

HIDROBOROVANJE ALKENA

REAKCIJE ALKENA SA BORANOM -



JEDNOSTAVNI (NE-KOMPLEKSNI) HIDRID BORA

POZNAT JE KAO BORAN (BH_3).

JEDINJENJE JE IZUZETNO REAKTIVAN

I ZAPALJIV GAS.

DOBIJA SE RAZLIČITIM HEMIJSKIM

REAKCIJAMA, LABORATORIJSKI I

INDUSTRIJSKI UOBIČAJENO SE

KORISTI U OBLIKU RASVORA U

ORGANSKIM RASTVARAČIMA, SA KOJIMA

GRADI KOMPLEKSE RAZLIČITE STABILNOSTI.

MNOGI OVAKVI KOMPLEKSI SU I KOMERCIJALNO

DOSTUPNI, UOBIČAJENO U OBLIKU RASTVORA U

SPECIJALNIM PAKOVANJIMA SA SEPTUMOM

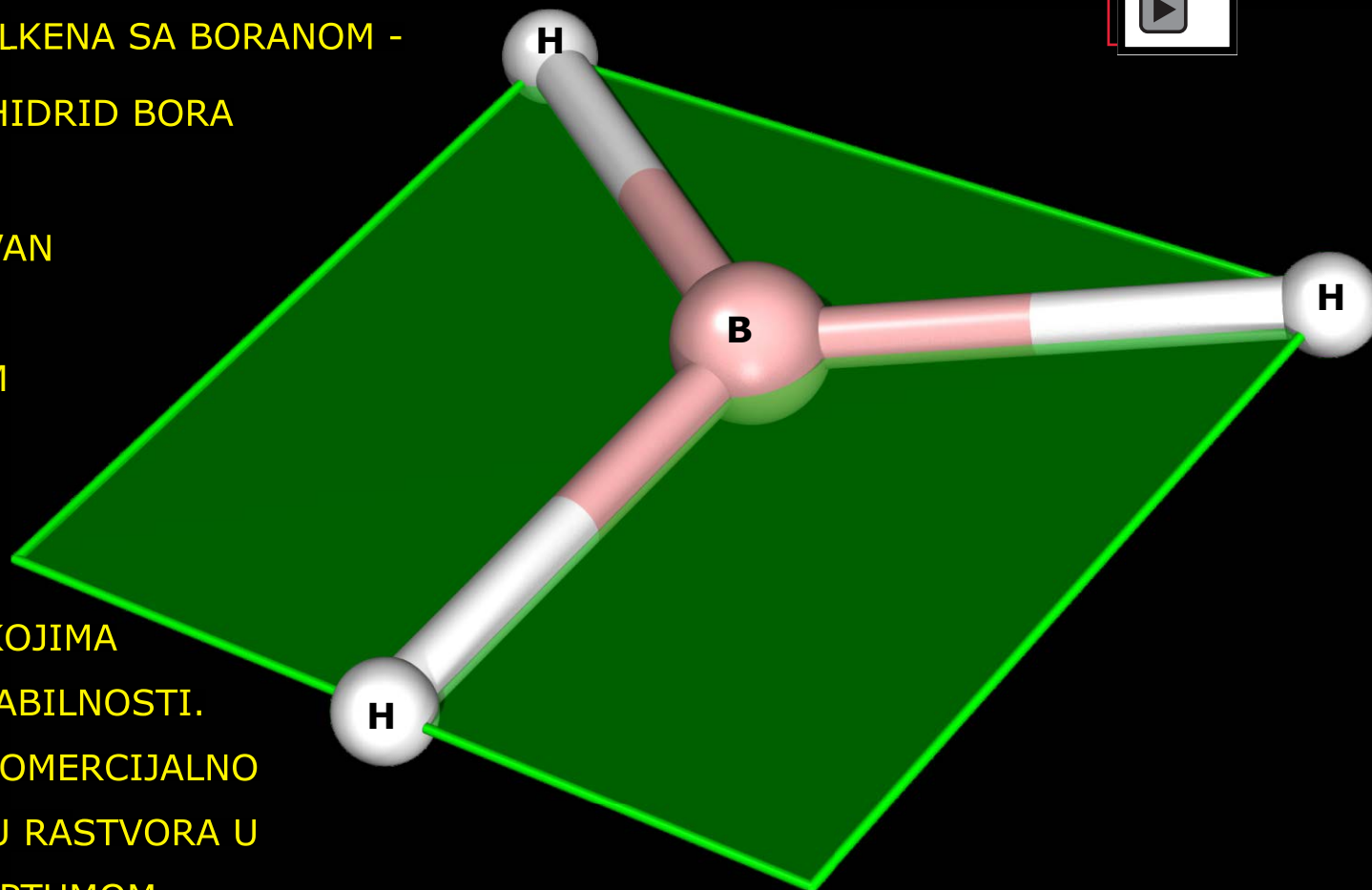
(npr. SIGMA-ALDRICH, SURE/SEAL SISTEM).

ZAHTEVAJU POSEBNE NAČINE RUKOVANJA,

KAKO BI SE IZBEGAO KONTAKT SA KISEONIKOM

I VLAGOM (UOBIČAJENO SE KORISTE POSEBNI

ŠPRICEVI I IGLE).

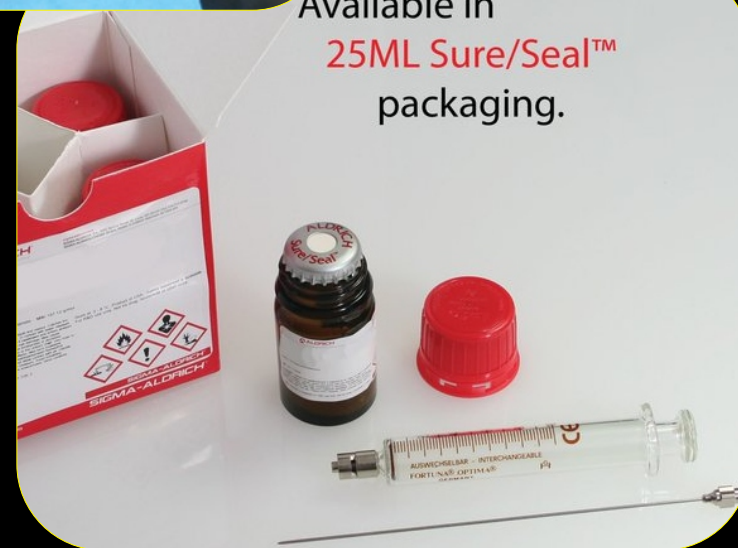


HIDROBOROVANJE ALKENA

METODI RUKOVANJA HEMI-KALIJAMA OSETLJIVIM NA VLAGU I KISEONIK (UKLJUČUJUĆI I REAGENSE KOJI SADRŽE BH_3)



Available in
25ML Sure/Seal™
packaging.



HIDROBOROVANJE ALKENA

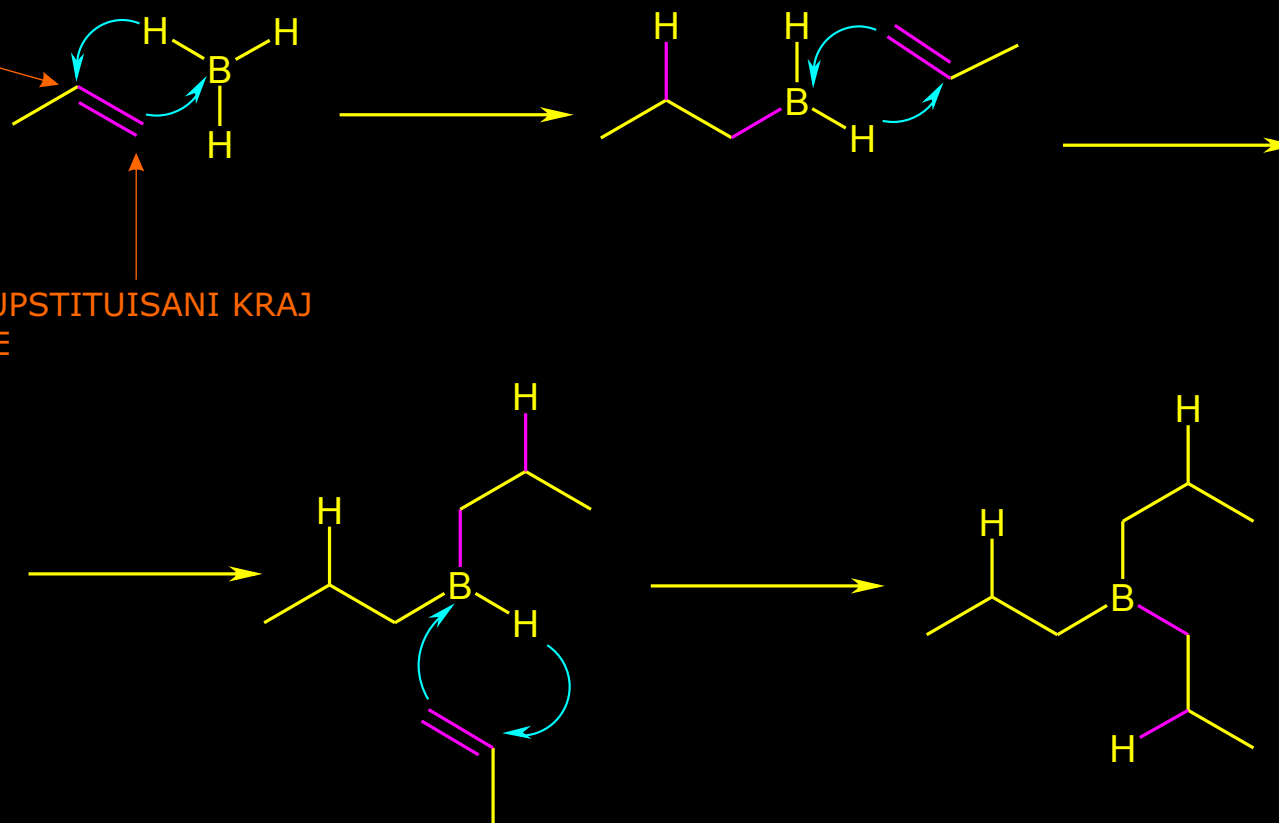


REAKCIJA BORANA (BH_3) SA ALKENIMA. PRIMER: ADICIJA BH_3 NA PROPEN. ADICIJA SE VRŠI SUKCESIVNO, U TRI FAZE. REAKCIJA SE ZAVRŠAVA KADA SE SVE TRI B-H VEZE ZAMENE B-C VEZAMA. DAKLE, U OPŠTEM SLUČAJU JEDAN MOL BH_3 SE ADIRA NA TRI MOLA ALKENA, PRI ČEMU POSTAJE TRI-ALKIL-BORAN.

ADICIJA BORANA (BH_3) NA ALKENE JE (PRAKTIČNO) UVEK REGIOSELEKTIVNA: VEZA C-B POSTAJE NA MANJE SUPSTITUISANOM KRAJU ALKENA.

VIŠE SUPSTITUISANI KRAJ
C=C VEZE

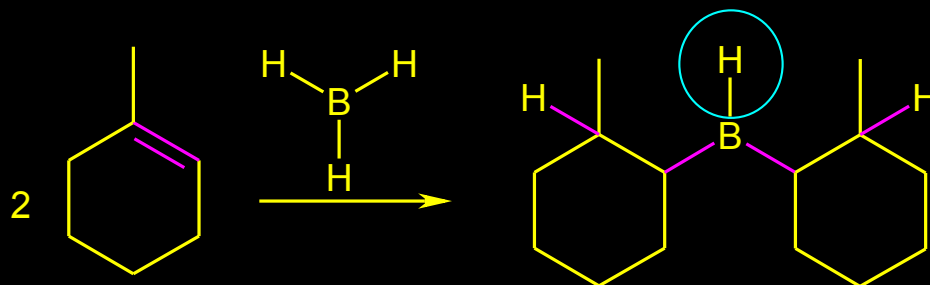
MANJE SUPSTITUISANI KRAJ
C=C VEZE



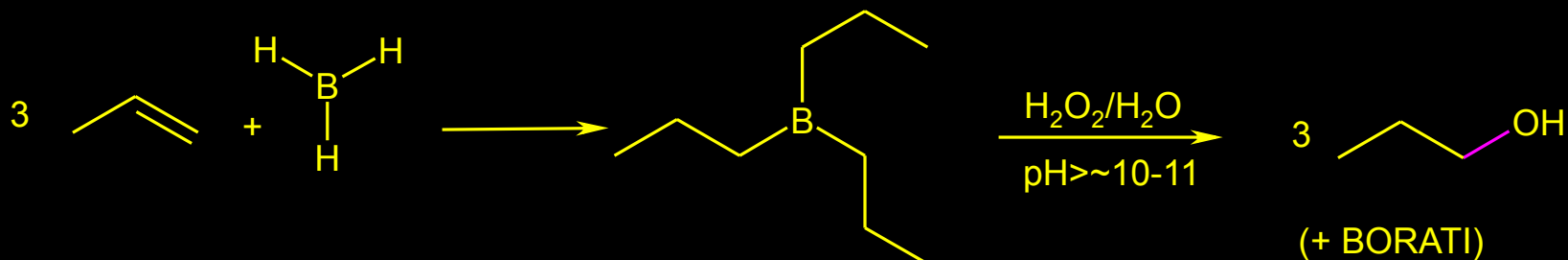
HIDROBOROVANJE ALKENA



UKOLIKO JE ALKEN VOLUMINOZAN, ADICIJA SE ZAUSTAVLJA POSLE DRUGE FAZE (ILI REĐE POSLE PRVE FAZE). OVAKO POSTALI DI-ALKIL-BORANI I DALJE SADRŽENE JEDNU B-H VEZU KOJA JE REAKTIVNA I KORISTE SE KAO REAGENSI KOJI SU SELEKTIVNIJI OD SAMOG BH_3 .



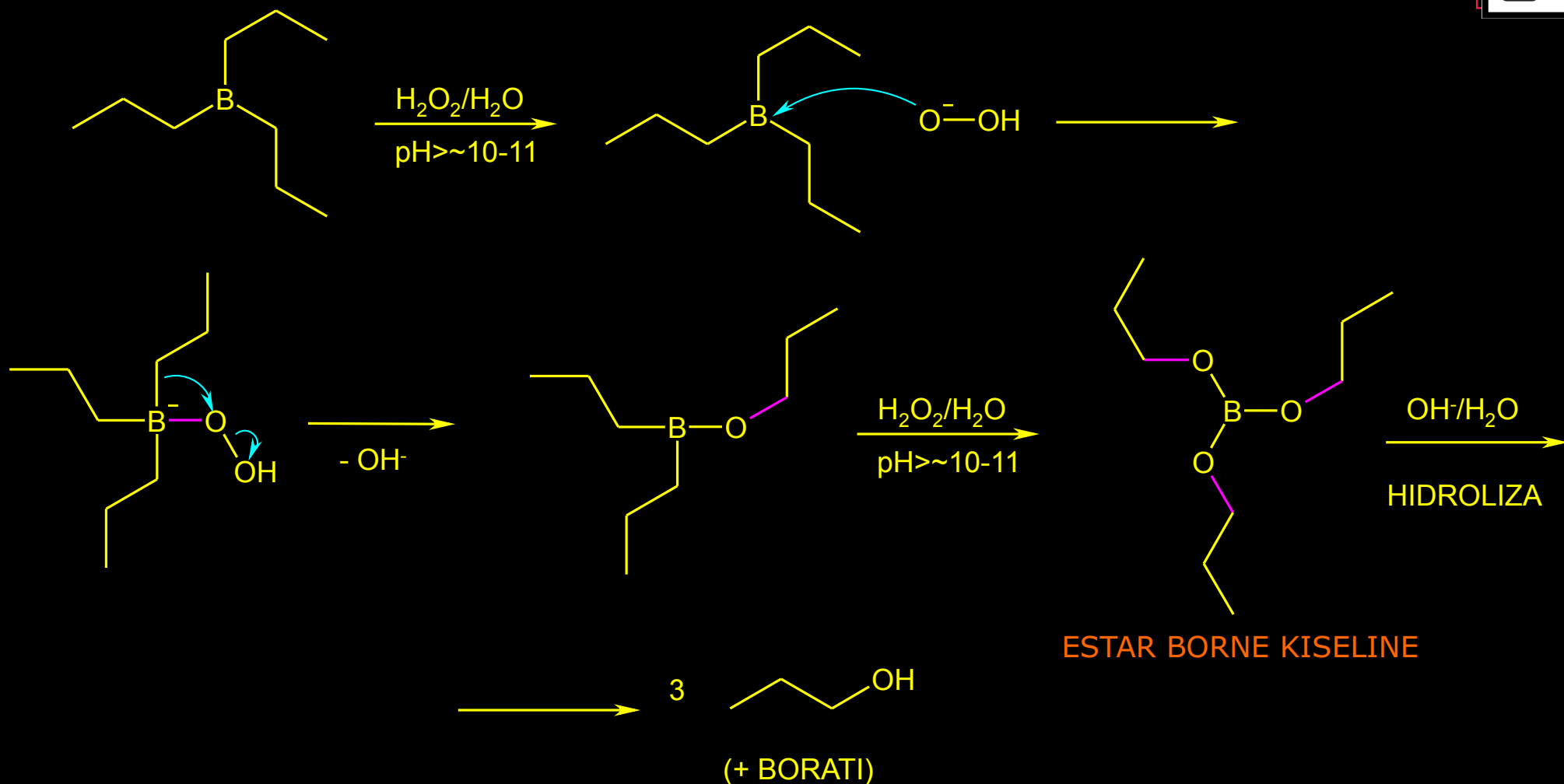
ZNAČAJNA PRIMENA ALKIL-BORANA JE SINTEZA ALKOHOLA IZ ALKENA. ALKOHOLI POSTAJU KADA SE ALKIL-BORANI OKSIDUJU VODONIK-PEROKSIDOM, POD ALKALNIM USLOVIMA.



HIDROBOROVANJE ALKENA

SAMO INFORMATIVNO

MEHANIZAM OKSIDACIJE ALKIL-BORANA. SVE TRI B-C VEZE SE OKSIDUJU, PREKO INTERMEDIJERA KOJI SADRŽI 4-KOVALENTNI ATOM BORA (KAO ANJON). DOLAZI DO KARAKTERISTIČNOG Premeštanja, KAO ŠTO JE PRIKAZANO U SHEMI. POSTALI ESTAR BORNE KISELINE HIDROLIZUJE, POD REAKCIONIM USLOVIMA, DO ALKOHOLA:



HIDROBOROVANJE ALKENA

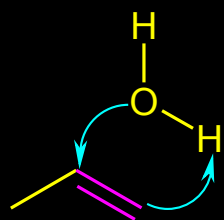


PRIMENA REAKCIJE DOBIJANJA ALKOHOLA IZ ALKENA PREKO ALKIL-BORNA.

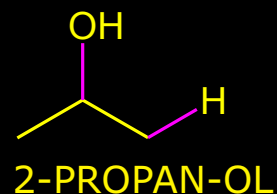
REAKCIJA SE PRIMENJUJE ZBOG SVOJE REGIO-SELEKTIVNOSTI.

DIREKTNOM ADICIJOM VODE NA ALKENE POSTAJU VIŠE SUPSTITUISANI ALKOHOLI, DOK INDIREKTNOM ADICIJOM (PREKO ALKIL-BORNA) POSTAJU MANJE SUPSTITUISANI ALKOHOLI.

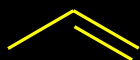
U SINTETIČKOM SMISLU, OVO JE OD VELIKOG ZNAČAJA.



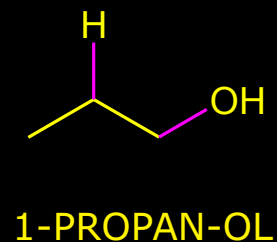
DIREKTNNA ADICIJA
VODE



VIŠE SUPSTITUISAN
ALKOHOL



ALKIL-BORAN
zatim OKSIDACIJA



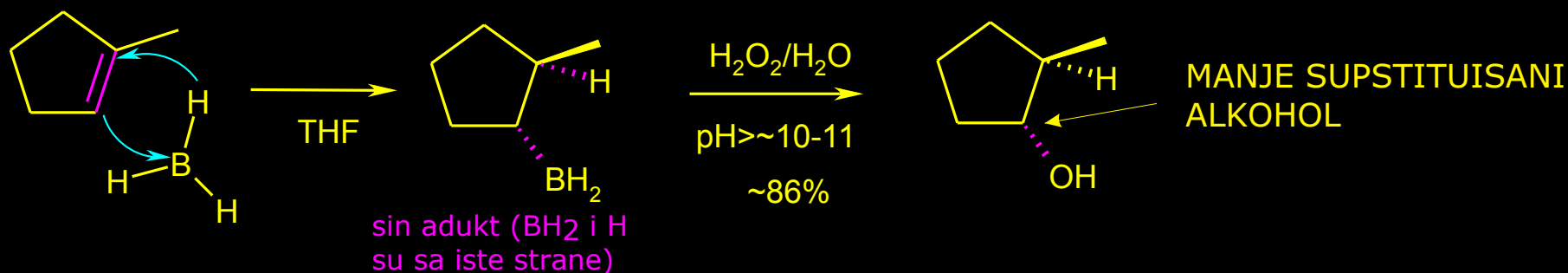
MANJE SUPSTITUISAN
ALKOHOL

HIDROBOROVANJE ALKENA

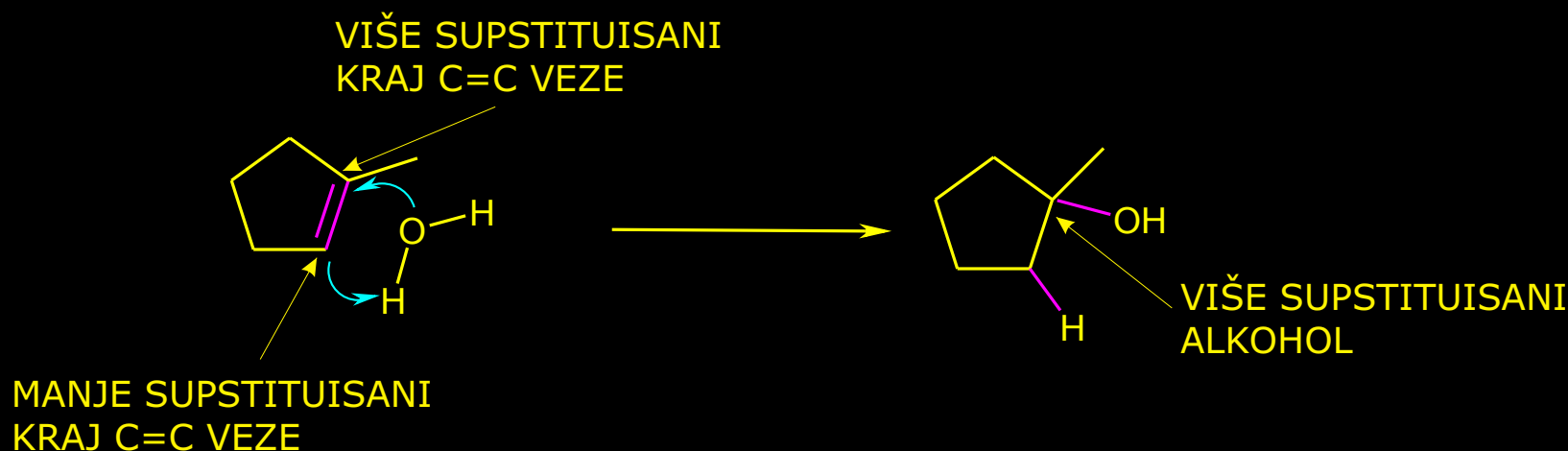


ADICIJA BORANA VRŠI SE SA ISTE STRANE C=C VEZE (TO SE OZNAČAVA KAO *sin* ADICIJA). PRI OKSIDACIJI POSTALOG ALKIL BORANA ALKALNIM RASTVOROM VODONIK PEROKSIDA, VEZA C-B SE SELEKTIVNO RASKIDA I POSTAJE C-OH VEZA SA ISTOM KONFIGURACIJOM. OVO JE KARAKTERISTIČNO ZA SVE ALKENE, ALI SE NAJLAKŠE UOČAVA KOD CIKLIČNIH. PRIMER PRIKAZUJE HIDROBOROVANJE CIKLIČNOG ALKENA 1-METIL-CIKLOPENT-1-EN-a.

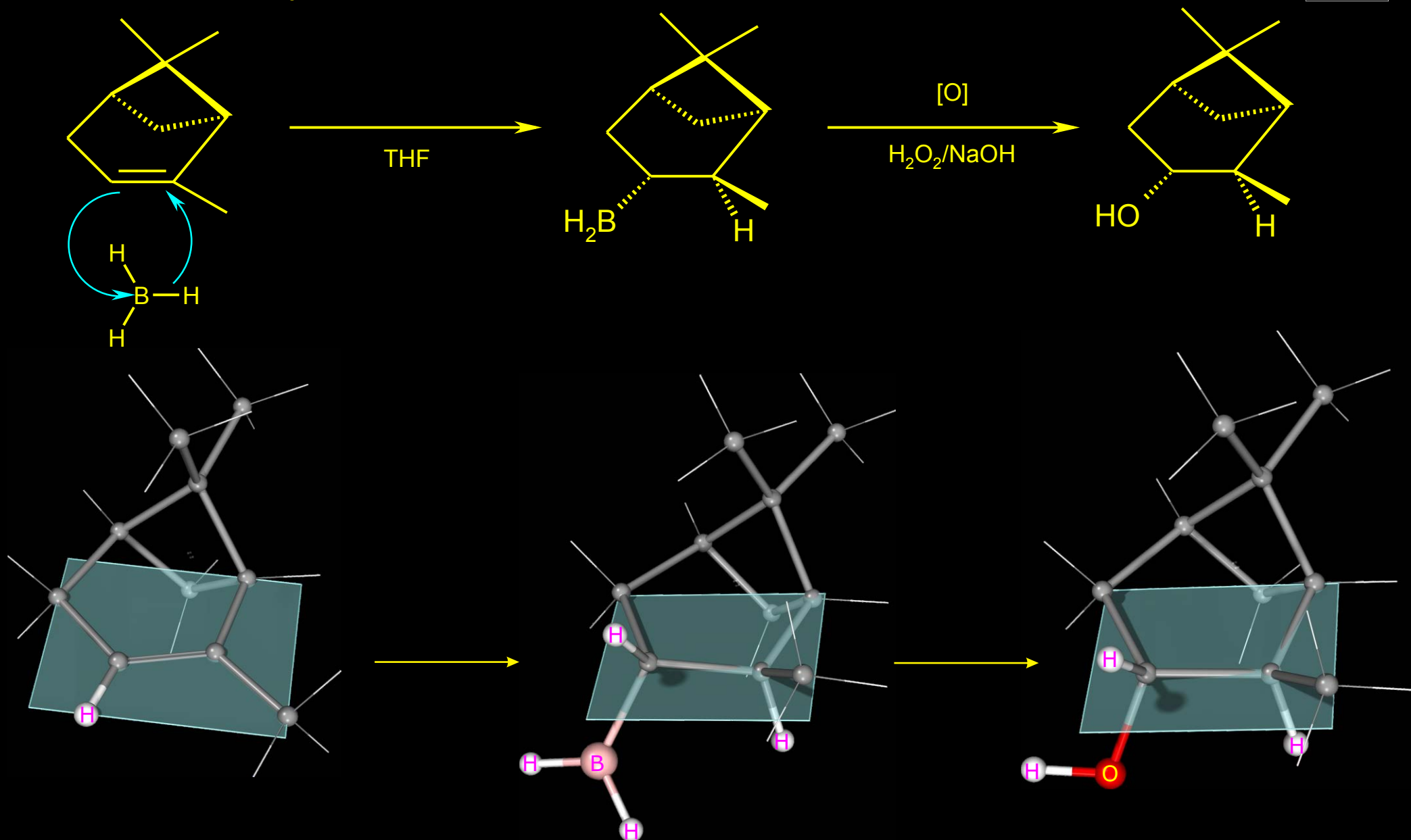
ADICIJA VODE PO ANTI-MARKOVNIKOVU (METODOM HIDROBOROVANJA).



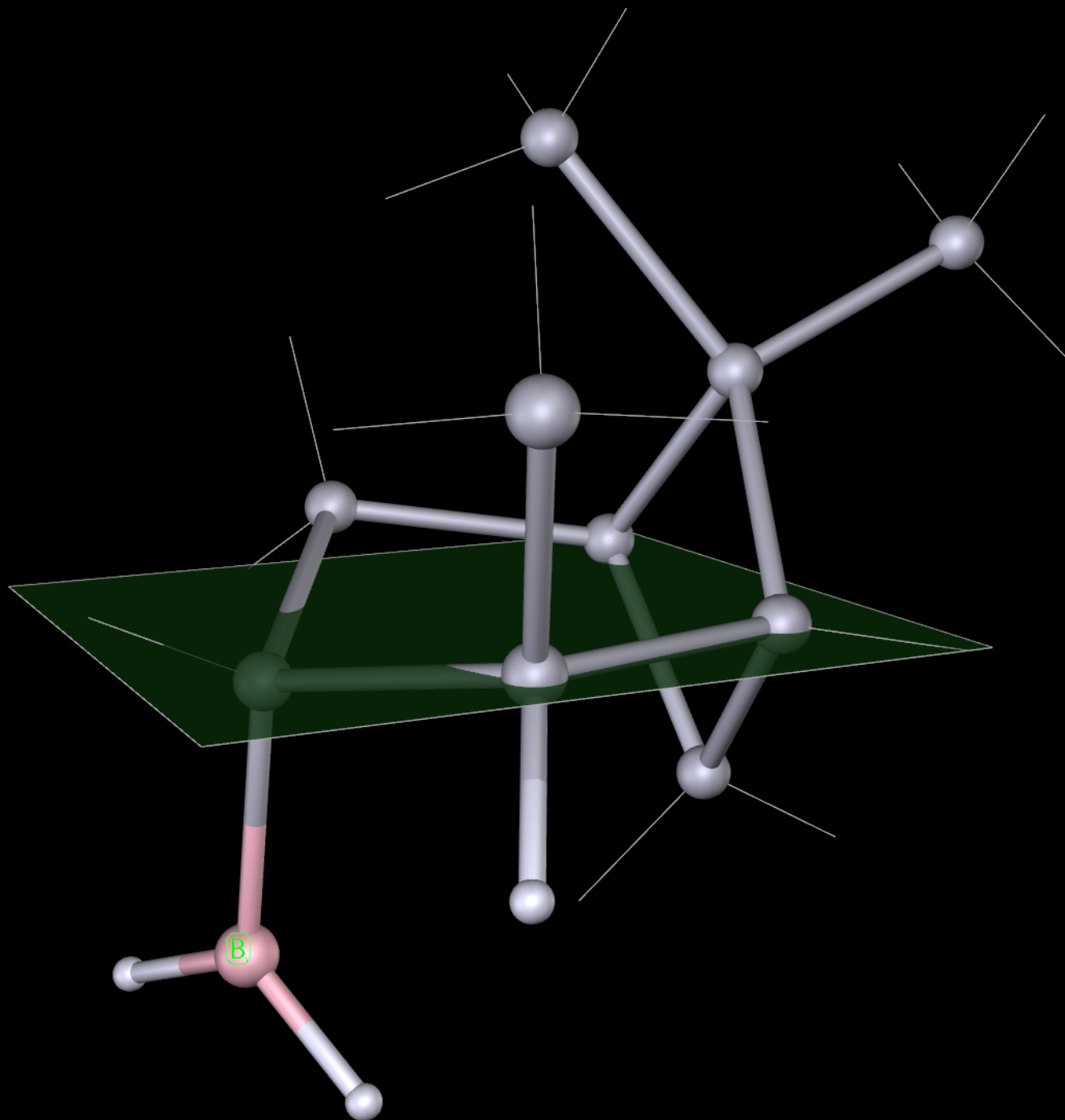
ADICIJA VODE PO MARKOVNIKOVU (DIREKTNA ADICIJA VODE ILI OKSIMERKUROVANJE).



HIDROBOROVANJE BICIKLičNOG HIRALNOG ALKENA (TERPEN BIOGENOG POREKLA) - OH GRUPA SE UVODI NA MANJE SUPSTITUISANOM KRAJU C=C VEZE (TJ. VRŠI SE INDIREKTNA ADICIJA VODE PO ANTI-MARKOVNIKOVU)



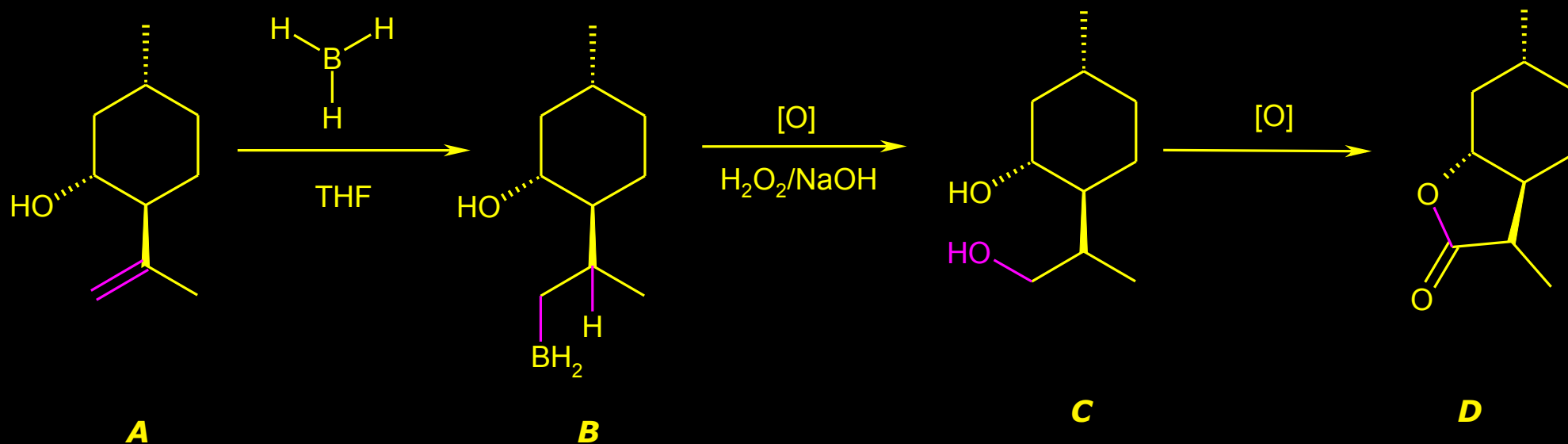
3D STRUKTURA AKTIVNI MODEL:



PRIMENA HIDROBOROVANJA U SINTEZI SLOŽENIJIH HIRALNIH MOLEKULA

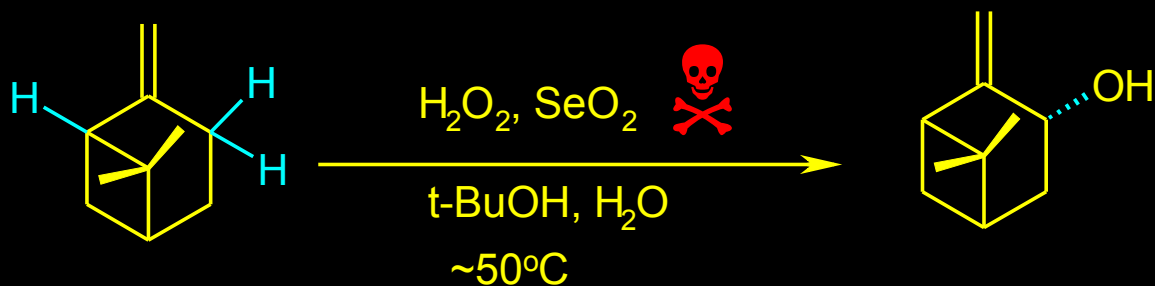
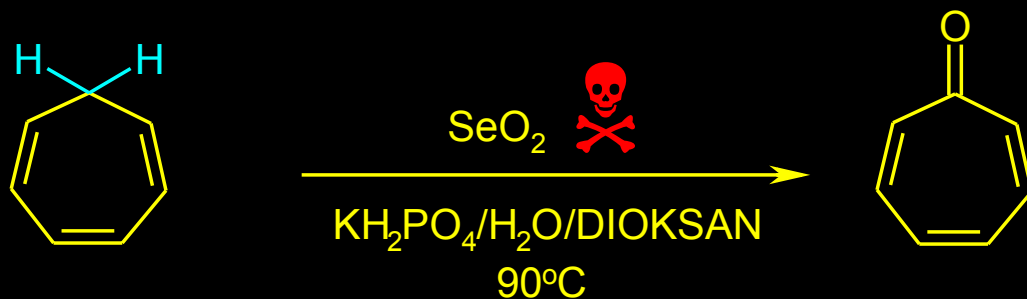
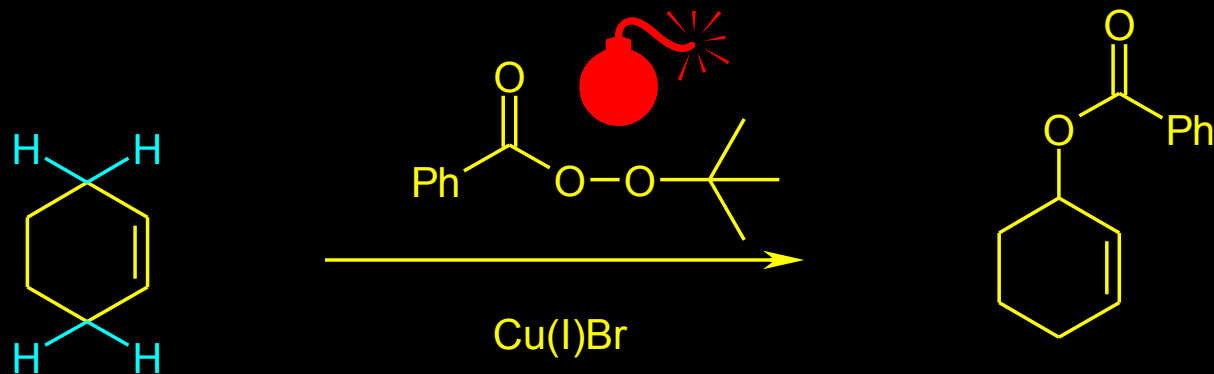


HIDROBOROVANJEM CIKLIČNOG HIRALNOG ALKENA (TERPEN BIOGENOG POREKLA) - POSTAJE DI-OL **C** KOJI SE ZATIM SELEKTIVNOM OKSIDACIJOM KONVERTUJE DO LAKTONA **D**.

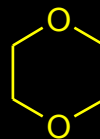




ALILNE OKSIDACIJE



DIOKSAN, ETARSKI RASTAVARAČ KOJI SE MEŠA SA VODOM



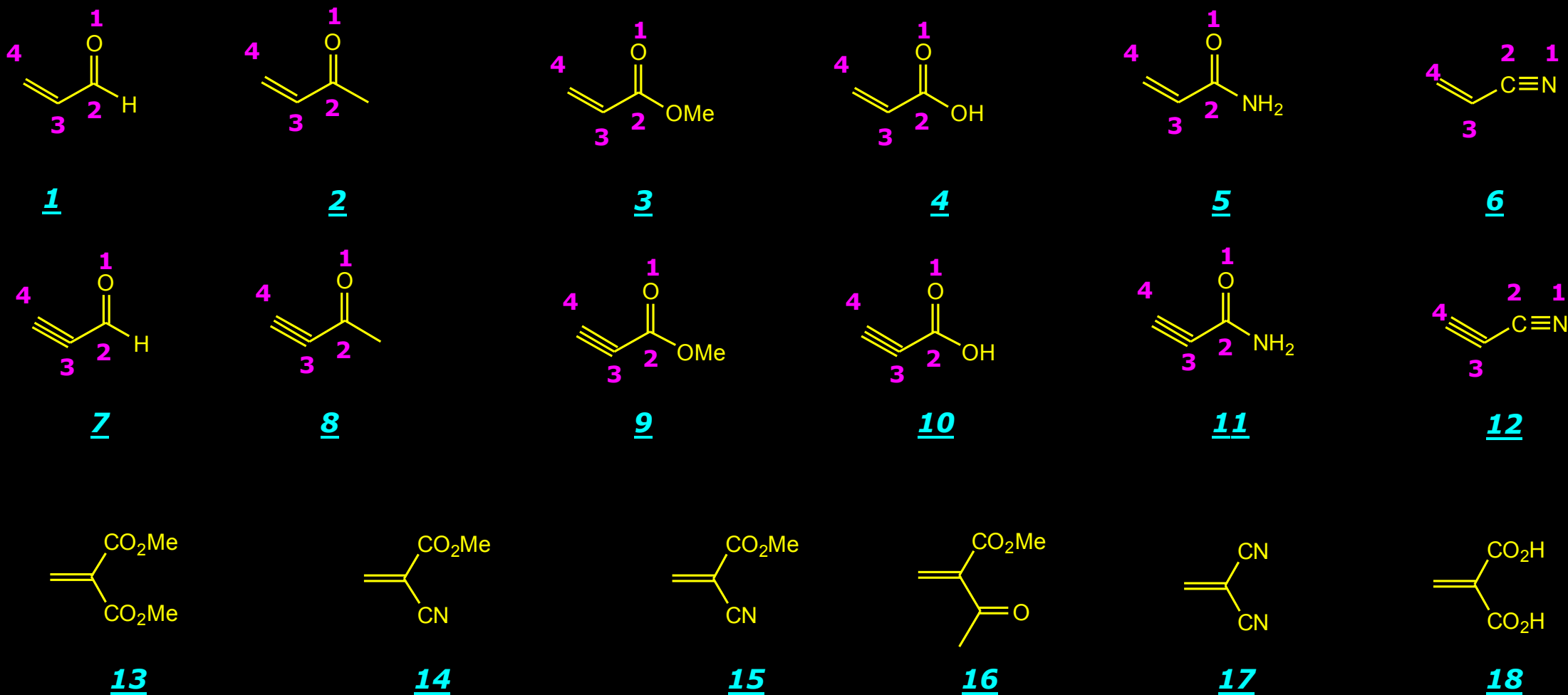
SeO_2 , SNAŽAN OKSIDACIONI REAGENS. PRIMENJUJE SE ZA ALILNE I DRUGE OKSIDACIJE U ORGANSKOJ
HEMIJI. IZUZETNO TOKSIČAN!

1,4-ADICIJE PO MICHAEL-U



KADA JE C=C ILI C≡C VEZA KONJUGOVANA SA ELEKTRON-PRIVLAČNOM GRUPOM, TAKVI MOLEKULI POKAZUJU POSEBAN TIP HEMIJSKE REAKTIVNOSTI. JEDINJENJA TAKVE STRUKTURE SE OZNAČAVAJU KAO AKCEPTORI PO MICHAEL-U (MAJKELU).

SHEMA DOLE PRIKAZUJE POJEDINE ZNAČAJNIJE PRIMERE OVAKVIH MOLEKULA. BROJEVI 1-4 ODREĐUJU 4 POLOŽAJA U OVIM MOLEKULIMA KOJI SU RELEVANTNI ZA NJIHOVU REAKTIVNOST.

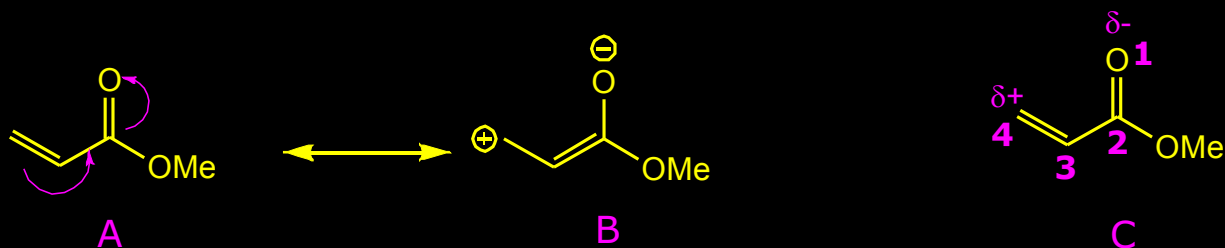


1,4-ADICIJE PO MICHAEL-U

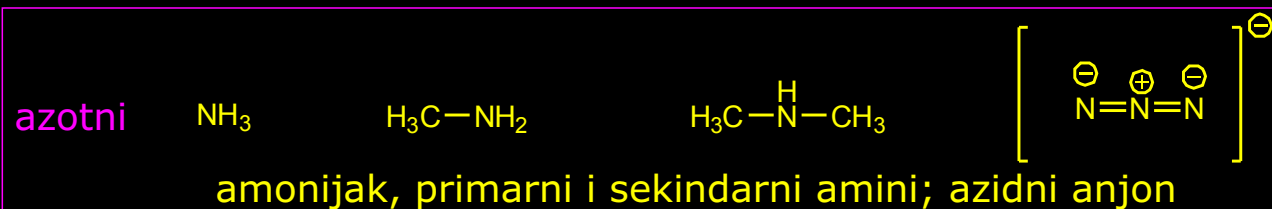
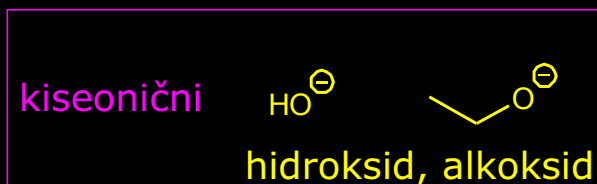
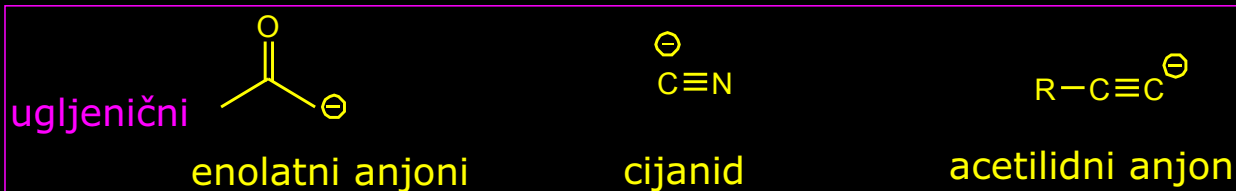
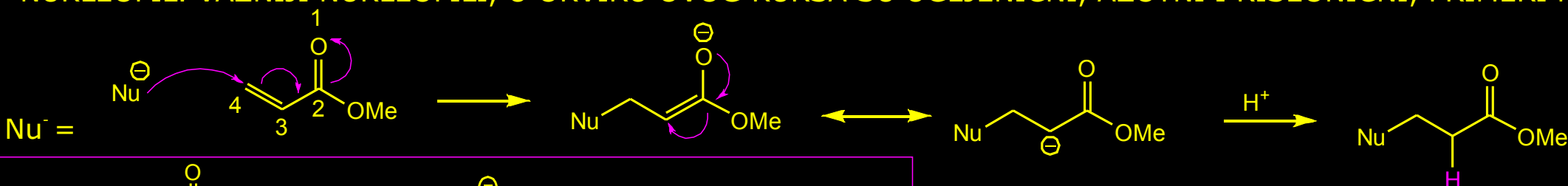
KRAJNJE POJEDNOSTAVLJENO, STRUKTURE AKCEPTORA PO MICHAEL-U MOGU SE PRIKAZATI SA DVE RELEVANTNE (IMAGINARNE) KANONSKE STRUKTURE, METODOM REZONANCE, STRUKTURE A I B DOLE.



REALNO, KOD OVAKVIH MOLEKULA PARCIJALNA POZITIVNA ŠARŽA SE NALAZI U POLOŽAJU 4, A PARCIJALNA NEGATIVNA ŠARŽA U POLOŽAJU 1. NA OVAJ NAČIN SE MOŽE, DONEKLE, OBJASNITI PRAKTIČNA REAKTIVNOST, STRUKTURA C.

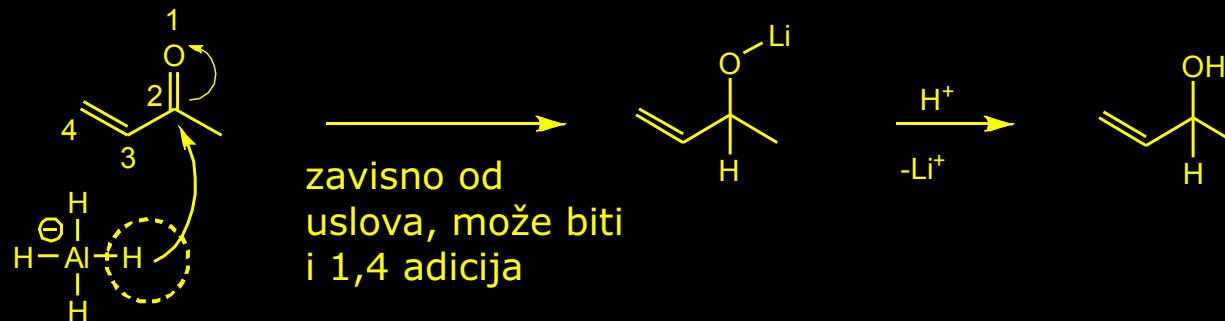
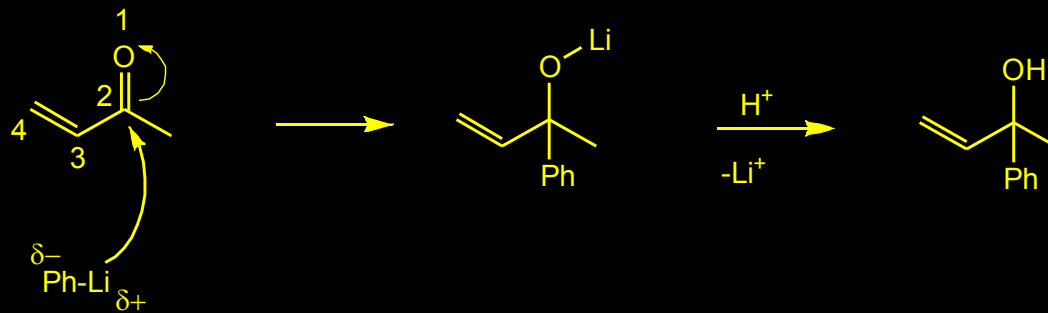
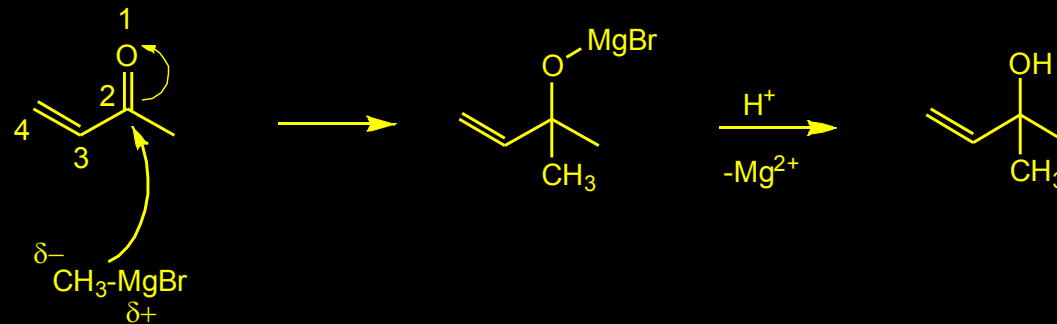


REAKCIJA 1,4-ADICIJE PO MICHAEL-U PRIKAZANA JE NA PRIMERU METIL PROPENOATA, GDE Nu⁻ OZNAČAVA NUKLEOFIL. VAŽNIJI NUKLEOFILI, U OKVIRU OVOG KURSA SU UGLJENIČNI, AZOTNI I KISEONIČNI, PRIMERI NIŽE



1,4-ADICIJE PO MICHAEL-U

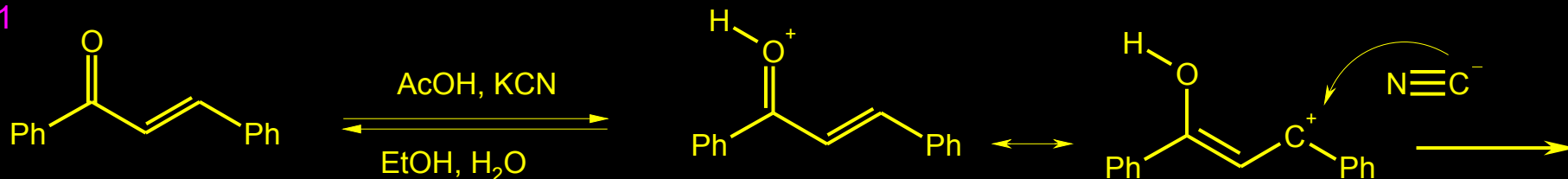
BITNO JE NAGLASITI DA ADICIJE NA MICHAEL-ove AKCEPTORE MOGU DA BUDU I 1,2. TO ZNAČI DA SE NUKLEOFIL ADIRA NA KARBONULNU GRUPU, A NE NA DVOSTRUKU (ILI TROSTRUKU) VEZA KOJA SE S NJOM KONJUGOVNA. TAKVE ADICIJE SU KARAKTERISTIČNE ZA ORGANOMETALNA JEDINJENJA (ORGANOMAGNEZIJUMOVA I ORGANOLITIJUMOVA A TAKOĐE, U NEKIM SLUČAJEVIMA, I ZA REDUKCIJE POMOĆU METALNIH HIDRIDA, KAO NPR. LiAlH_4 , PRIMERI NIŽE.



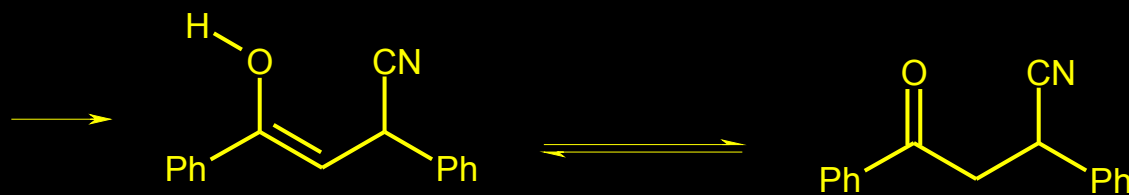
1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA



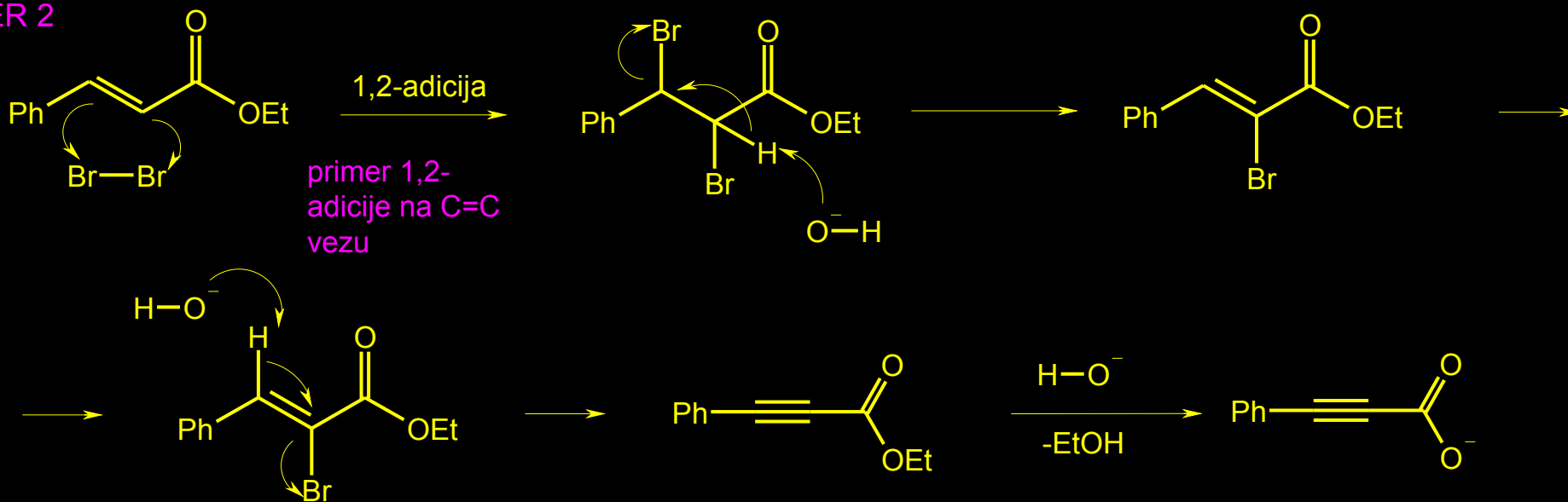
PRIMER 1



nukleofil je CN^-

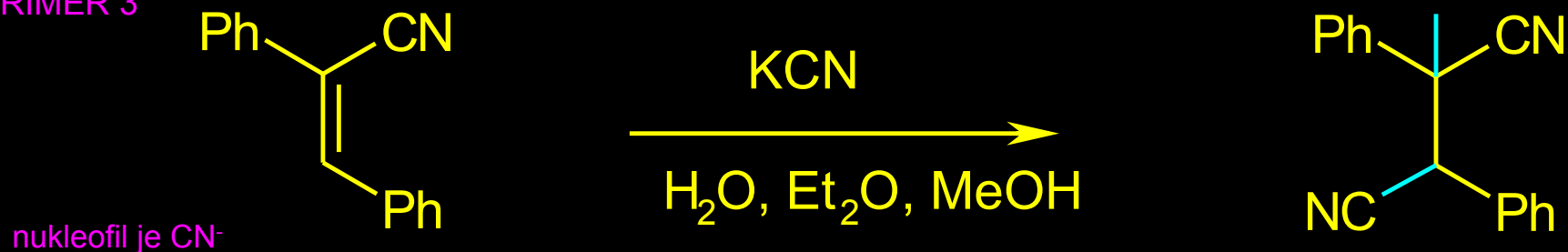


PRIMER 2



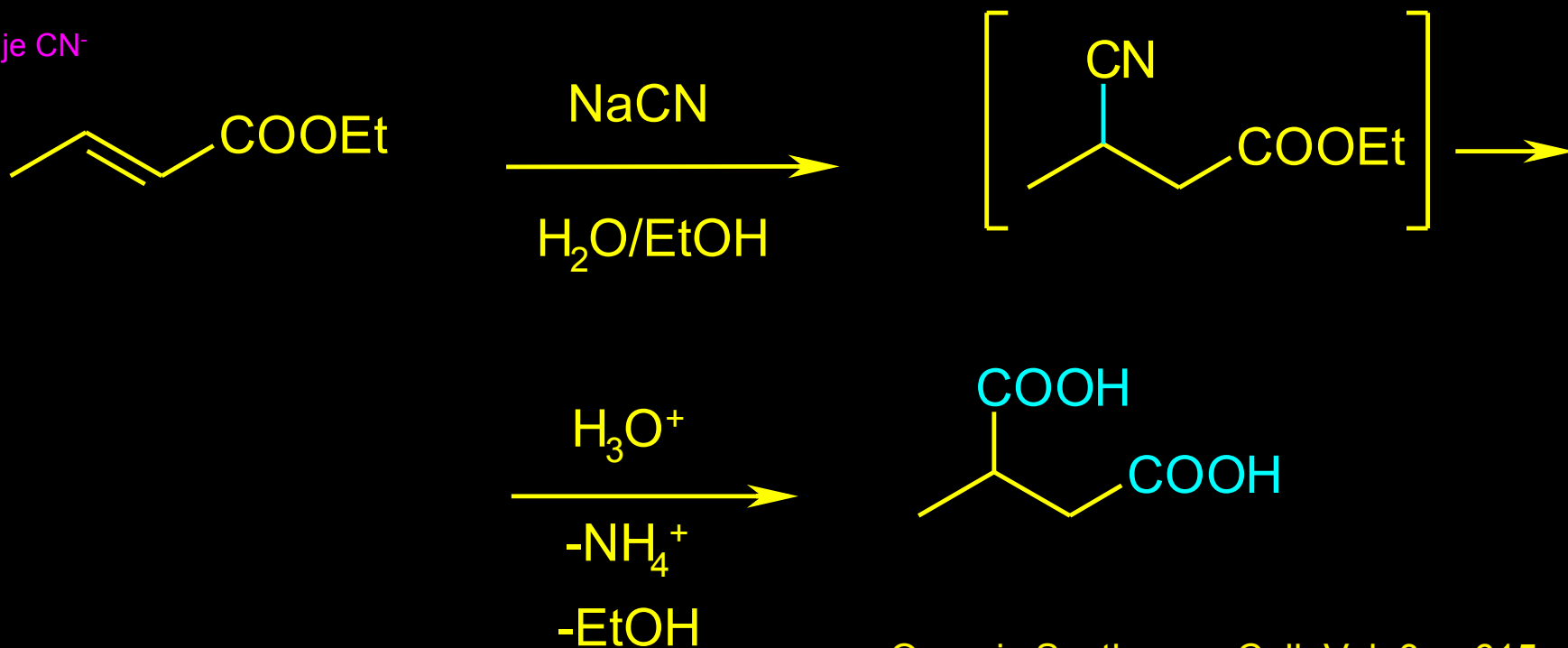
1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA

PRIMER 3



PRIMER 4

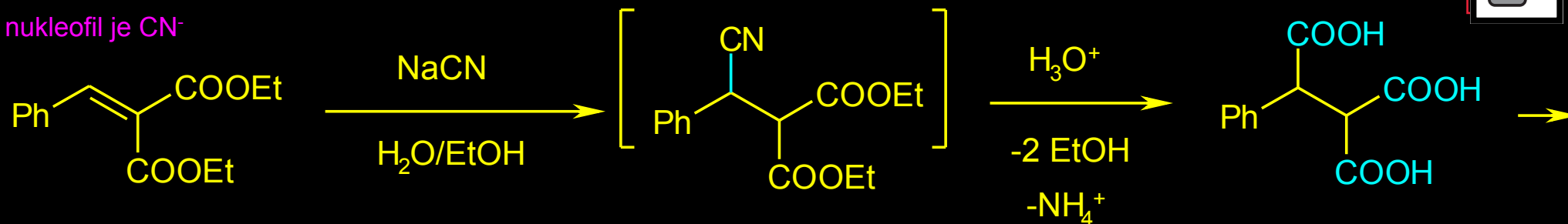
nukleofil je CN^-



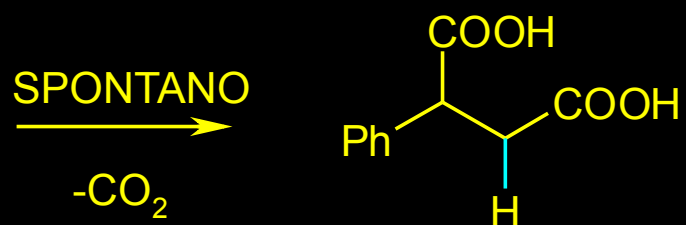
1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA



nukleofil je CN^-



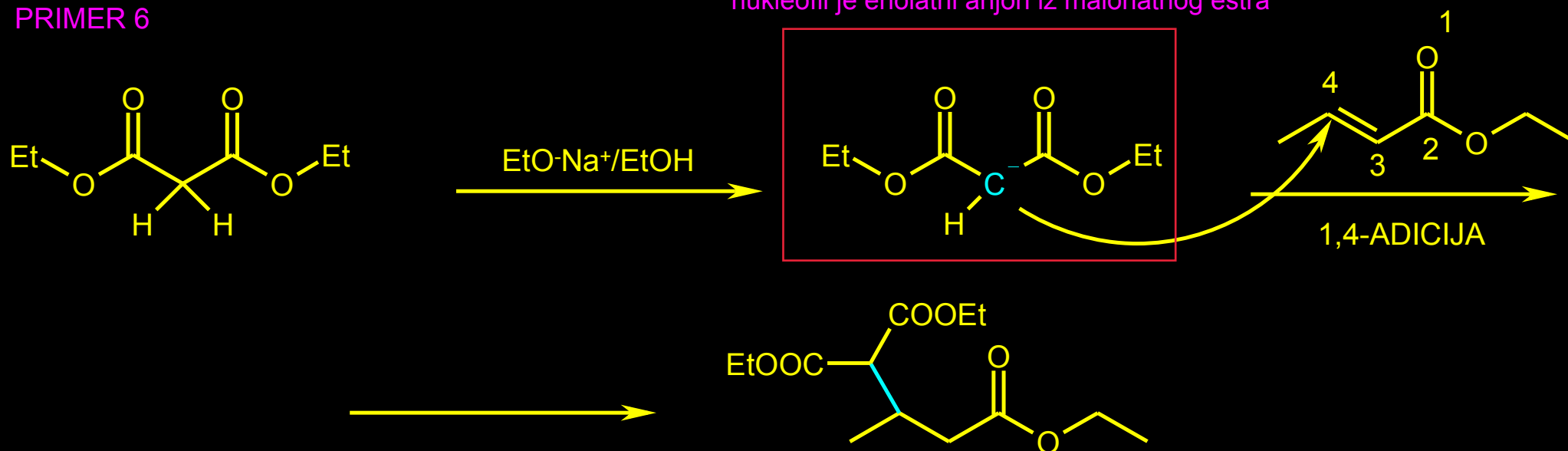
PRIMER 5



Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.804

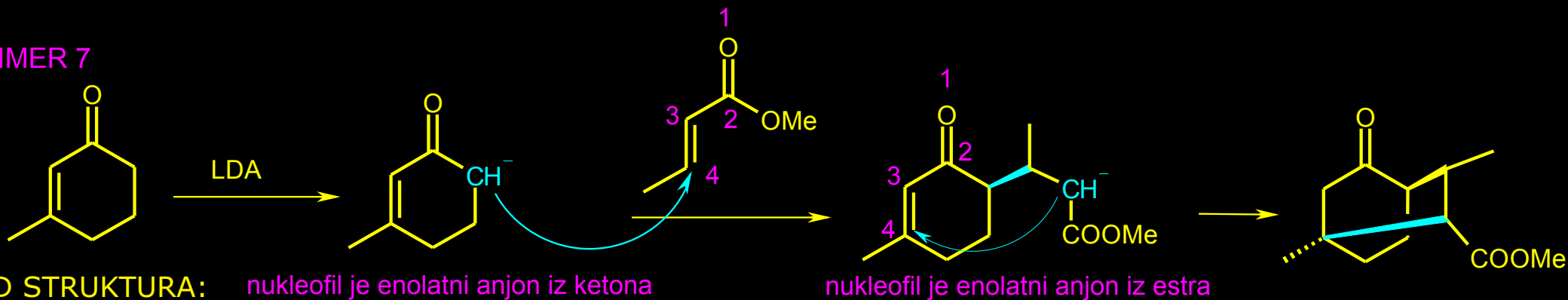
PRIMER 6

nukleofil je enoladni anjon iz malonatnog estra

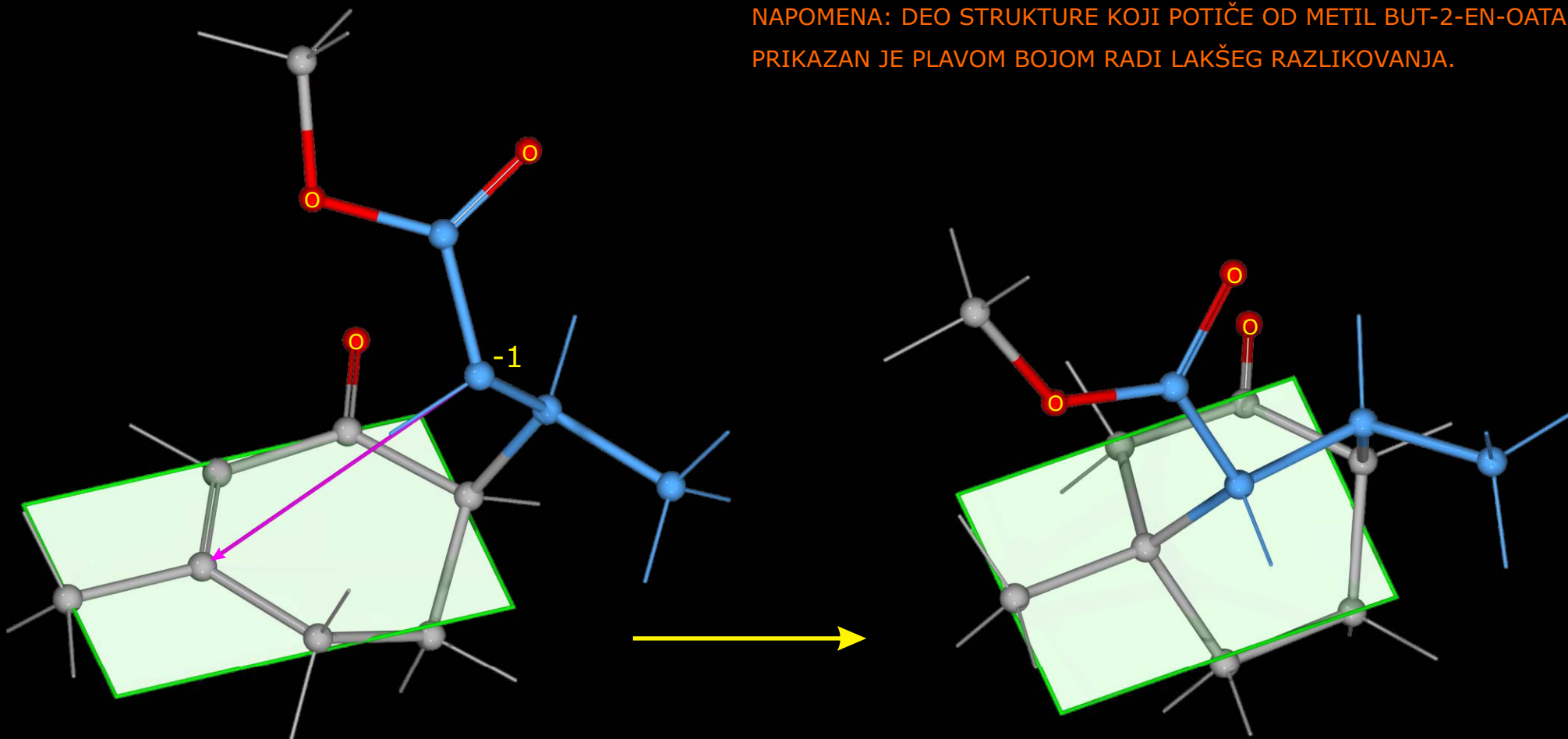


1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA

PRIMER 7

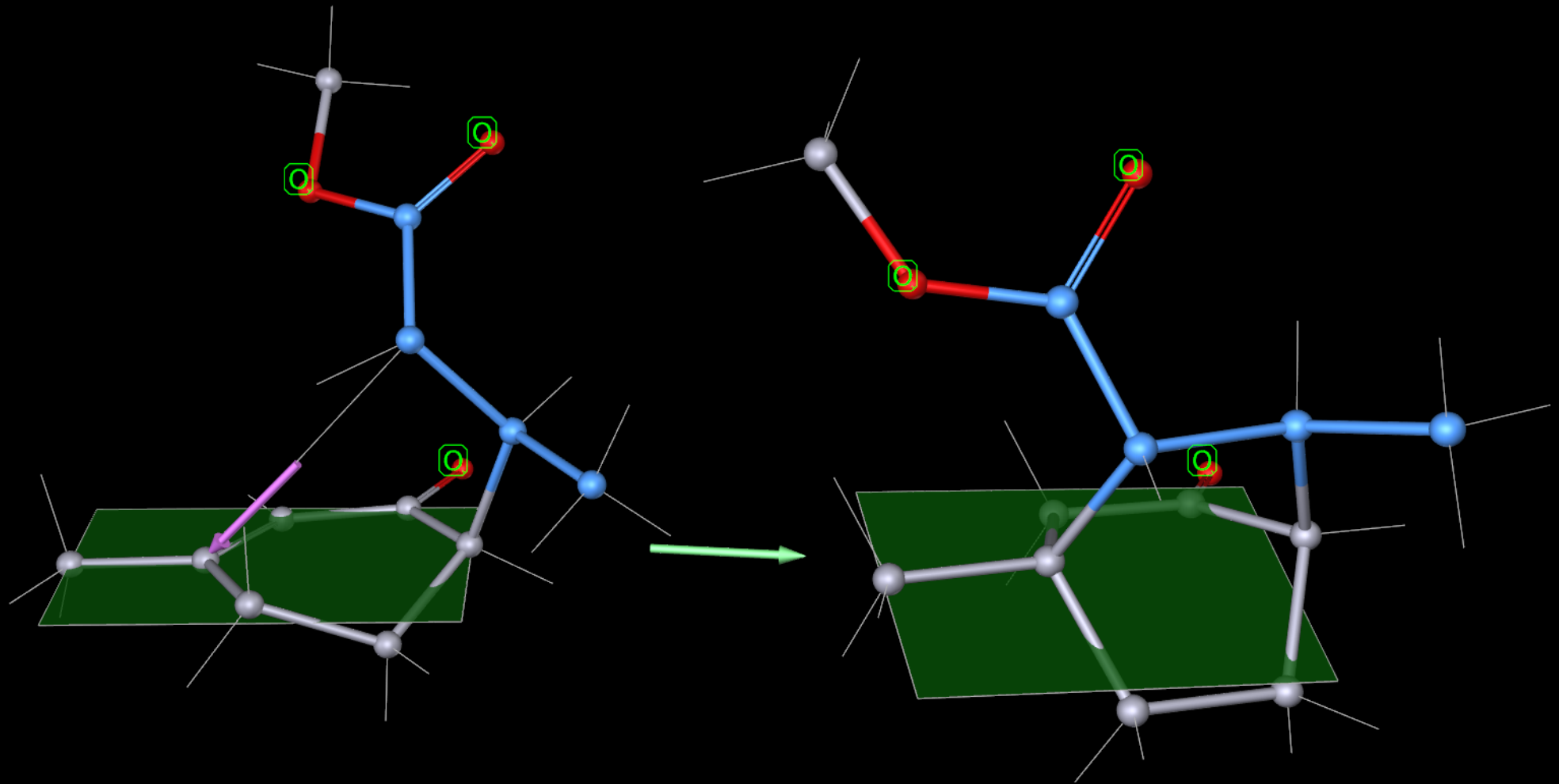


NAPOMENA: DEO STRUKTURE KOJI POTIČE OD METIL BUT-2-EN-OATA PRIKAZAN JE PLAVOM BOJOM RADI LAKŠEG RAZLIKOVANJA.



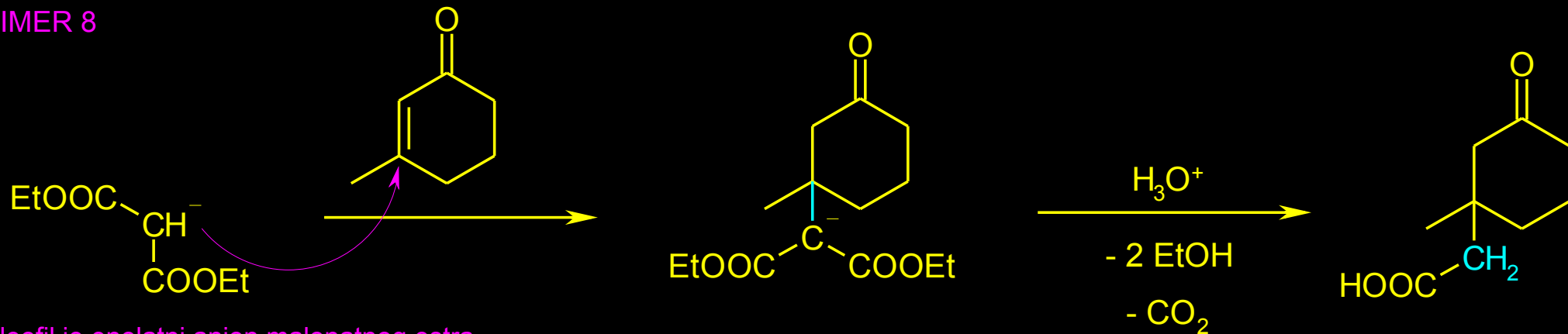
1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA

3D STRUKTURA AKTIVNI MODEL:



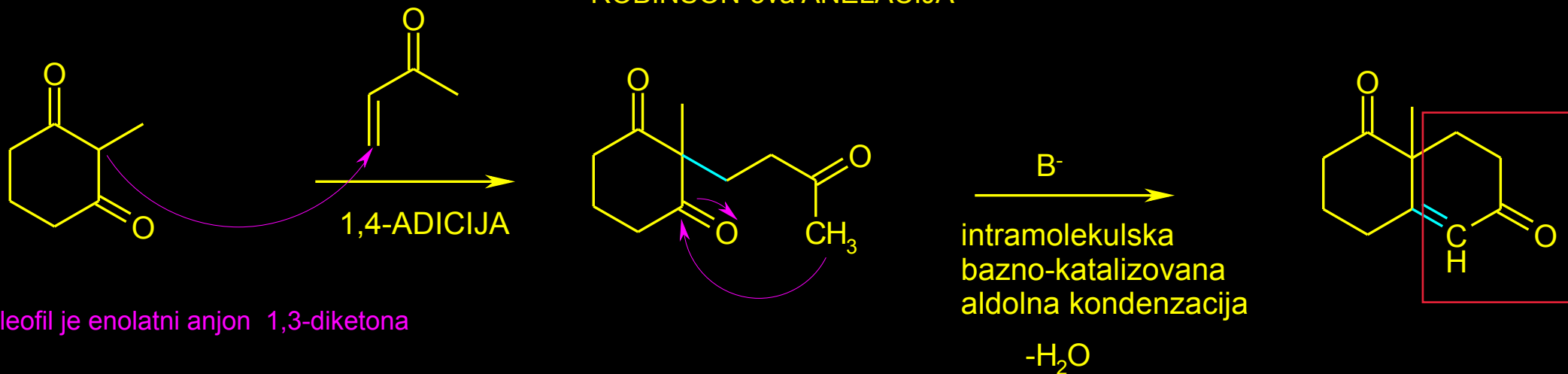
1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA

PRIMER 8



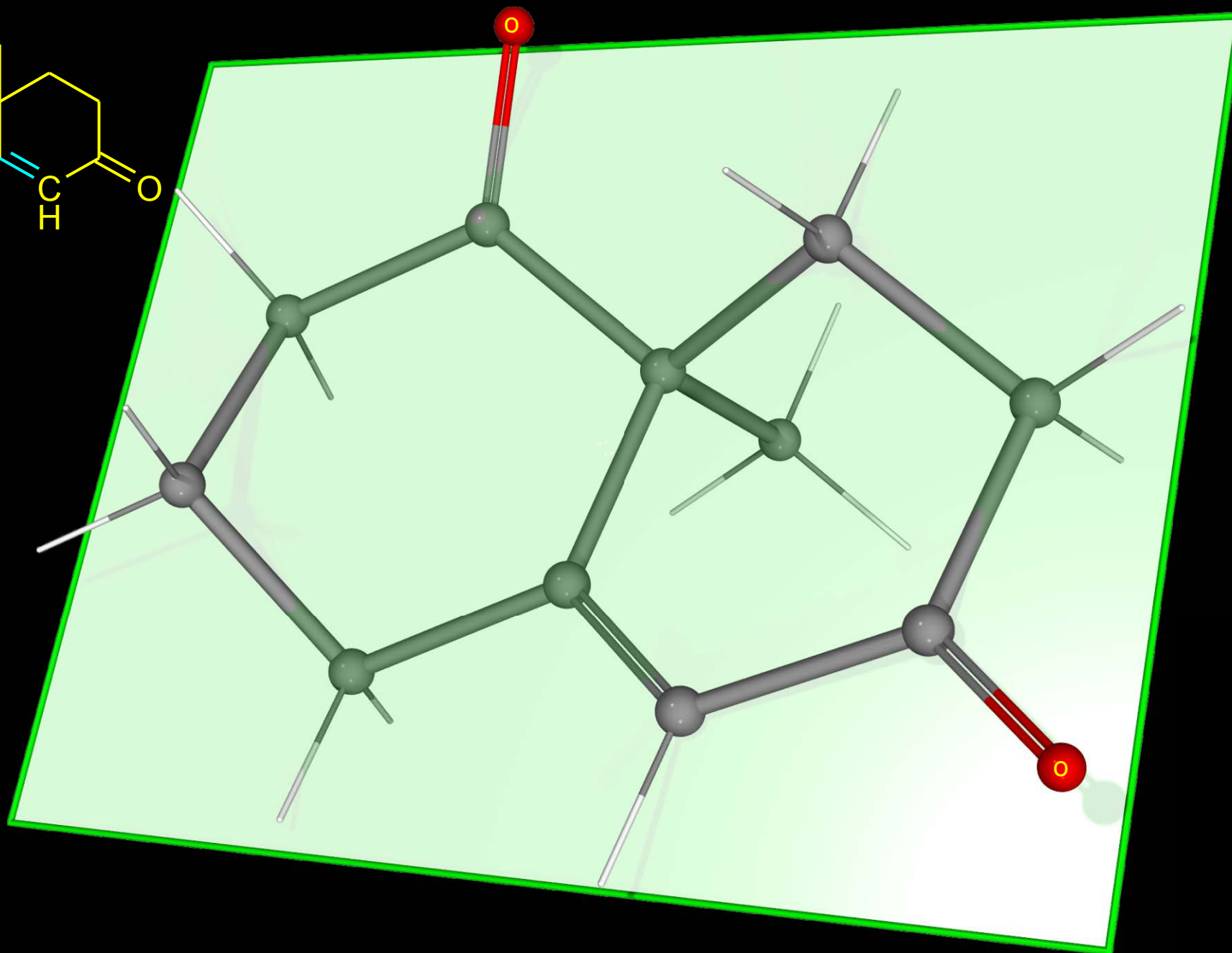
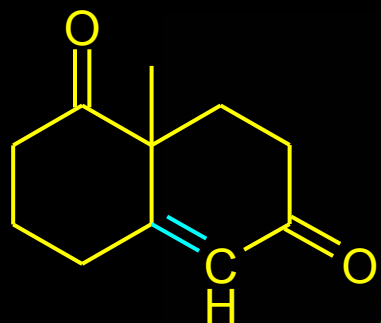
PRIMER 9

ROBINSON-ova ANELACIJA



1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA

ROBINSON-ova ANELACIJA: 3D STRUKTURA SA PRETHODNE STRANE

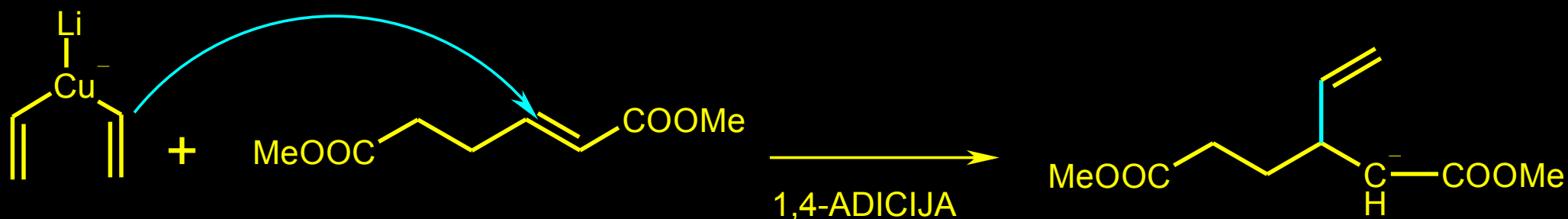
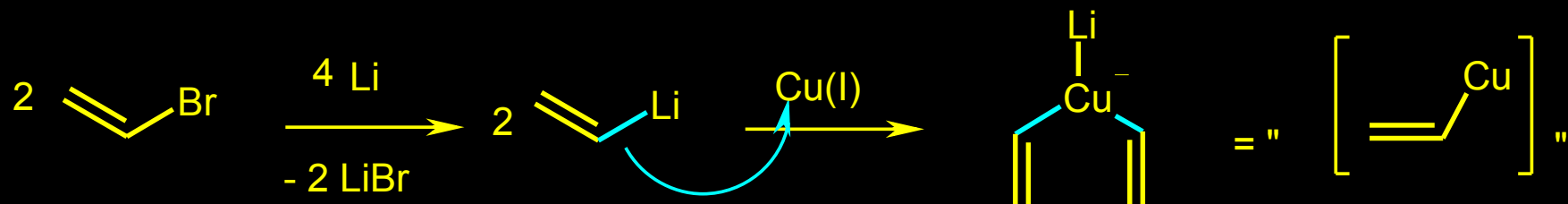




1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA

ADICIJE ORGANO-METALNIH JEDINJENJA (UGLAVNOM KUPRATA, C-Cu), DOBIJENIH U REAKCIONOJ SMESI (*in situ*)

PRIMER 10



nukleofil je organokuprat, organometalno jedinjenje sa vezom C-Cu

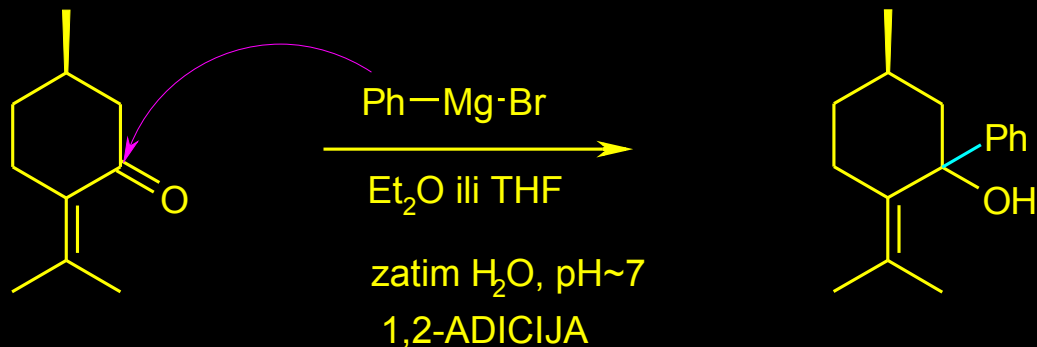


1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA



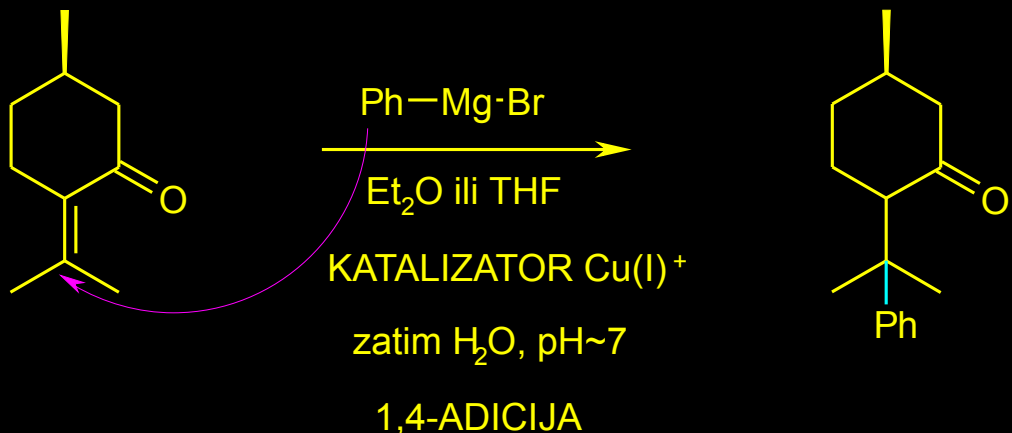
nukleofil je organomagnezijumovo jedinjenje

PRIMER 11



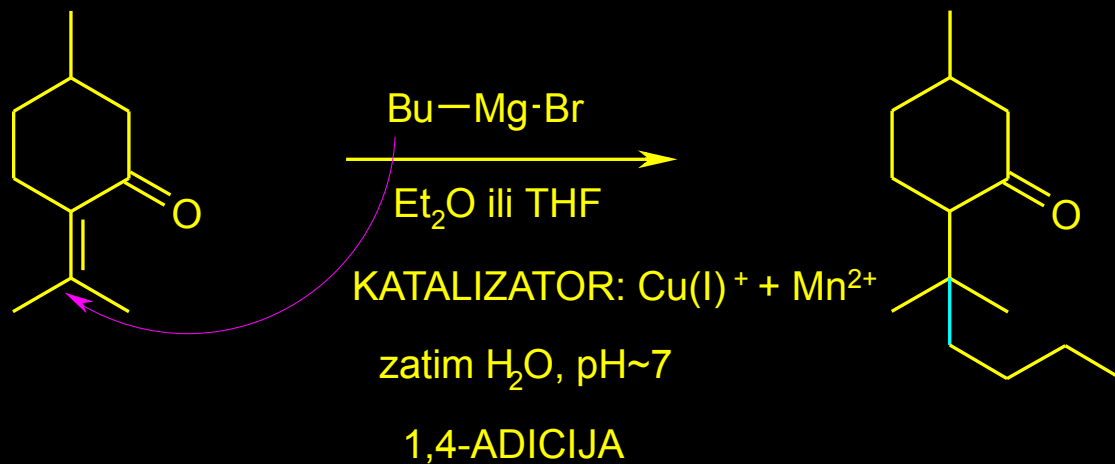
PRIMER 12

nukleofil je organokuprat, organometalno jedinjenje sa vezom C-Cu, konkretno "Ph-Cu"



PRIMER 13

nukleofil je organokuprat, organometalno jedinjenje sa vezom C-Cu, konkretno "CH₃(CH₂)₃-Cu"

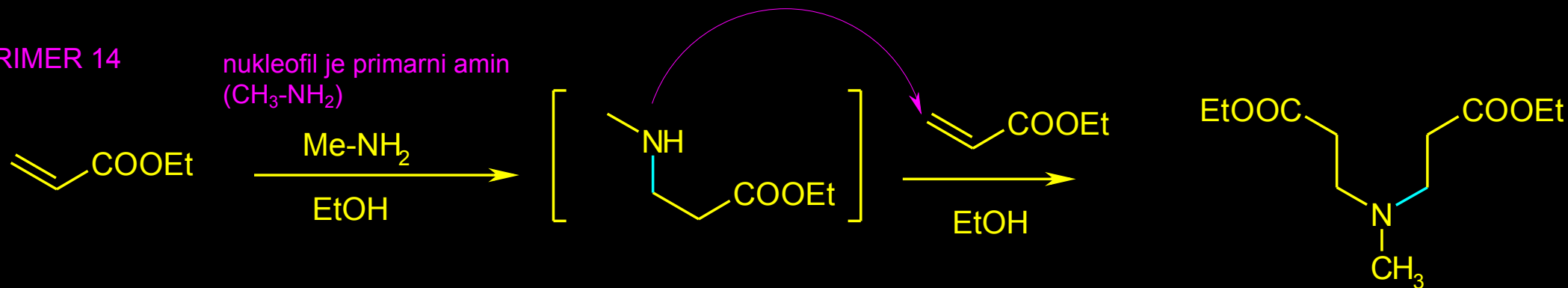


1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA.

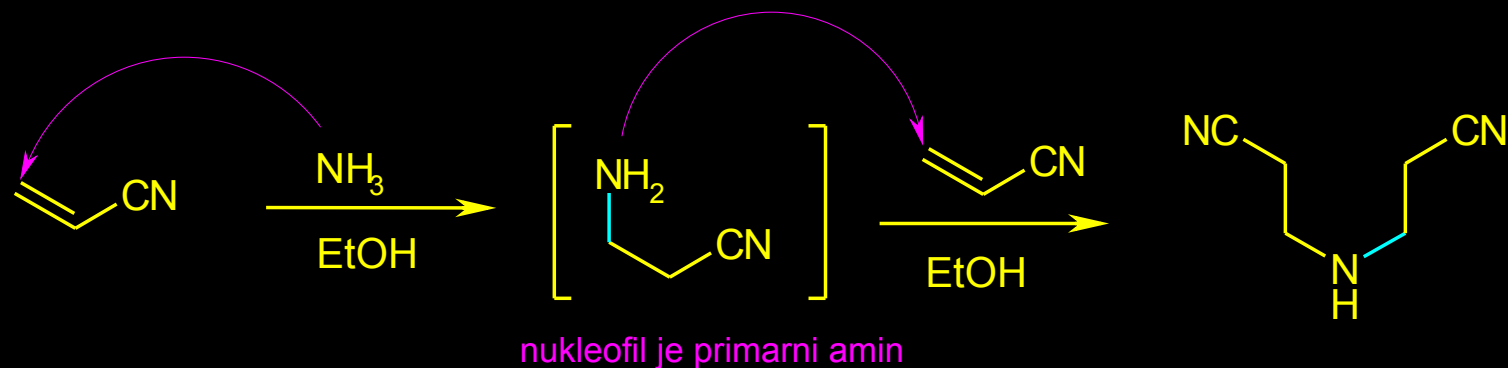


NUKLEOFIL JE AMIN A REAKCIJA JE POZNATA KAO AZA-MAJKELOVA ADICIJA

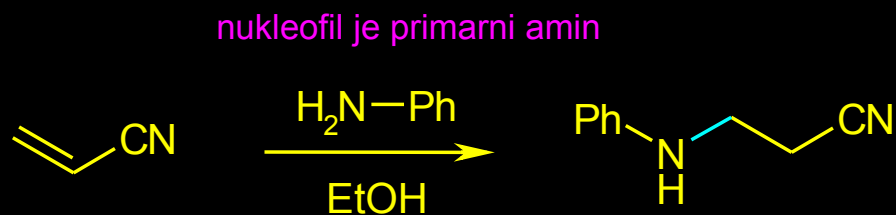
PRIMER 14



PRIMER 15



PRIMER 16



1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA.

NUKLEOFIL JE SH ILI OH ODN. O⁻ GRUPA.

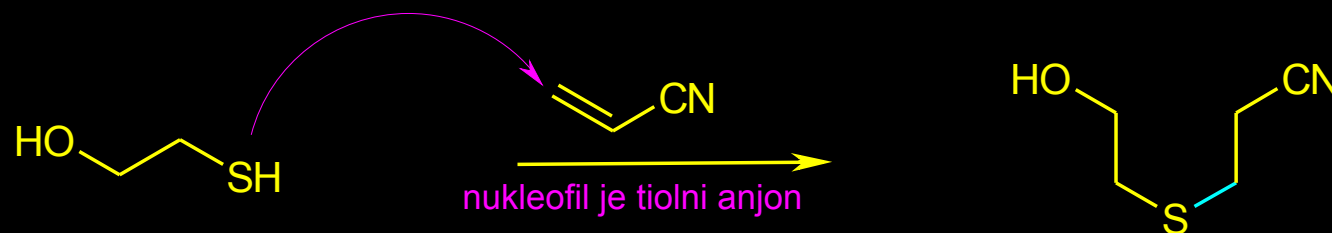
PRIMER 17



nukleofil je sulfidni anjon

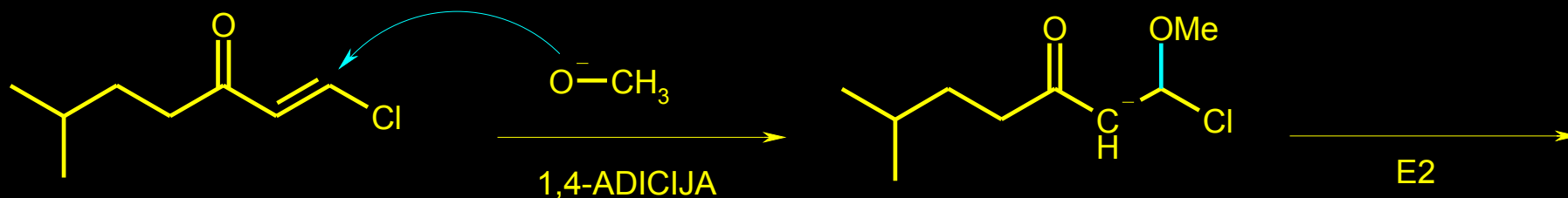
nukleofil je tiofenoksidni (tiolni) anjon

PRIMER 18

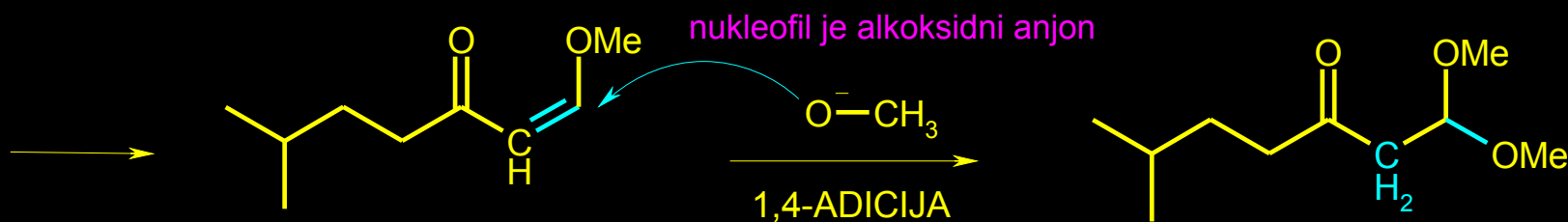


nukleofil je tiolni anjon

PRIMER 19



nukleofil je alkoksidni anjon



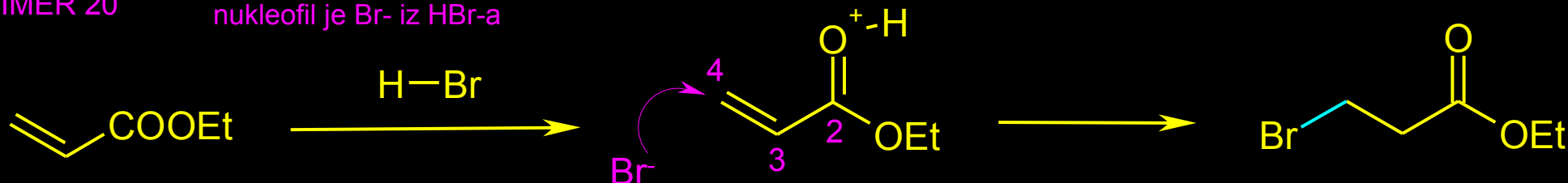
nukleofil je alkoksidni anjon

1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH AKTIVIRANIH ALKENA -MAJKELOVIH (MICHAEL) AKCEPTORA. OVA REAKCIJA JE KISELO-KATALIZOVANA A ADIRA SE H-Br.



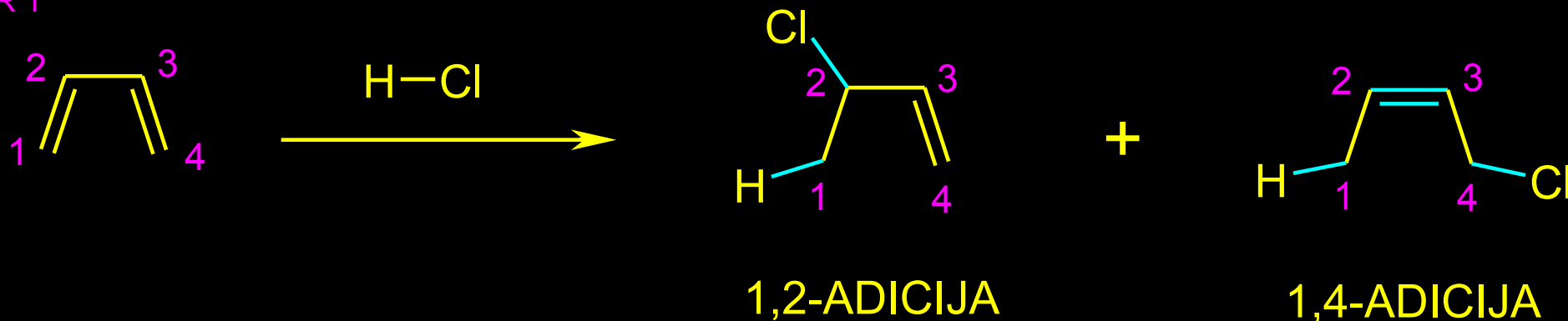
PRIMER 20

nukleofil je Br⁻ iz HBr-a

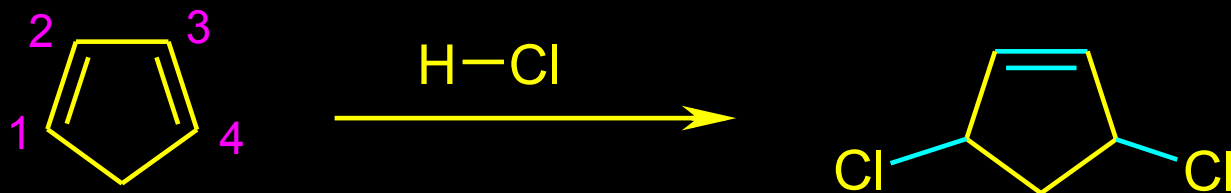


1,4-ADICIJE KONJUGOVANIH DIENA

PRIMER 1



PRIMER 2



OZONIZACIJE

SAMO INFORMATIVNO

OZON: OSOBINE, NALAŽENJE U PRIRODI I DOBIJANJE OZONA

OZON (O_3) U PRIRODI POSTAJE SPONTANO:

1. IZ O_2 , DEJSTVOM SUNČEVOG UTRALJUBIČASTOG ZRAČENJA (< ~ 300 nm). NA VISINAMA ~20-30 km, DOLAZI DO KONTINUALNOG FORMIRANJA I RAZGRAĐIVANJA OZONSKOG OMOTAČA.

OZON EFIKASNO APSOPRBUJE VEĆI DEO DOLAZEĆEG SUNČEVOG UV ZRAČENJA, POSEBNO KRATKOTALASNOG, I TIME ŠTITI ŽIVE ORGANIZME OD PRETERANOG I OPASNOG IZLAGANJA UV ZRACIMA.

2. ELEKTRIČNIM PRAŽNENJEM, U NIŽIM SLOJEVIMA ATMOSFERE (MUNJE). KOLIČINE OVAKO FORMIRANOG OZONA SU MINIMALNE.

PO SVOJIM FIZIČKIM, HEMIJSKIM I FARMAKOLOŠKIM OSOBINAMA, ZNAČAJNO SE RAZLIKUJE OD O_2 . DALEKO JE REAKTIVNIJI I, U VEĆIM KONCENTACIJAMA, VRLO TOKSIČAN.



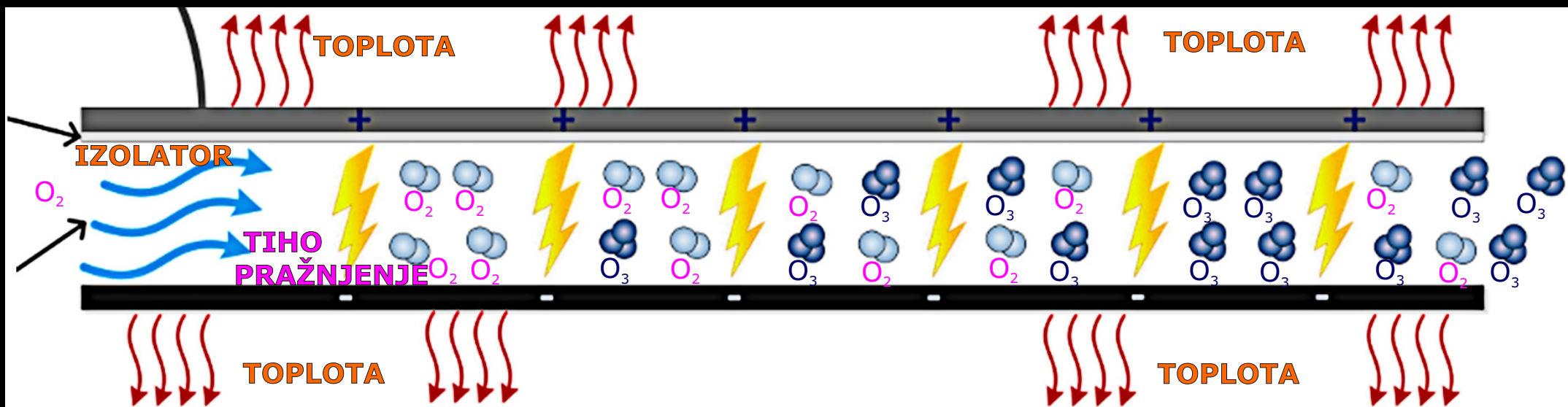
VEŠTAKO GENERISANJE OZONA (LABORATORIJSKO I INDUSTRIJSKO)

OZON SE VEŠTAČKI GENERIŠE U VELIKIM KOLIČINIMA, POSEBNO ZA DEZINFEKCIJU I PREČIŠĆAVANJE VODE. U TU SVRHU SE KORISTE:

- TIHO ELEKTRIČNO PRAŽNENJE, KORONA
- ULTRALJUBIČASTO ZRAČENJE

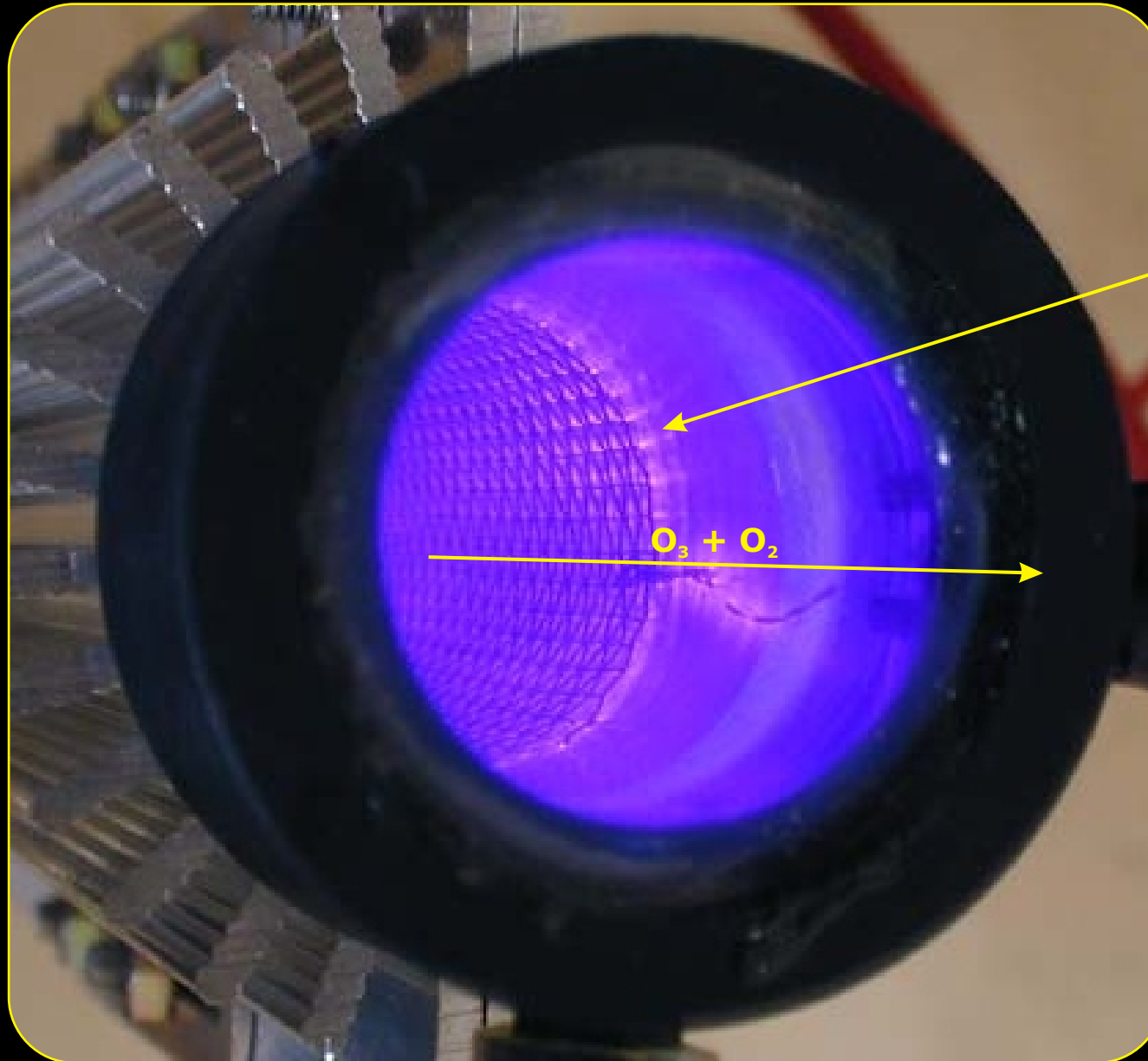
OZON POSTAJE TIHIM ELEKTRIČNIM PRAŽNENJEM (BEZ VARNICA), KADA KISEONIK PROLAZI KROZ REAKCIONI KANAL, KAO ŠTO JE PRIKAZANO U SHEMI.

TRANSFORMATOR



OZONIZACIJE

SAMO INFORMATIVNO



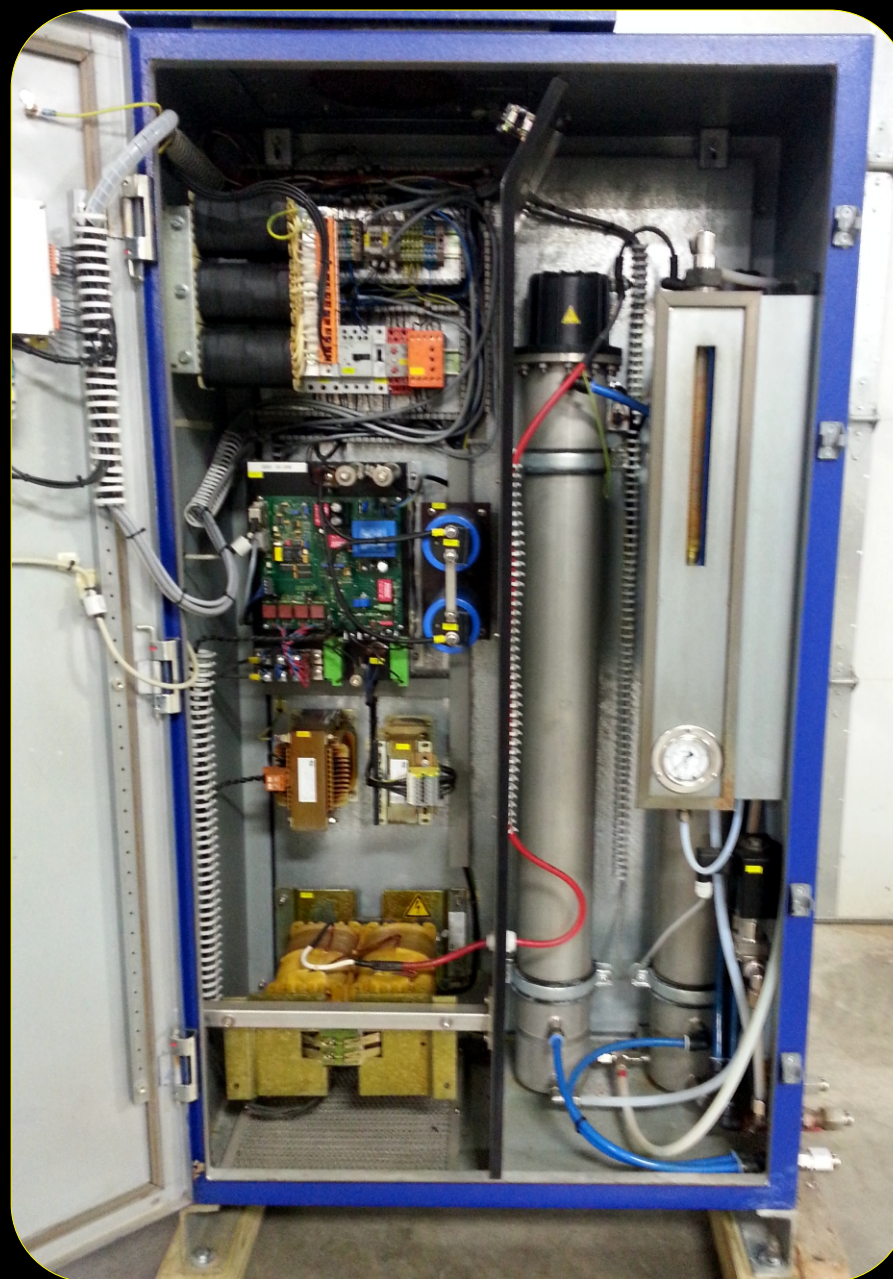
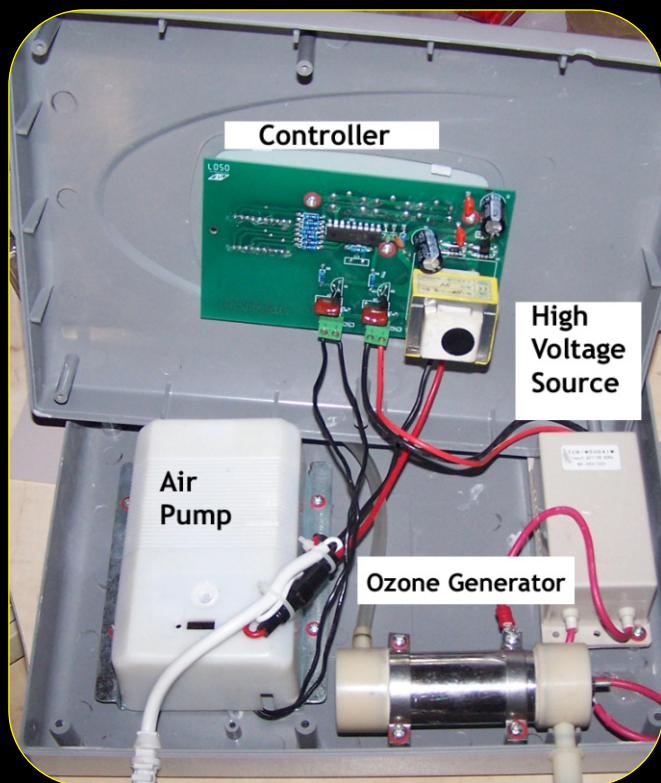
KORONA
(TIHO EL. PRAŽNENJE)



UREĐAJ ZA DOBIJANJE OZONA TIHIM PRAŽNENJEM. KOMORA U KOJOJ SE VRŠI OZONIZACIJA

INDUSTRIJSKI UREĐAJ VEĆEG KAPACITETA

IMPROVIZOVANI DEMO-UREĐAJ



OZONIZACIJE

SAMO INFORMATIVNO

TEČNI OZON JE TAMNO-PLAVA TEČNOST, T.K. -112°C .



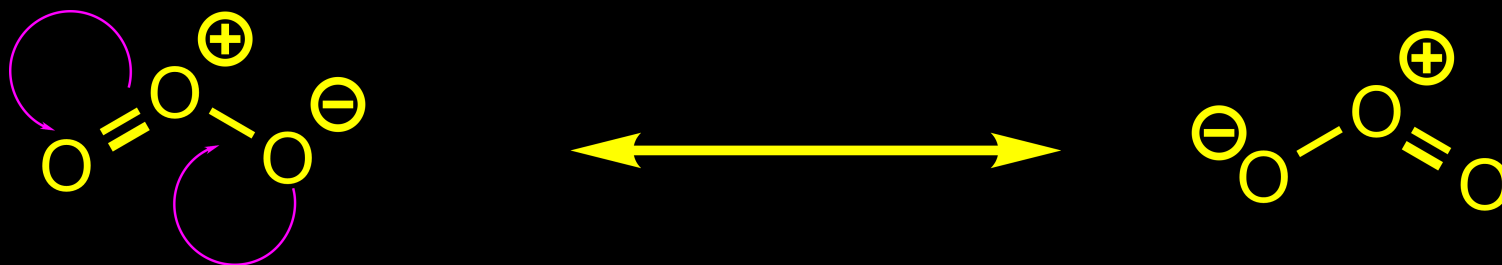
SLIKA PRIKAZUJE SMESU (DVOSLOJ), TEČNOG KISEONIKA I TEČNOG OZONA.

TEČNI OZON IMA VEĆU SPECIFIČNU GUSTINU OD TEČNOG KISEONIKA. TAMNO JE PLAVE BOJE (DONJI SLOJ NA SLICI), ZA RAZLIKU OD TEČNOG KISEONIKA, KOJI JE SVETLO PLAVE BOJE. I TEČNI OZON I TEČNI KISEONIK SU SNAŽNI OKSIDANSI, ALI SE TEČNI OZON RETKO KORISTI, JER LAKO EKSPLODIRA KADA DOĐE DO TAČKE KLJUČANJA (-112°C). POD UOBIČAJENIM USLOVIMA, PRIKAZANI DVOSLOJ O_2/O_3 U BALONU PREDSTAVLJA VELIKI RIZIK OD EKSPLOZIJE.

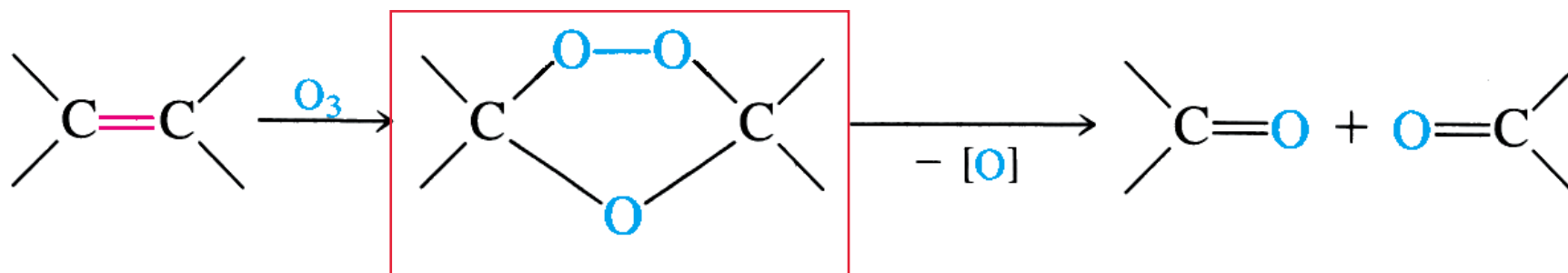


RASTVOR O_3 U DIHLORMETANU NA -78°C . KORISTI SE U HEMIJSKIM REAKCIJAMA OZONIZACIJE.

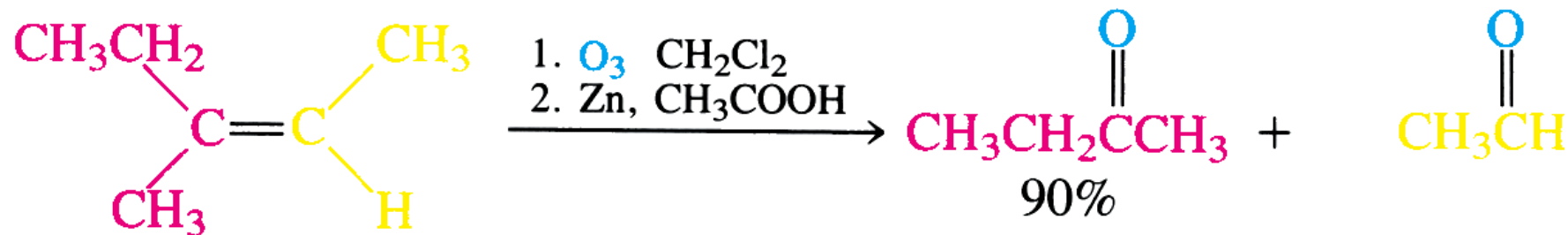
OZONIZACIJE



STRUKTURA OZONA KAO DIPOLARNOG JEDINJENJA, PRIKAZNA METODOM REZONANCE, PREKO DVE KANONSKE (IMAGINARNE) STRUKTURE



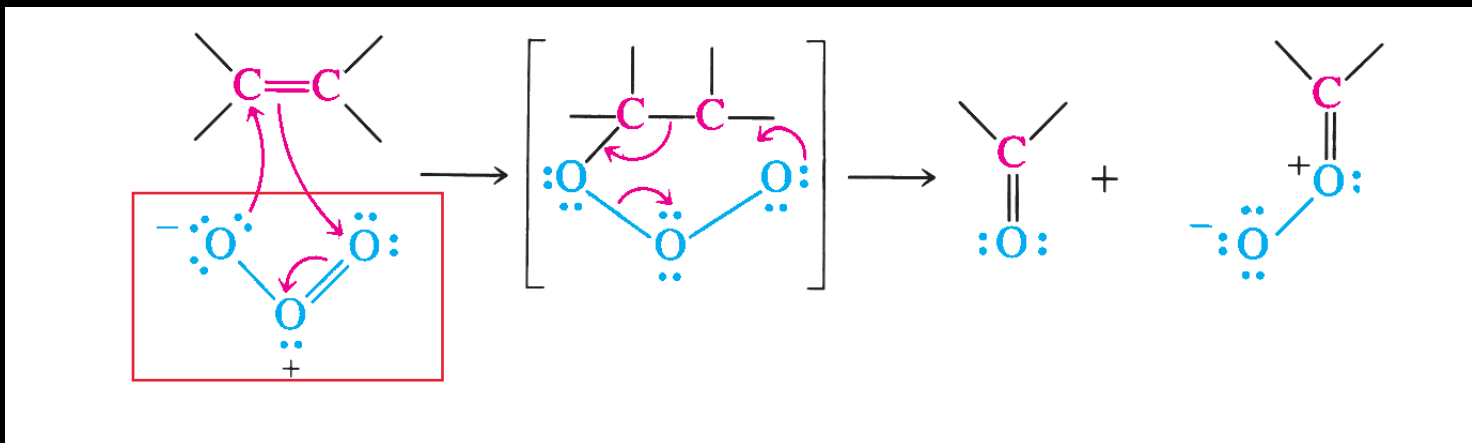
IZO-OZONID



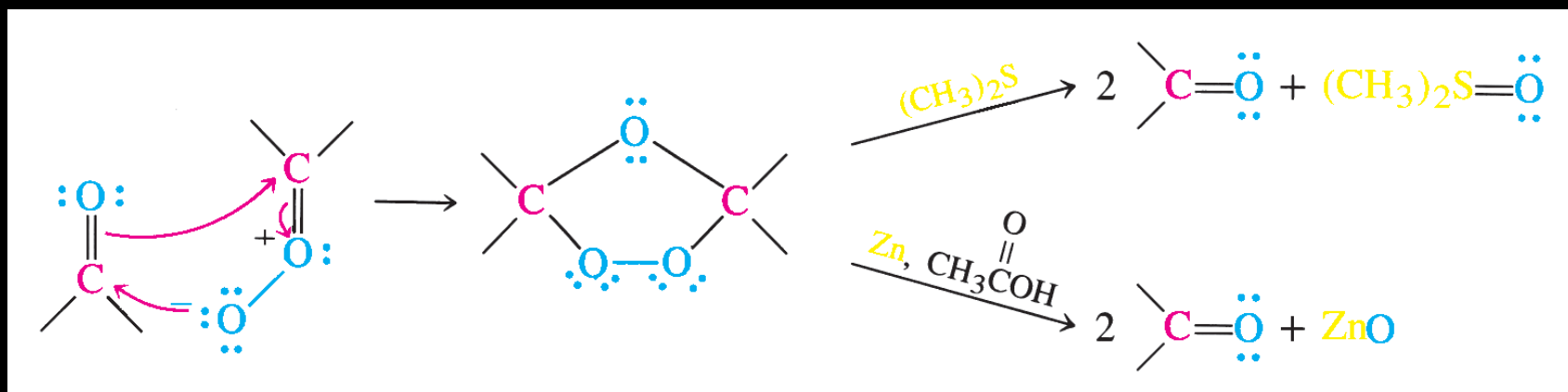
OZONOLZE

MEHANIZAM REAKCJE

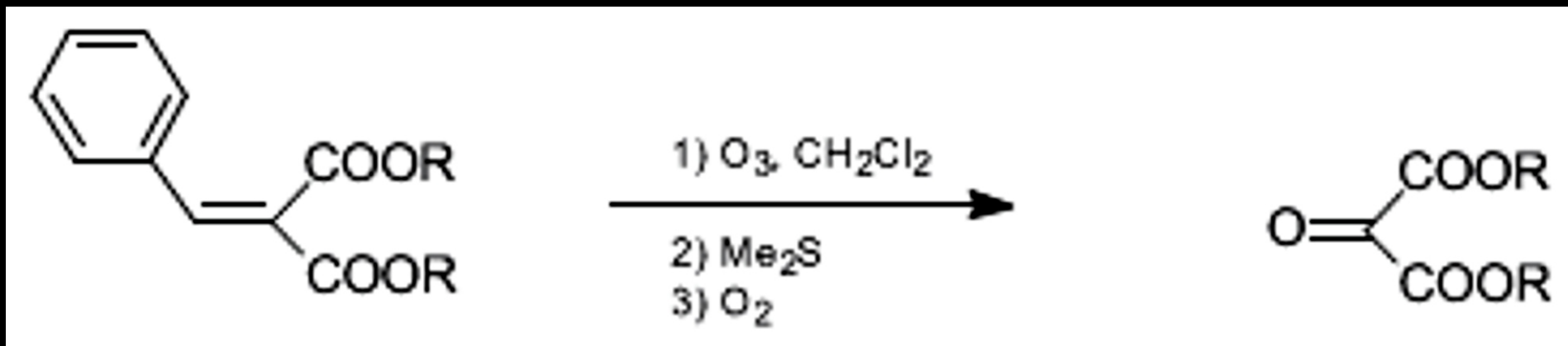
FAZA 1



FAZA 2



PRIMER



DIELS-ALDER-ova REAKCIJA

SAMO INFORMATIVNO



Otto Diels

23. I 1876 - 7. III 1954.

REAKCIJA JE PRVI PUT PUBLIKOVANA 1928.

NOBELOVA NAGRADA ZA HEMIJU 1950



Kurt Alder

10. VII 1902 - 20. VI 1958.



DILS-ALDER-OVA (DIELS-ALDER) REAKCIJA

-PREDSTAVLJA POSEBAN SLUČAJ ŠIRE KLASRE REAKCIJA POZNATIH KAO PERIČIKLIČNE ILI CIKLOADICIONE REAKCIJE.

- NEOPHODNO JE DA POSTOJE DVA REAKTANTA SPECIFIČNE STRUKTURE I TO:

1. KONJUGOVANI DIEN ILI POLIEN. OVAJ REAKTANT SE OZNAČAVA KAO "DIEN". MOŽE SADRŽAVATI I $C\equiv C$ VEZU.

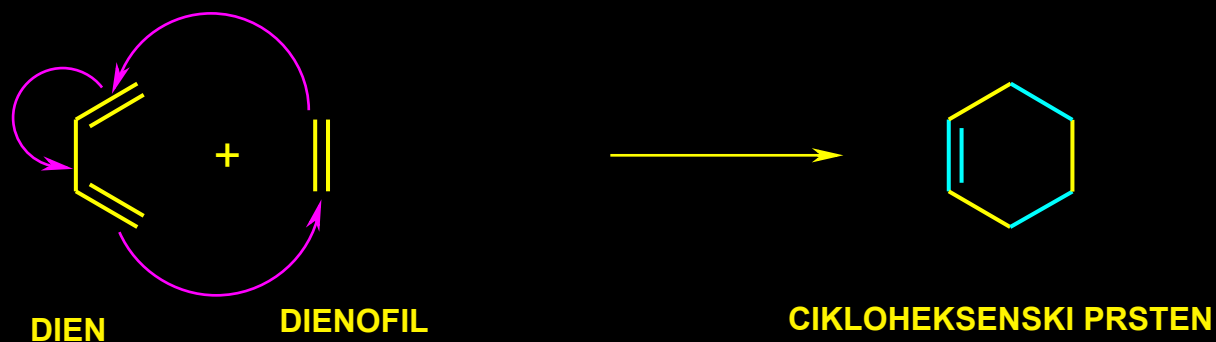
2. ALKEN ILI ALKIN. OVAJ REAKTANT SE OZNAČAVA KAO "DIENOFIL" I SADRŽI $C=C$ ili $C\equiv C$ VEZU

-DO REAKCIJE DOLAZI SINHRONIM (SIMULTANIM) PREKLAPANJEM SVIH π ORBITALA (UKUPNO 6π ELEKTRONA) OBA REAKTANTA.

PRI TOME POSTAJU DVE NOVE σ VEZE I JEDNA NOVA π VEZA, A FORMIRA SE ŠESTOČLANI PRSTEN. DAKLE REAKCIJA JE PO DEFINICIJI CIKLIZACIJA.

-REAKCIJA SE ČESTO OZNAČAVA I KAO $[4 + 2]$ CIKLOADICIJA: TJ. REAGUJU 4π ELEKTRONA IZ DIENA I 2π ELEKTRONA IZ DIENOFILA.

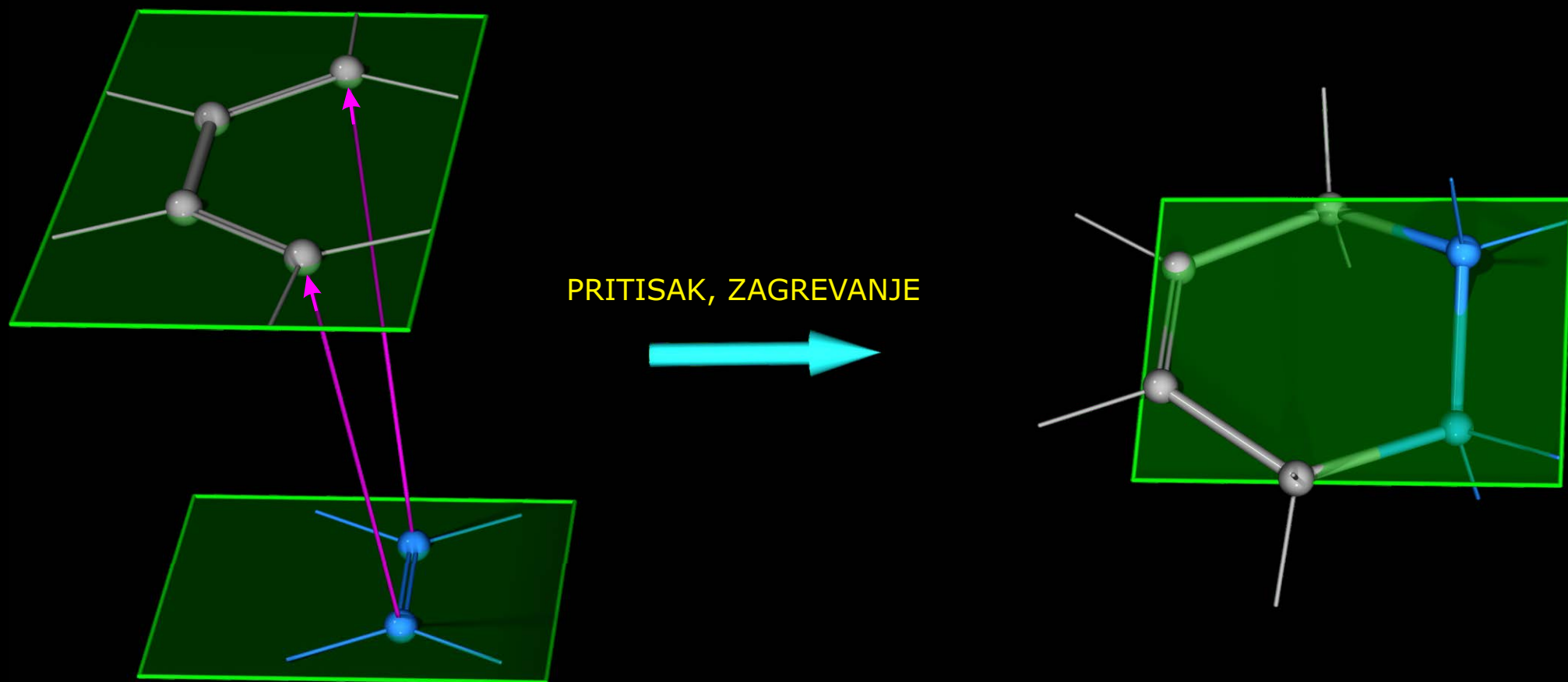
-PROIZVOD TIPIČNE DA REAKCIJE JE CIKLOHEKSENSKI PRSTEN.





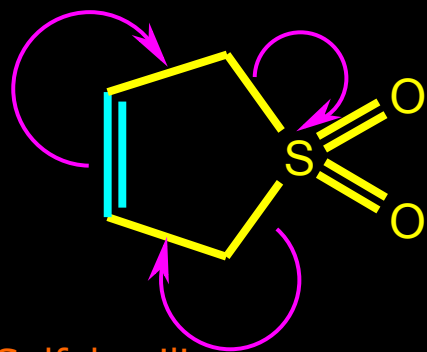
DILS-ALDER-OVA (DIELS-ALDER) REAKCIJA

3D PRIKAZ NAJJEDNOSTAVNIJEG PRIMERA: REAKCIJA 1,3-BUTADIENA I ETENA PRI ČEMU POSTAJE CIKLOHEKSEN. KONKRETAN PRIMER ZAHTEVA ENERGIČNE USLOVE JER SU REAKTANTI NISKE REAKTIVNOSTI I GASOVI. IZVODI SE POD PRITISKOM I UZ ZAGREVANJE.

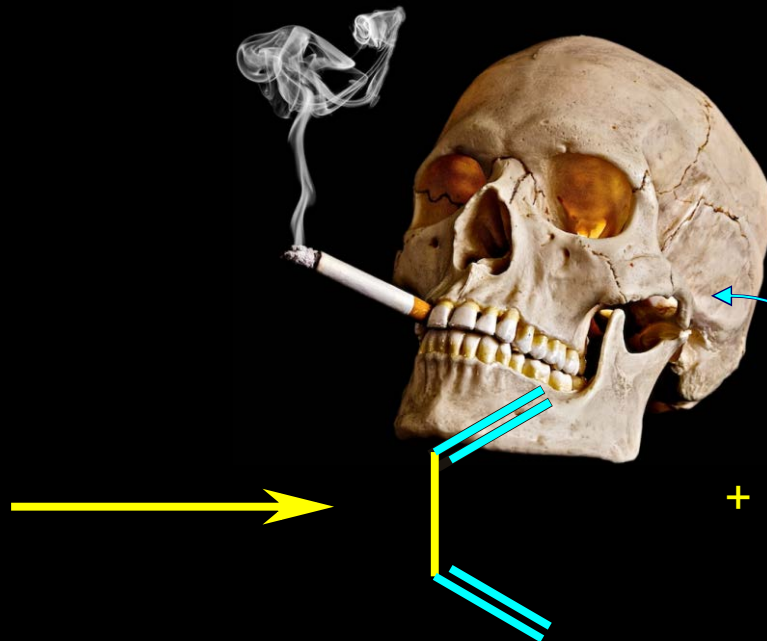


SAMO INFORMATIVNO: DOBIJANJE I KORIŠĆENJE BUTADIENA

LABORATORIJSKO DOBIJANJE BUTADIENA (GAS), OBIČNO SE VRŠI TERMALNIM RAZLAGANJEM SULFOLENA (KOMERCIJALNA, ČVRSTA SUPSTANCA). BUTADIEN POSTAJE *in situ*, U REAKCIONOJ APARATURI I REAGUJE DALJE, SA PRISUTNIM DIENOFILIMA.



Sulfolen ili
butadien sulfon,
t.t. ~65°C



butadien,
t.k. -4.4 °C



DALJE REAKCIJE

BUTADIEN JE AKUTNO I HRONIČNO TOKSIČAN ZA LJUDE, A TAKOĐE JE KLASIFIKOVAN I KAO OPASAN INHALACIONI KARCINOGEN! JAVLJA SE, KAO KONTAMINANT, U IZDUVNIM GASOVIMA MOTORA, U DUVANSKOM DIMU I DR.

SAMO INFORMATIVNO: OPREMA ZA DOZIRANJE NE-KOROZIVNIH GASOVA KOJI SU TEČNI U CILINDRU POD PRITISKOM.



GASOVI KOJI SE NALAZE U TEČNOM STANJU, U CILINDRU POD PRITISKOM, MOGU SE KONTROLISANO DOZIRATI U REAKCIONU APARATURU, UKLJUČUJUĆI I AUTOKLAVE, KORIŠĆENJEM PRIKAZANOG SISTEMA.

U OVOJ KATEGORIJI NALAZI SE, PORED DRUGIH, I BUTADIEN. PAKUJE SE U CILINDRE POD PRITISKOM, U PRISUSTVU STABILIZATORA, JER LAKO I SPONTANO POLIMERIZUJE.



PO POTREBI, CILINDRI SE MOGU EKSTERNO HLADITI ILI ZAGREVATI, TAKO ŠTO KROZ EKSTERNE NAVOJE, POVEZANE SA PUMPOM I TERMOSTATOM, CIRKULIŠE VODA, ALKOHOL I DR.



**SAMO INFORMATIVNO:
INDUSTRIJSKO POSTROJENJE ZA
PROIZVODNJU BUTADIENA, SAD**

KAPACITET: 90 000 TONA/G.

**PROIZVODI:
-1,3 butadien (DO 99.8%
ČISTOĆE)**

SAMO INFORMATIVNO:

POLIMERIZACIJOM BUTADIENA MONOMERA ILI RAZLIČITIH KOMBINACIJA BUTADIEN/STIREN,
POSTAJU SINTETIČKI ELASTOMERI - "SINTETIČKE GUME" SA NAJŠIROM PRIMENOM U
SVAKODNEVNOM ŽIVOTU.



SINTETIČKA GUMA - POLUFABRIKAT



GUME ZA MOTORNA VOZILA -
BUTADIEN/STIRENSKI POLIMERI

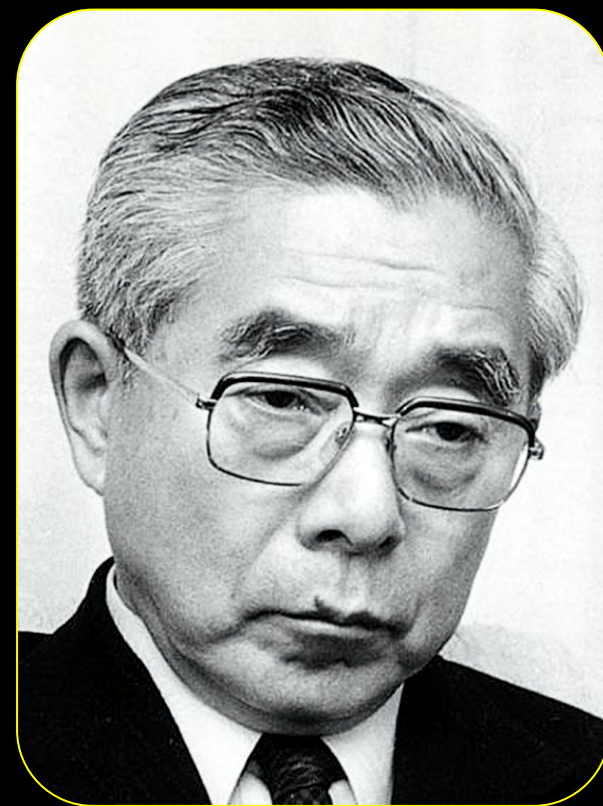
SAMO INFORMATIVNO. PERICKLIČNE REAKCIJE: STRUKTURA, REGIOSELEKTIVNOST KAO I STEREOHEMIJA PROIZVODA MOGU SE PREDVIDETI **WOODWARD-HOFFMANN-ovim PRAVILIMA KONZERVACIJE ORBITALNE SIMETRIJE**. PRAVILA PREDSTAVLJAJU RELATIVNO JEDNOSTAVNU I, UGLAVNOM DOBRU APROKSIMACIJU PERICKLIČNIH REAKCIJA, U OKVIRU MOLEKULSKO-ORBITALNE TEORIJE. ZA TEORIJSKO PROUČAVANJE PERICKLIČNIH REAKCIJA, NAJZASLUŽNIJA SU TRI AUTORA: **R. Woodward, R. Hoffmann i K. Fukui**.



Robert Woodward
10. IV 1917 – 8. VII 1979.
Nobelova Nagrada za Hemiju 1965,
za totalne sinteze prirodnih proizvoda.



Roald Hoffmann, 18. VII 1937
Nobelova Nagrada za Hemiju 1981, za teorijsko tumačenje
perickličnih reakcija, nezavisno jedan od drugog.



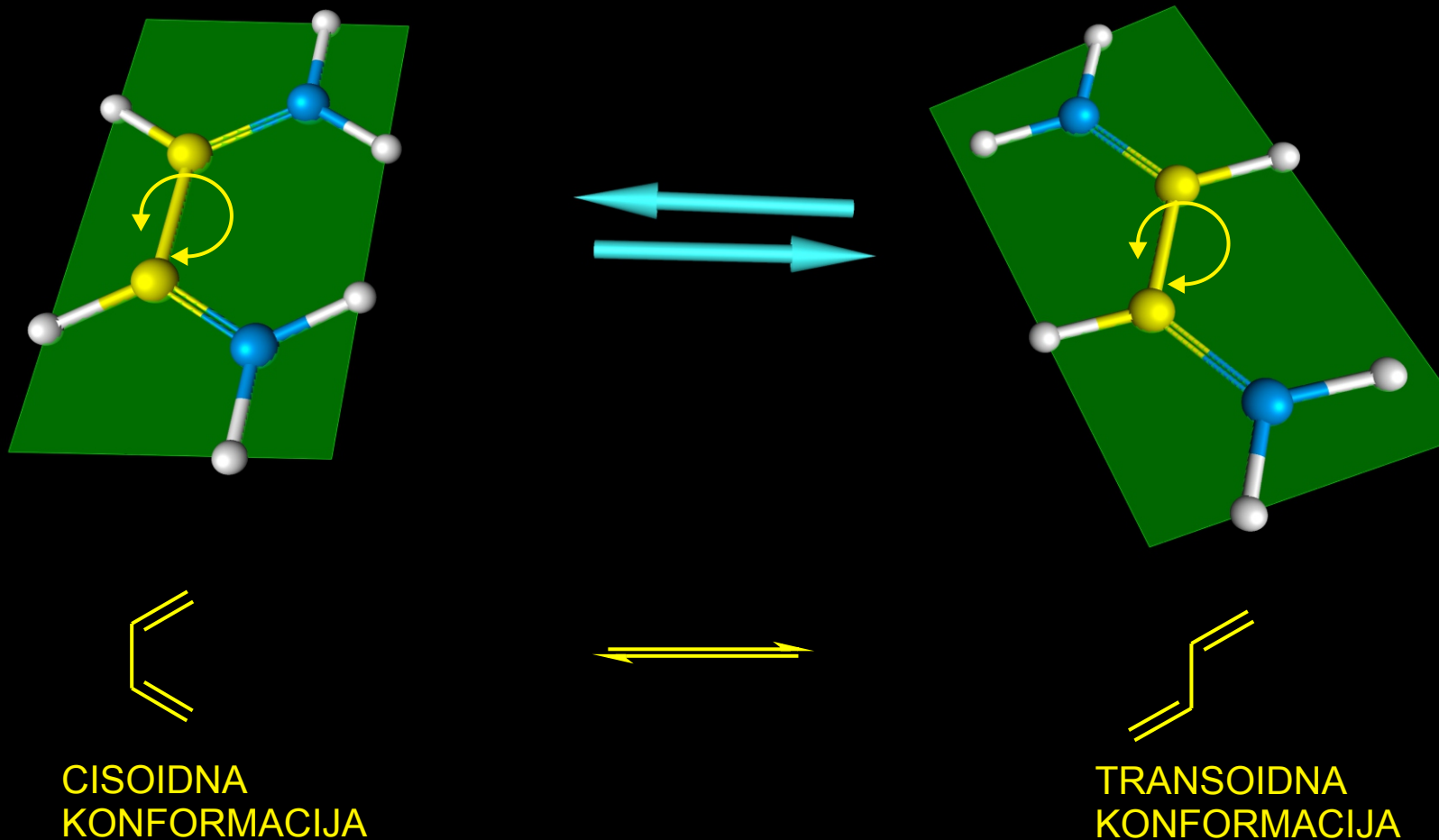
Kenichi Fukui
4. X 1918 -9. I 1998



DILS-ALDER-OVA (DIELS-ALDER) REAKCIJA

STRUKTURE REAKTANATA: 1. DIENI

VEĆINA KONJUGOVANIH DIENA ILI POLIENA, ČIJA STRUKTURA DOZVOLJAVA ZAUZIMANJE CISOIDNE KONFORMACIJE ROTACIJOM OKO σ VEZE, MOŽE DA REAGUJE DA ~~EX~~LOADICIJOM.

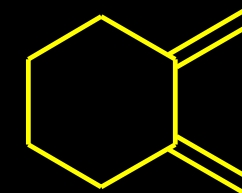
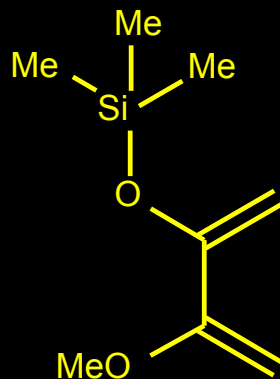
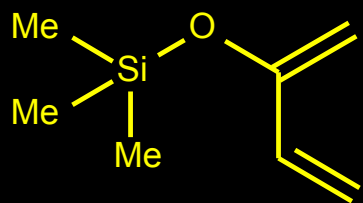
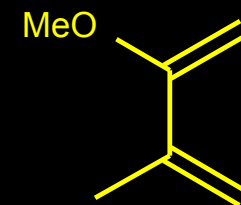
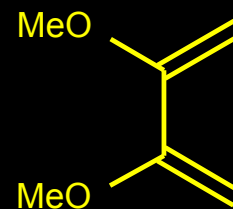
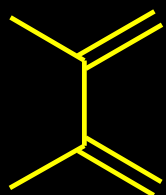
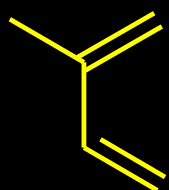


PRIMERI AKTIVNIH DIENA U **DA** CIKLOADICIJAMA

1. DIENI -NASTAVAK

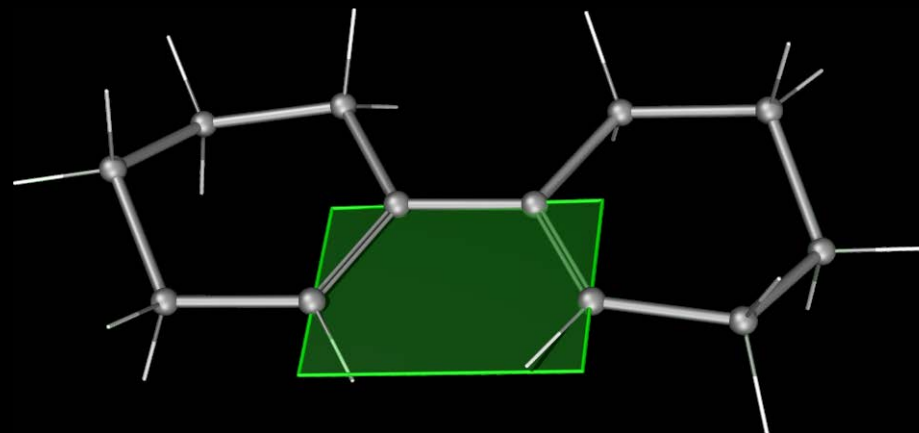
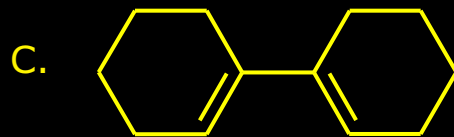
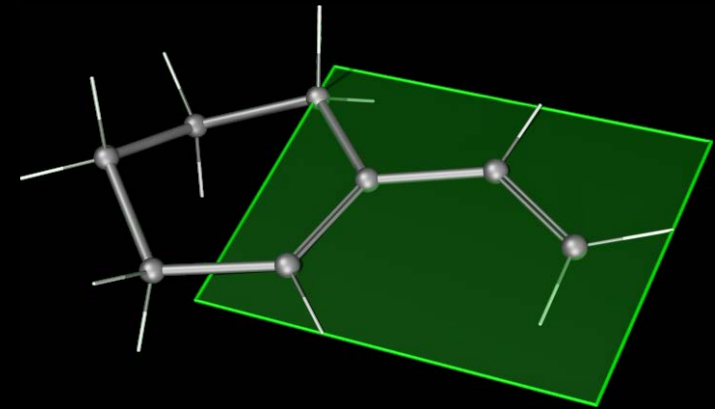
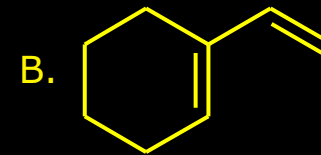
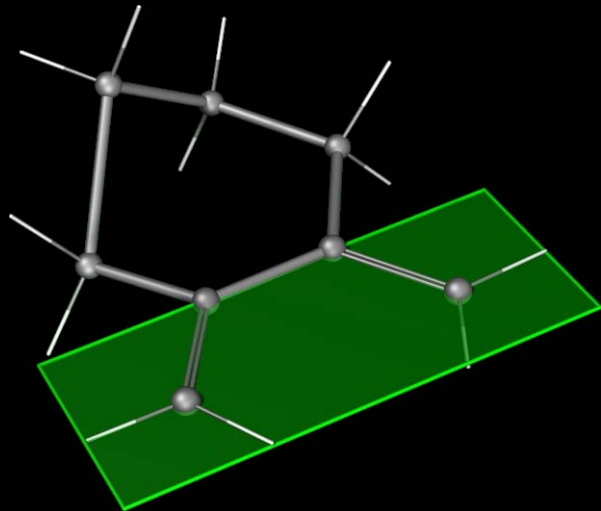
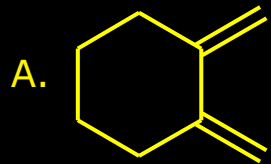
DIENI KOJI POSEDUJU ELEKTRON-DONORSKE GRUPE (ALKIL [R], ALKOKSI [R-O-], SILILOKSI [R₃Si-O-] I SL. REAGUJU BRŽE OD ONIH KOJI TE GRUPE NEMAJU. ELEKTRON-AKCEPTORSKE GRUPE KOD DIENA (HALOGENI, COOR, CN I DR) VEOMA USPORAVAJU REAKCIJU.

PRIMERI REAKTIVNIH DIENA:

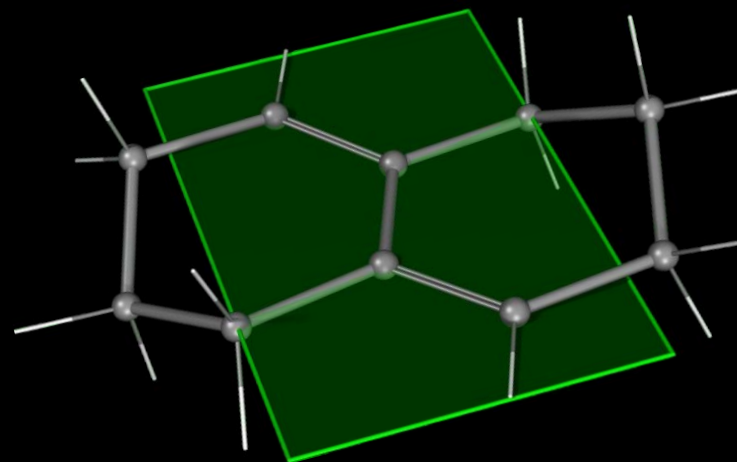
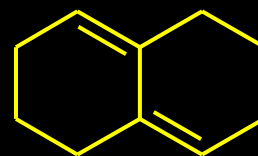
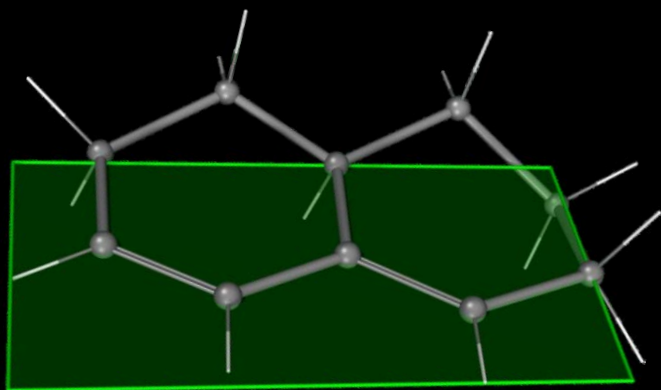
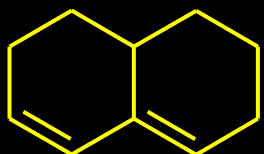
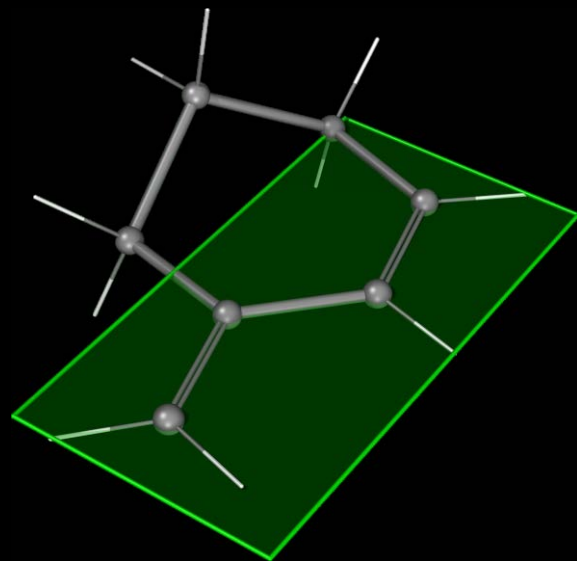
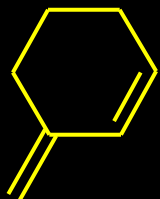


PRIMERI AKTIVNIH DIENA U DA CIKLOADICIJAMA - NASTAVAK

DIENI KOJI IMAJU FIKSIRANU CISOIDNU KONFORMACIJU (A) ILI MOGU LAKO DA JE ZAUZMU (B i C).



PRIMERI DIENA KOJI NE REAGUJU U DA CIKLOADICIJAMA JER IMAJU FIKSIRANU TRANSOIDNU KONFORMACIJU



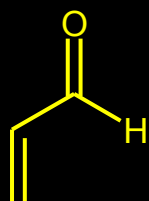
2. DIENOFILI



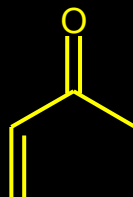
VEĆINA ALKENA KAO I ALKINA, MOŽE DA REAGUJE DA CIKLOADICIJOM. GENERALNO SE OZNAČAVAJU KAO DIENOFILI.

-NJIHOVA REAKTIVNOST SE POSEBNO POVEĆAVA KONJUGACIJOM SA ELEKTRON-AKCEPTORSKIM GRUPAMA, (COOR, CN, C=O I DR). (TAKVI DIENOFILI SU TAKOĐE I MICHAEL-OVI AKCEPTORI).

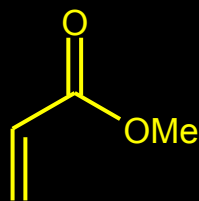
PRIMERI A



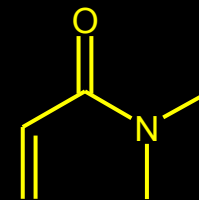
1



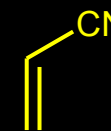
2



3



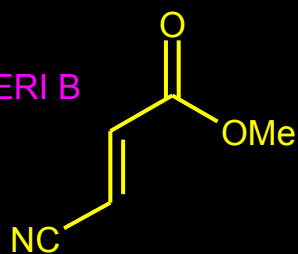
4



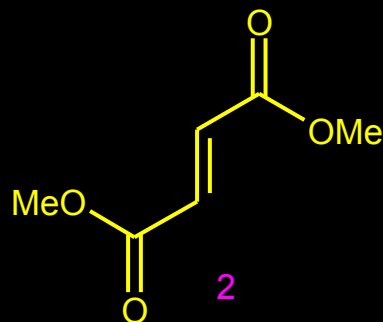
5

DIENOFILI KOJI SU U KONJUGACIJI SA DVE (ILI VIŠE) TAKVIH GRUPA JOŠ SU REAKTIVNIJI U DA CIKLOADICIJAMA

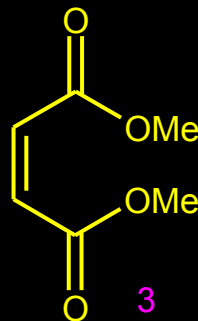
PRIMERI B



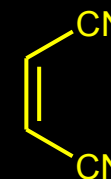
1



2



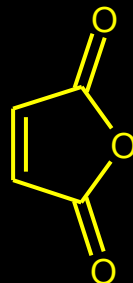
3



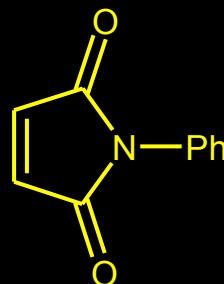
4



5



6

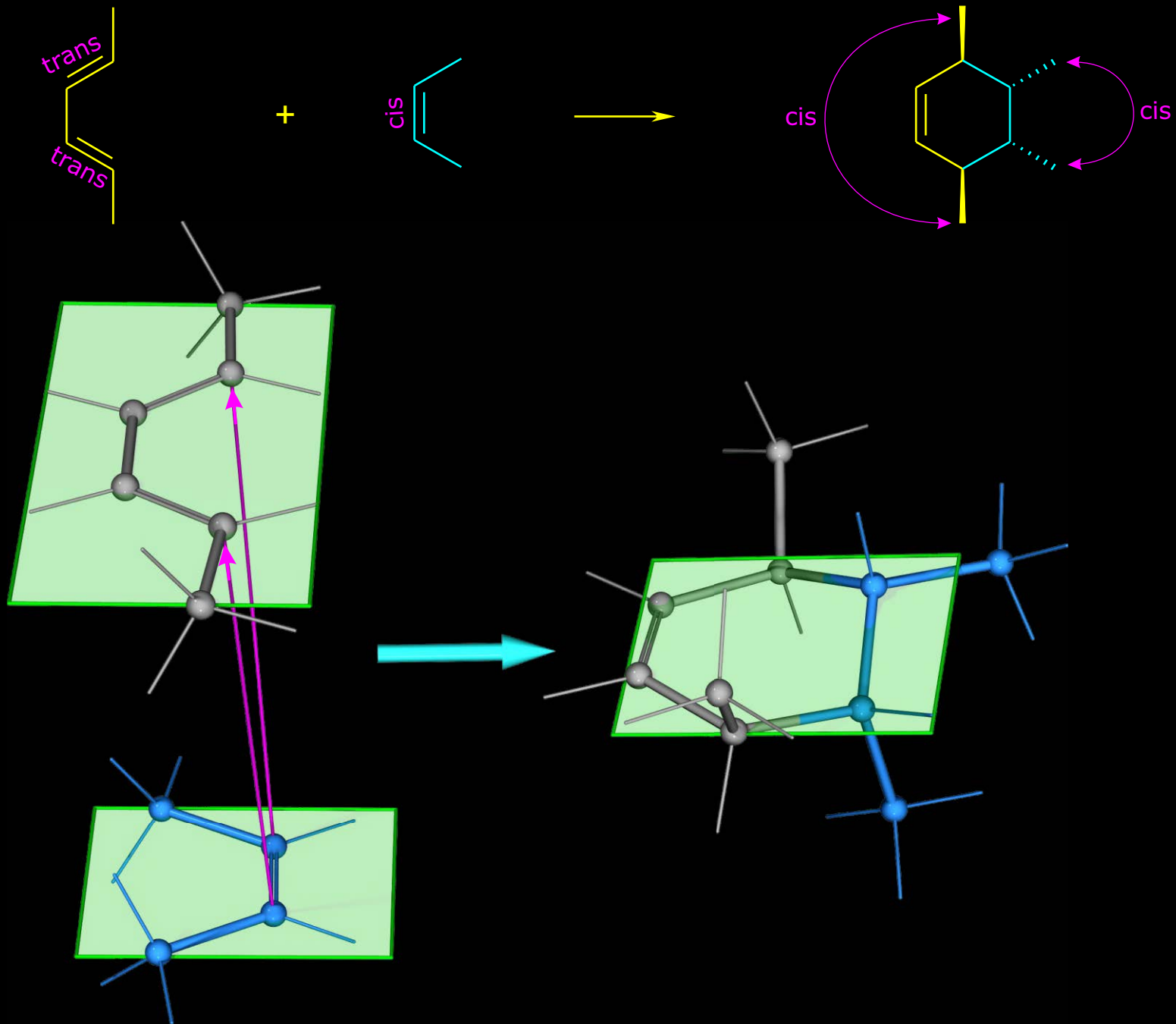


7

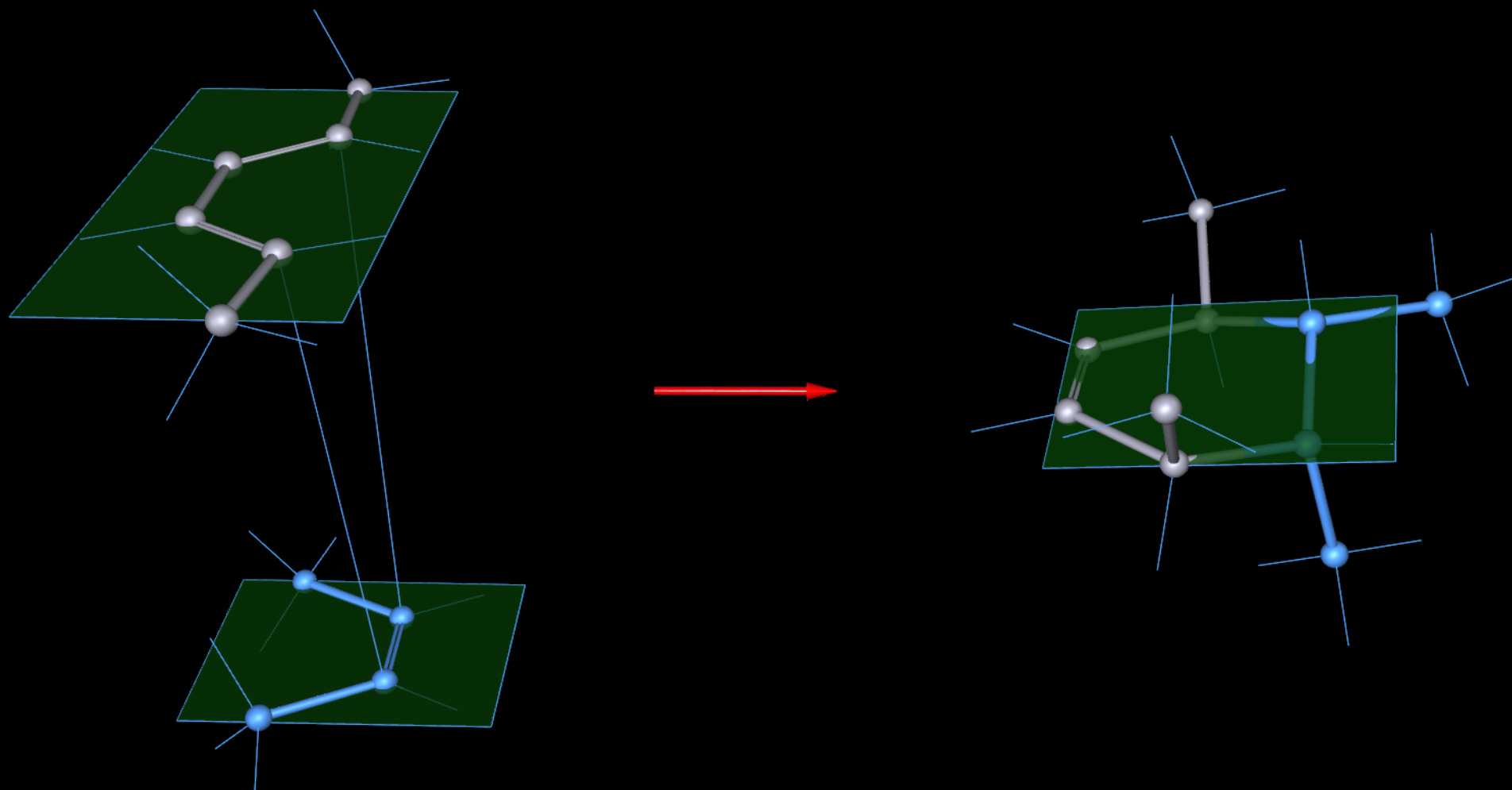


8

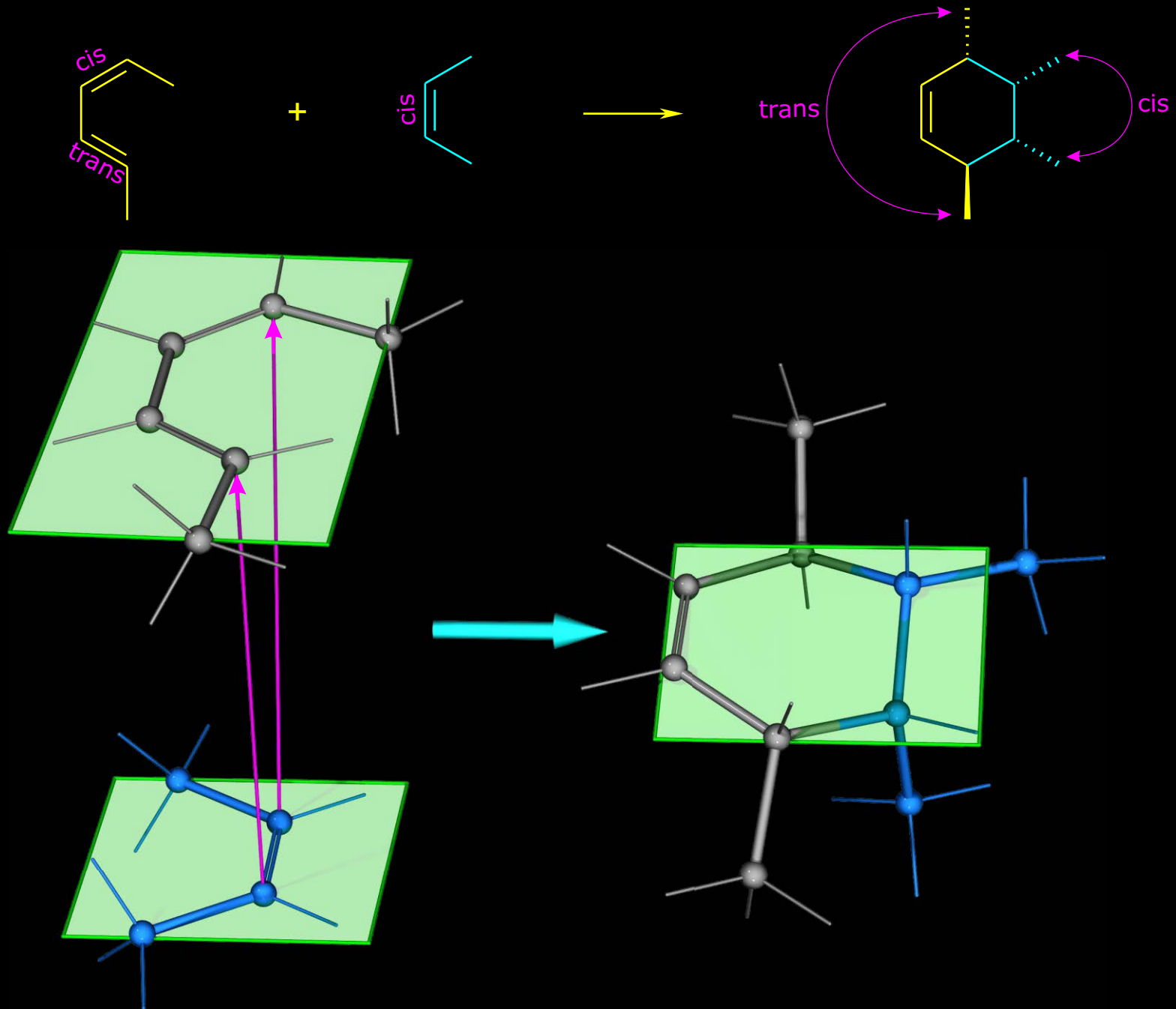
PRIMER DIJASTEREOSPECIFIČNOSTI DA CIKLOADICIJA: *trans/trans* DIEN, *cis* DIENOFIL



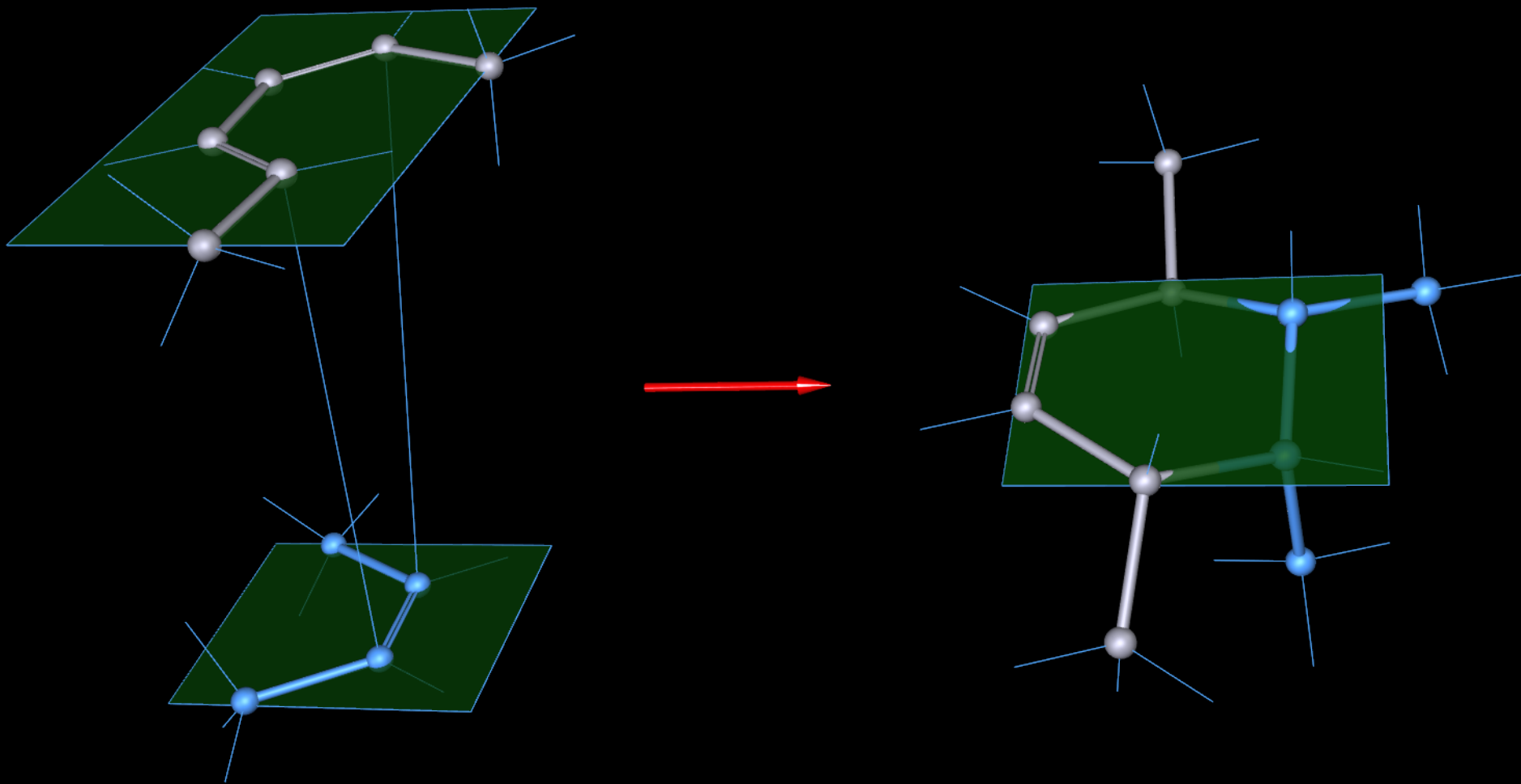
AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE



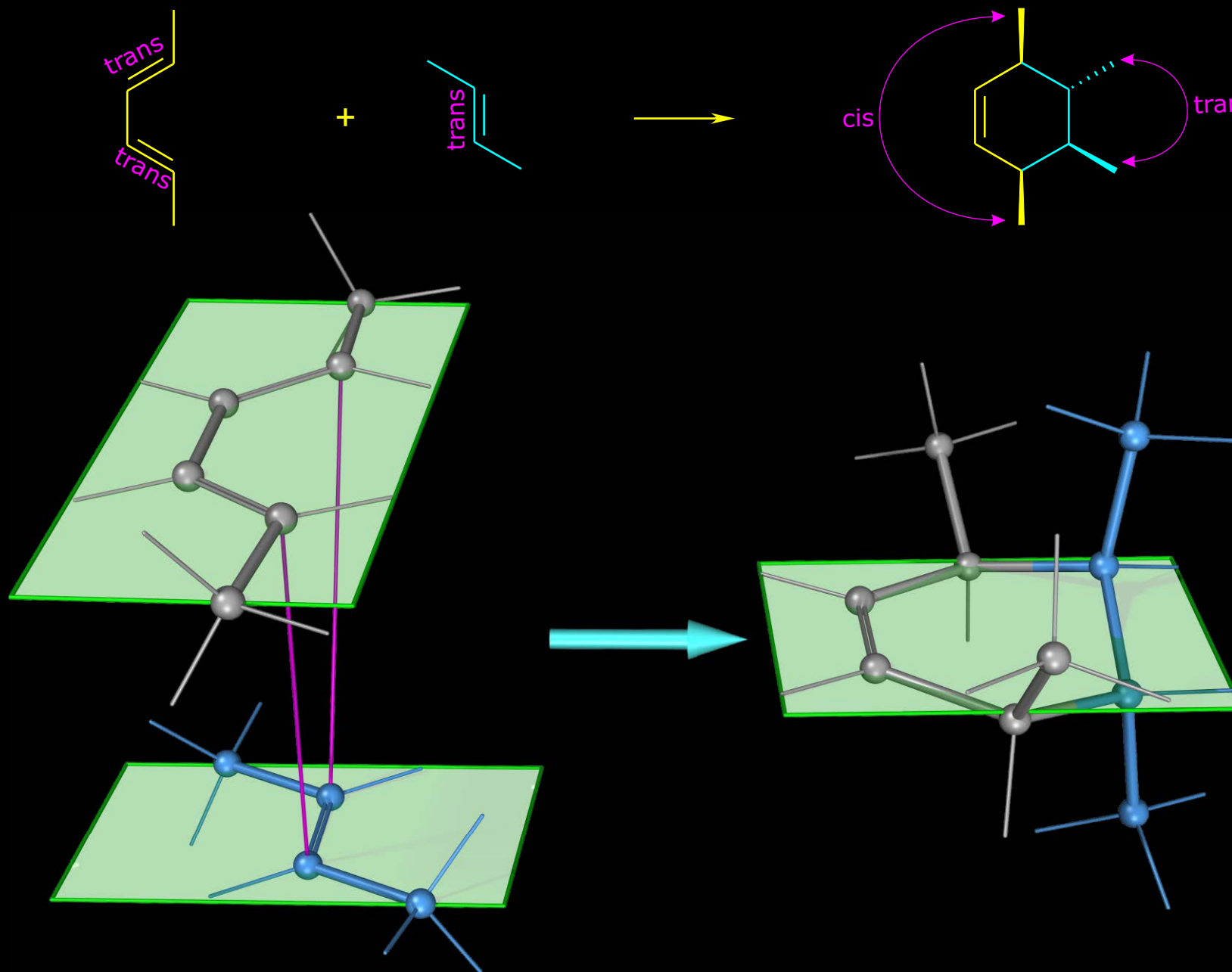
PRIMER DIJASTEREOSPECIFIČNOSTI DA CIKLOADICIJA: *cis/trans* DIEN, *cis* DIENOFIL



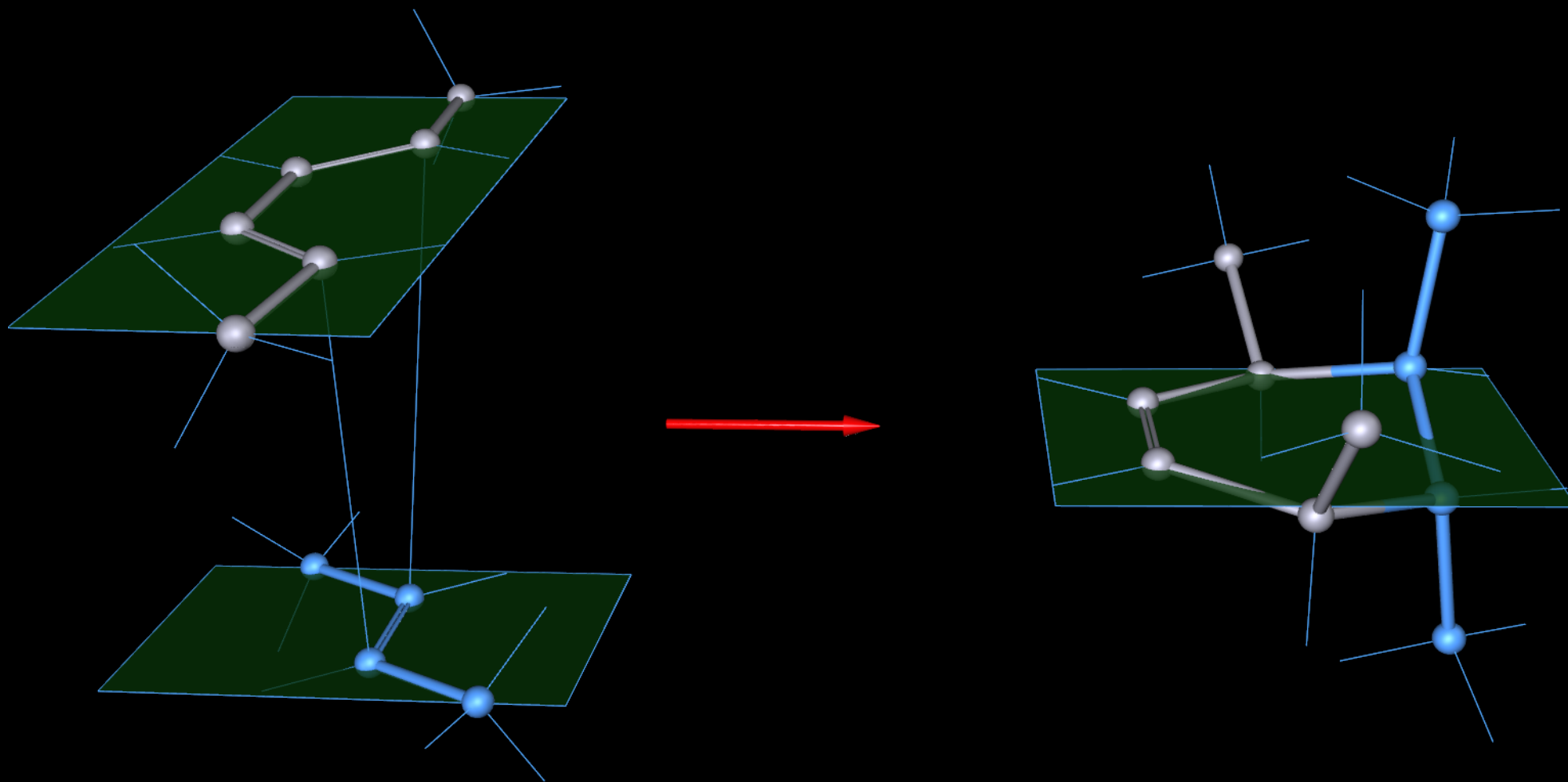
AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE



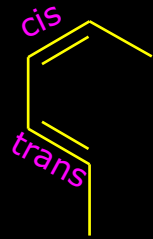
PRIMER DIJASTEREOSPECIFIČNOSTI **DA** CIKLOADICIJA: *trans/trans* DIEN, *trans* DIENOFIL



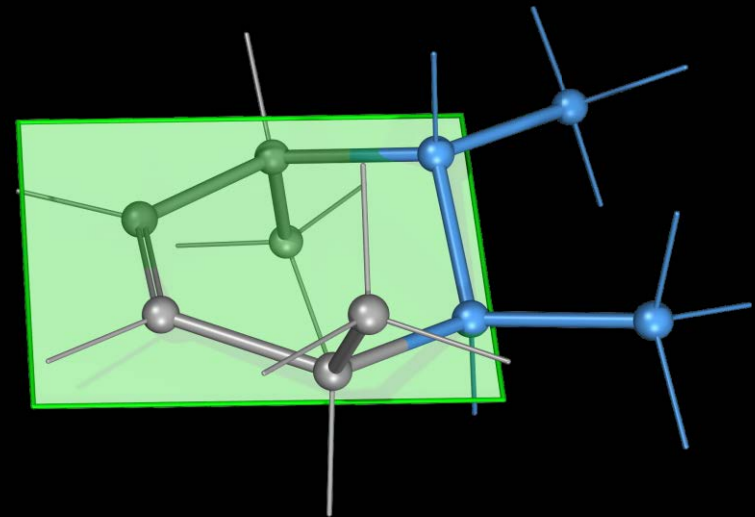
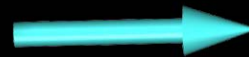
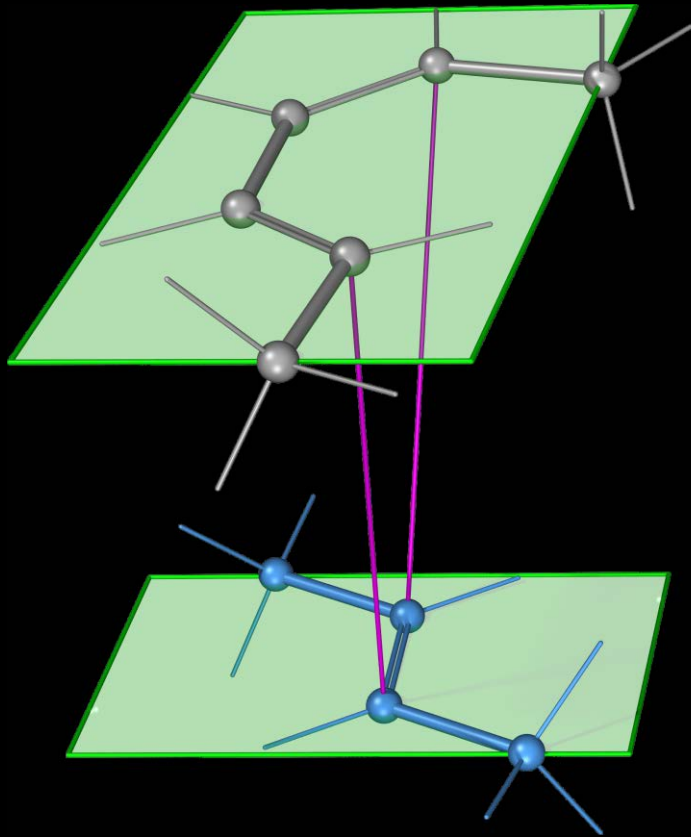
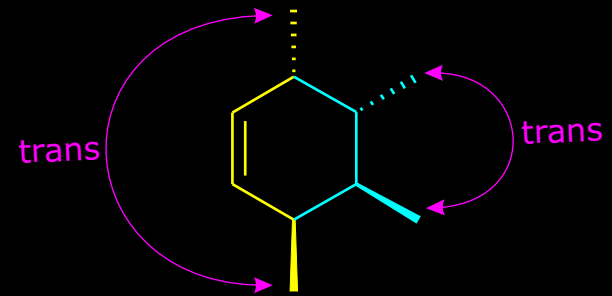
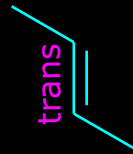
AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE



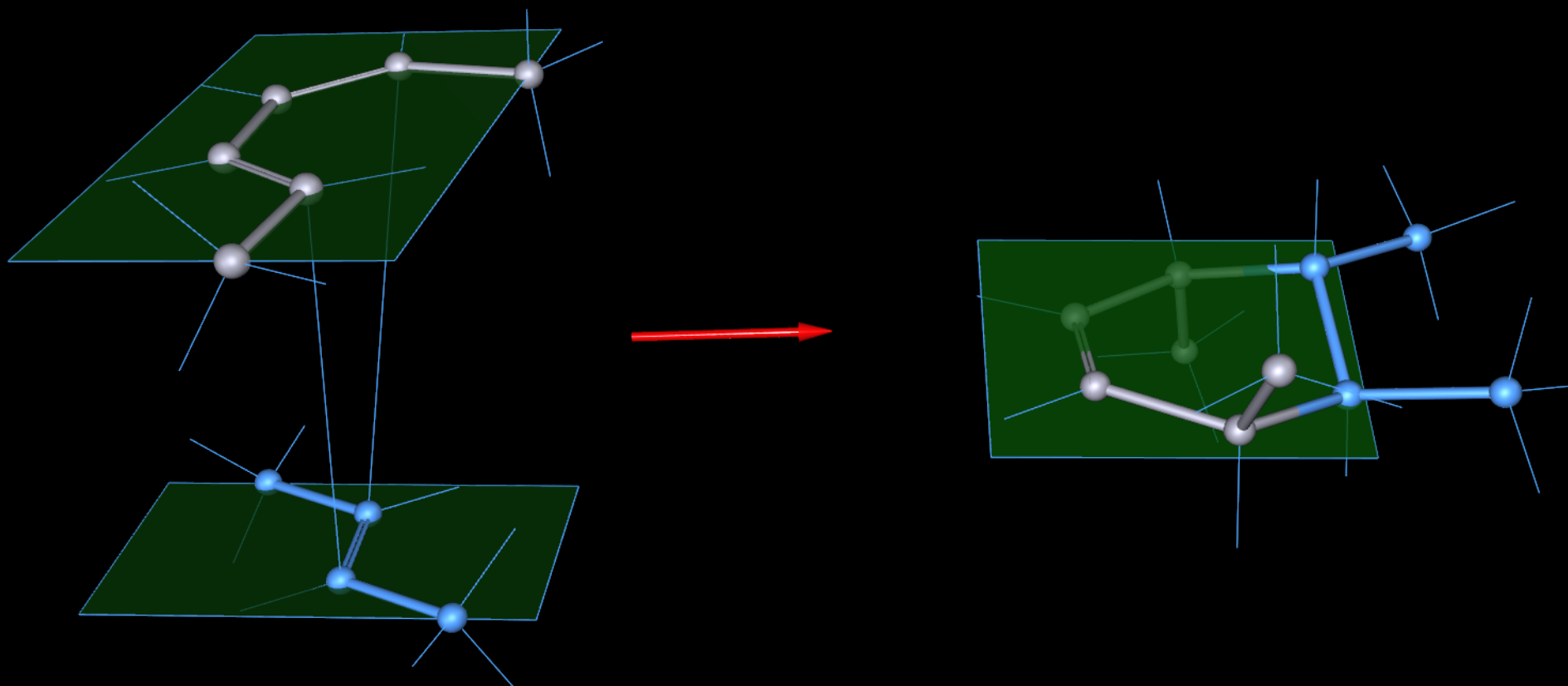
PRIMER DIJASTEREO SPECIFIČNOSTI **DA** CIKLOADICIJA: *cis/trans* DIEN, *trans* DIENOFIL



+



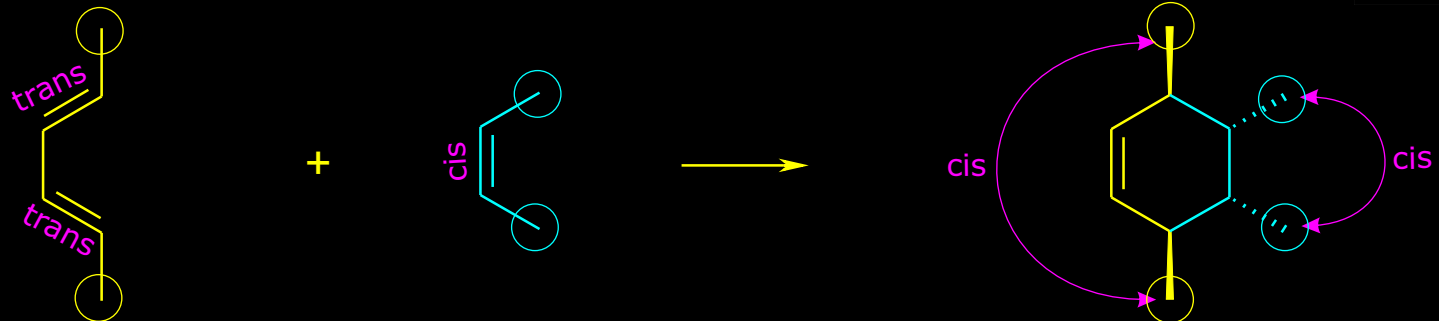
AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE



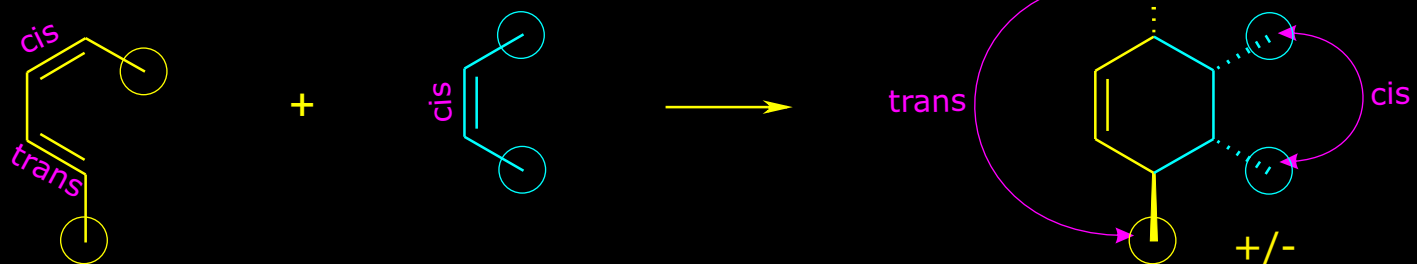
POJEDNOSTAVLJENI PRIKAZ DIJASTEREOSPECIFIČNOSTI **DA** CIKLOADICIJA: SIN (CIS) I ENDO "PRAVILA"



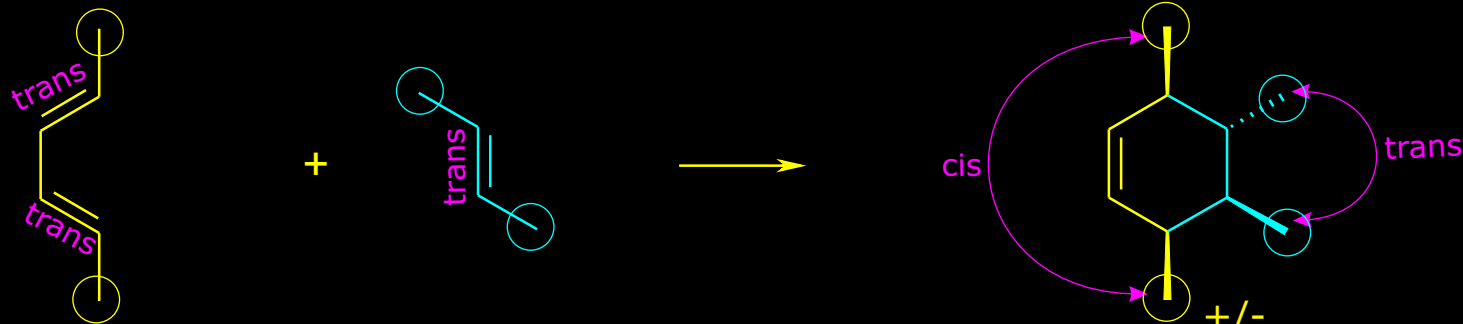
1. **DA** CIKLOADICIJA JE, UOBIČAJENO DIJASTEREOSPECIFIČNA, IAKO POSTOJE MNOGA Odstupanja Ili Ne Dolazi Do Reakcije.



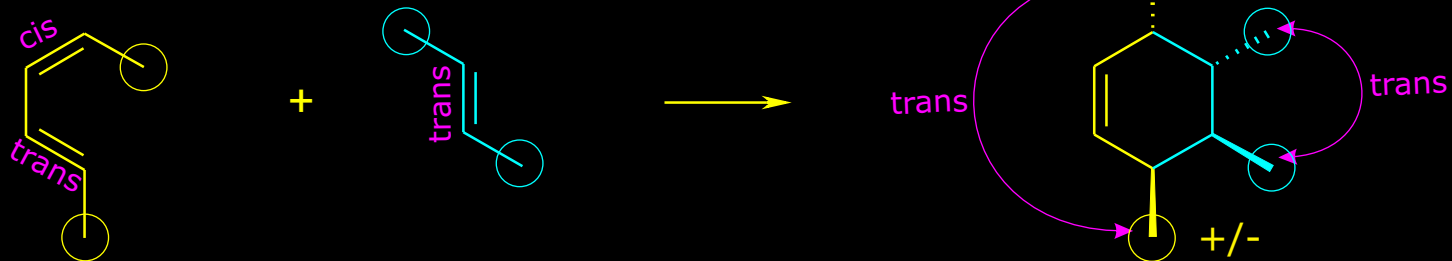
2. IZ **trans/trans** DIENA POSTAJE PROIZVOD (CIKLOHEKSENSKI PRSTEN) GDE SU ODGOVARAJUĆE GRUPE MEĐUSOBNO **cis**.



3. IZ **cis/trans** DIENA POSTAJE PROIZVOD GDE SU ODGOVARAJUĆE GRUPE MEĐUSOBNO **trans**.



4. IZ **cis** DIENOFILA POSTAJE PROIZVOD GDE SU ODGOVARAJUĆE GRUPE MEĐUSOBNO **cis**.

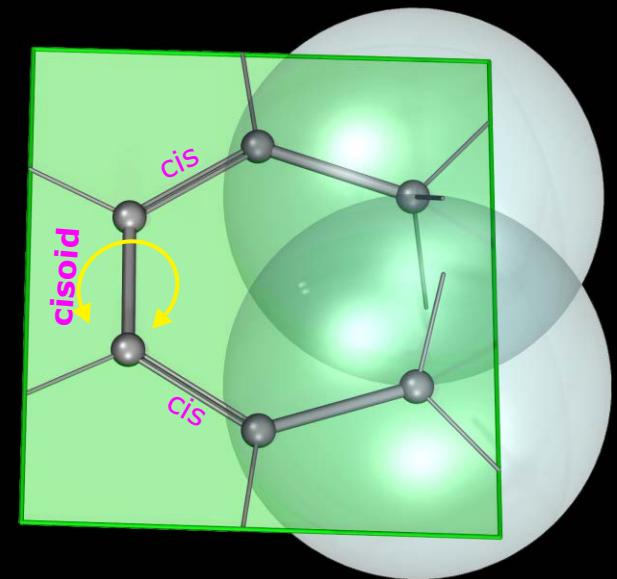
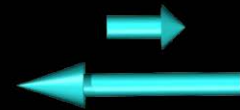
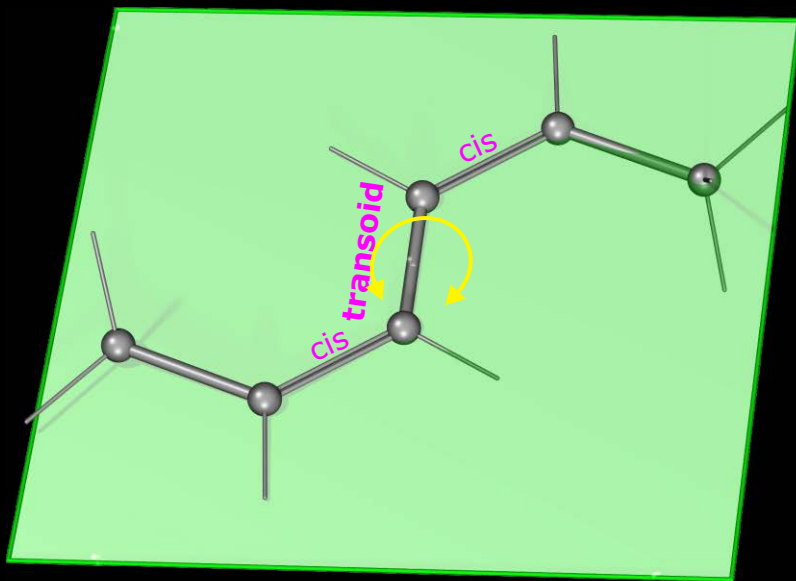
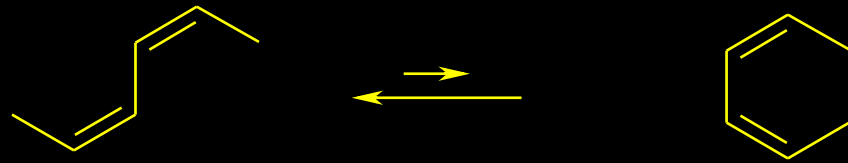


5. IZ **trans** DIENOFILA POSTAJE PROIZVOD GDE SU ODGOVARAJUĆE GRUPE MEĐUSOBNO **trans**.

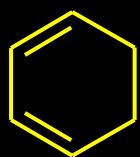
6. **DA** CIKLOADICIJA NIJE ENANTIOSELEKTIVNA, NORMALNO POSTAJU RACEMATI



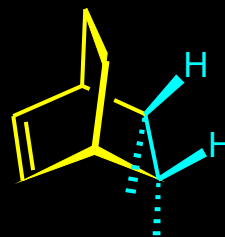
VOLUMINOZNI *cis/cis* ACIKLIČNI DIENI REAGUJU TEŠKO ILI UOPŠTE NE REAGUJU, JER NE MOGU DA ZAUZMU PLANARNU CISOIDNU KONFORMACIJU, NEOPHODNU ZA REAKCIJU.



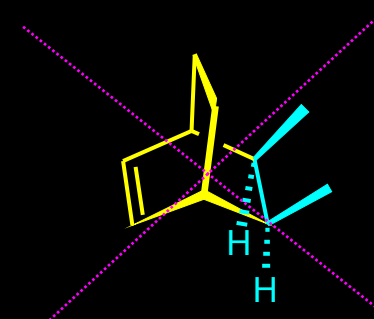
PRIMER DIJASTEREO SPECIFIČNOSTI DA CIKLOADICIJA: *cis/cis* CIKLIČNI DIEN, *cis* DIENOFIL



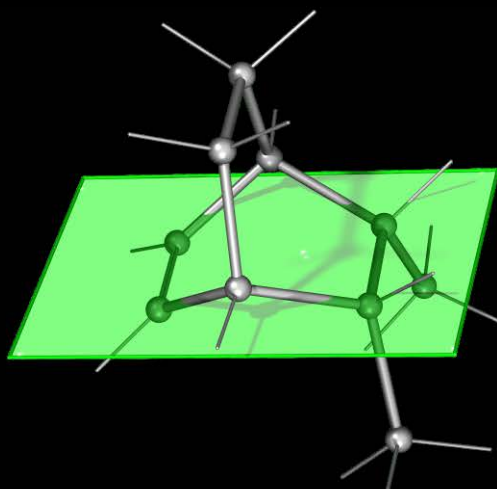
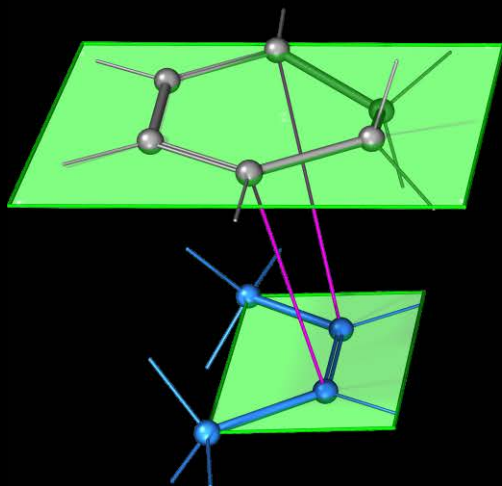
+



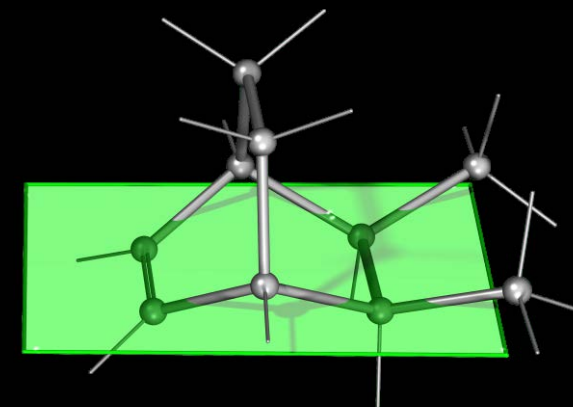
ENDO IZOMER
(POSTAJE NORMALNO)



EGZO IZOMER
(NORMALNO NE POSTAJE)

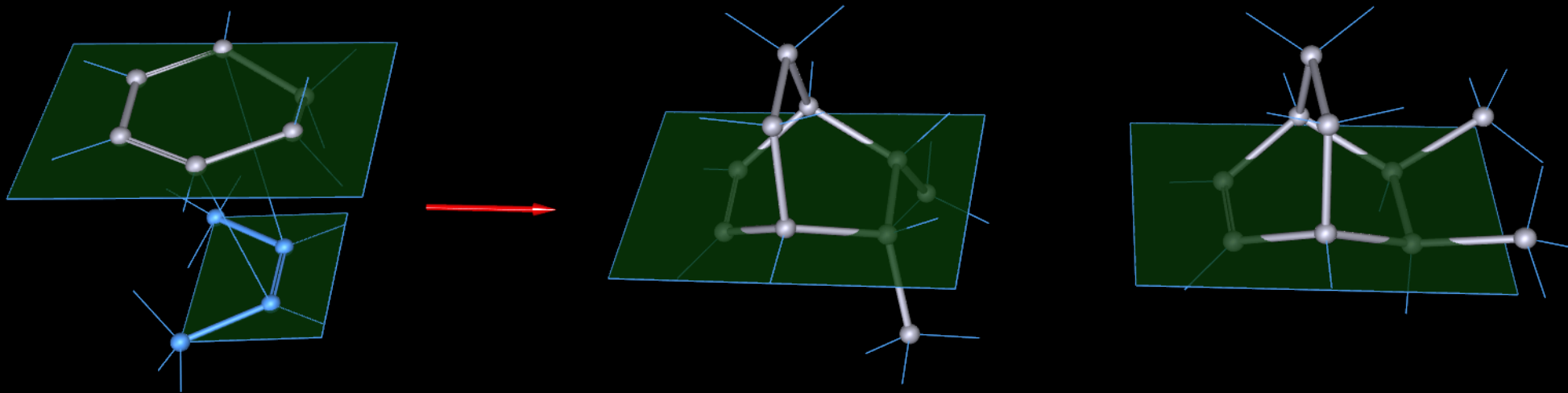


ENDO IZOMER
(POSTAJE NORMALNO)

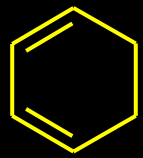


EGZO IZOMER
(NORMALNO NE POSTAJE)

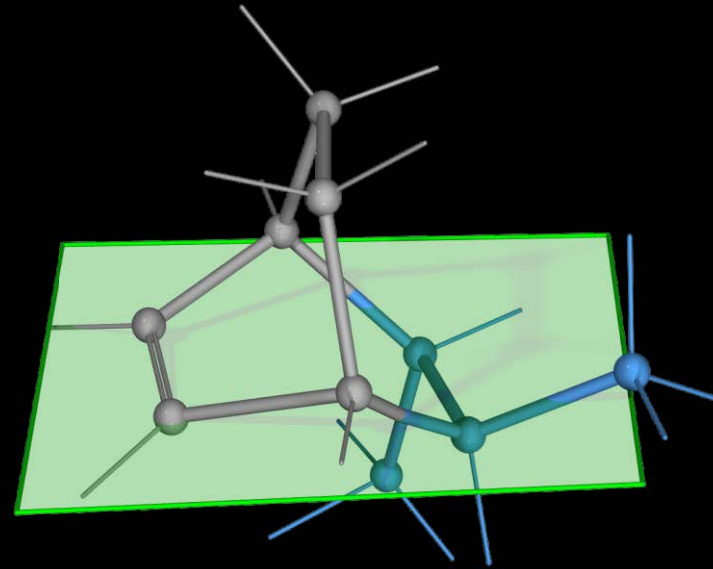
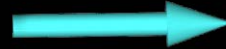
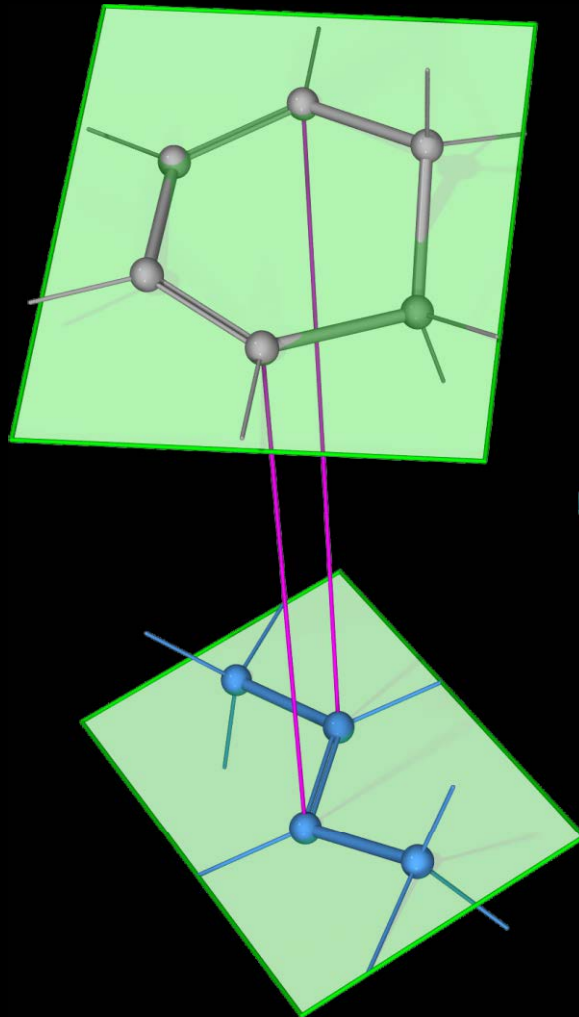
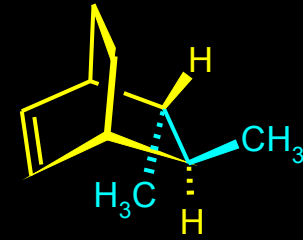
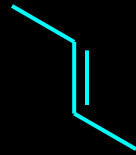
AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE



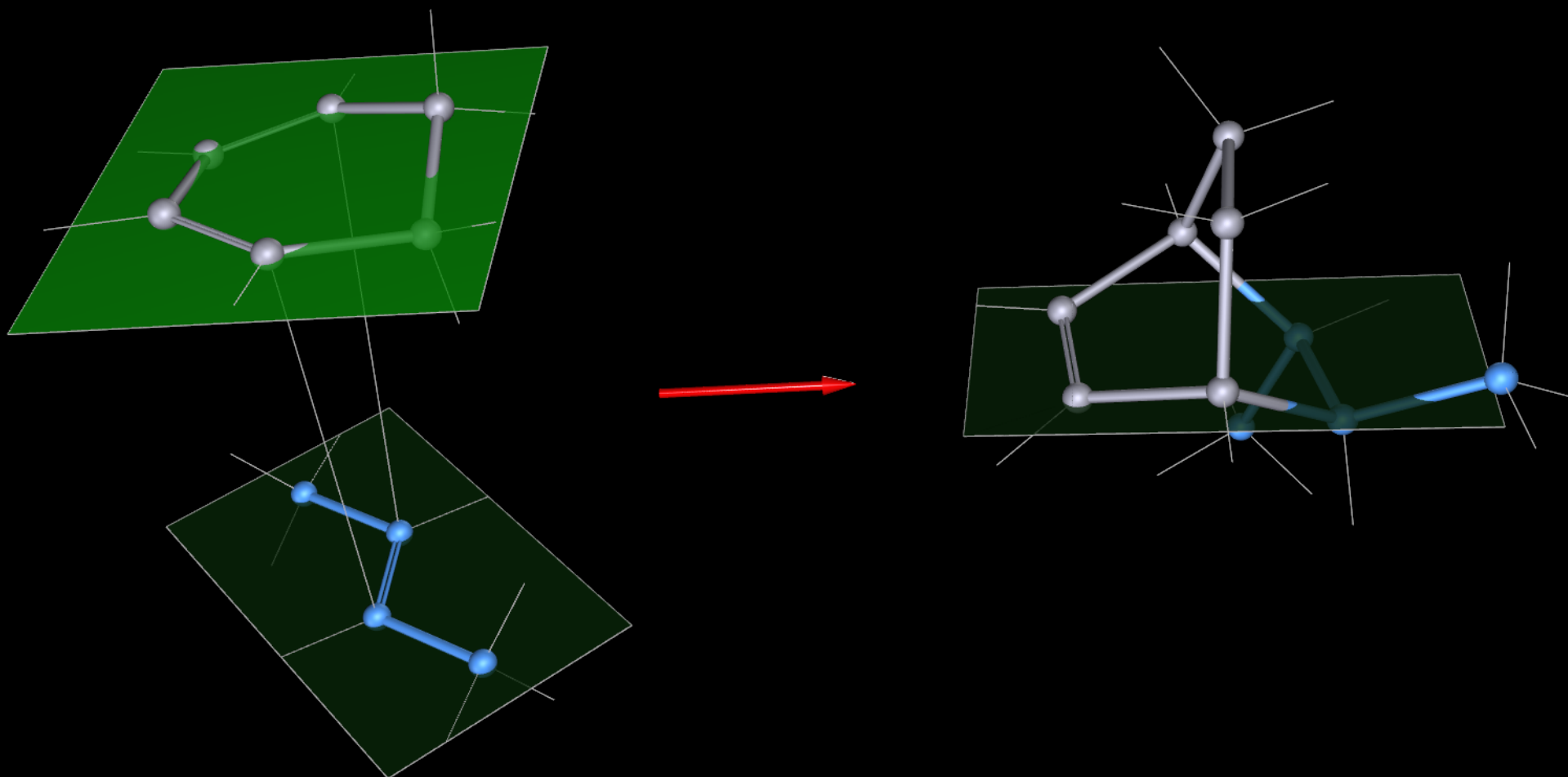
PRIMER DIJASTEREOSPECIFIČNOSTI **DA** CIKLOADICIJA: *cis/cis* CIKLIČNI DIEN, *trans* DIENOFIL



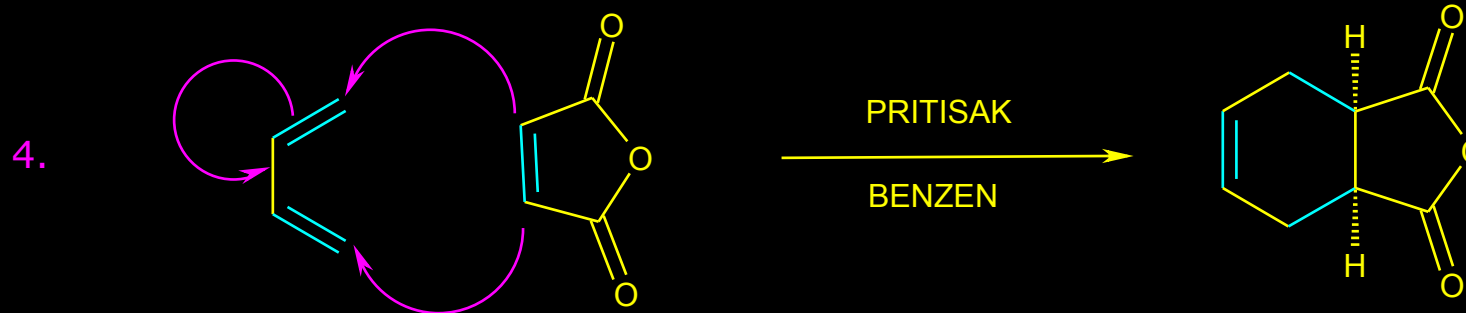
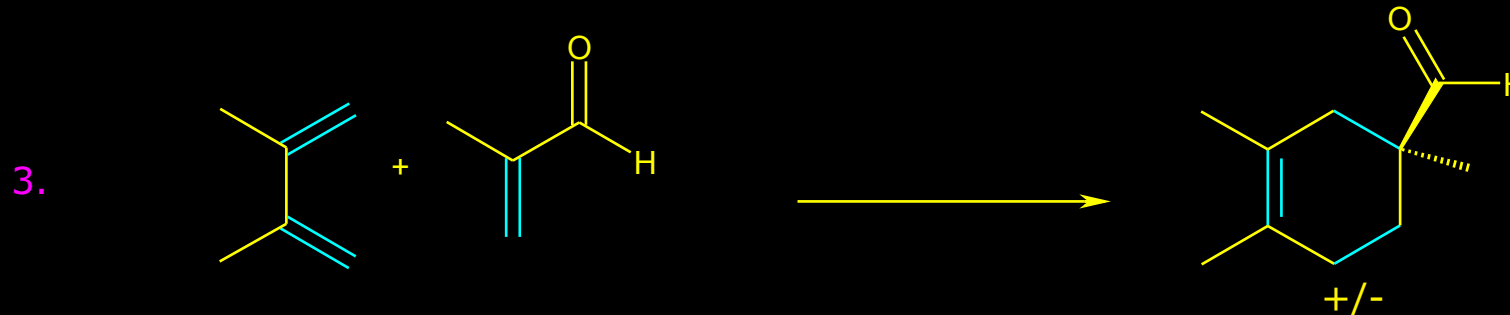
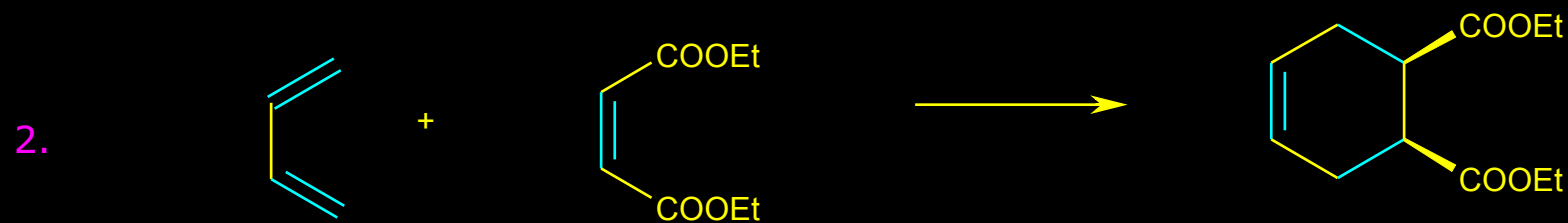
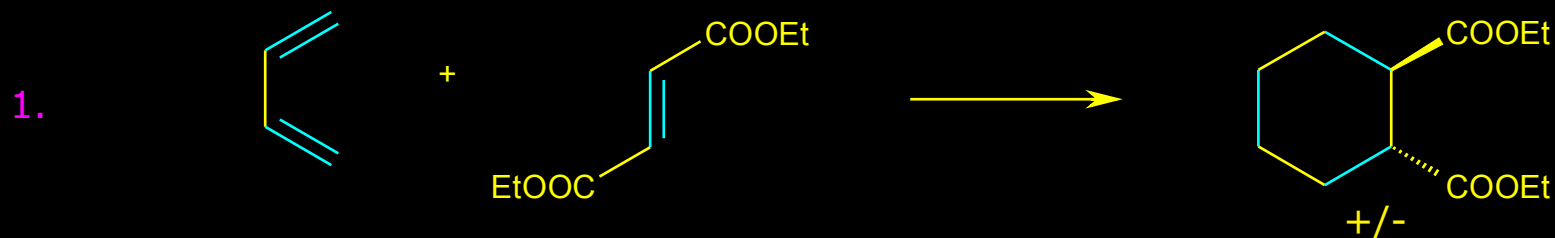
+



AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE

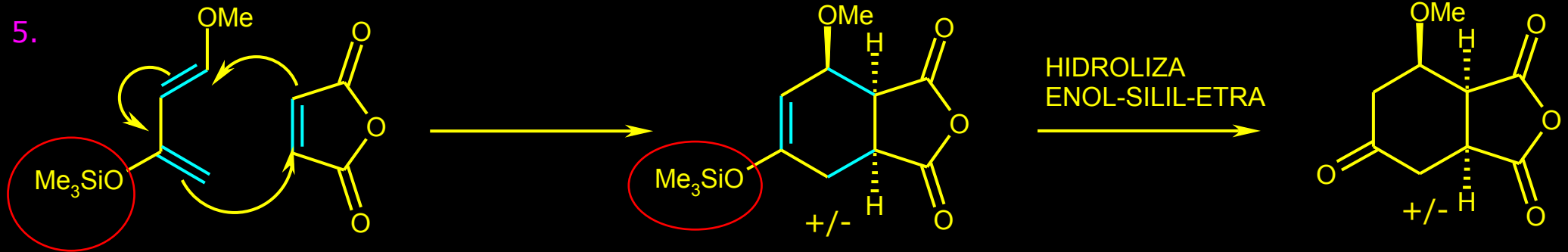


PRIMERI DA REAKCIJE



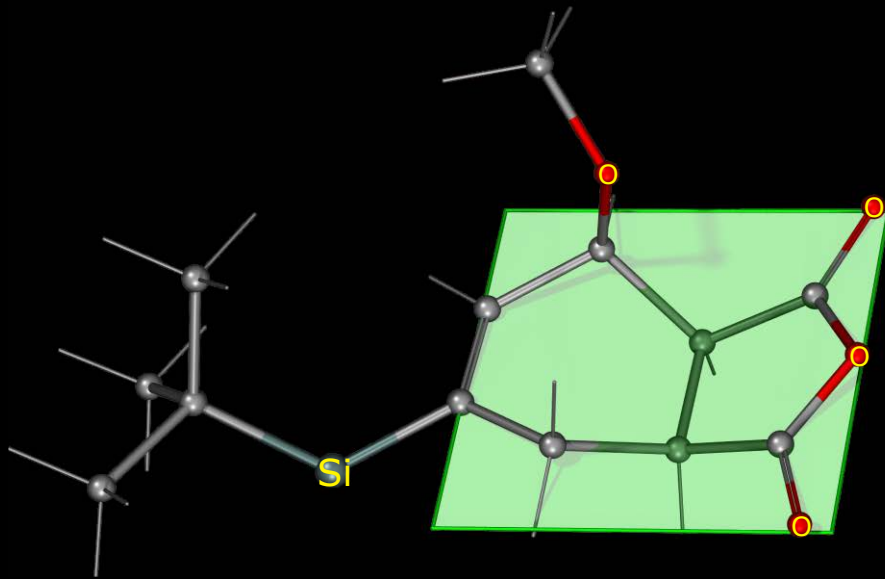
PRIMERI DA REAKCIJE

5.



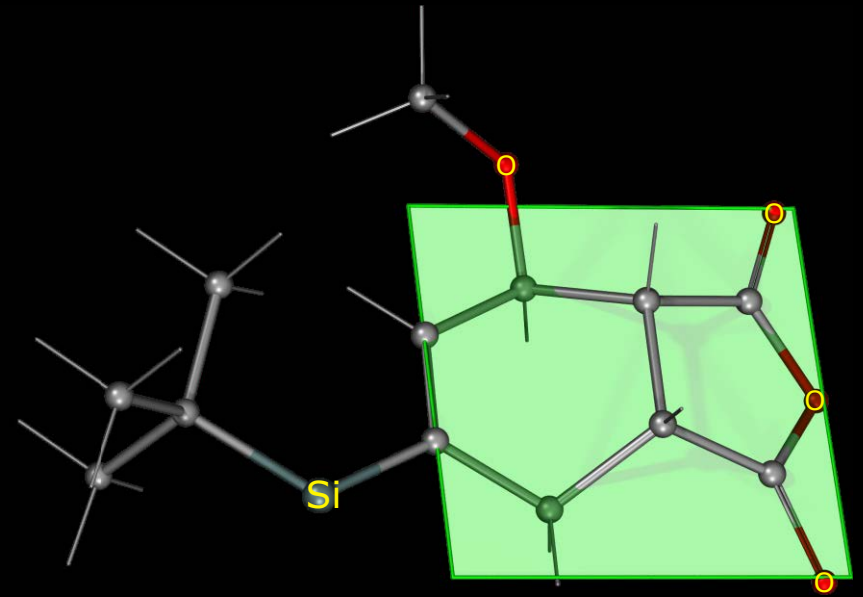
POSTAJE SAMO JEDAN OD DVA MOGUĆA *cis* DIJASTEREOMERA

SAMO INFORMATIVNO



cis DIJASTEREOMER **KOJI POSTAJE**

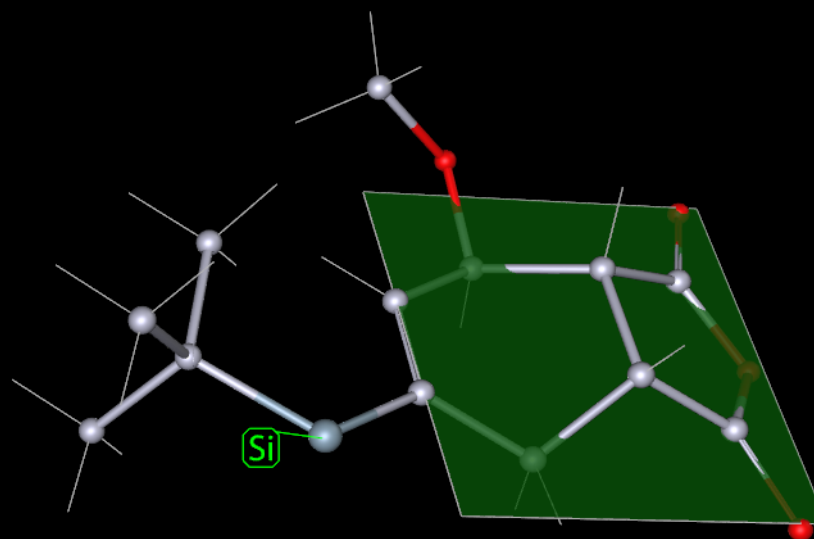
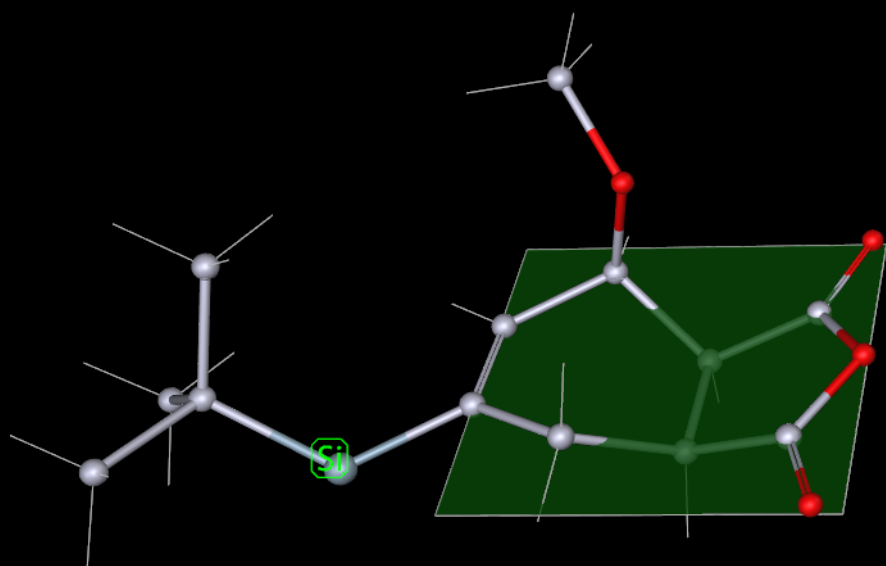
+/-



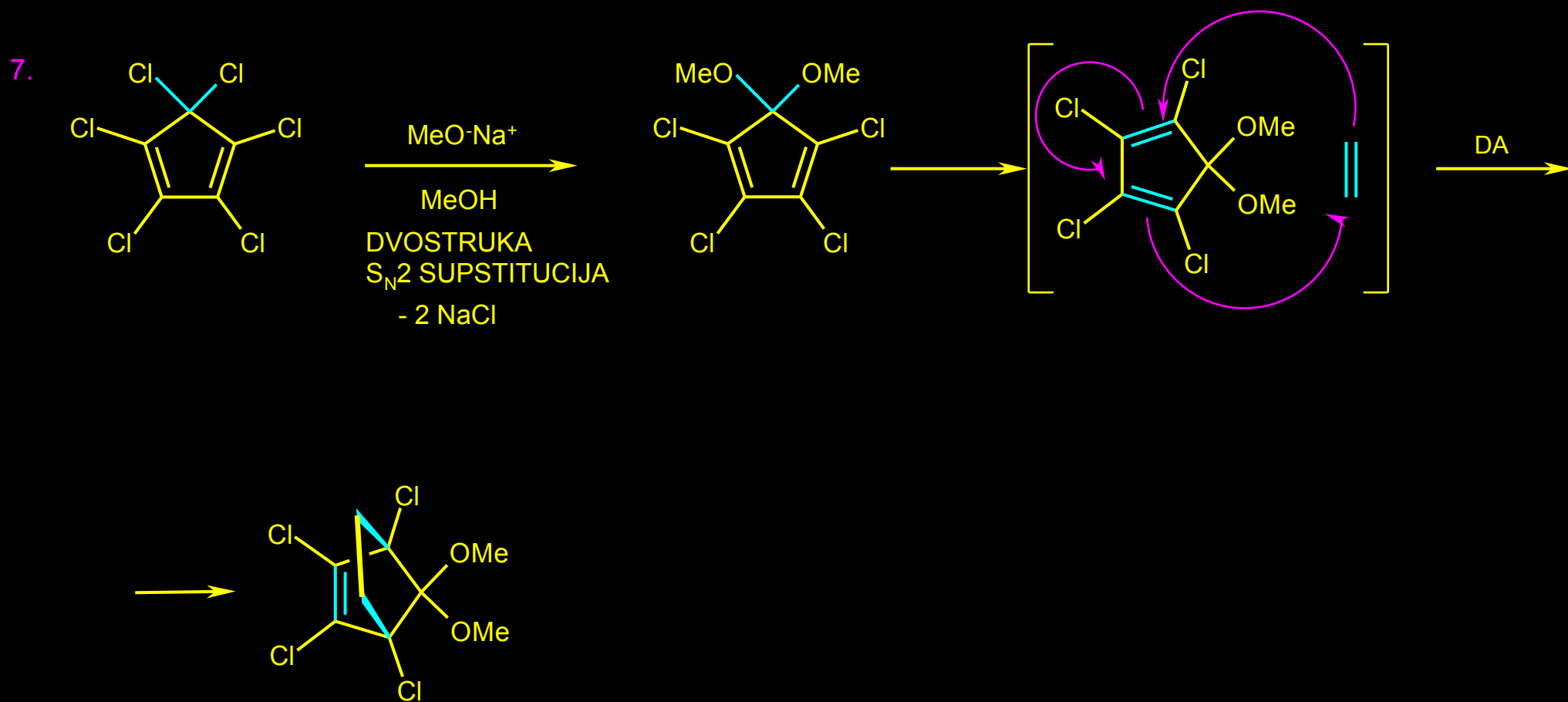
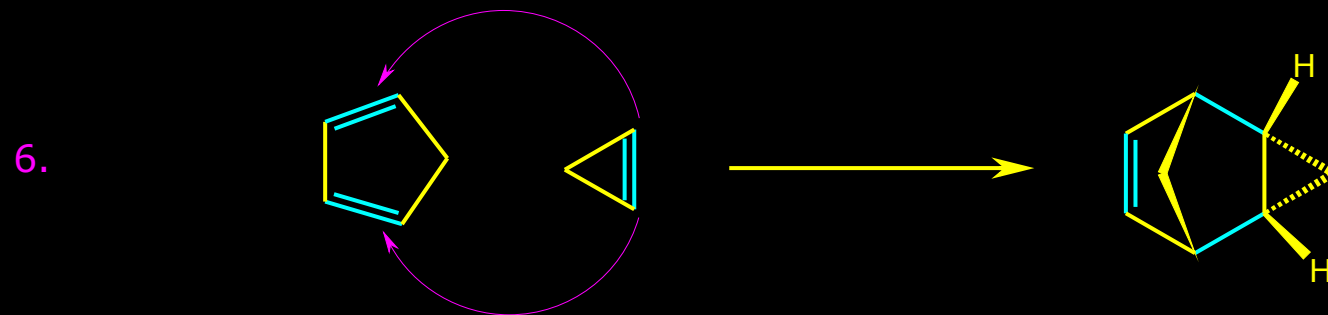
cis DIJASTEREOMER **KOJI NE POSTAJE**

+/-

AKTIVNI 3D MODEL SA PRETHODNE STRANE



PRIMERI DA REAKCIJE

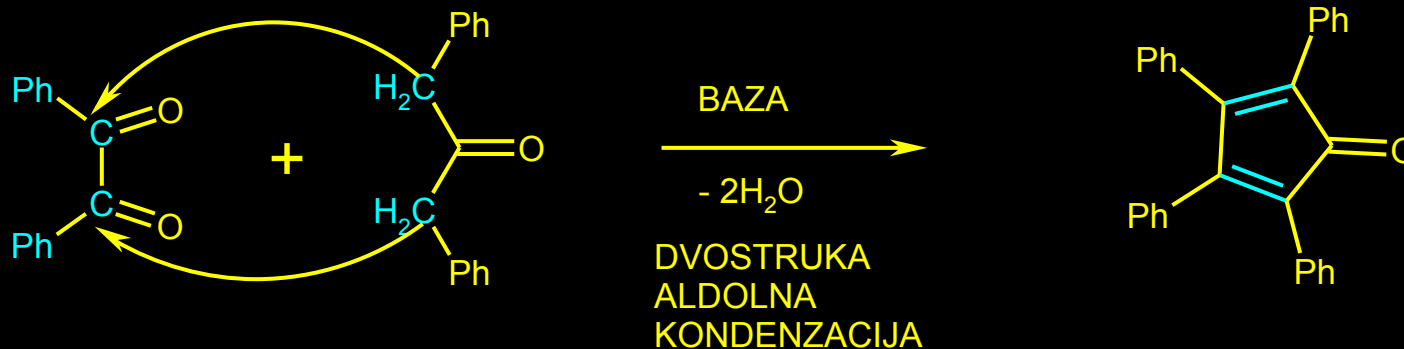


PRIMERI DA REAKCIJE

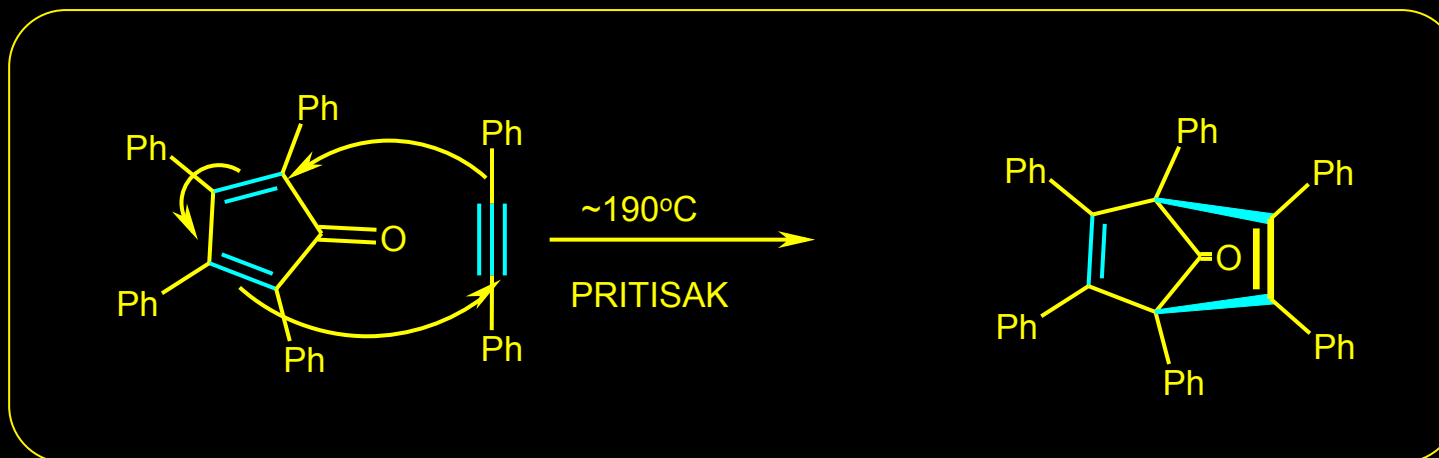
REAKCIJA SE ODVIJA U TRI FAZE. U PRVOJ FAZI DOLAZI DO DVOSTRUKE ALDOLNE KONDENZACIJE PRI ČEMU POSTAJE SUPSTITUISANI CIKLOPENTADIENON. U DRUGOJ FAZI, CIKLOPENTADIENON, KAO DIEN REGUJE SA DIFENILACETILENOM KAO DIENOFILOM I TAKO NASTAJE BICIKLičNI ADUKT. U POSLEDNJOJ FAZI, ADUKT GUBI CO₂ I DOBIJA SE HEKSAFENIL BENZEN

8.

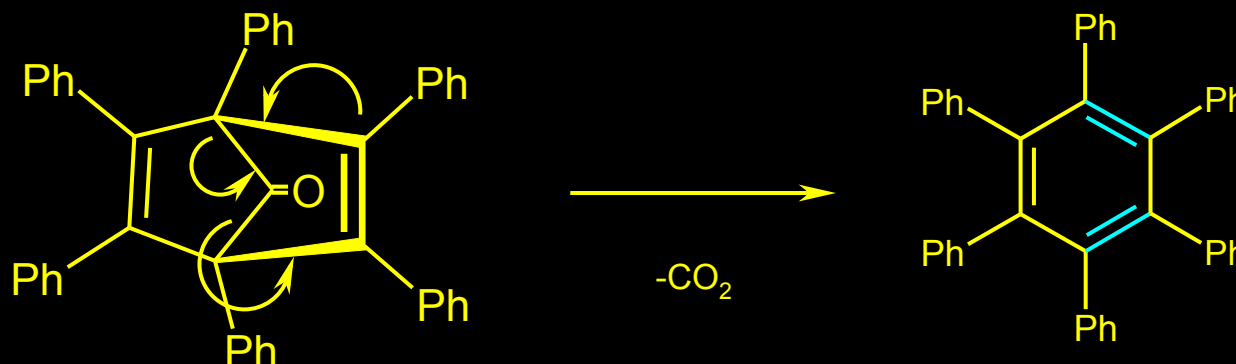
FAZA 1



FAZA 2

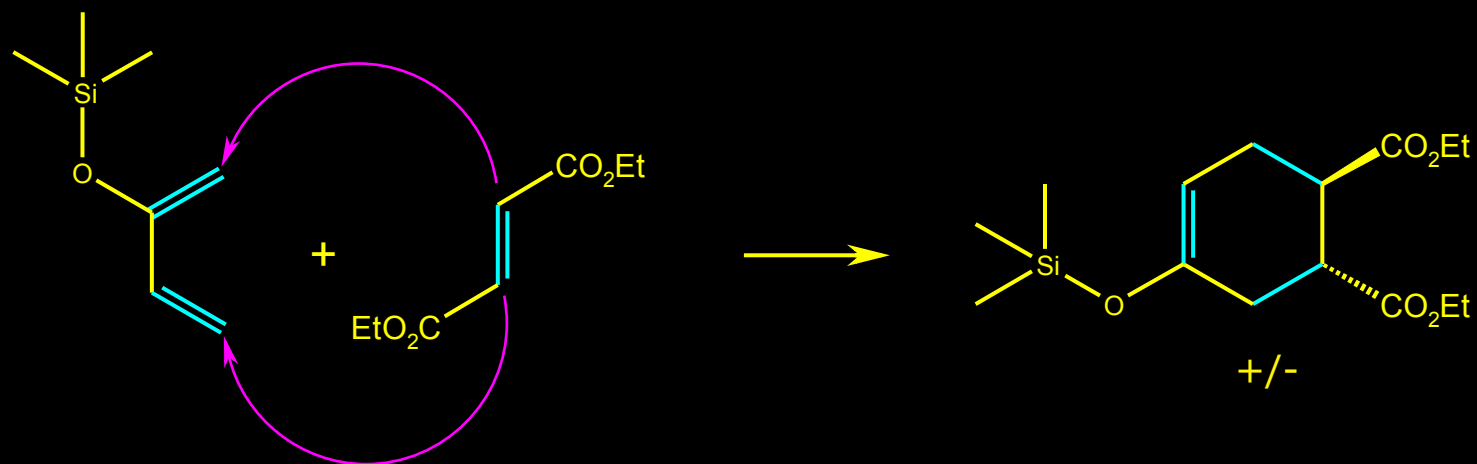


FAZA 3

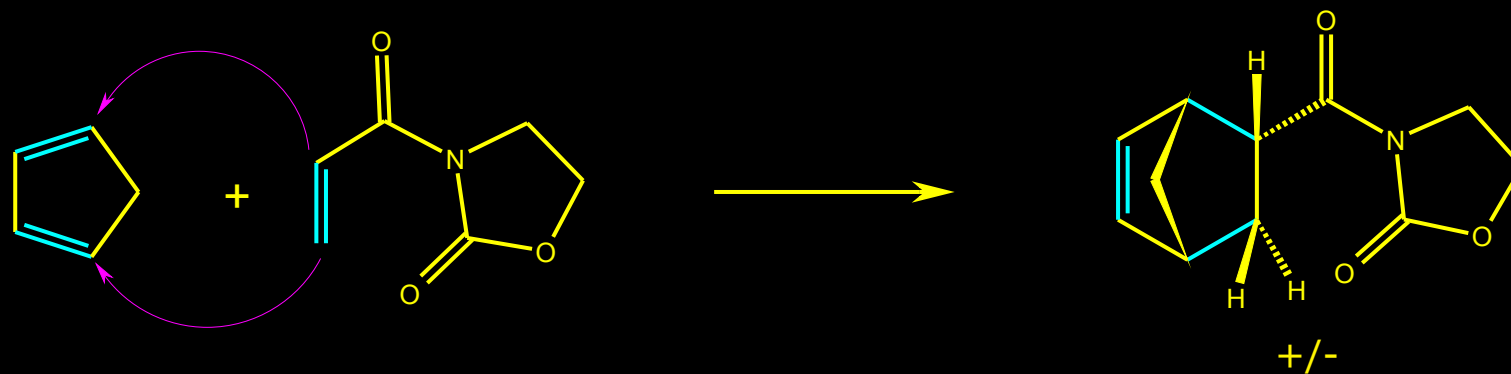


PRIMERI DA REAKCIJE

9.

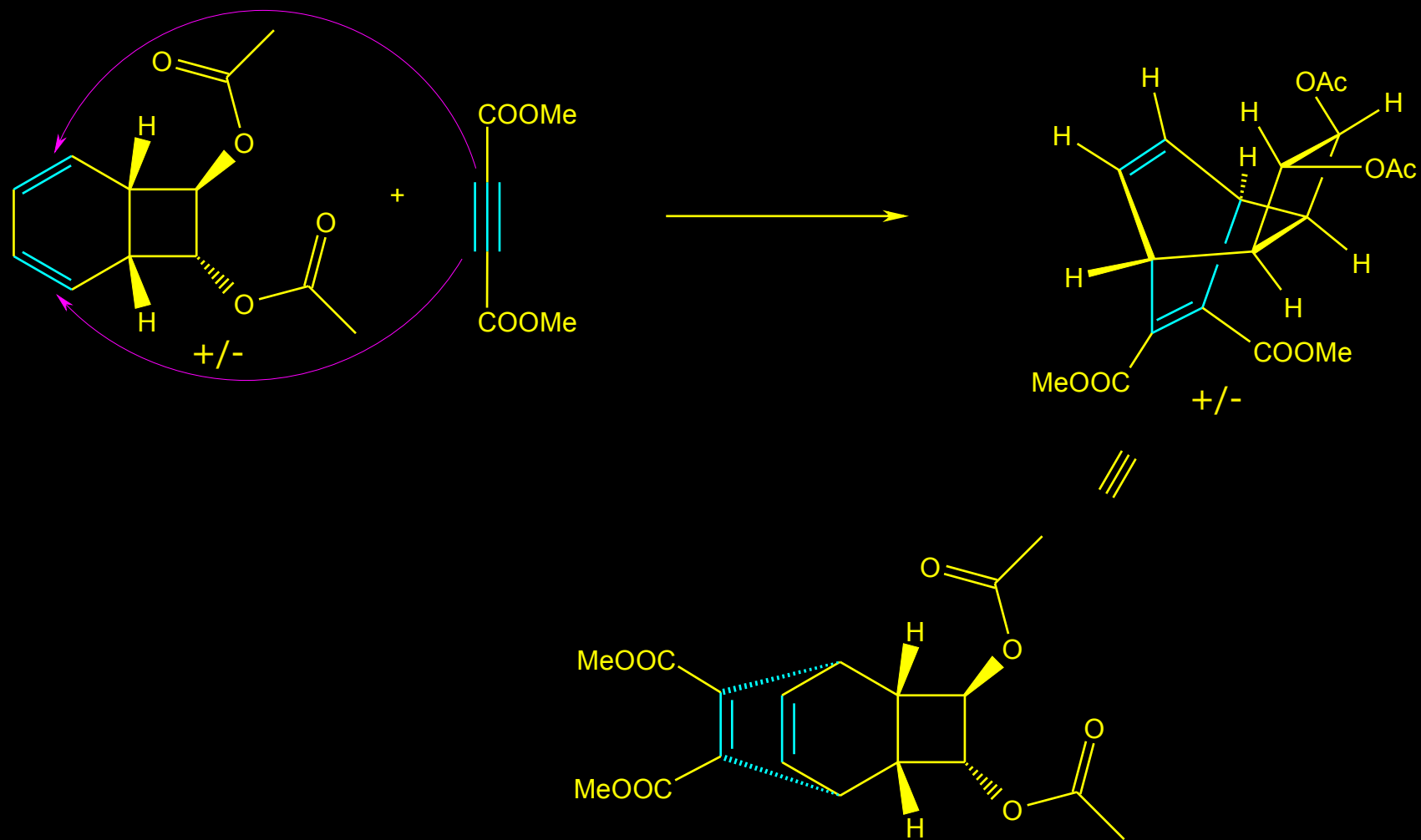


10.



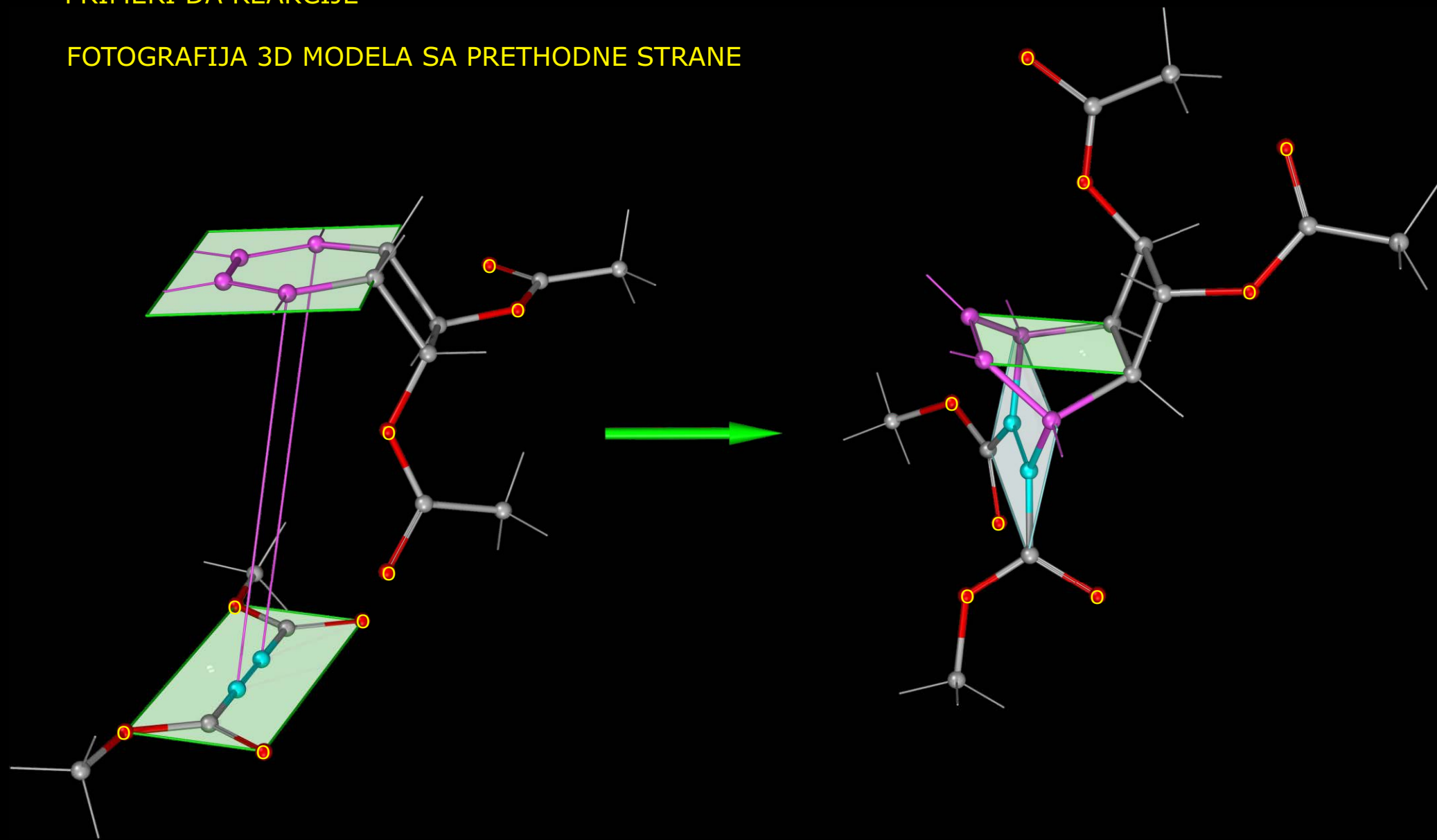
PRIMERI DA REAKCIJE

11.

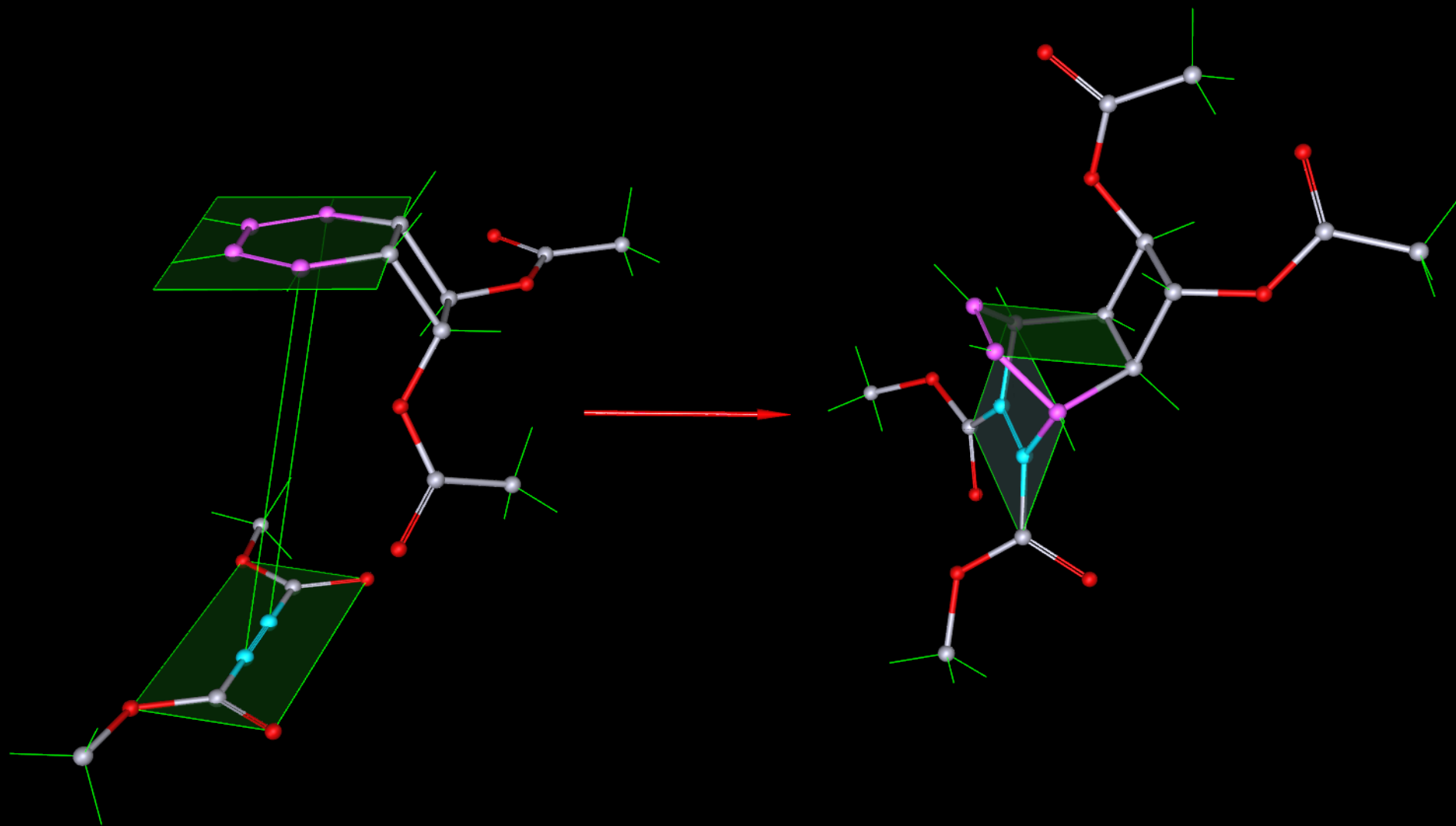


PRIMERI DA REAKCIJE

FOTOGRAFIJA 3D MODELA SA PRETHODNE STRANE



AKTIVNI 3D MODELI SA PRETHODNE STRANE



PRIMERI DA REAKCIJE

