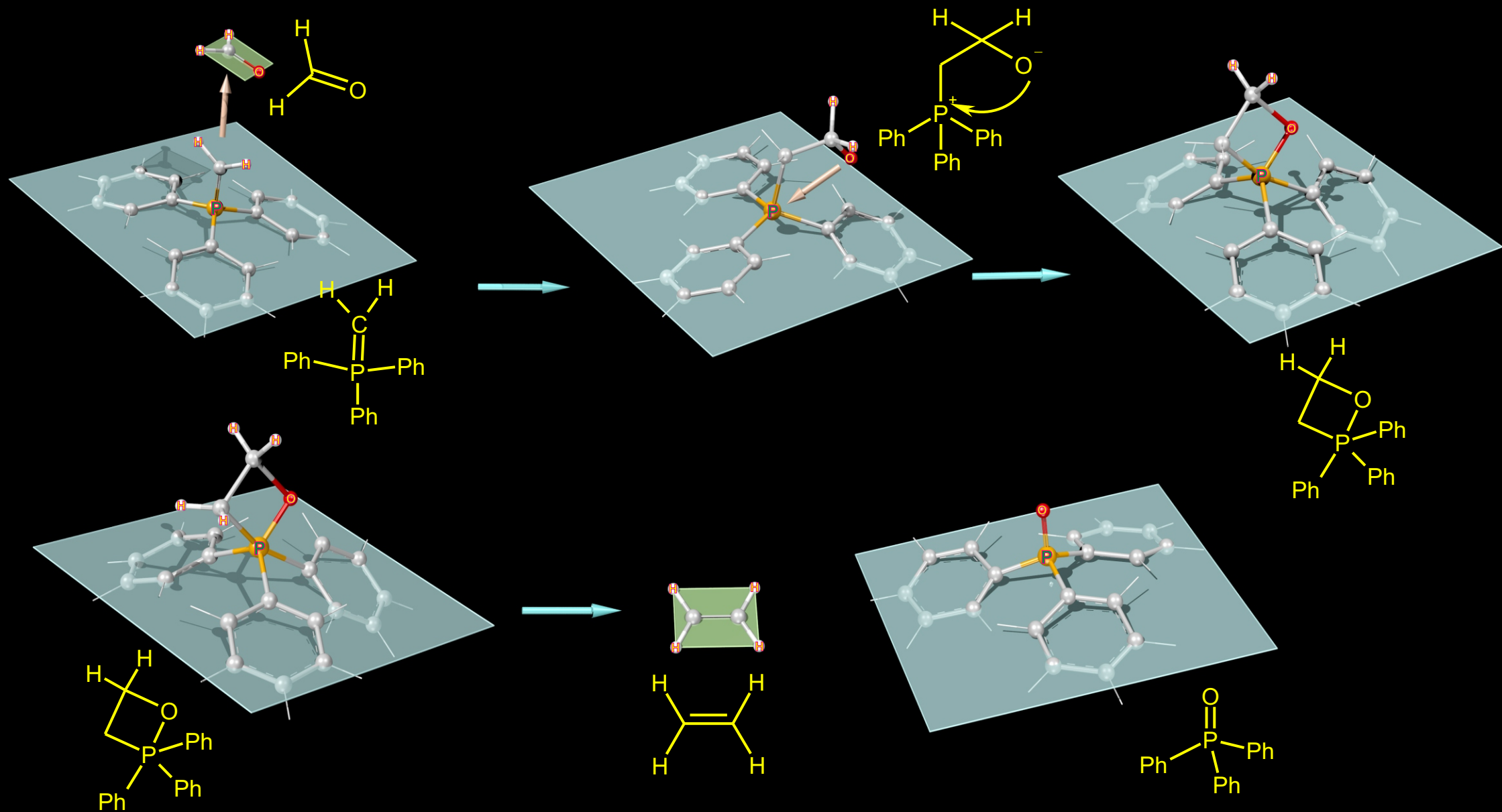




Georg Wittig  
16. VI 1897. -26. VIII 1987.  
Nobelova Nagrada za Hemiju, 1979.

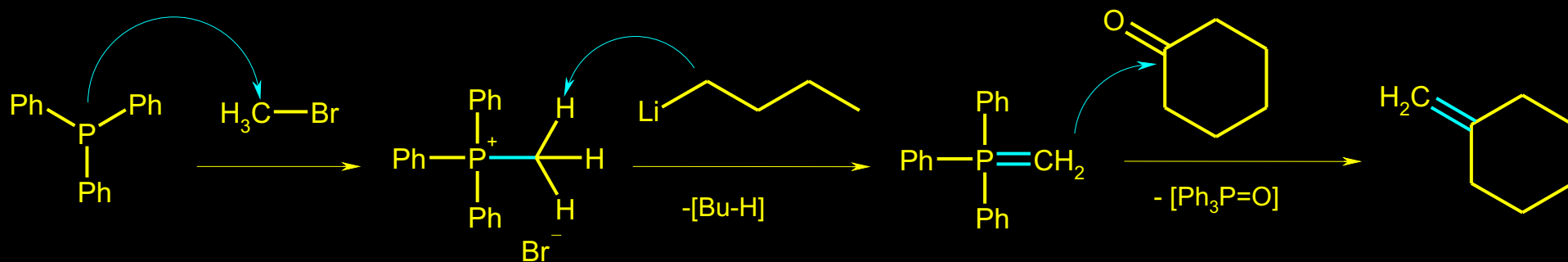
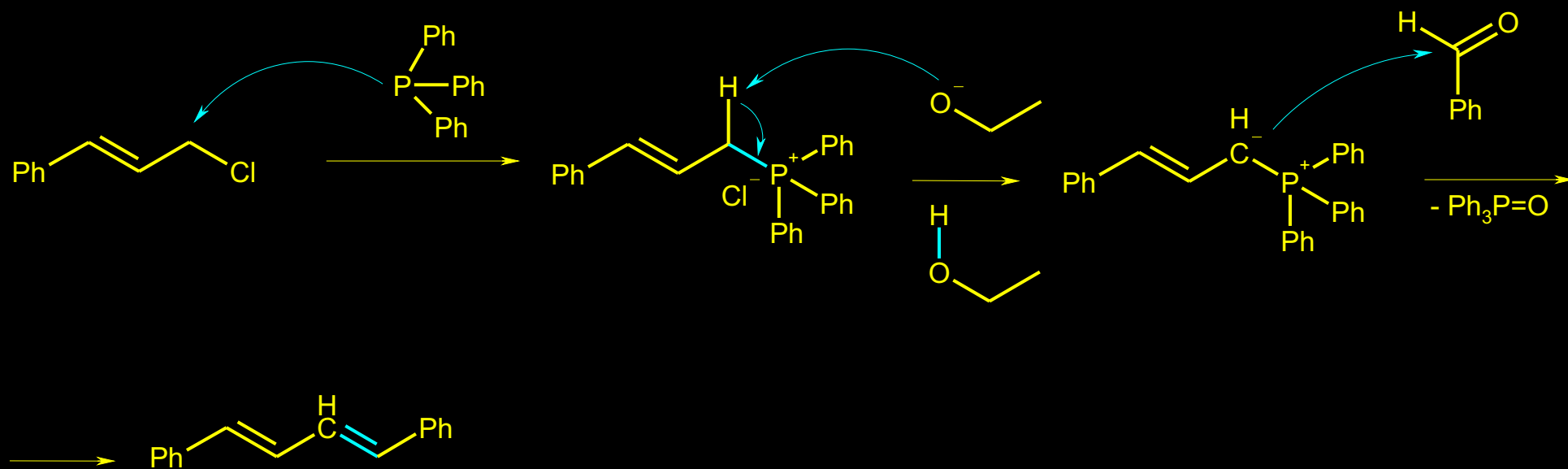
VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA  
VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

MEHANIZAM ADICIJE NA KARBONILNU GRUPU:



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

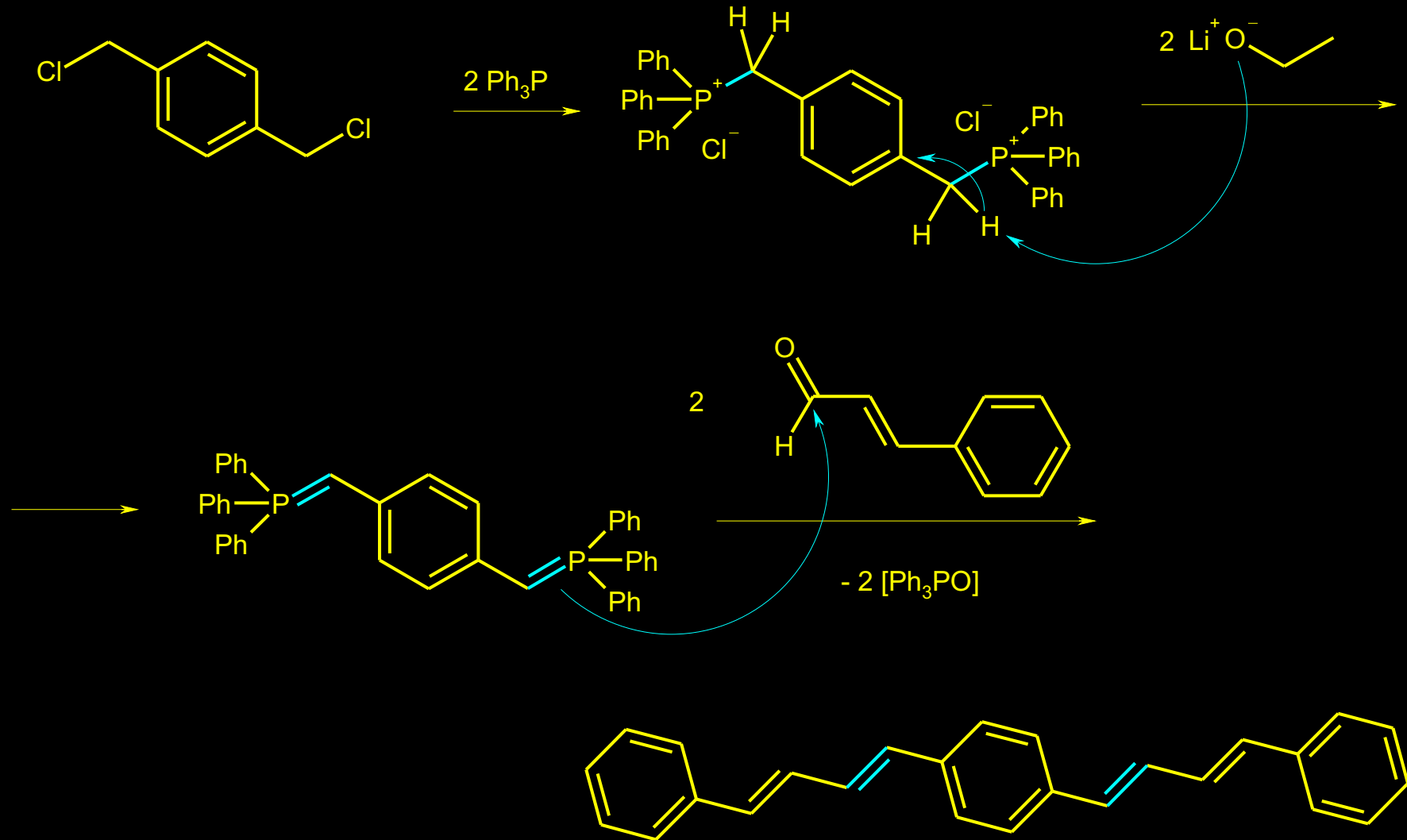
PRIMERI:



# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMERI:



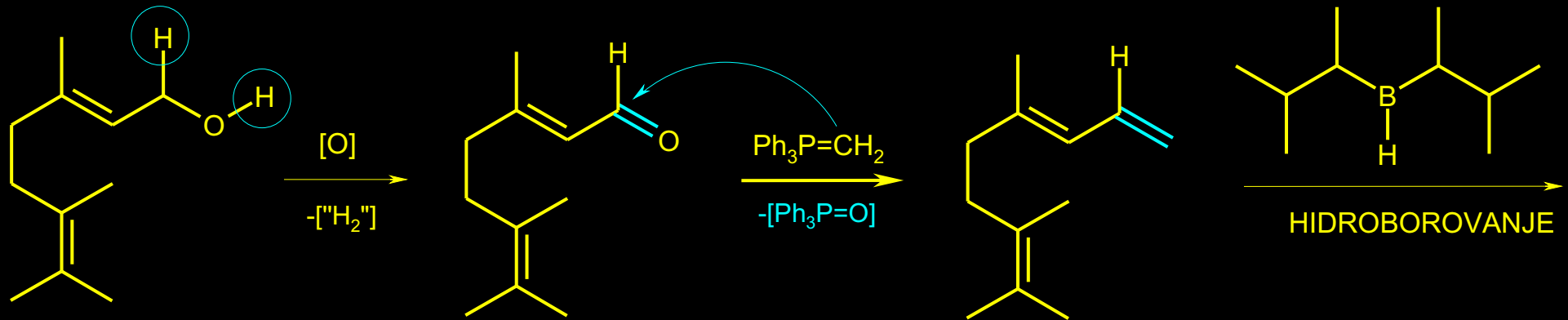


# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

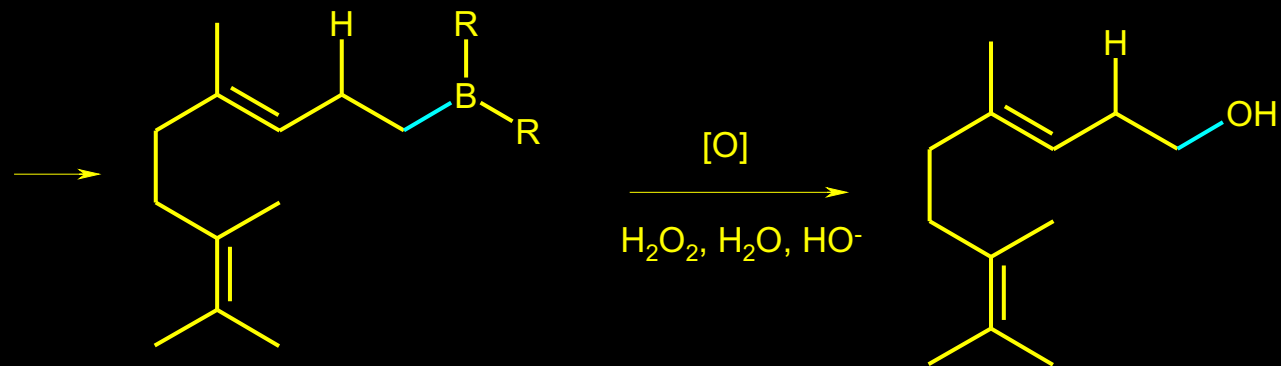
## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER (REAKCIJA U

VIŠE FAZA :



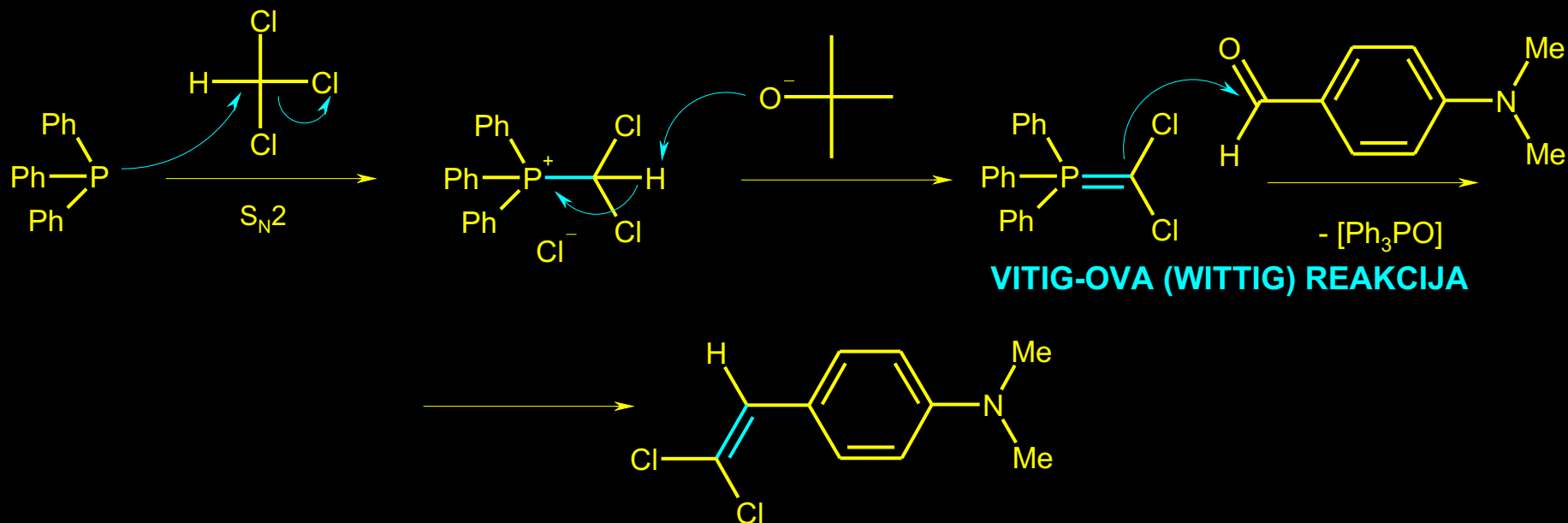
## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA



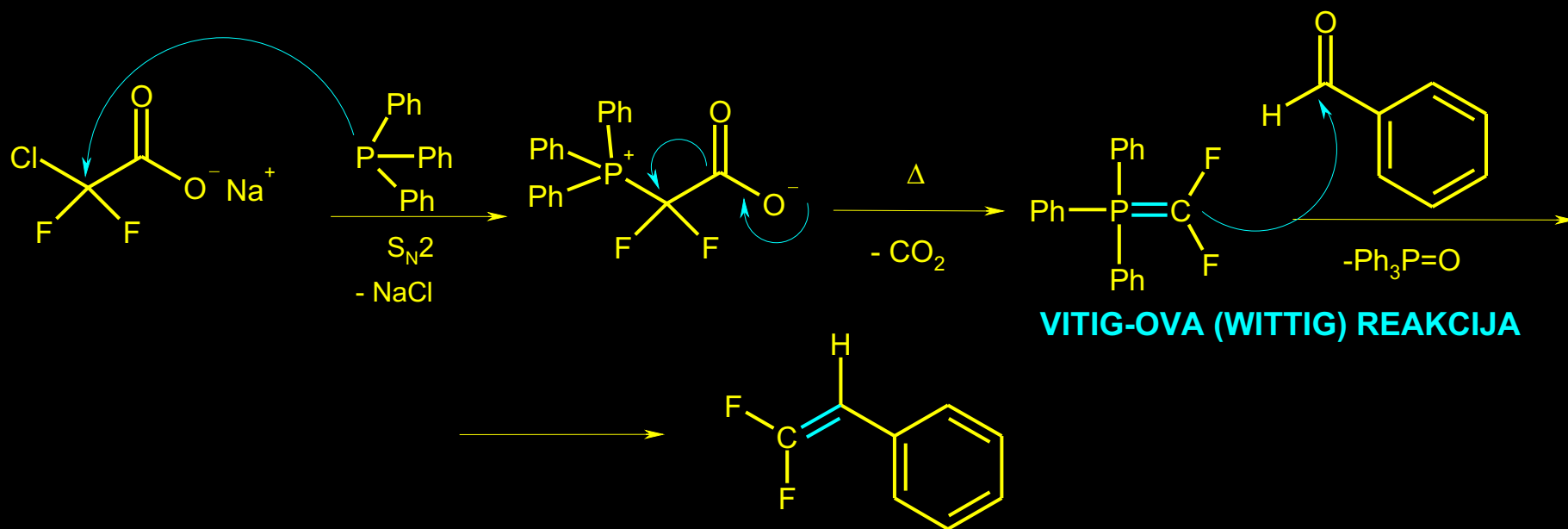
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMERI (REAKCIJE U VIŠE FAZA :



## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

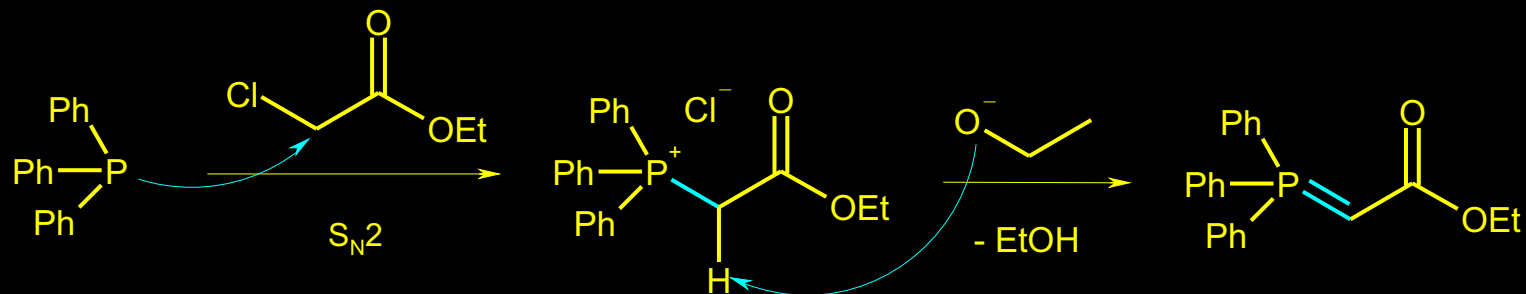


## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

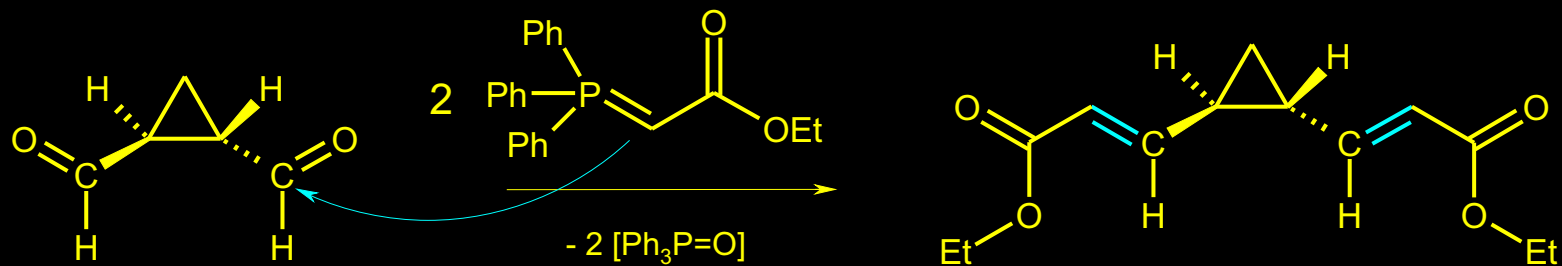
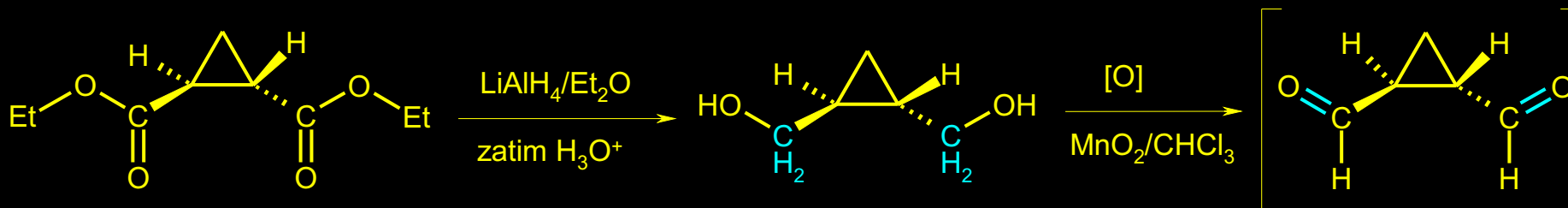
# VAŽNIJE REAKCIJE ZA SINTEZU ALKENA

## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

PRIMER (REAKCIJA U VIŠE FAZA :

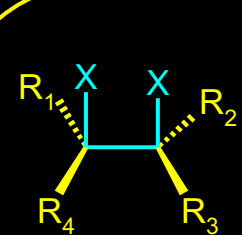


## VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

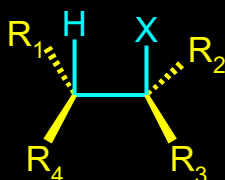


## DVOSTRUKA VITIG-OVA (WITTIG) REAKCIJA

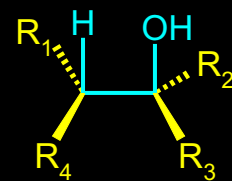
# VAŽNIJE REAKCIJE ALKENA



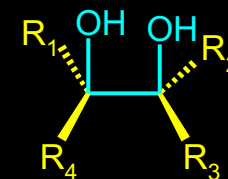
ADICIJA  
HALOGENA



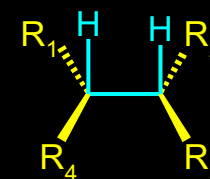
ADICIJA  
HALOGENO-  
VODONIKA  
X= HALOGEN, -OH



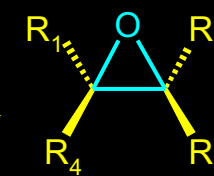
HIDRATACIJA



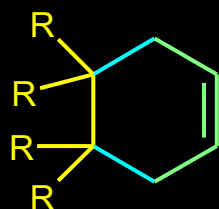
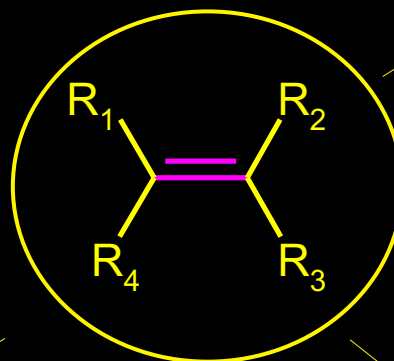
HIDROKSILACIJA



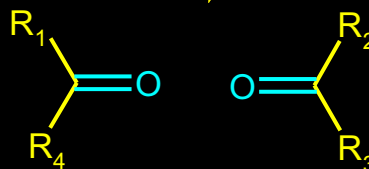
HIDROGENIZACIJA



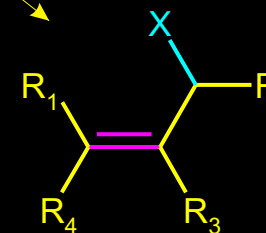
EPOKSIDACIJA



DIELS-ALDER



OZONOLIZA



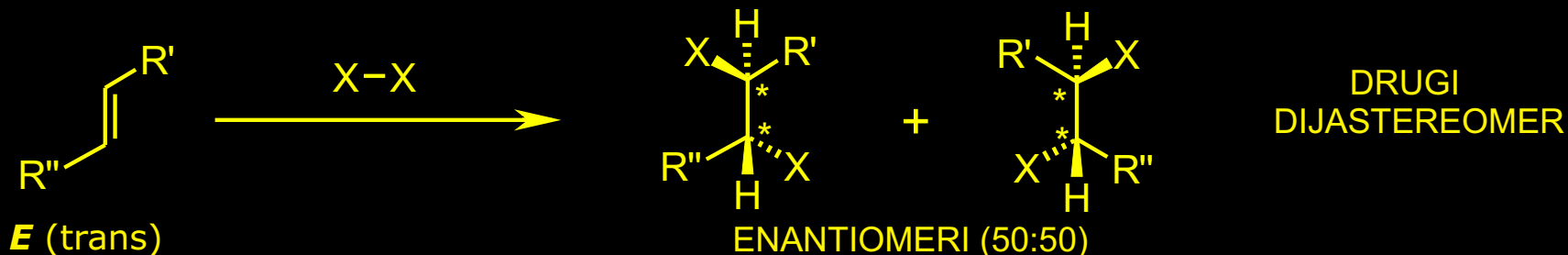
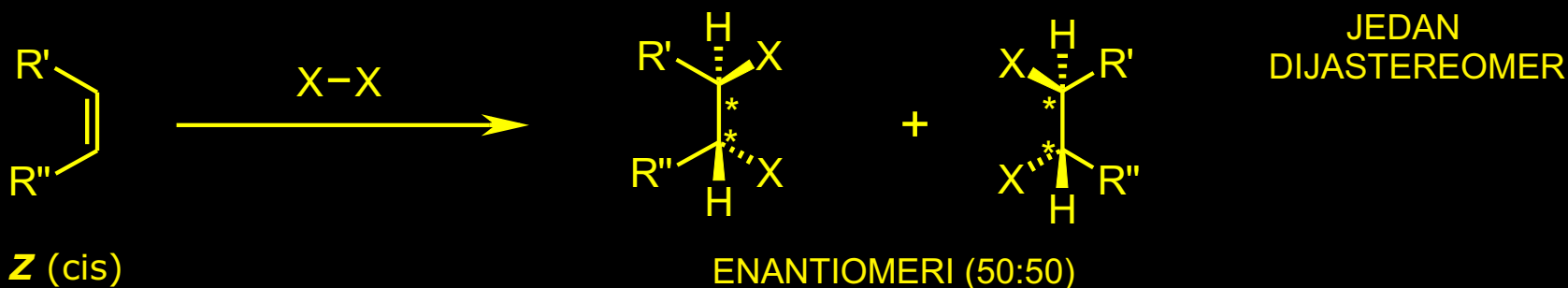
ALILNE OKSIDACIJE

## ADICIJA HALOGENA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)

ADICIJE HALOGENA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) NA ALKENE SU UVEK DIJASTEREOSPECIFIČNE:

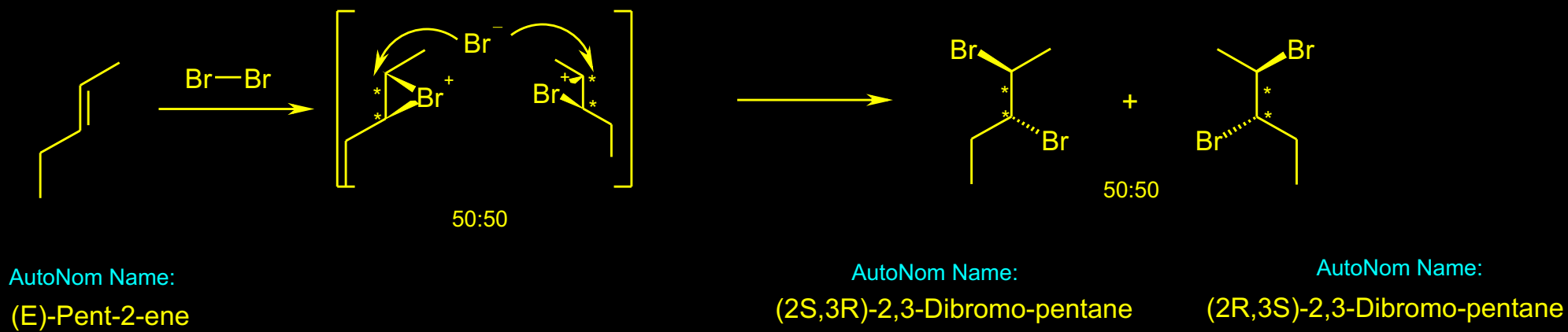
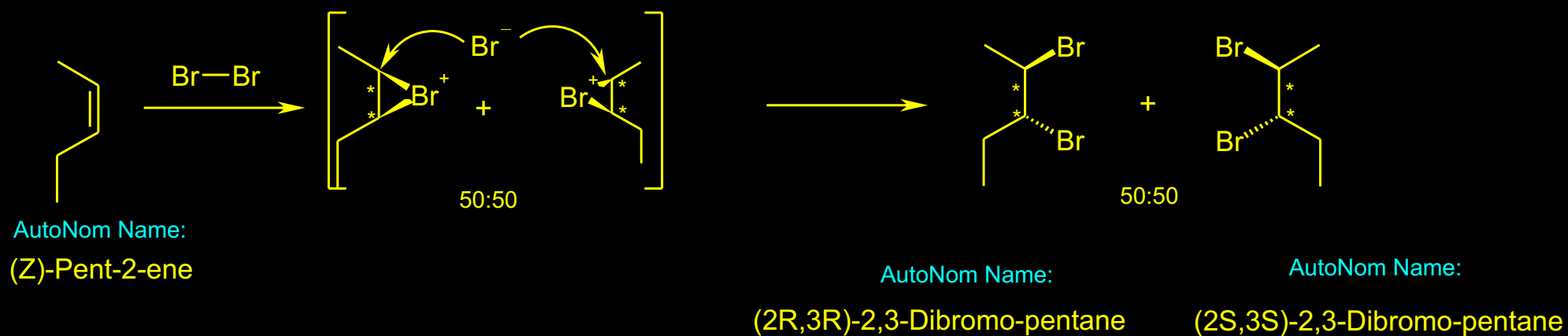
IZ **E** (trans) ALKENA POSTAJE **JEDAN DIJASTEREOMERNI** 1,2 DIBROM-ALKAN, A IZ **Z** (cis) ALKENA, **DRUGI DIJASTEREOMERNI** 1,2 DIBROM-ALKAN.

MEĐUTIM, ADICIJE NISU (NITI MOGU BITI) ENANTIOSPECIFIČNE. STOGA, U OPŠTEM SLUČAJU, SVAKI DIJASTEREOMERNI 1,2 DIBROM-ALKAN UVEK POSTAJE KAO RACEMSKA SMESA, TJ. SMESA OBA ENANTIOMERA U ODNOSU 50:50.



## ADICIJA HALOGENA ( $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ )

### PRIMER: ADICIJA BROMA NA 2-PENTEN



## ADICIJA HALOGENA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)

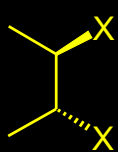
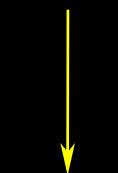
SIMETRIČNI ACIKLIČNI ALKENI REAGUJU SA HALOGENIMA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>) TAKO ŠTO DAJU DIJASTEREOMERNE 1,2-DIHALOALKANE I TO:

(Z) ALKENI DAJU +/- DIJASTEREOMER

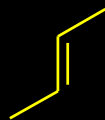
(E) ALKENI DAJU mezo DIJASTEREOMER



AutoNom Name:  
(Z)-But-2-ene



+/-



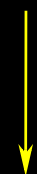
AutoNom Name:  
(E)-But-2-ene



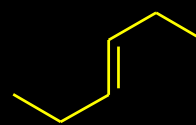
MEZO



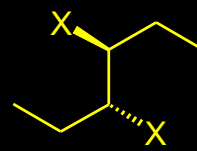
AutoNom Name:  
(Z)-Hex-3-ene



+/-



AutoNom Name:  
(E)-Hex-3-ene



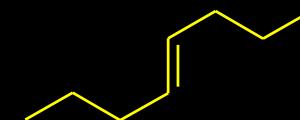
MEZO



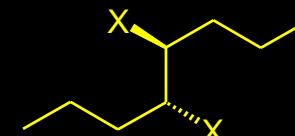
AutoNom Name:  
(Z)-Oct-4-ene



+/-



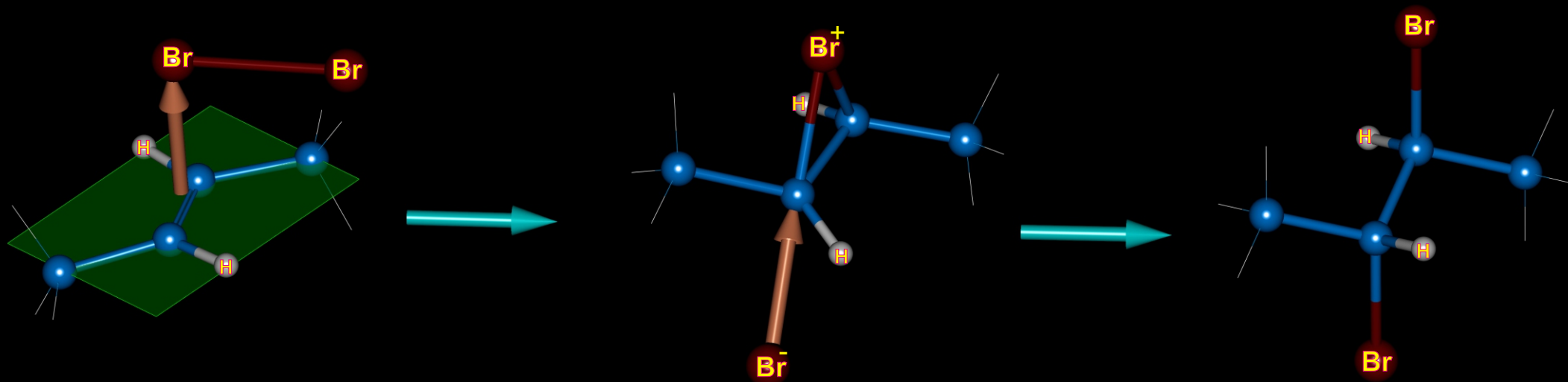
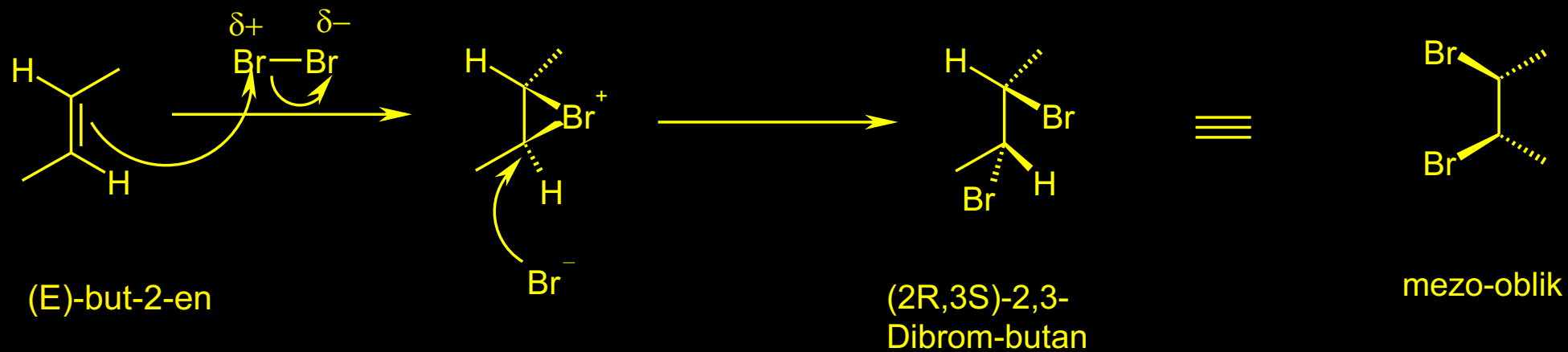
AutoNom Name:  
(E)-Oct-4-ene



MEZO

## ADICIJA HALOGENA ( $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ )

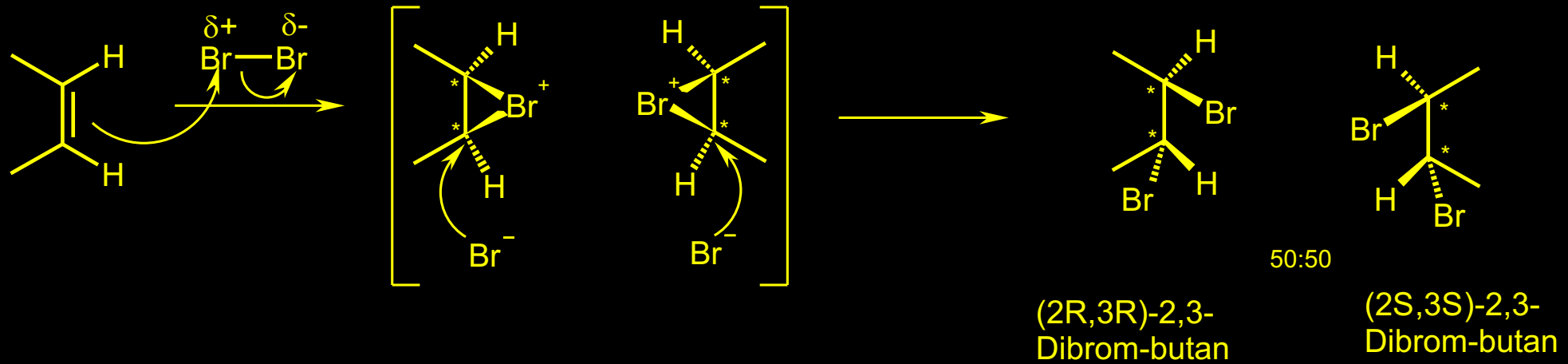
PRIMER: (*E*)-2-BUTEN i (*Z*)-2-BUTEN:



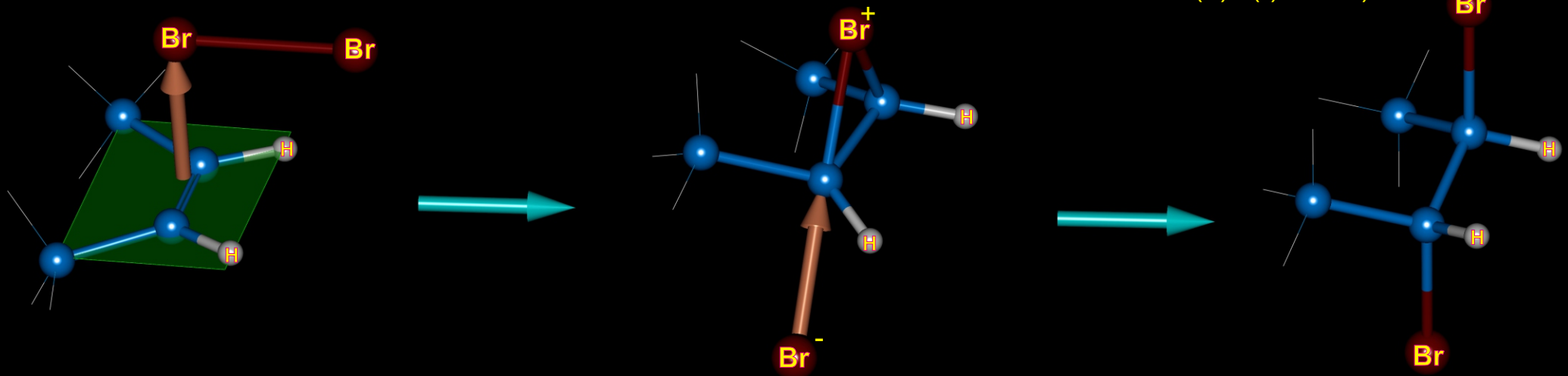


# ADICIJA HALOGENA ( $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ )

PRIMER: (*E*)-2-BUTEN i (*Z*)-2-BUTEN:

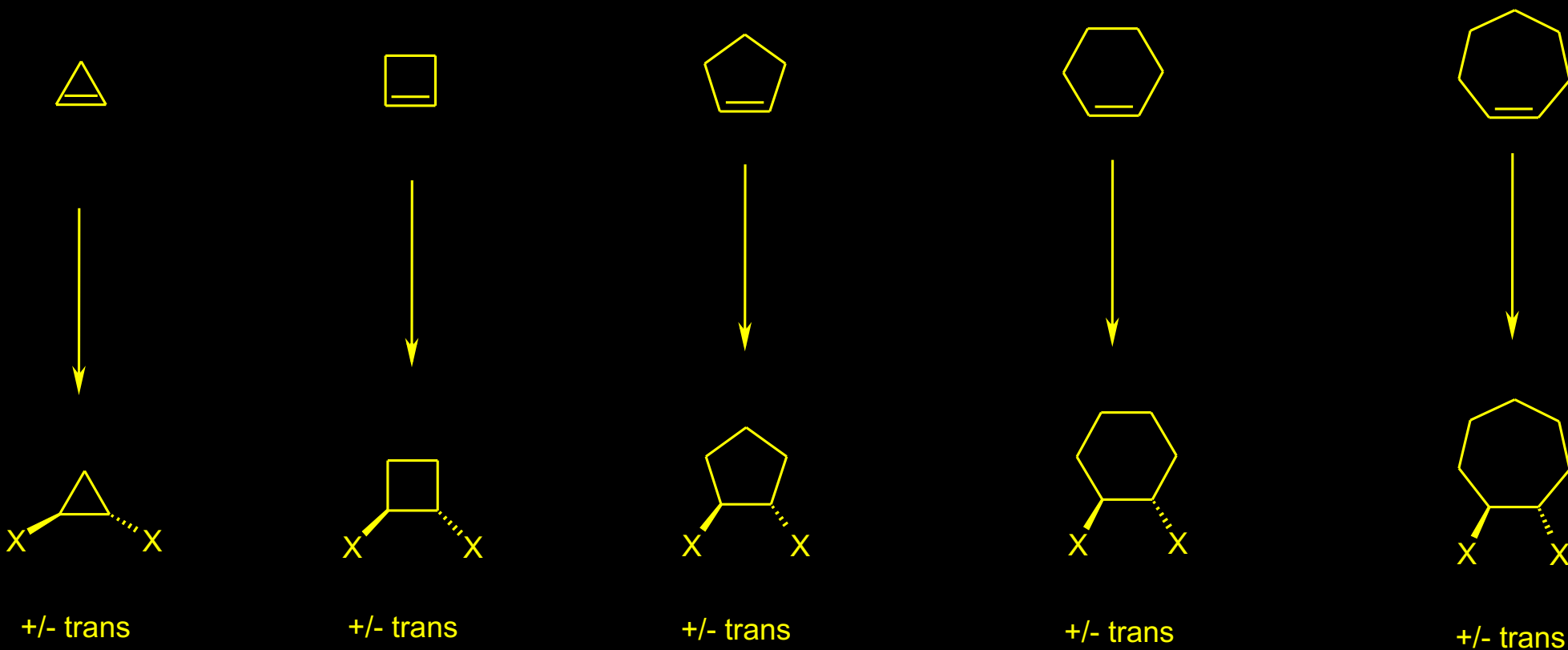


+/- oblik (dijastereomer koji se javlja kao racemska smesa (+) i (-) oblika)



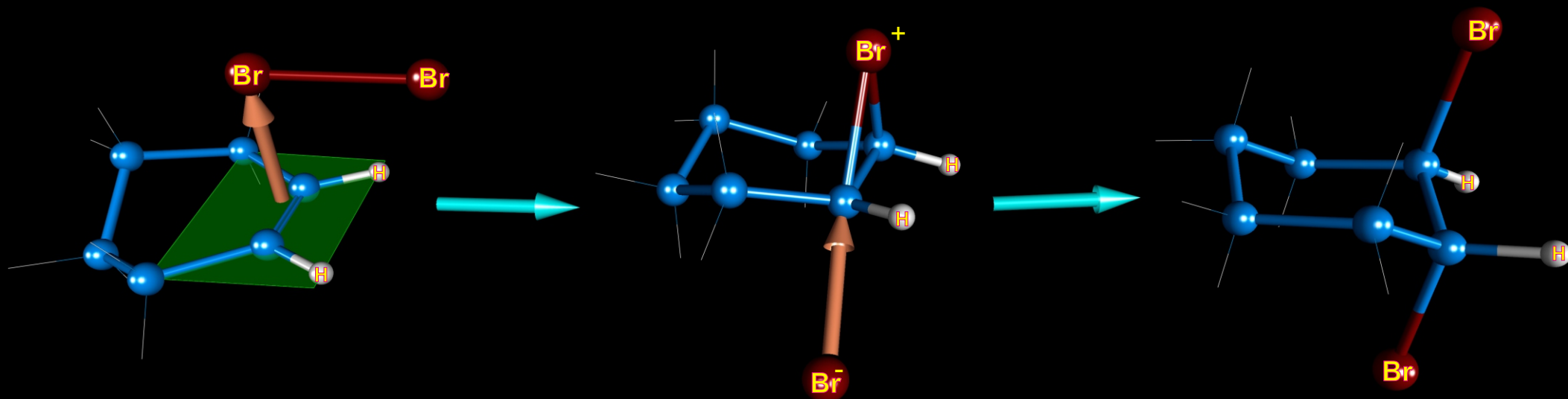
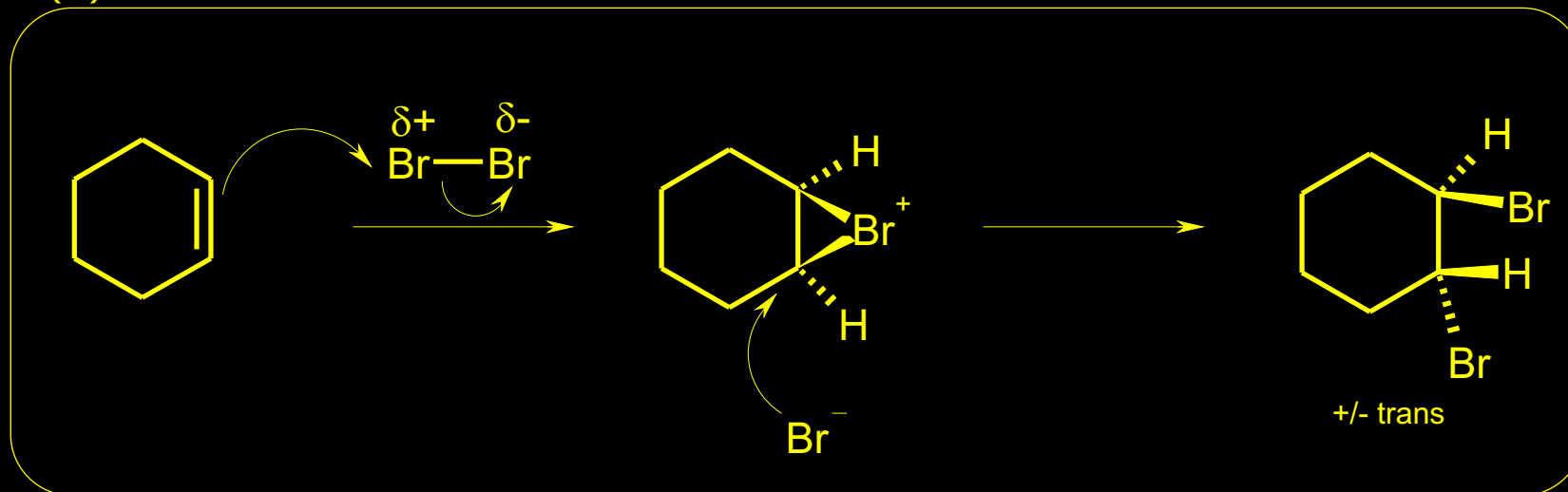
## ADICIJA HALOGENA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)

SIMETRIČNI CIKLIČNI ALKENI SA 3-7 C ATOMA U PRSTENU POSTOJE SAMO KAO **Z** (*cis*) DIJASTEREOMERI, JER SU **E** (*trans*) DIJASTEREOMERI TERMODINAMIČKI NESTABILNI I RASPADAJU SE (PRAKTIČNO NE POSTOJE KAO TAKVI). U TIM SLUČAJEVIMA, ADICIJOM HALOGENA POSTAJU ISKLJUČIVO +/- *trans* 1,2-DIHALOCIKLOALKANI.



## ADICIJA HALOGENA ( $\text{Cl}_2$ , $\text{Br}_2$ )

PRIMER: (Z)-CIKLOHEKSEN:

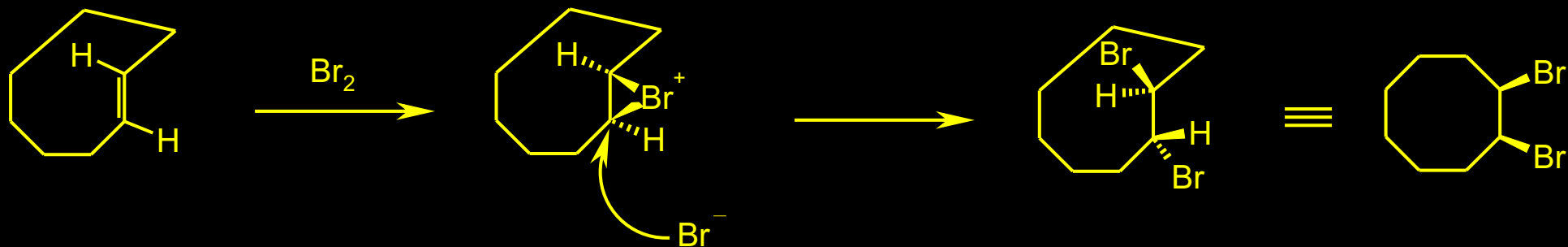


## ADICIJA HALOGENA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)

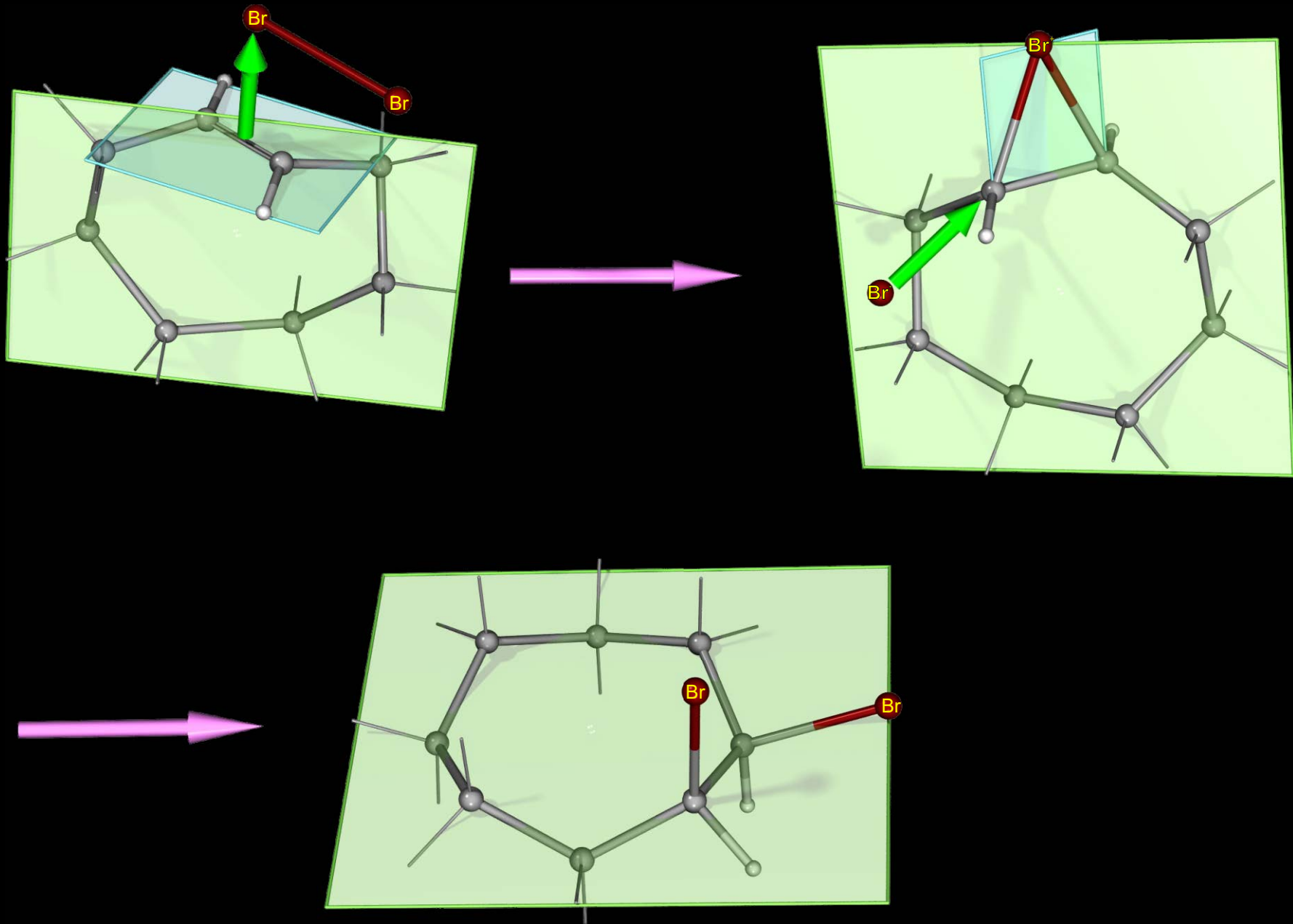
SIMETRIČNI CIKLIČNI ALKENI SA 8 I VIŠE C ATOMA U PRSTENU POSTOJE I KAO **Z** (*cis*) I KAO **E** (*trans*) DIJASTEREOMERI.

ADICIJOM HALOGENA NA **Z** (*cis*) CILOOALKENE POSTAJU ISKLJUČIVO +/- *trans* 1,2-DIHALOCIKLOALKANI, DOK IZ **E** (*trans*) CILOOALKENA POSTAJU ISKLJUČIVO *cis* (mezo) 1,2-DIHALOCIKLOALKANI.

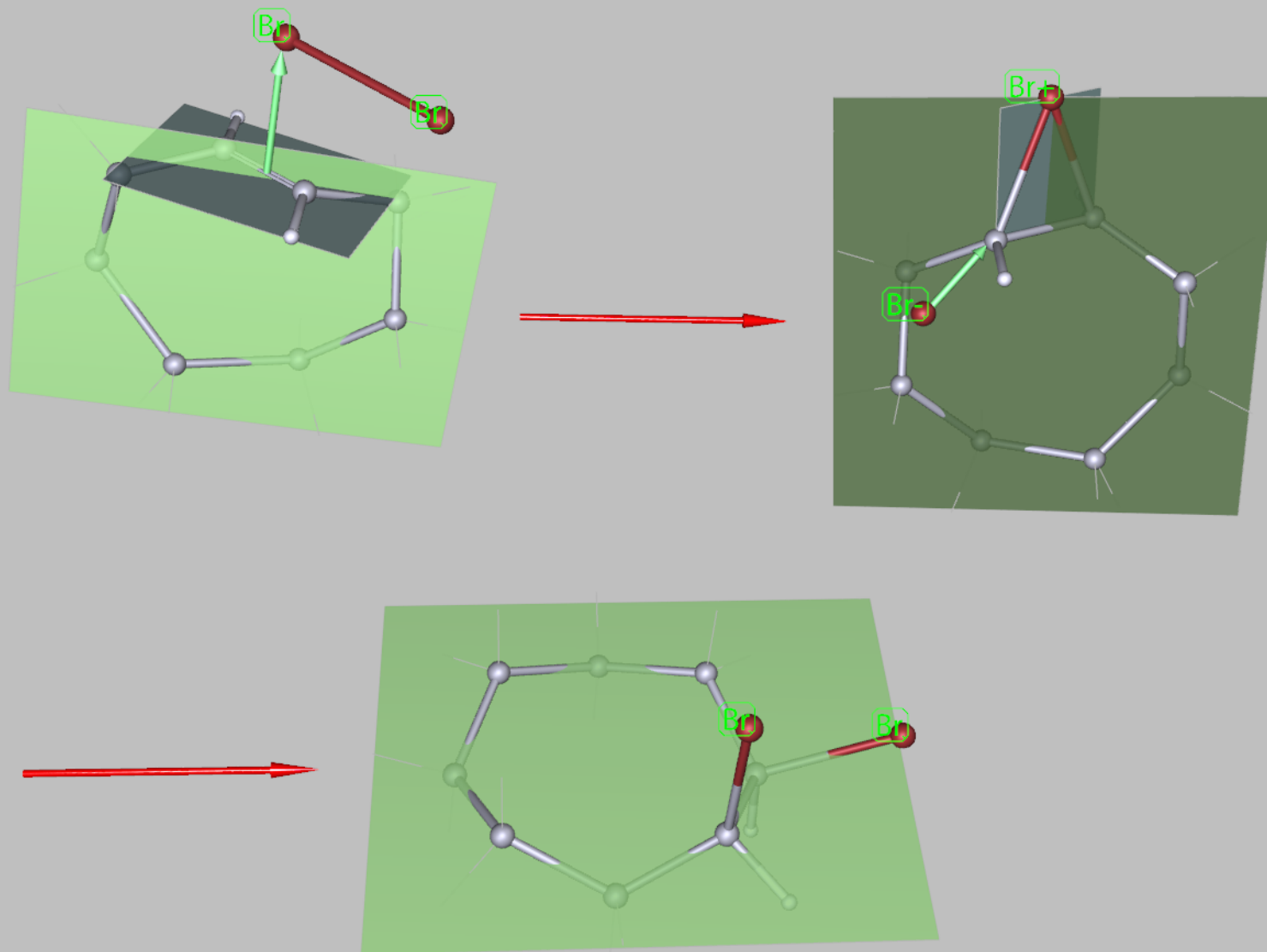
PRIMER: ADICIJA BROMA NA **E** (*trans*) CIKLOOKTEN.



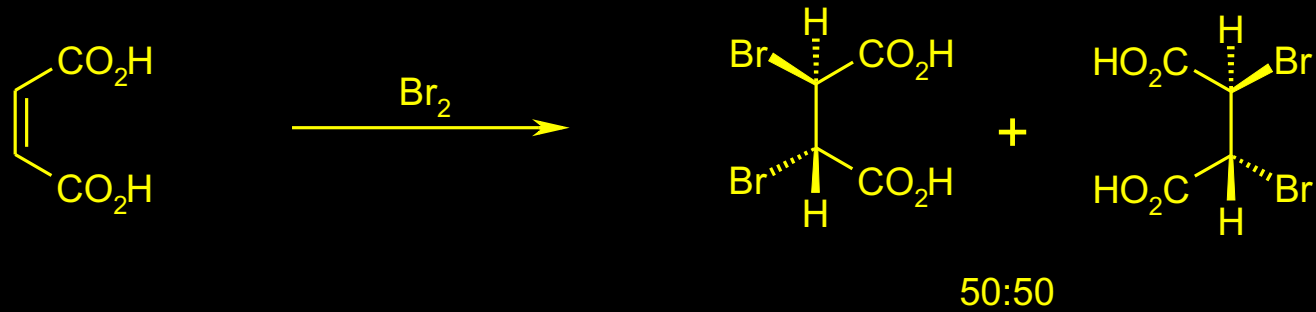
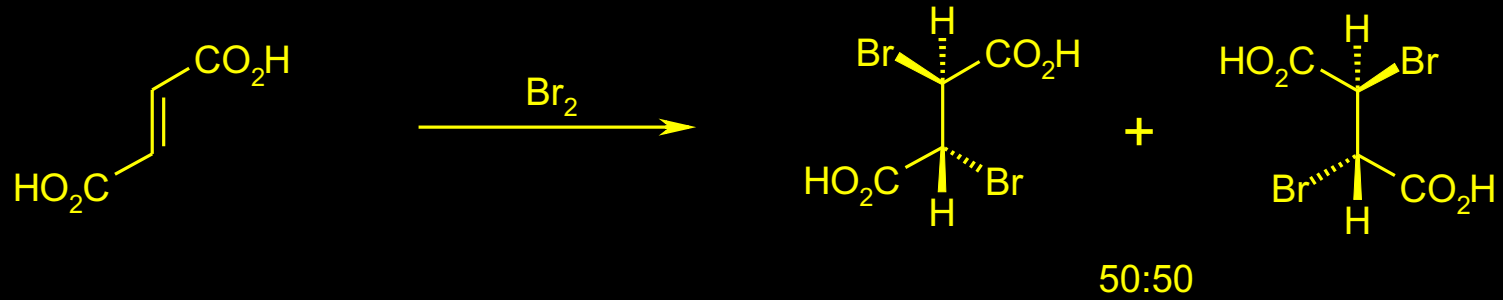
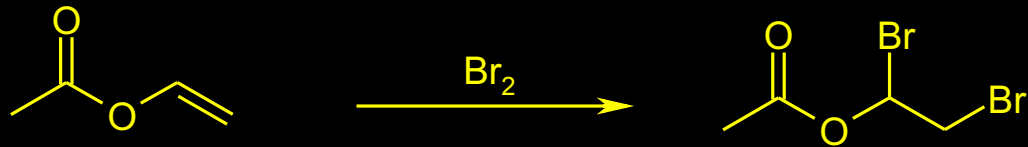
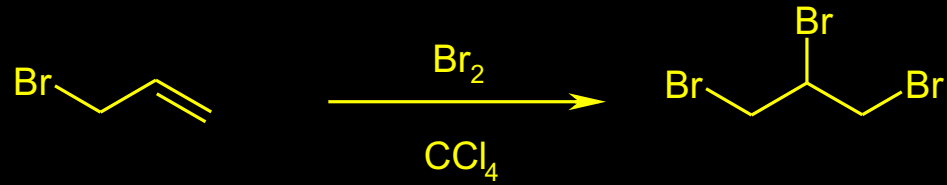
PRIMER: ADICIJA BROMA NA *E* (*trans*) CIKLOOKTEN.



PRIMER: ADICIJA BROMA NA *E* (*trans*) CIKLOOKTEN: AKTIVNI 3D MODEL

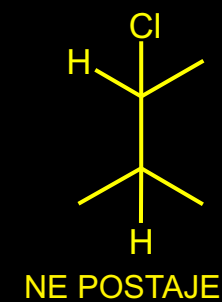
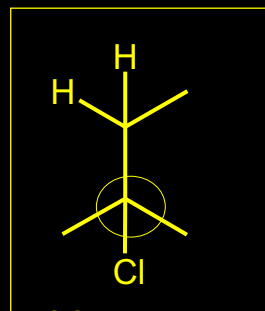
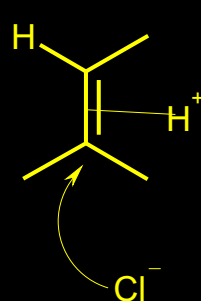
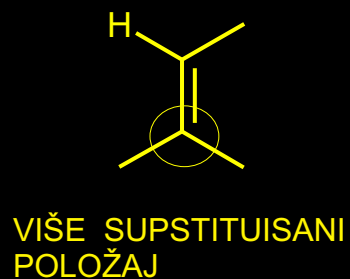
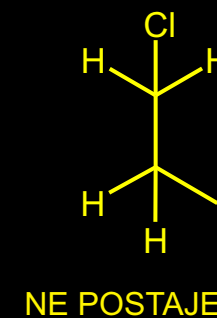
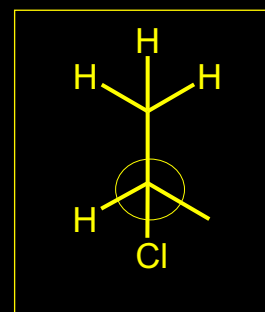
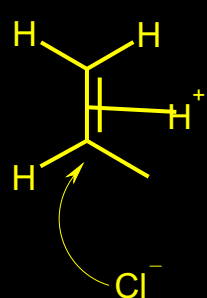
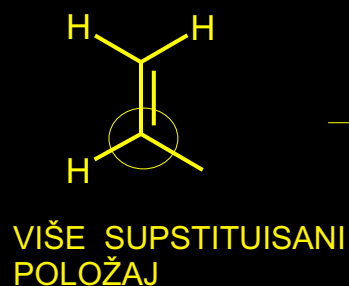
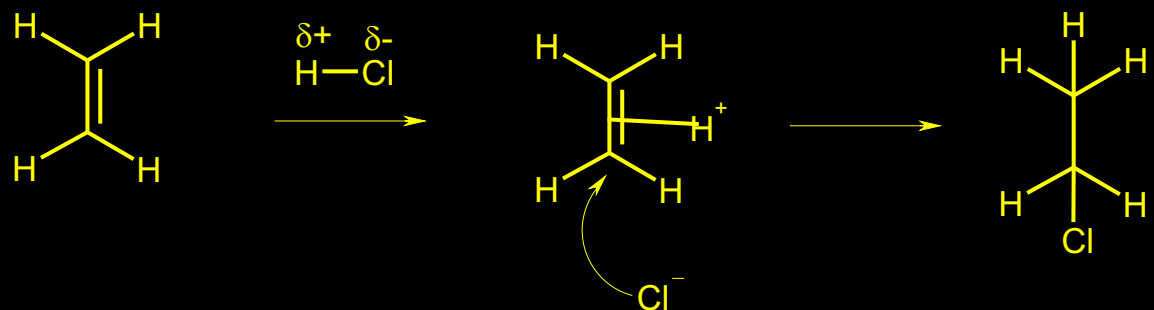


## ADICIJA HALOGENA (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)



# ADICIJA HALOGENOVODONIKA PO MARKOVNIK-OVU (MARKOVNIKOV)

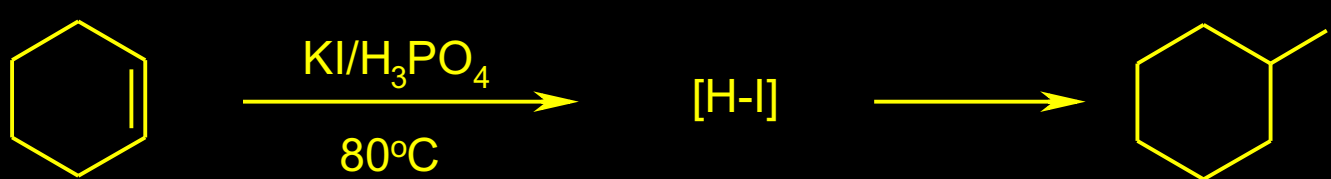
KADA SE HALOGENOVODONICI ADIRAJU NA ALKENE JONSKIM MEHANIZMOM, POSTAJU VIŠE SUPSTITUISANI HALOGEN-ALKANI





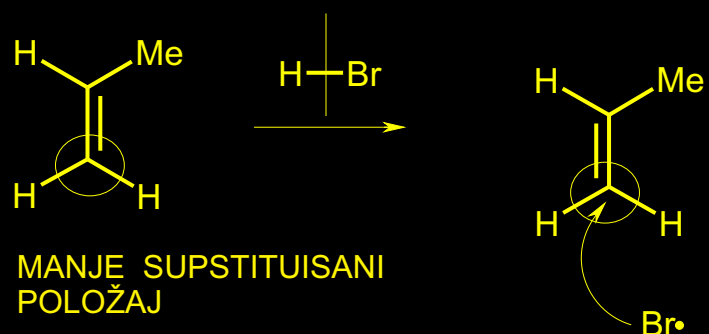
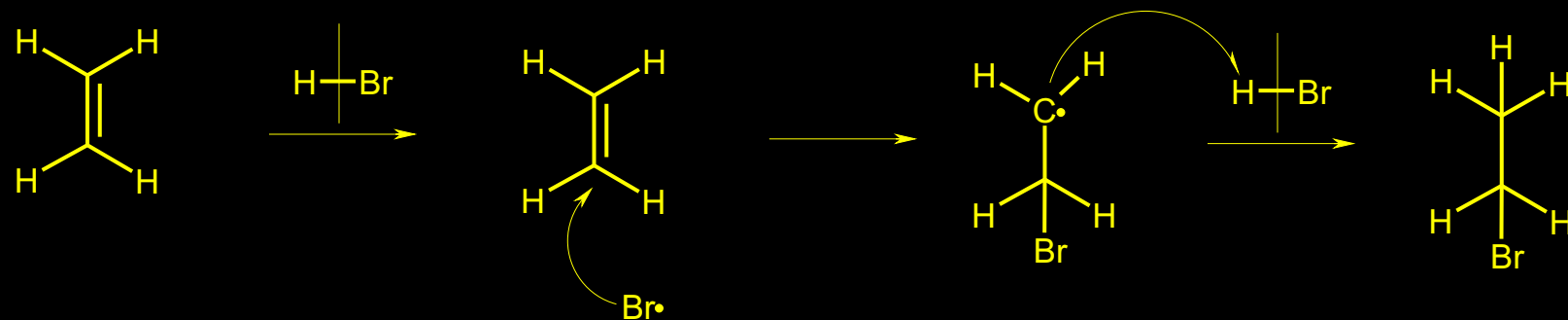
ADICIJA HALOGENOVODONIKA PO MARKOVNIK-OVU (MARKOVNIKOV)

ELEKTROFILNA ADICIJA JODOVODONIČNE KISELINE NA ALKENE

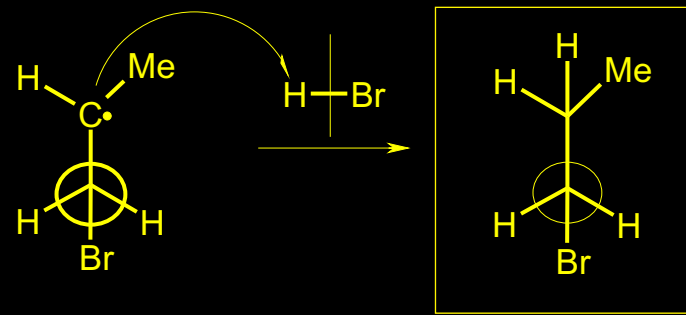


# ADICIJA BROMOVODONIKA PO ANTI-MARKOVNIK-OVU (MARKOVNIKOV)

KADA SE H-Br ADIRA NA ALKENE RADIKALSKIM MEHANIZMOM, POSTAJU MANJE SUPSTITUISANI HALOGEN-ALKANI

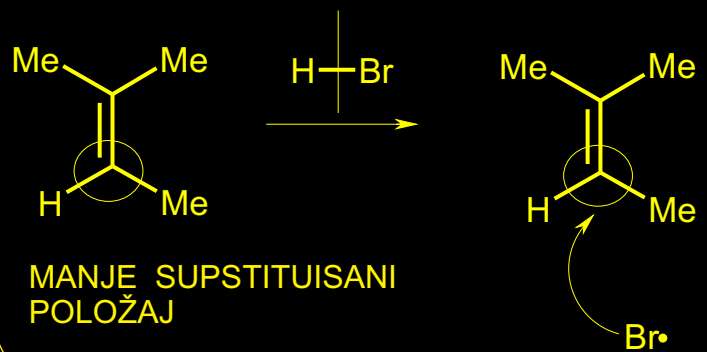


MANJE SUPSTITUISANI POLOŽAJ

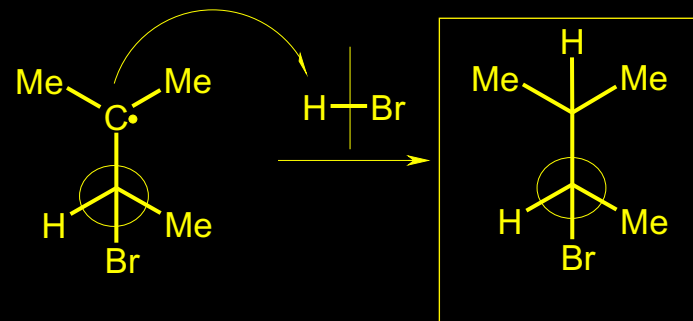


POSTAJE ISKLJUČIVO

NE POSTAJE



MANJE SUPSTITUISANI POLOŽAJ



POSTAJE ISKLJUČIVO

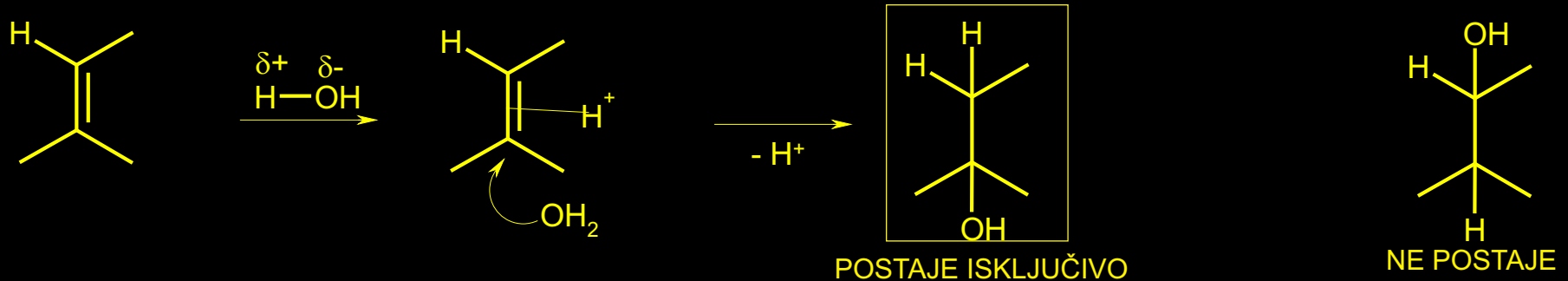
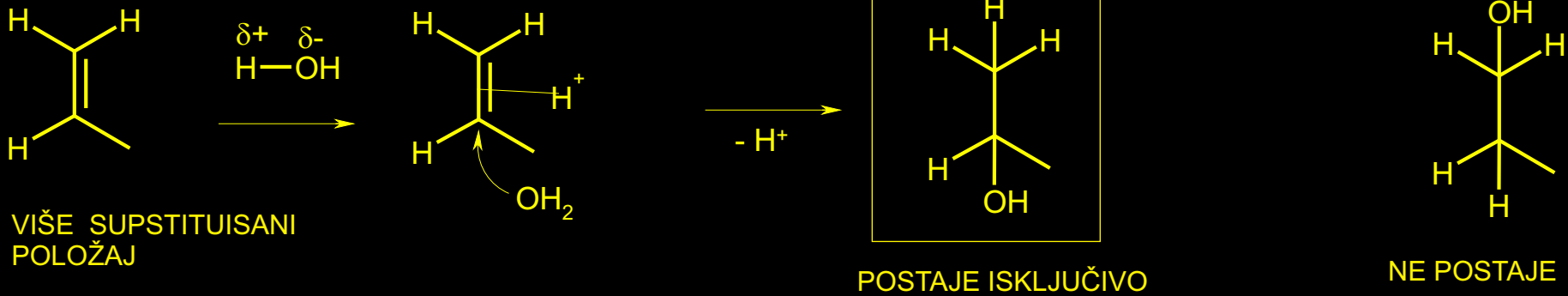
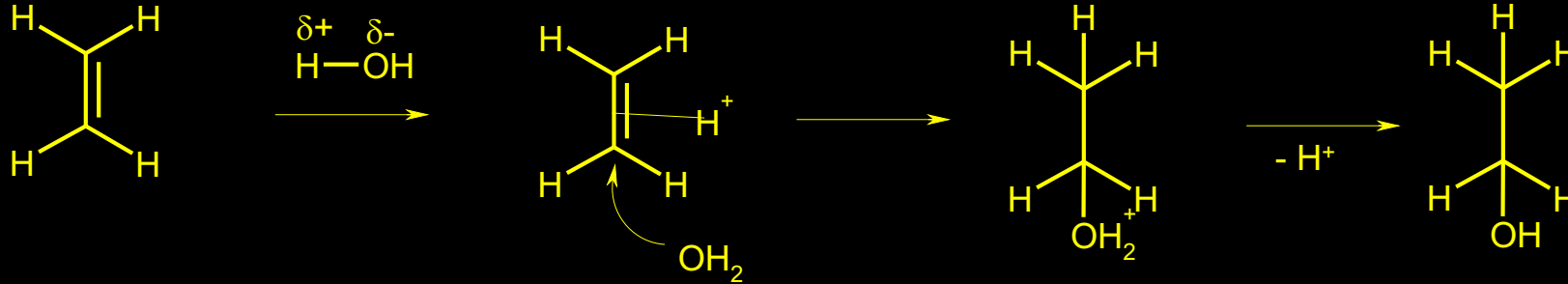
NE POSTAJE

## ADICIJA VODE I ALKOHOLA NA ALKENE

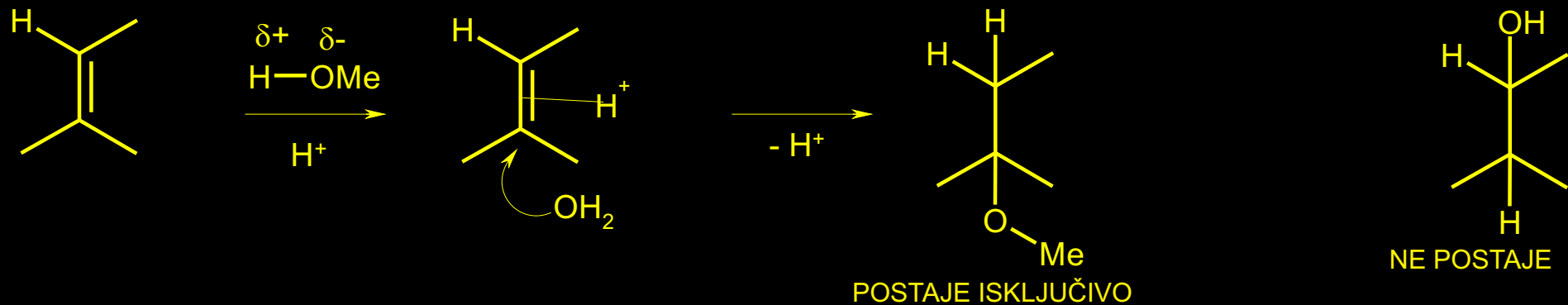
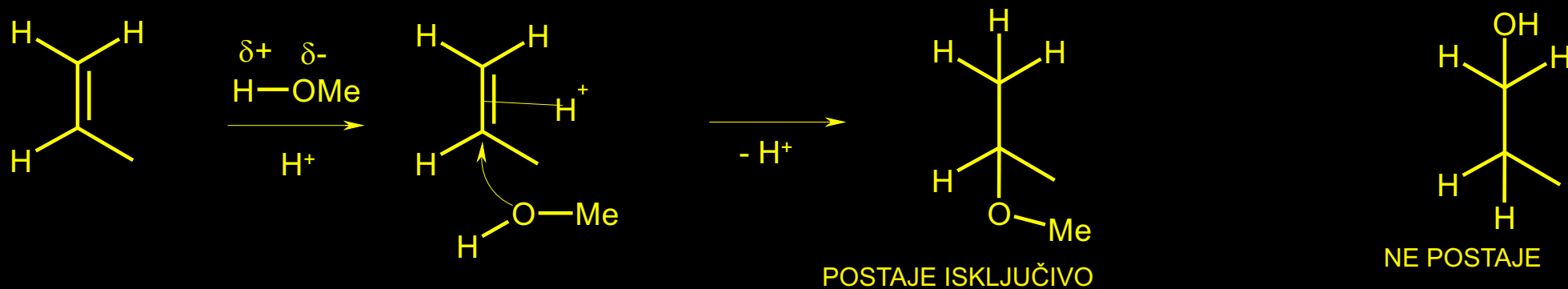
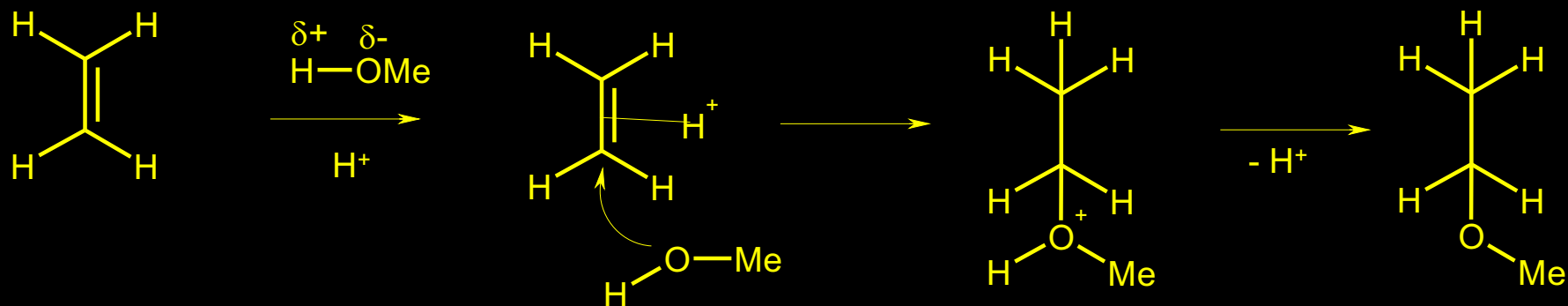
-VODA I ALKOHOLI SE ADIRAJU NA ALKENE NA ISTI NAČIN KAO I HALOGENOVODONOCI - JONSKIM MEHANIZMOM.

ORIJENTACIJA ADICIJE JE PREMA MARKOVNIKOVU.

NEOPHODNO JE KORISTITI JAKE ALI NE-NUKLEOFILNE KISELINE KAO KATALIZATORE ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $CH_3SO_3H$ ) KAKO BI SE IZBEGLA ADICIJA NUKLEOFILA UMESTO VODE ODN. ALKOHOLA.



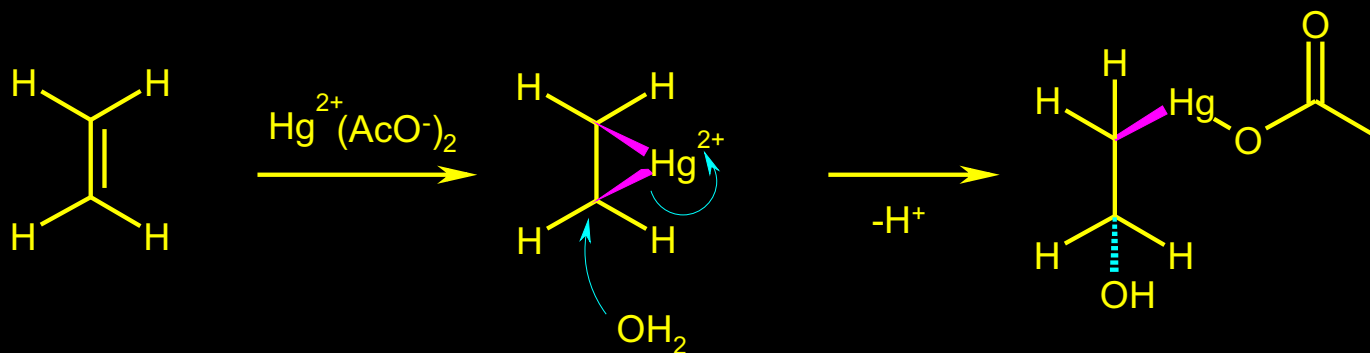
# ADICIJA ALKOHOLA NA ALKENE -POSTAJU ETRI



## POSTAJANJE ALKOHOLA ADICIJOM VODE NA ALKENE REAKCIJOM OKSIMERKUROVANJA

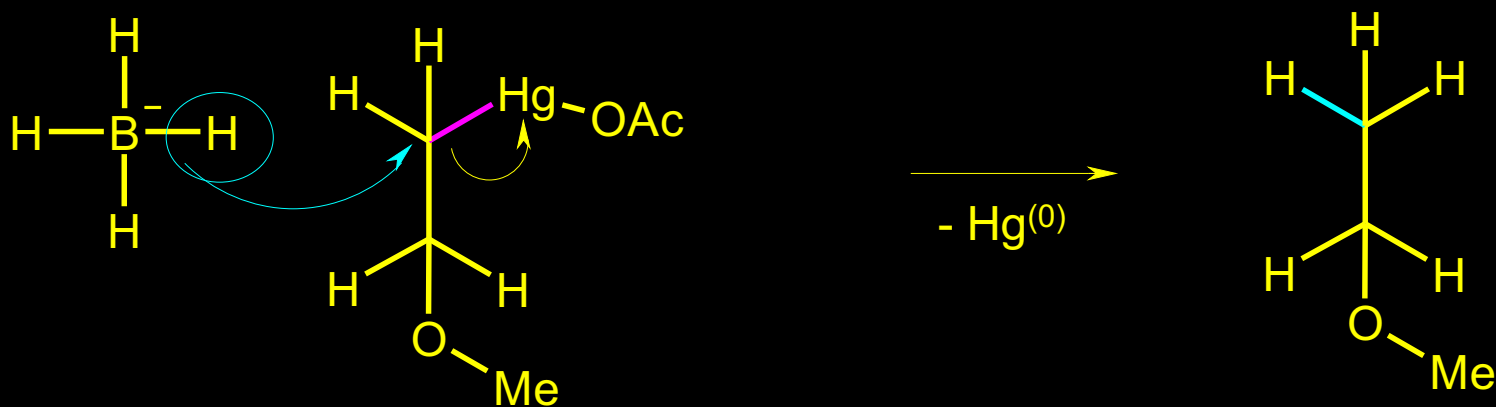
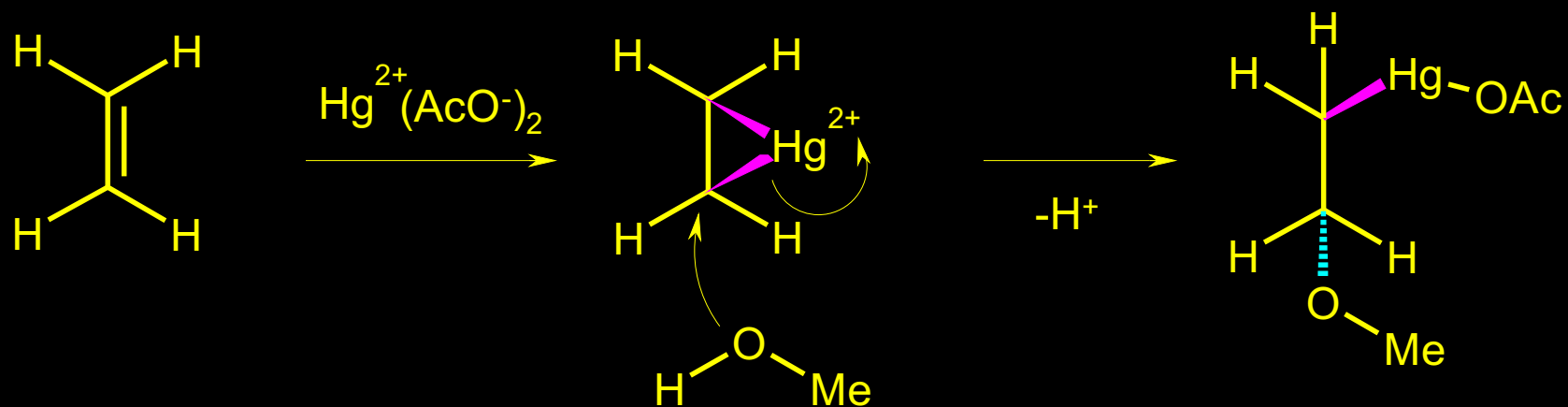
### NA ISTI NAČIN, ADICIJOM ALKOHOLA NA ALKENE POSTAJU ETRI

$\text{Hg}^{2+}$  JON JE ELEKTROFIL KOJI SE ADIRA NA  $\text{C}=\text{C}$  VEZU (slično kao  $\text{Br}^+$ ) pri čemu postaje relativno stabilno organo-živino jedinjenje. Redukcijom veze  $\text{C}-\text{Hg}^+$ , pomoću  $\text{NaBH}_4$ , postaje veza  $\text{C}-\text{H}$ . Ukupno, reakcija predstavlja adiciju vode ili alkohola na  $\text{C}=\text{C}$  vezu, ali pod blagim uslovima (bez upotrebe jakih kiselina) čime se postižu visoki prinosi željenog proizvoda - alkohola odn. etra. Orijentacija adicije je isključivo prema Markovnikovu.

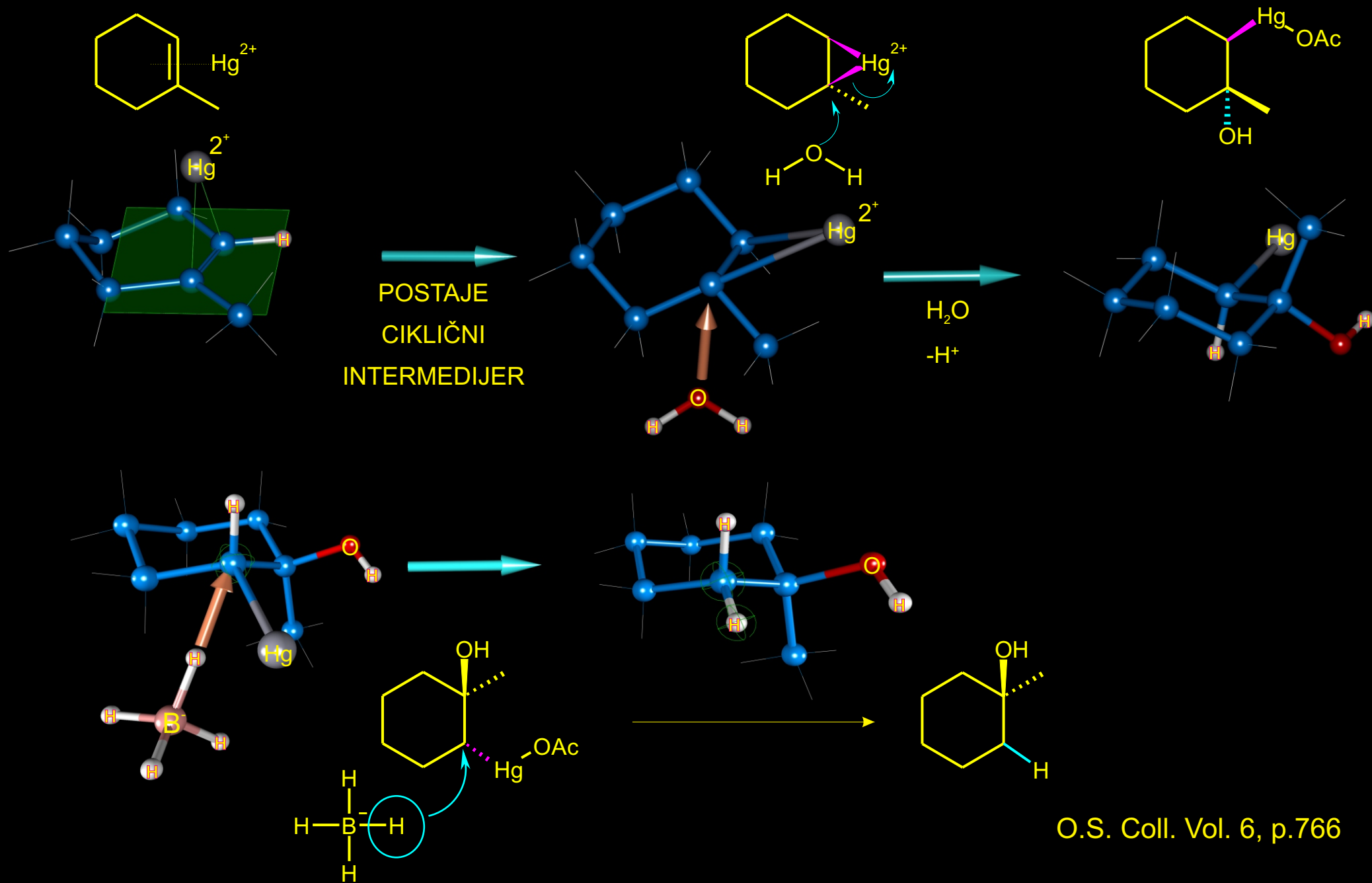


PRIMEDBA: VEZA  $\text{Hg}-\text{OAc}$  IMA I JONSKI I KOVALENTI KARAKTER. U REAKCIONOJ SHEMI JE PRIKAZANA KAO KOVALENTNA.

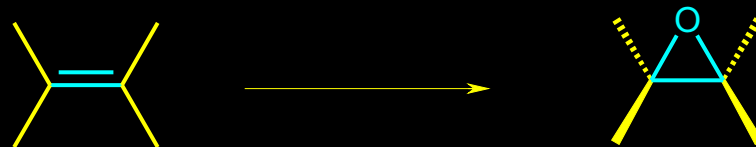
# POSTAJANJE ETARA ADICIJOM ALKOHOLA NA ALKENE REAKCIJOM OKSIMERKUROVANJA



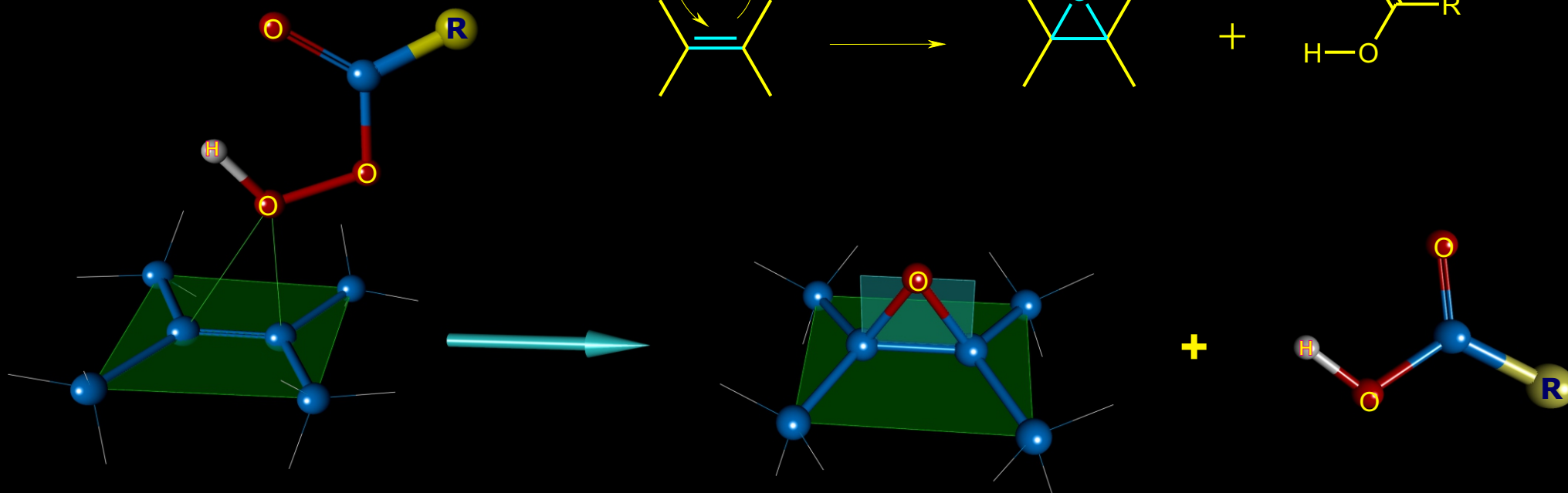
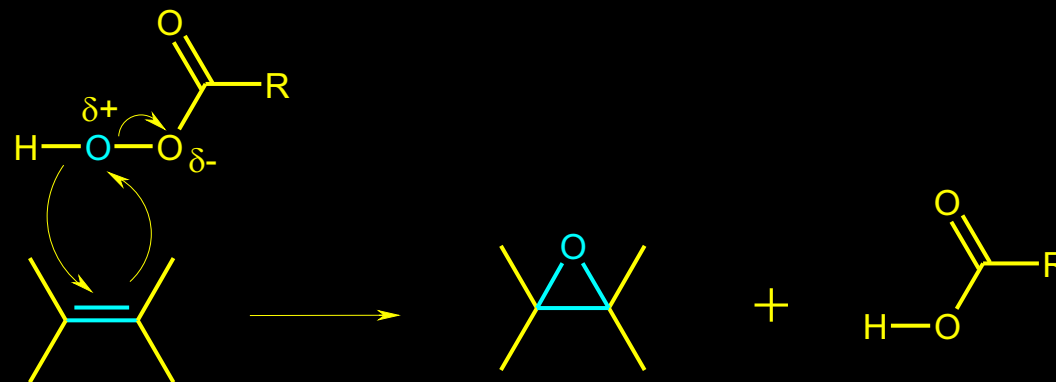
POSTAJANJE ETARA ADICIJOM ALKOHOLA NA ALKENE REAKCIJOM OKSIMERKUROVANJA



# EPOKSIDACIJE ALKENA

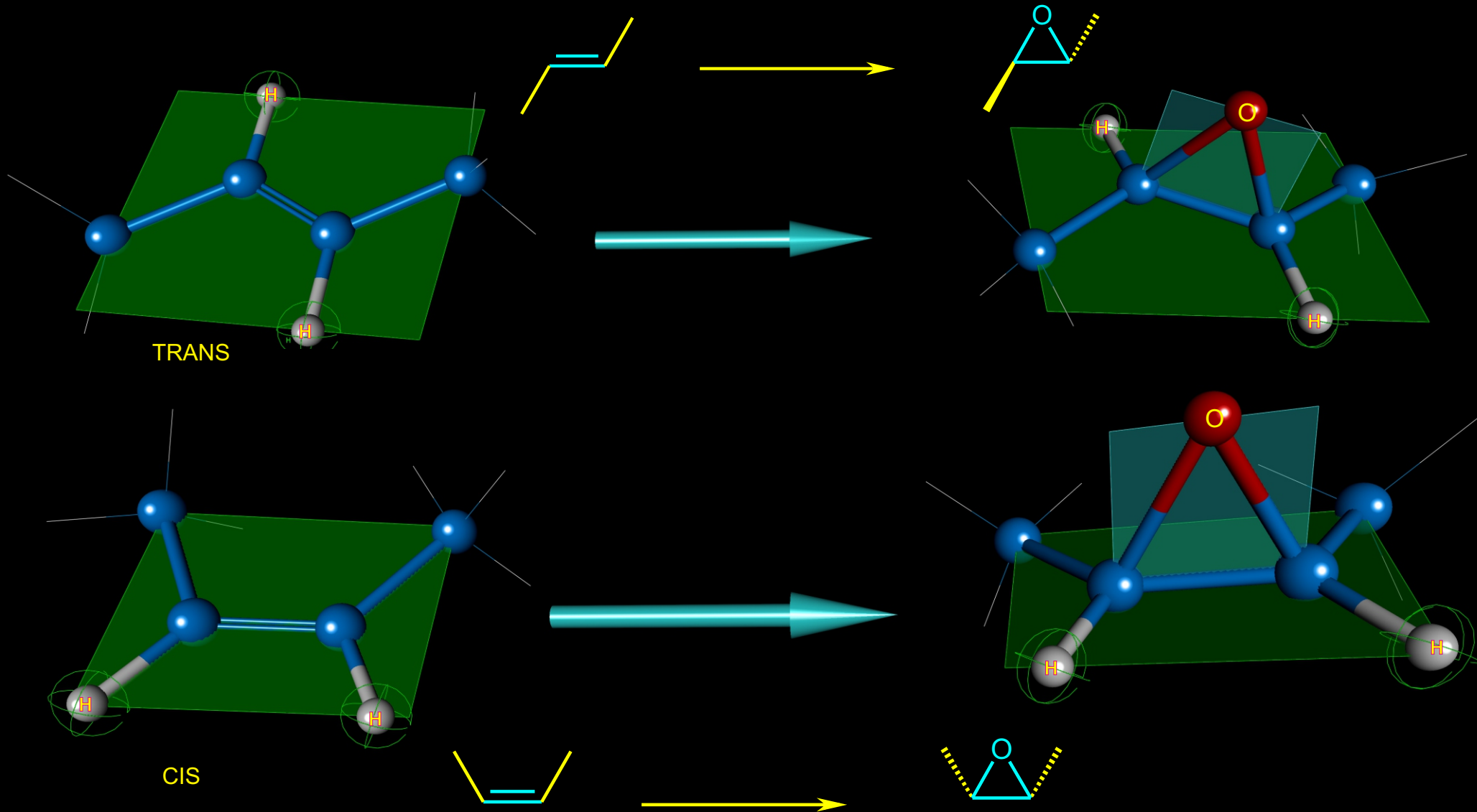


## MEHANIZAM EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA



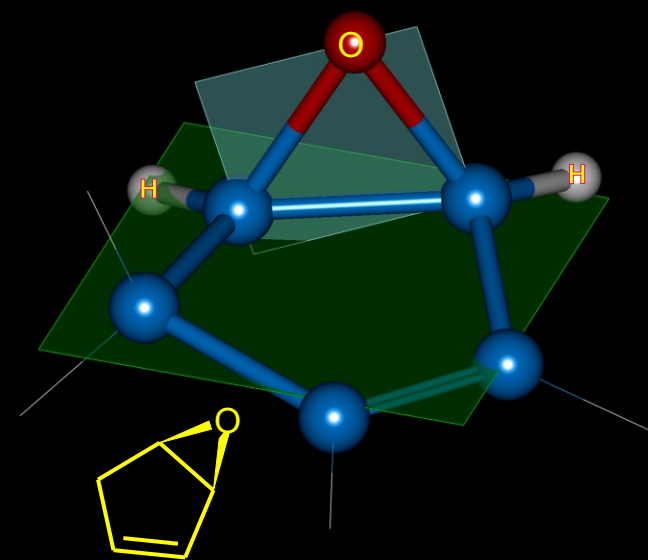
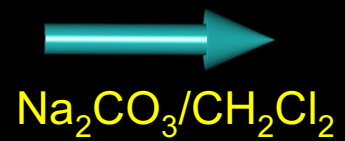
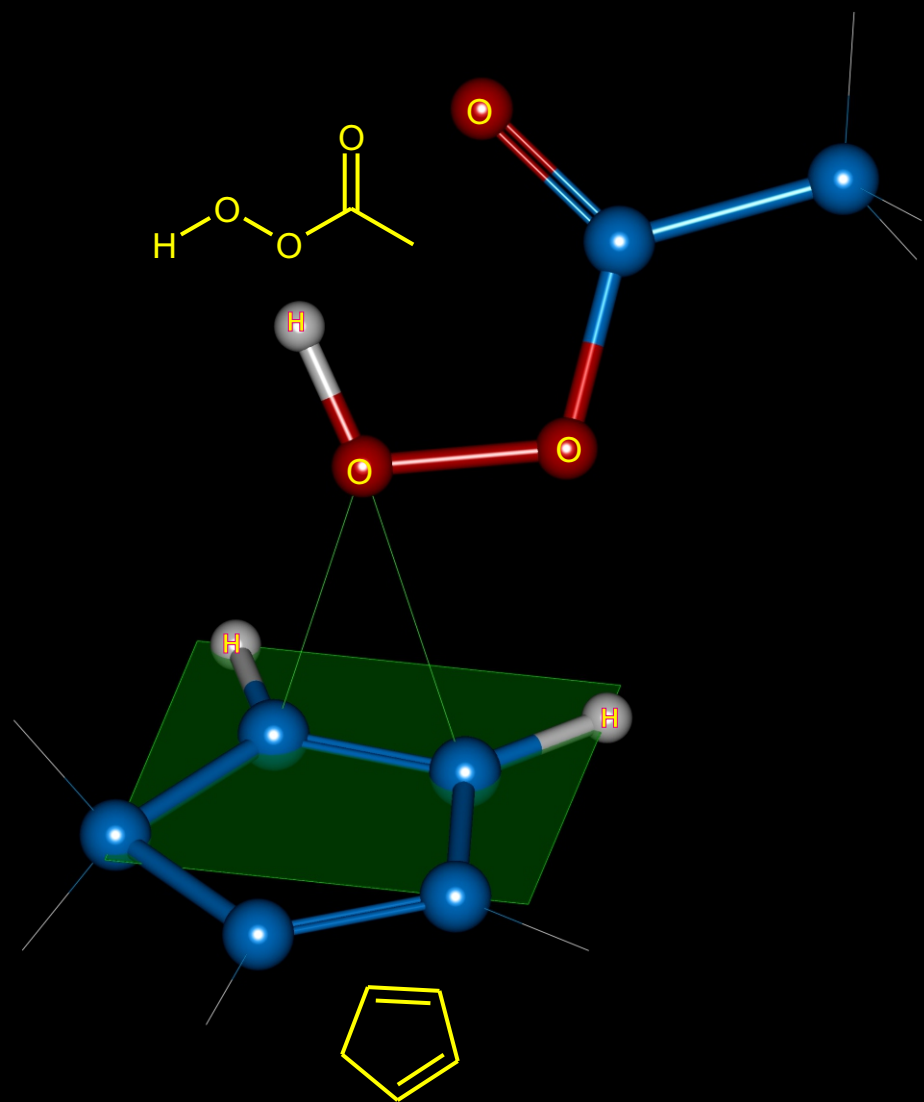


# STEREOHEMIJA EPOKSIDACIJE ALKENA



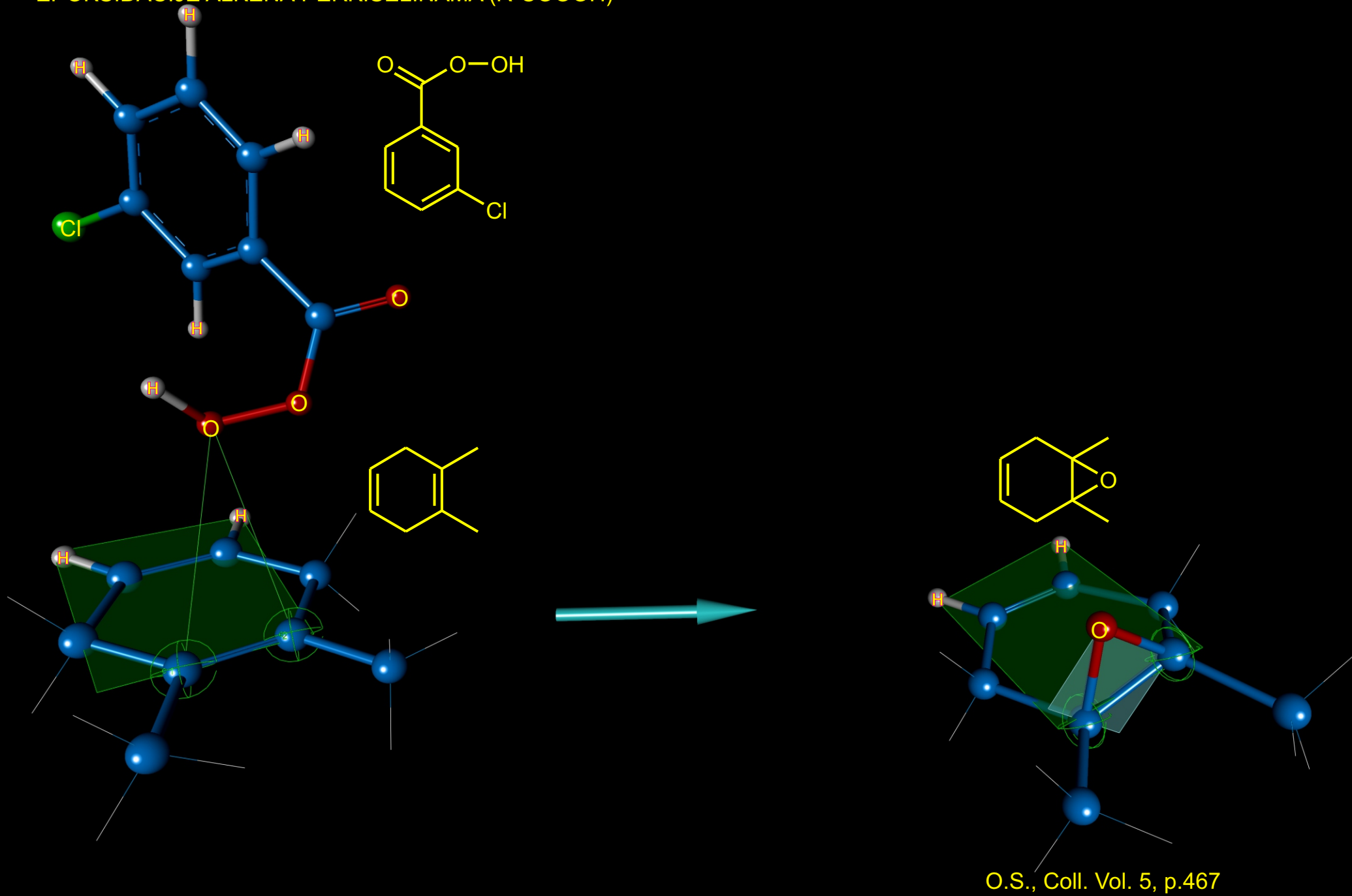
EPOKSIDACIJA JE STEREOSELEKTIVNA JER GRUPE KOJE SU U TRANS POLOŽAJU KOD ALKENA OSTAJU TRANS I KOD POSTALOG EPOKSIDA. ISTO VAŽI I ZA GRUPE KOJE IMAJU CIS KONFIGURACIJU

# EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA (R-COOOH)

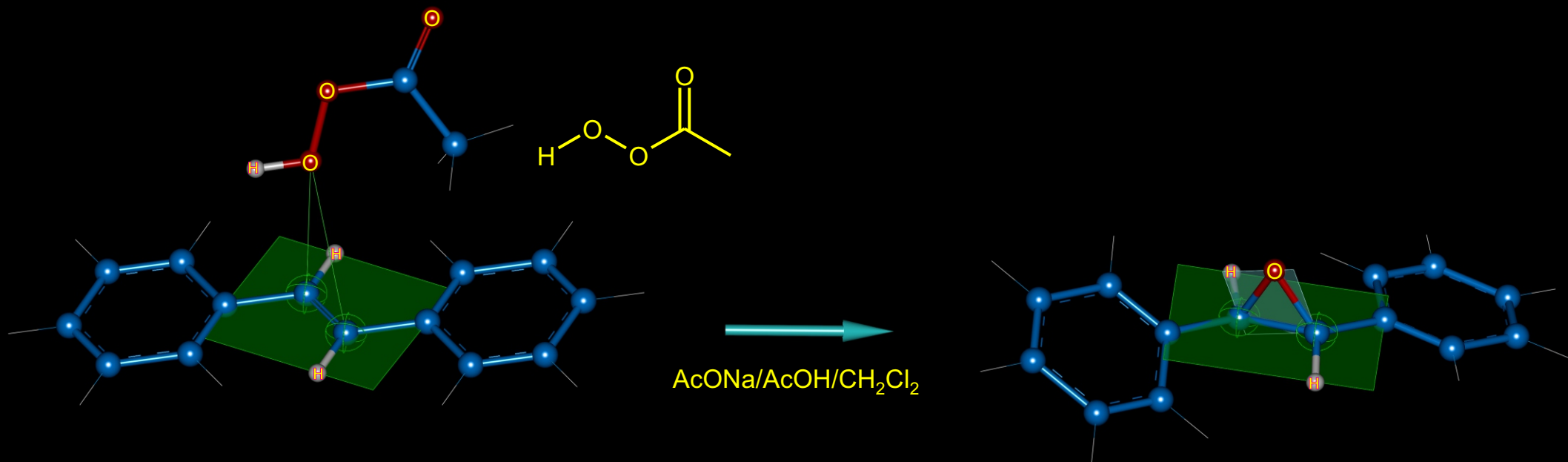


O.S., Coll. Vol. 5, p.414

# EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA (R-COOOH)



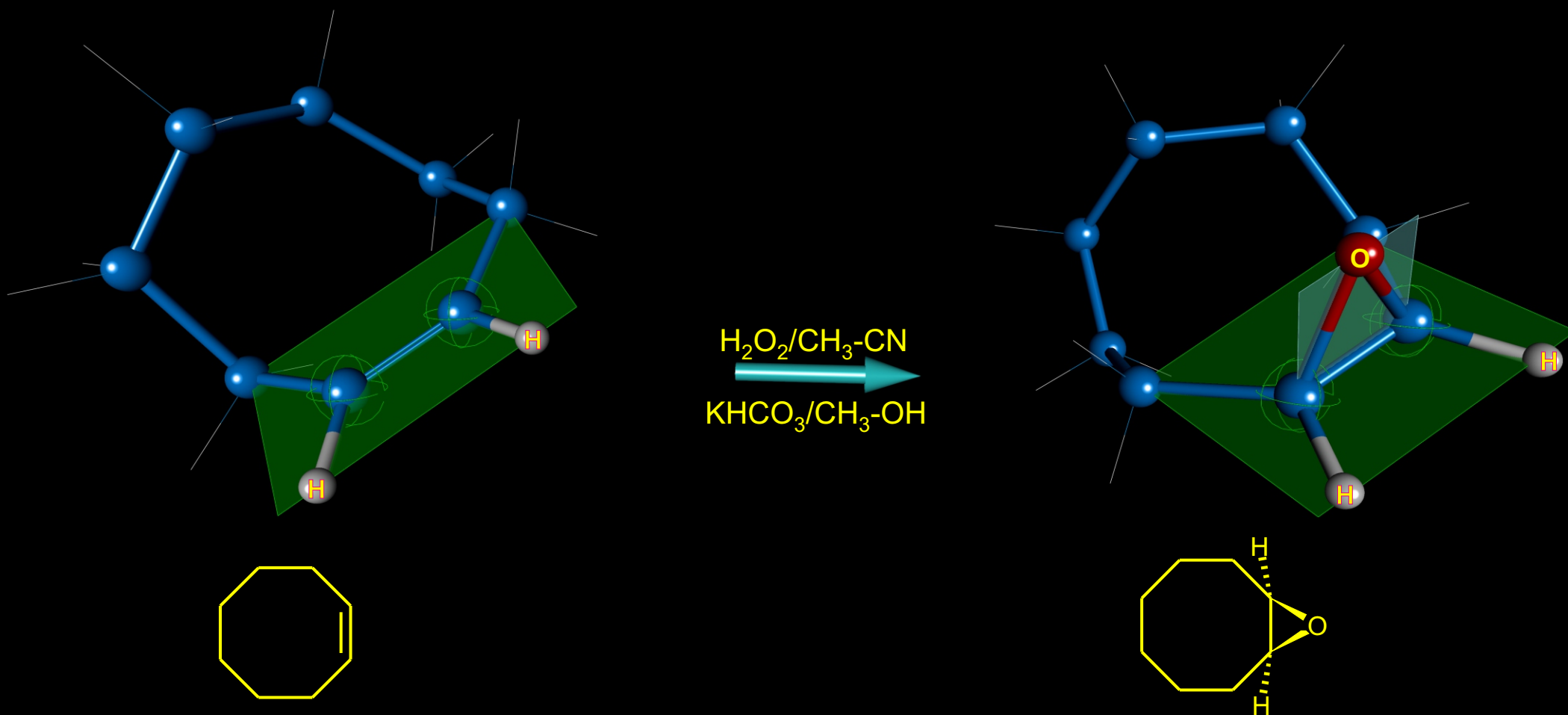
# EPOKSIDACIJE ALKENA PERKISELINAMA (R-COOOH)



## EPOKSIDACIJE ALKENA

EPOKSIDACIJE ALKENA VODONIK-PEROKSIDOM (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ILI ORGANSKIM PEROKSIDIMA R-O-O-R

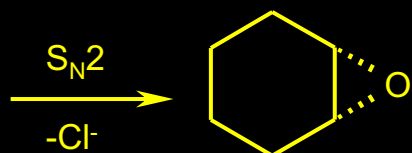
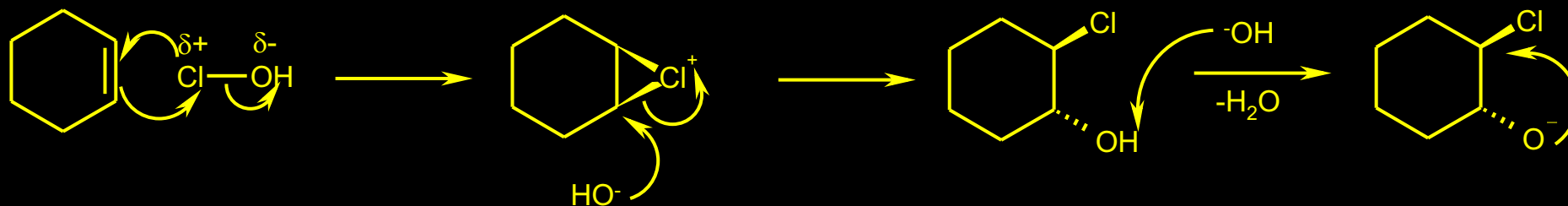
NEAKTIVIRANI (NEKONJUGOVANI) ALKENI TEŠKO REAGUJU SA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> POD OBIČNIM USLOVIMA, ALI U PRISUSTVU ACETONITRILA KAO KO-REAGENSA LAKO DOLAZI DO EPOKSIDACIJE



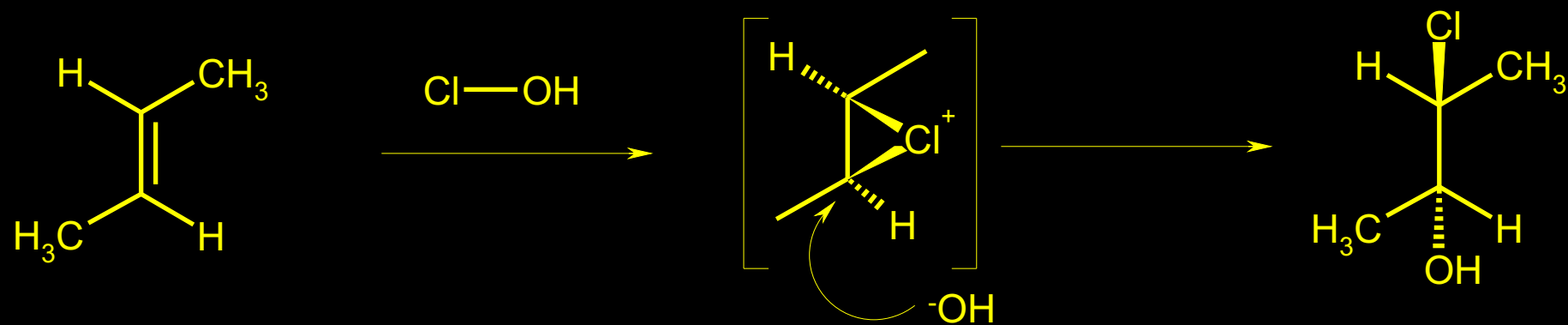
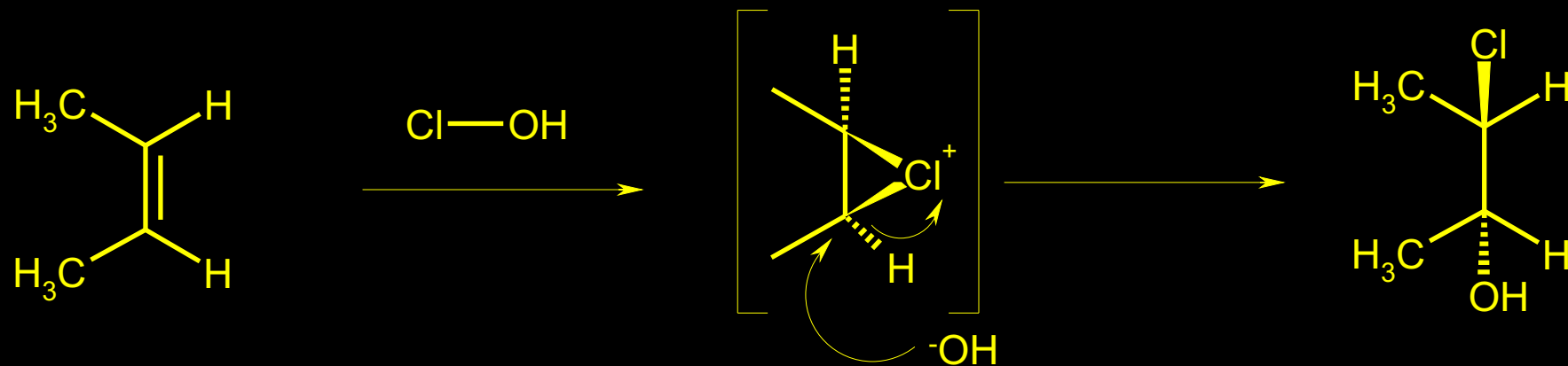
EPOKSIDI TAKOĐE POSTAJU IZ ALKENA U DVE FAZE - PRVO ADICIJOM HIPOHLORNE (HO-Cl) ili HIPOBROMNE KISELINE (HO-Br) A ZATIM CIKLIZACIJOM POSTALIH HLO- HIDRINA ILI BROM- HIDRINA, DO EPOKSIDA. U NEKIM SLUČAJEVIMA CIKLIZACIJA JE SPONTANA, TAKO DA SE INTERMEDIJERNI HALOHIDRINI NE IZOLUJU. POSTOJE BROJNE MODIFIKACIJE OVE METODE.

STEREOHEMIJA ADICIJE JE ANTI (SA SUPROTNIH STRANA DVOSTRUKE VEZE), ANALOGNO HLOROVANJU (Cl<sub>2</sub>) I BROMOVANJU (Br<sub>2</sub>).

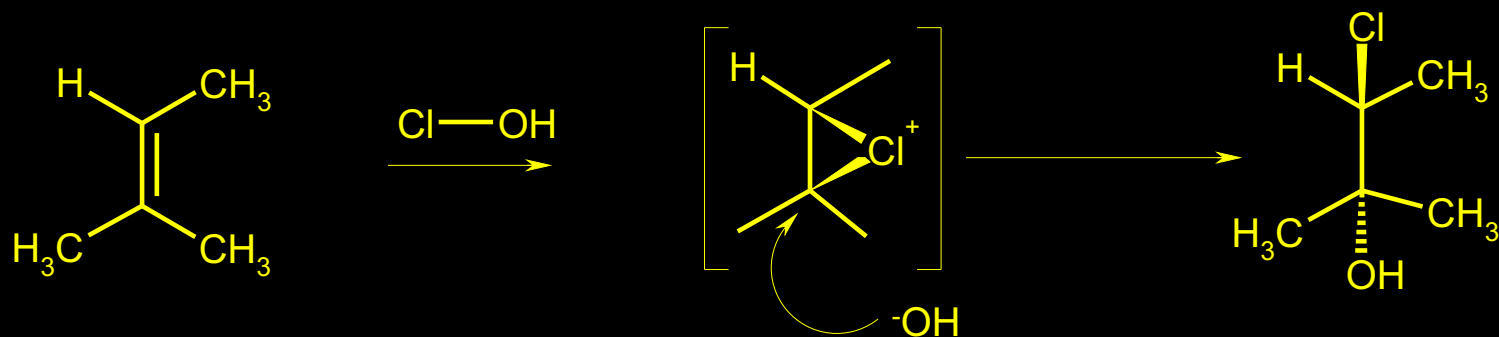
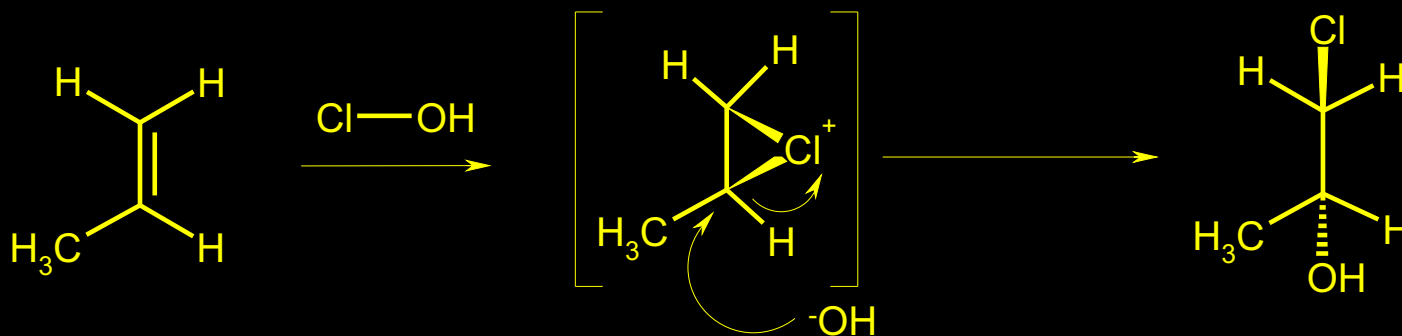
KOD CIKLIČNIH ALKENA POSTAJU TRANS HALO- HIDRINI.



STEREOHEMIJA JE DEFINISANA I KOD ACIKLIČNIH ALKENA: IZ Z DIJASTEREOMERA POSTAJE JEDAN, A IZ E DIJASTEREOMERA DRUGI STEREOIZOMERNI HALOHIDRIN.



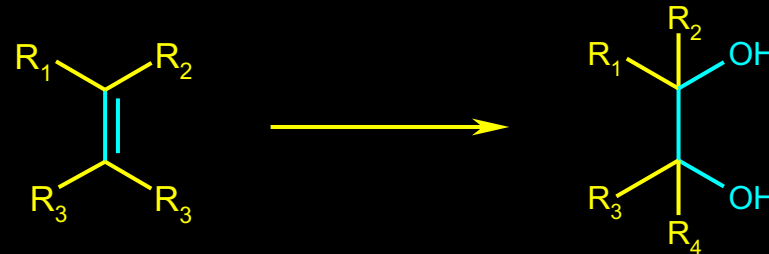
KOD ONIH ALKENA GDE JE JEDAN KRAJ DVOSTRUKE VEZE MANJE SUPSTITUISAN OD DRUGOG, HIDROKSILNA GRUPA SE UVODI NA VIŠE SUPSTITUISANI KRAJ (ADICIJA PO MARKOVNIKOVU)





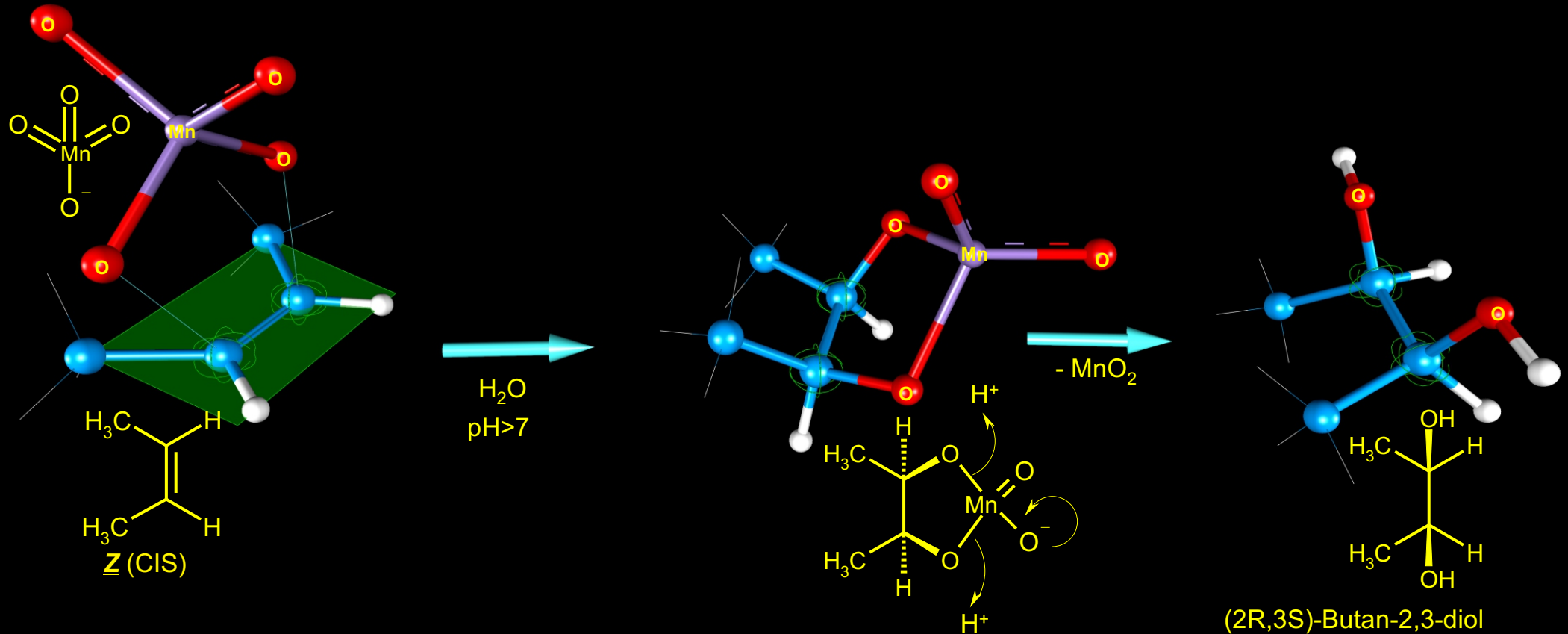
## HIDROKSILACIJE ALKENA

REAKCIJA ALKENA U KOJOJ POSTAJU 1,2-DIOLI (VICINALNI DIOLI) OZNAČAVA SE KAO HIDROKSILACIJA ALKENA

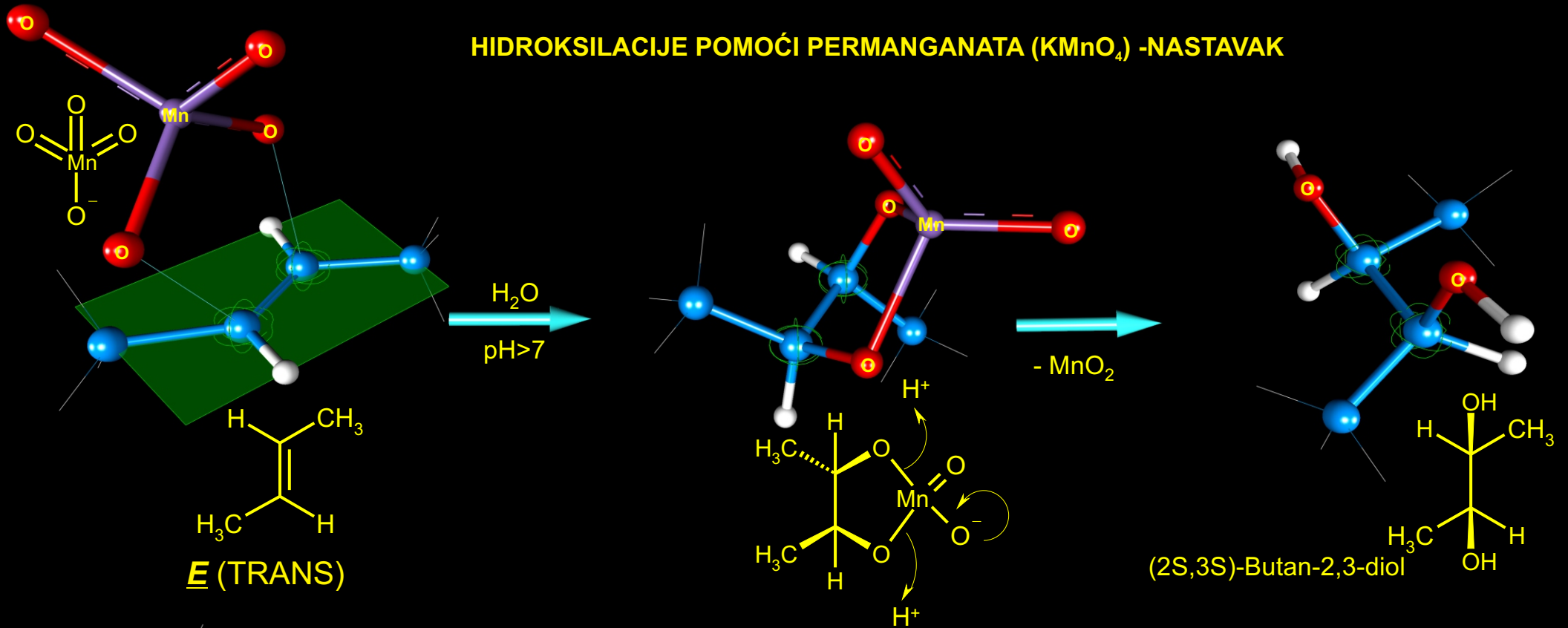


## HIDROKSILACIJE POMOĆI PERMANGANATA (KMnO<sub>4</sub>)

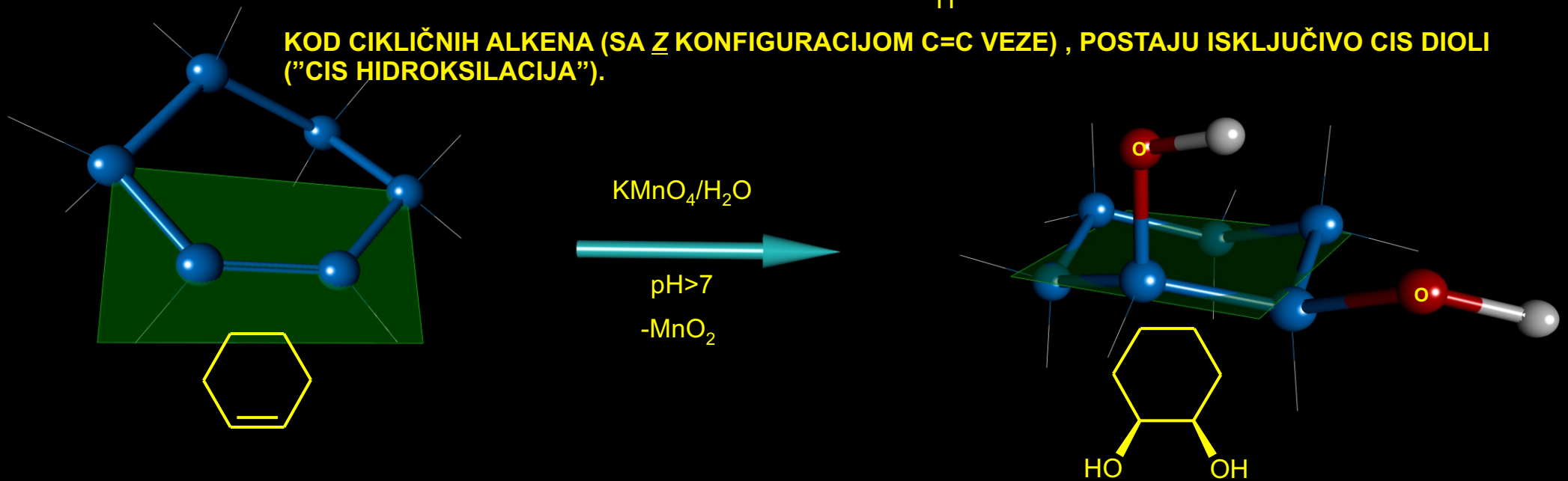
HIDROKSILACIJA ALKENA, U JEDNOJ FAZI, POSTIŽE SE DEJSTVOM ALKALNIH RASTVORA PERMANGANATA (KMnO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O, pH~9-11). KAO INTERMEDIJER POSTAJE NESTABILNI CIKLIČNI ESTAR MANGANA ČIJIM SE SPONTANIM RAZLAGANJEM FORMIRA DIOL (I TALOŽI MnO<sub>2</sub>). REAKCIJA JE STEREOSPECIFIČNA, JER SE HIDROKSILNE GRUPE UVEK UVODE SA ISTE STRANE RAVNI DVOSTRUKE VEZE (**SIN**) ŠTO ZNAČI DA IZ Z ALKENA POSTAJE SAMO JEDAN DIJASTEREOIZOMERNI DIOL, A IZ E IZOMERA ISKLJUČIVO DRUGI DIJASTEREOIZOMER.



## HIDROKSILACIJE POMOĆI PERMANGANATA (KMnO<sub>4</sub>) -NASTAVAK



KOD CIKLIČNIH ALKENA (SA Z KONFIGURACIJOM C=C VEZE) , POSTAJU ISKLJUČIVO CIS DIOLI ("CIS HIDROKSILACIJA").



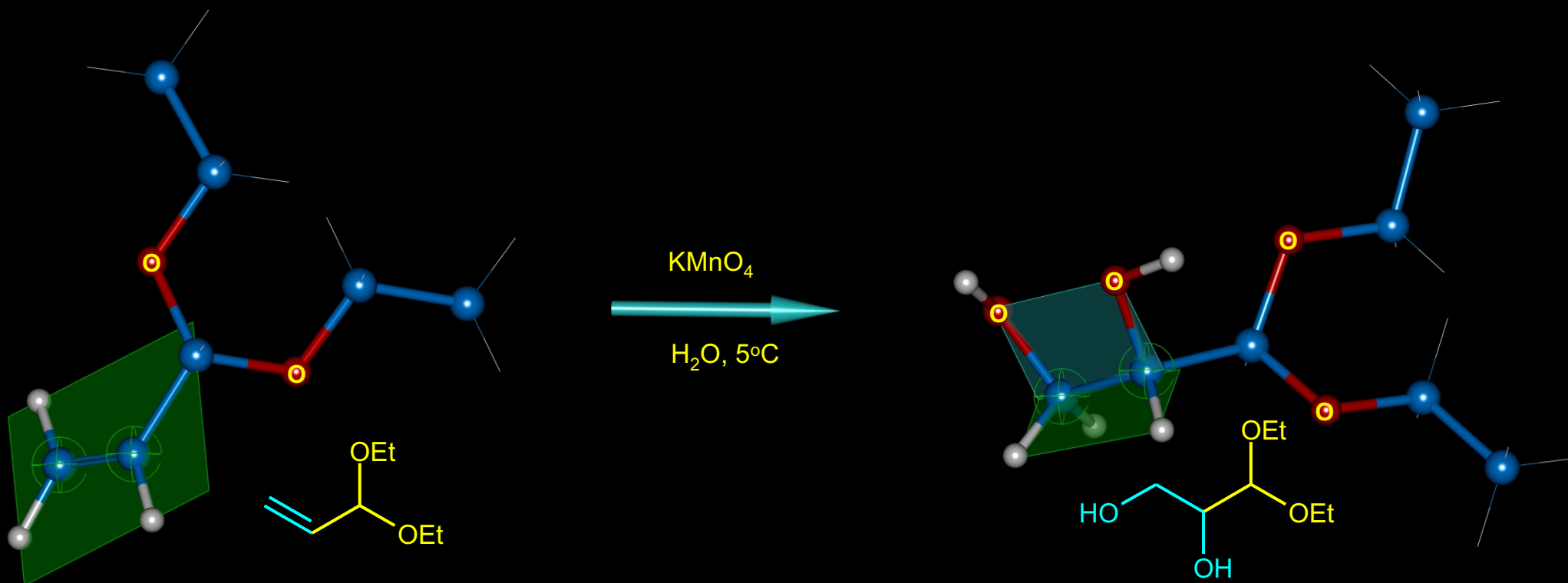
## HIDROKSILACIJE ALKENA POMOĆU PERMANGANATA - PRIMERI

PERMANGANAT JE VEOMA JAKO I RELATIVNO NESELEKTIVNO OKSIDACIONO SREDSTVO, STOGA SE OSETLJIVI ILI TEŽE PRISTUPAČNI ALKENSKI SUPSTRATI REĐE HIDROKSILUJU NA OVAJ NAČIN.

PRINOSI HIDROKSILOVANOG PROIZVODA NAJČEŠĆE SU <50%.

KAKO JE OKSIDACIONI POTENCIJAL PERMANGANATA SLABIJI NA VIŠIM pH VREDNOSTIMA, OVAJ REAGENS ISPOLJAVA VEĆU SELEKTIVNOST U ALKALNOJ SREDINI (POSTAJE MANJE SPOREDNIH PROIZVODA).

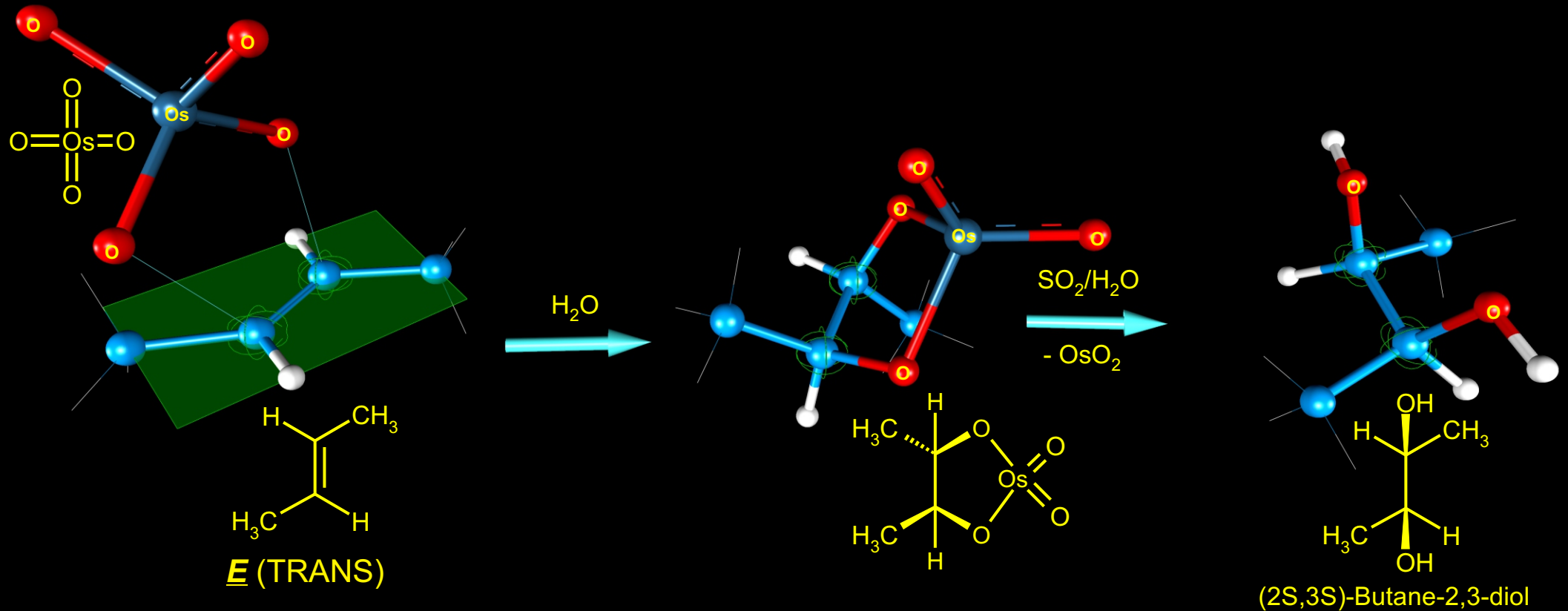
HIDROKSILACIJE POMOĆU  $MnO_4^-$  UOBIČAJENO SE IZVODE U DVOFAZNOM SISTEMU VODA/ALKEN, PRI pH VREDNOSTIMA 9-11.



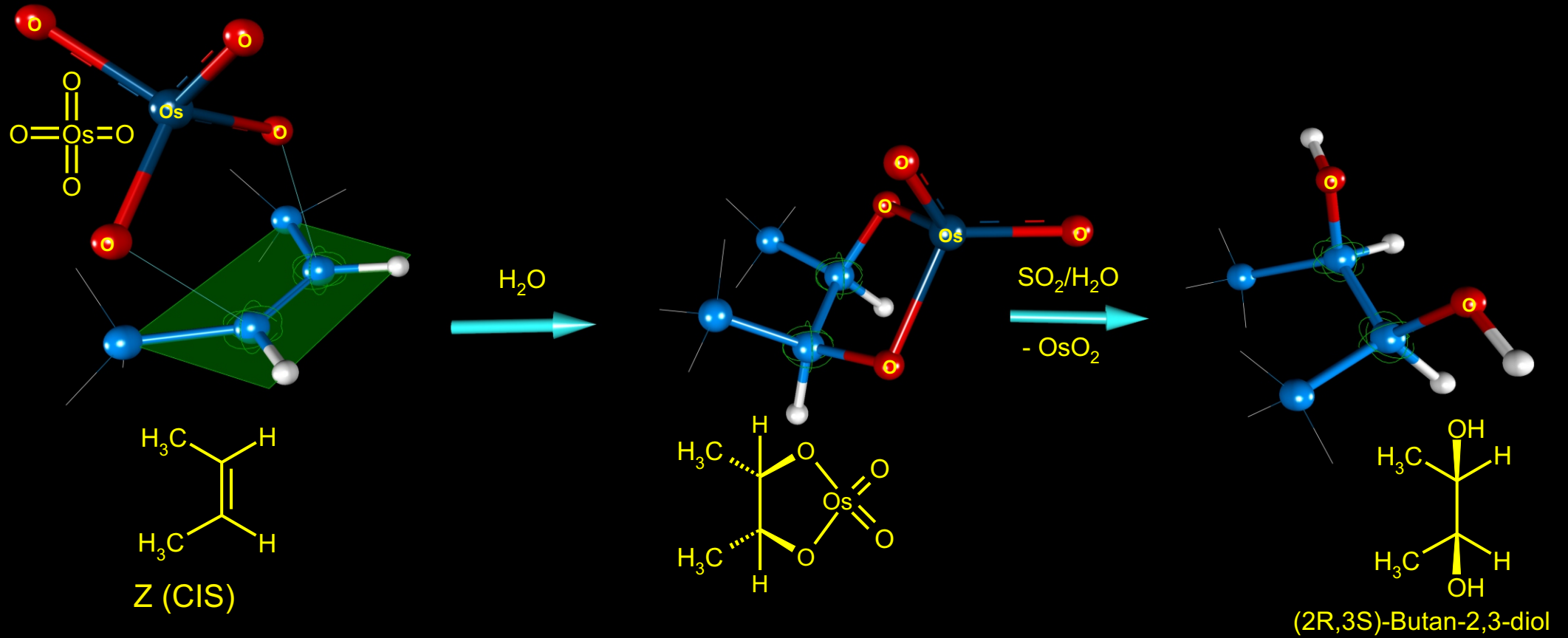
## HIDROKSILACIJE POMOĆI OSMIJUM-TETROKSIDA ( $\text{OsO}_4$ )

HIDROKSILACIJA ALKENA TAKOĐE SE POSTIŽE I PRIMENOM OSMIJUM TETROKSIDA ( $\text{OsO}_4$ ) KOJI SPORO ALI SKORO KVANTITATIVNO REAGUJE SA ALKENIMA, PRI ČEMU POSTAJU STABILNI, CIKLIČNI OSMATNI ESTRI. RAZLAGANJEM OVIH INTERMEDIJERA (NPR. POMOĆU  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  I DR.) IZOLUJU SE 1,2-DIOLI U VISOKIM PRINOSIMA (>90%).

I OVA REAKCIJA JE STEREOSPECIFIČNA NA ISTI NAČIN KAO I HIDROKSILACIJA POMOĆU  $\text{KMnO}_4$ , JER SE HIDROKSILNE GRUPE UVODE SA ISTE STRANE RAVNI DVOSTRUKE VEZE (*SIN*). DAKLE, IZ Z ALKENA POSTAJE SAMO JEDAN DIJASTEREOIZOMERNI DIOL, A IZ E ALKENA ISKLJUČIVO DRUGI DIJASTEREOIZOMER.



# HIDROKSILACIJE POMOĆI OSMIJUM-TETROKSIDA ( $\text{OsO}_4$ ) - NASTAVAK



## HIDROKSILACIJE ALKENA PREKO EPOKSIDNIH INTERMEJERA

ALKENI REAGUJU SA PERKISELINAMA (R-COOOH) PRI ČEMU POSTAJU EPOKSIDI KOJI SE LAKO IZOLUJU ( REAKCIJA JE OPŠTEG KARAKTERA). MEĐUTIM, U NEKIM SLUČAJEVIMA, POSTALI EPOKSIDI SPONTANO REAGUJU DALJE, PODLEŽU NUKLEOFILNOM NAPADU VODE I NASTAJU 1,2-DIOLI KAO KRAJNJI PROIZVOD.

ZBOG REAKCIONOG MEHANIZMA (PREKO EPOKSIDNOG INTERMEJERA), HIDROKSILACIJA C=C VEZE SE VRŠI ANTI, ŠTO USLOVLJAVA DRUGAČIJU STEREOHEMIJU U ODNOSU NA DIOLE SINTETISANE SIN HIDROKSILACIJOM. TAKO HIDROKSILACIJOM CIKLIČNIH ALKENA UVEK POSTAJU *trans* DIOLI.

