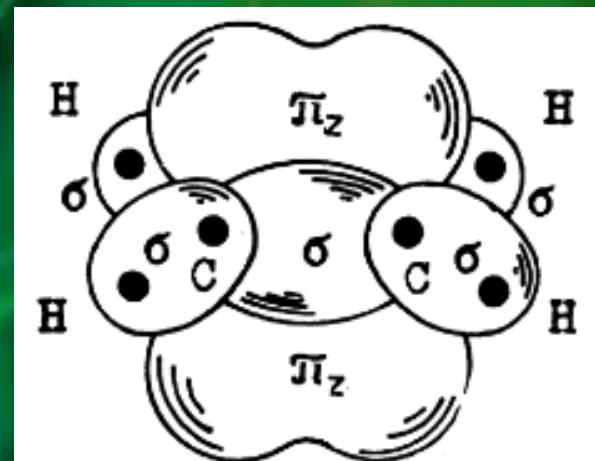
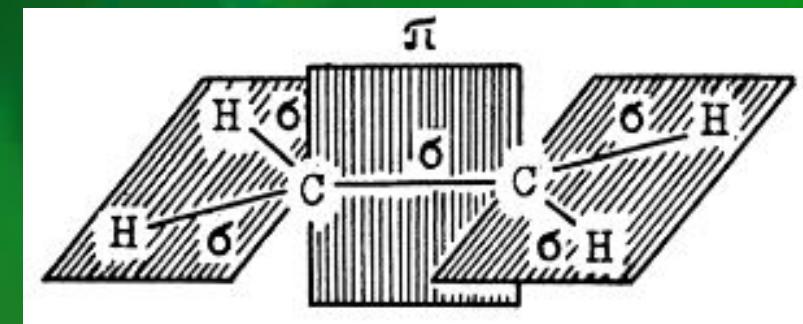
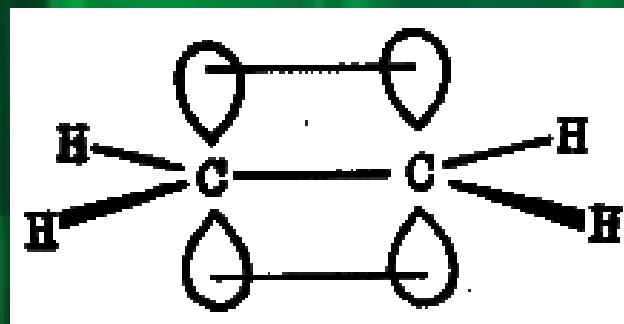


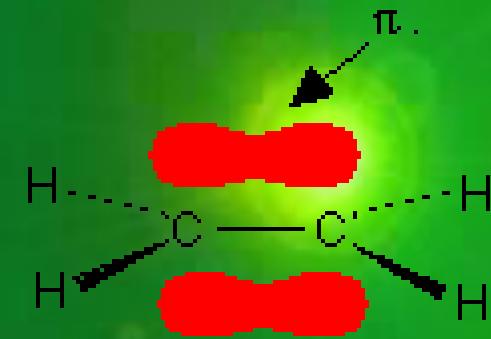
NEZASIĆENI UGLJOVODONICI

ALKENI

- nezasićeni ugljovodici
- pored sp^3 , sadrže i sp^2 hibridizovane C-atome (dvostrukе veze)

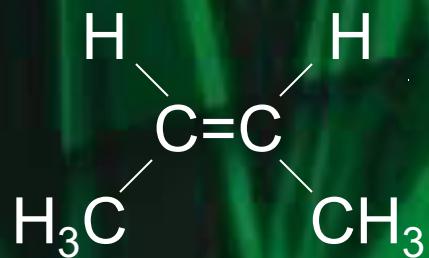


$C_n H_{2n}$

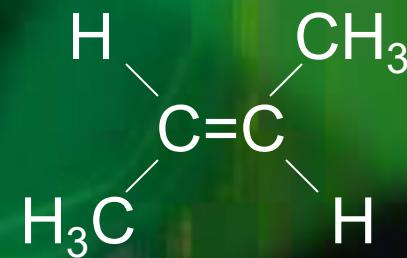


STRUKTURA DVOSTRUKE VEZE

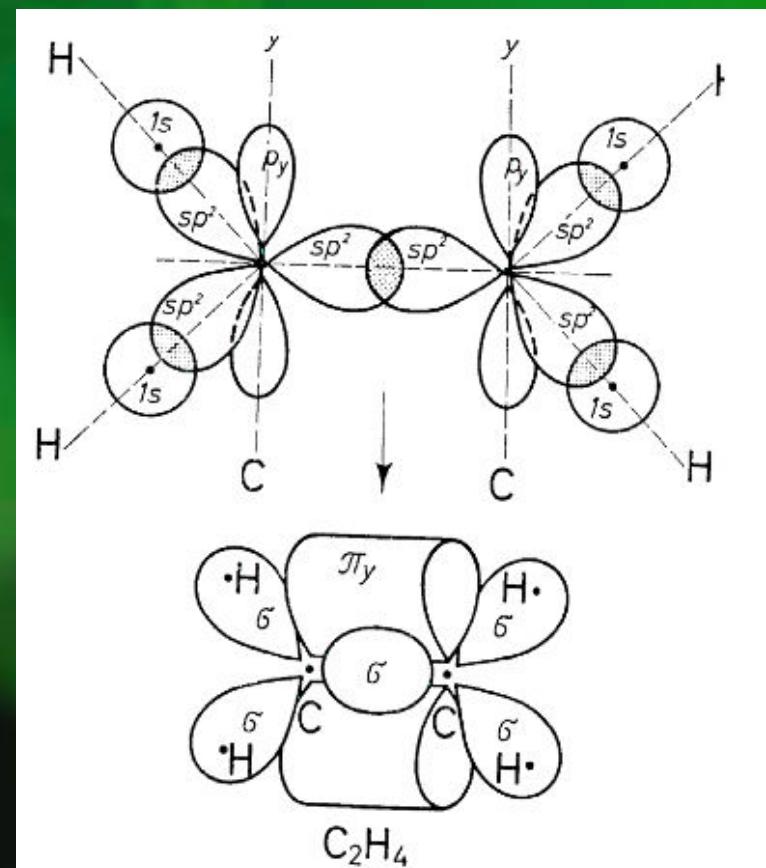
- Ugljenikovi atomi povezani dvostrukom vezom su sp^2 -hibridizovani, što znači da, pored σ -veze sadrže i π -vezu.
- Posledica postojanja π -veze je skraćena dužina veze u odnosu na jednostruku vezu.
- Ne postoji slobodna rotacija oko dvostrukih veza.
- Geometrijska ili cis, trans - izomerija



cis-2-butén



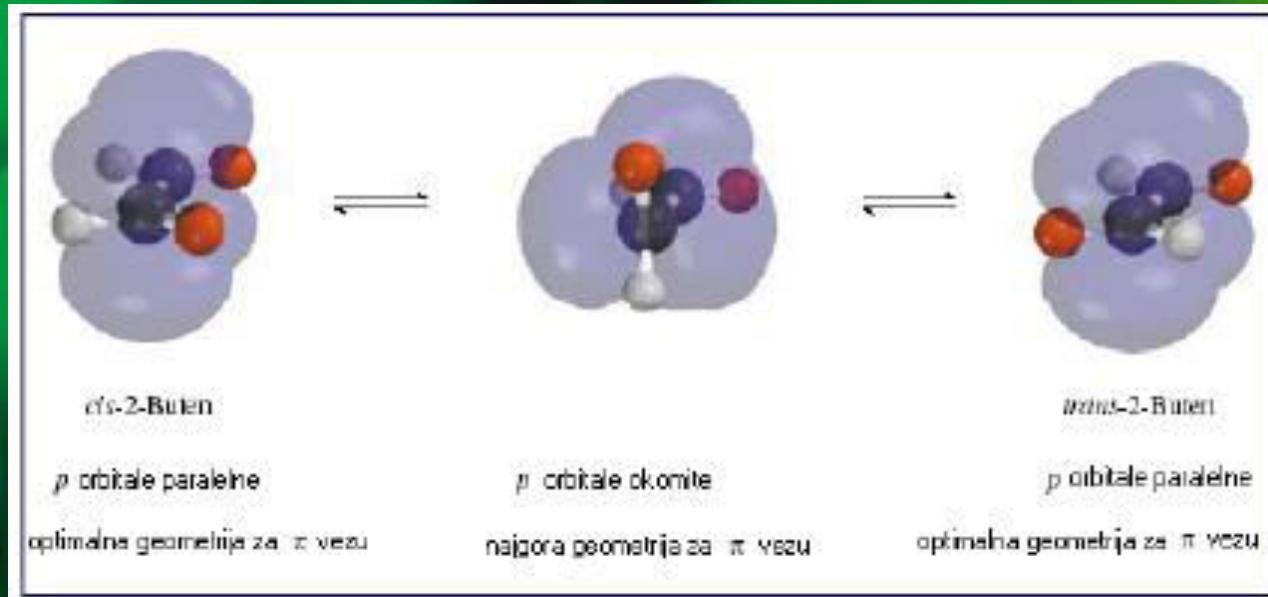
trans-2-butén



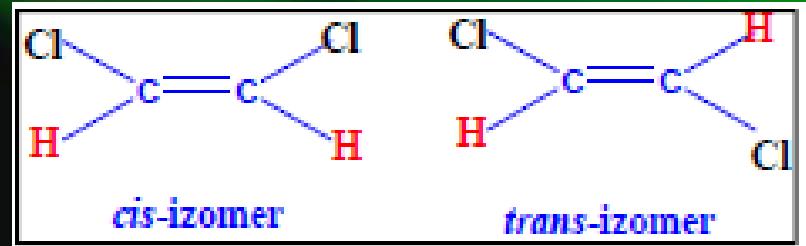
GEOMETRIJSKA IZOMERIJA

- *Ograničena rotacija oko dvostrukе veze*
- postoji energetska barijera (264 kJ/mol) za rotaciju grupa povezanih dvostrukom vezom: maksimalno preklapanje p-orbitala je kada su one paralelne, rotiranje C-atoma dvostrukе veze za 90° razara π -vezu
- na sobnoj temperaturi nije moguća rotacija oko dvostrukе veze (ograničena rotacija) što u nekim slučajevima uzrokuje postojanje dva stereoizomera (geometrijski izomeri) koji se mogu razlikovati u reaktivnosti i fizičkim svojstvima.

- položaj p-orbitala prilikom rotacije oko π -veze: π -veza se prekida kada su p-orbitale međusobno okomite



- **geometrijski izomeri (cis-, trans-, E-, Z-izomeri):**
- **cis – izomer iste grupe sa iste strane dvostrukе veze)**
- **trans – izomer (iste grupe sa suprotne strane dvostrukе veze)**



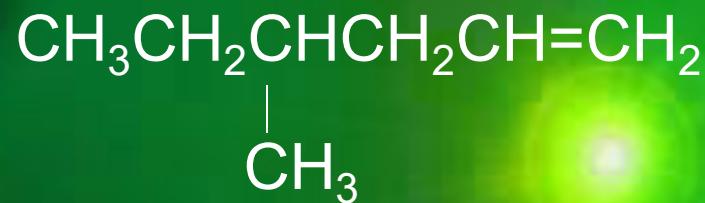
NOMENKLATURA

- Imena alkena se izvode iz imena odgovarajućih alkana sa istim brojem ugljenikovih atoma; odbije se nastavak -an i na njegovo mesto dodaje nastavak -en.
- Položaj dvostrukе veze se označava brojem prvog ugljenikovog atoma za koga je vezana dvostruka veza. Numerisanje atoma ugljeni se vrši brojevima tako da su ugljenikovi atomi na kojima se javlja dvostruka veza obeleženi najmanjim mogućim brojevima. Taj broj se stavlja ispred imena alkena.
- Ako je alken račvast obeležavanje se vrši na isti način kao i kod alkana.





1-heksen

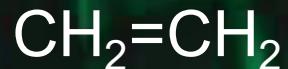


4-metil-1-heksen



2-etil-4-metil-1-heksen

- Svi alkeni imaju univerzalna imena koja su data od strane IUPACa, ali neki alkani su poznatiji po svojim običajnim imenima:



Eten

Etilen



Propen

Propilen

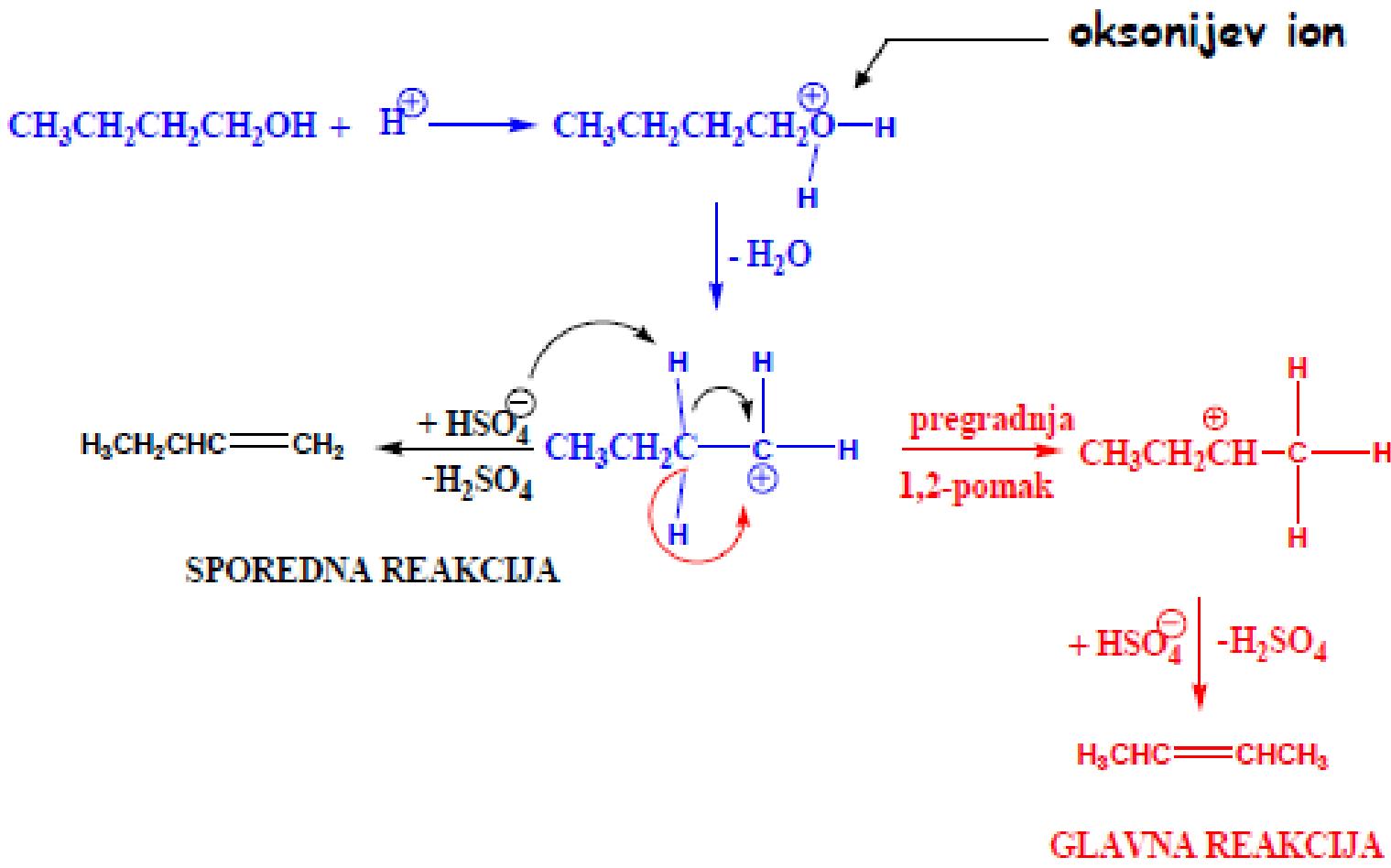


2-metilpropen

Izobuten

NALAŽENJE I DOBIJANJE

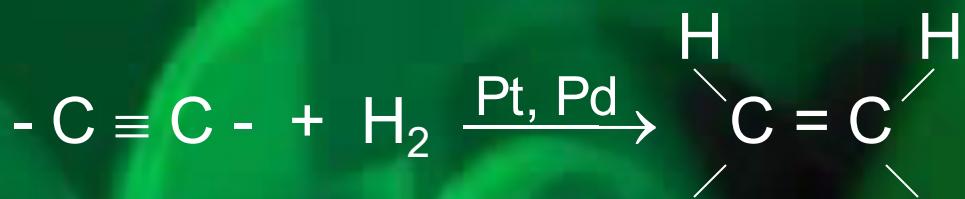
- Alkeni se mogu naći u nekim vrstama nafte, ali u veoma malim količinama jer su dosta reaktivni. Najprostiji alkeni kao npr: eten, propen i buten u velikim količinama proizvode se krakovanjem nafte.
- U laboratorijama alkeni se najčešće dobijaju eliminacijom atoma ili atomskih grupa sa susednih ugljenikovih atoma.
- Dehidratacija alkohola - eliminacija po jonskom tipu: kiseonik OH grupe privlači proton kiseline (nastanak oksonijevog iona); H_2O odlazi, a ostaje karbokation koji se pregrađuje (1,2-pomakom H-) u stabilniji i privlači elektrone susednog C-atoma, dok anion kiseline prima proton susednog C-atoma, te nastaje dvostruka veza



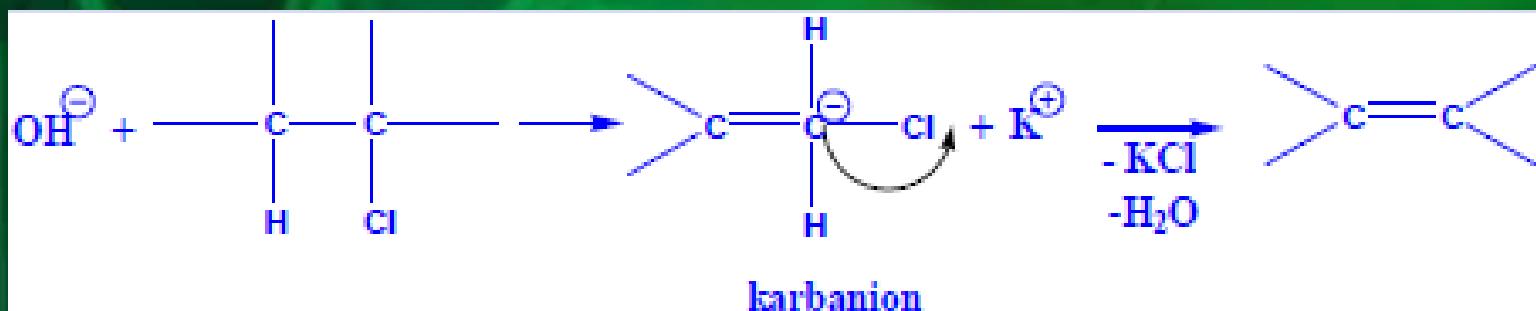
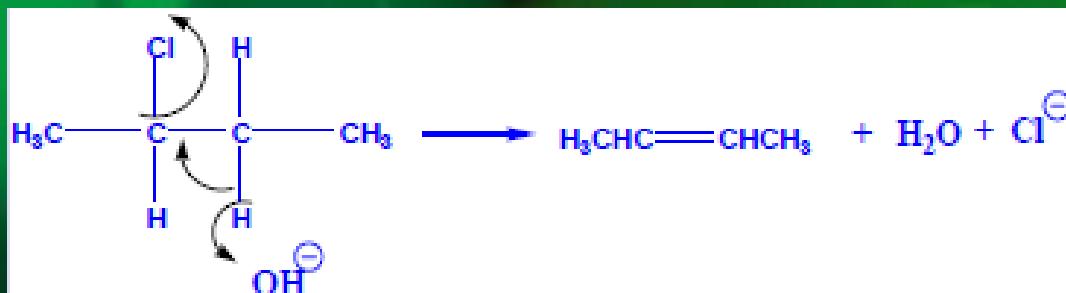
- Dehalogenovanje vicinalnih dihalogenalkana:



- Hidrogenovanje alkina:



- Dehidrohalogenovanje halogenalkana:



- U navedenim reakcijama uvek nastaje više razgranati alken (stabilniji): $\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}''' > \text{RR}'\text{C}=\text{CHR}'' > \text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{RHC}=\text{CHR}' > \text{RHC}=\text{CH}_2$
- brzina reakcije je veća kod razgranatih alkena

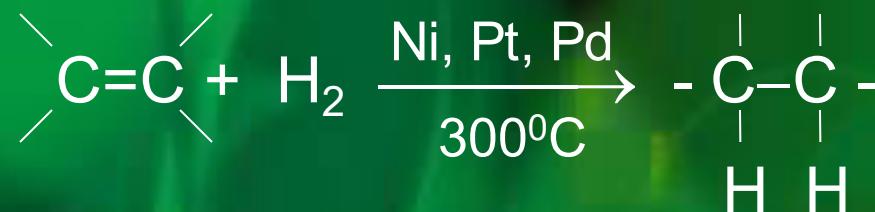
- **Fizičke osobine:** slični alkanima, tačke ključanja su im niže od alkana s istim brojem C-atoma; apsorbuju UV-svetlo (zbog π -elektrona)
- **Hemiske osobine:** veoma su reaktivni zbog prisustva dvostrukе veze.
- **Najvažnije reakcije:**
 - Reakcije adicije
 - Reakcije oksidacije
 - Reakcije polimerizacije

REAKCIJE ADICIJE

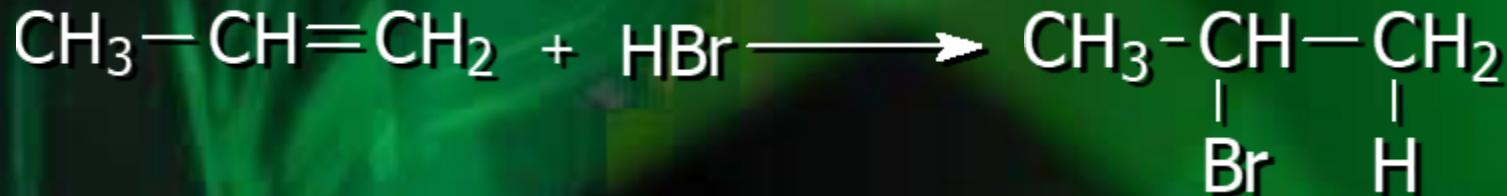
- Opšta reakcija adicije:

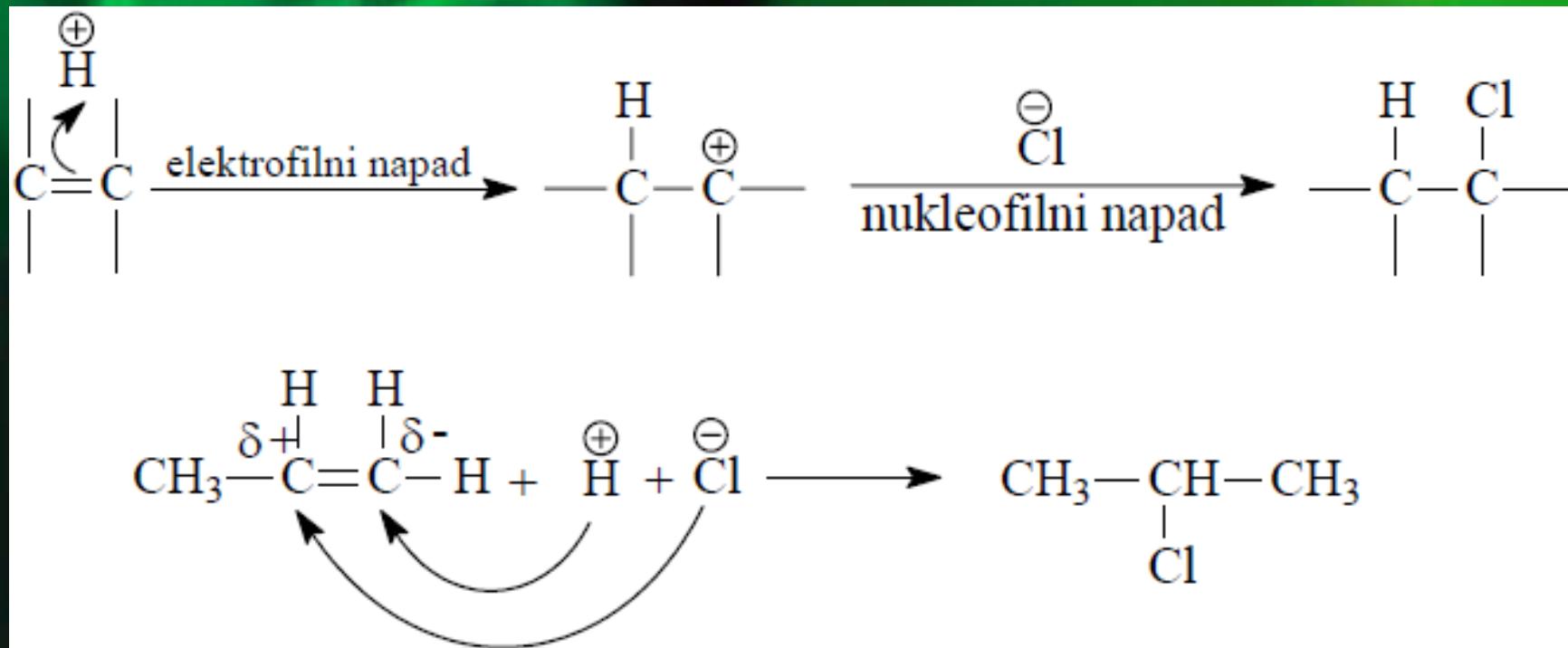
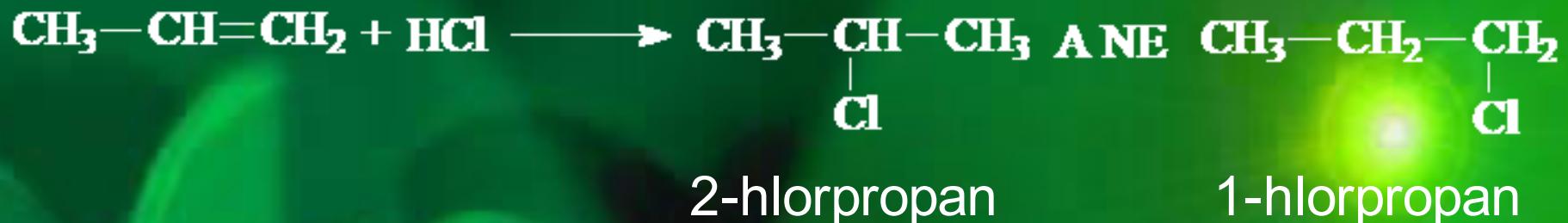


- **Adicija vodika (H_2)** – hidrogenovanje: (u prehrambenoj industriji koristi se za pretvaranje nezasićenih tečnih biljnih ulja u polučvrste zasićene masti za margarin ili čvrste masti za kuvanje)



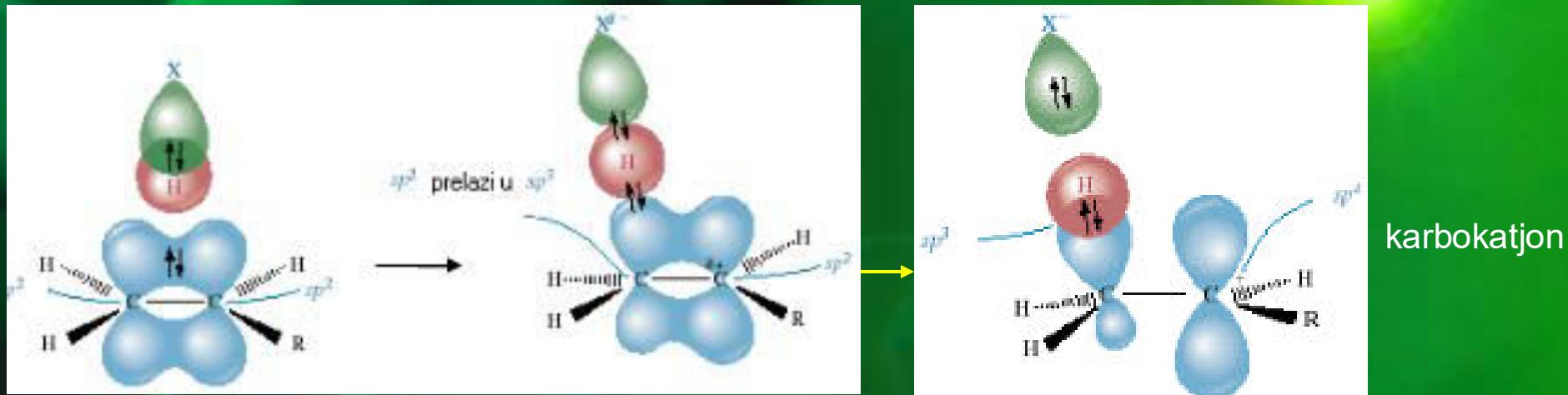
- **Adicija halogenovodonika (HX)** - hidrogenhalogenovanje: elektrofilni reagens "napada" elektronski par p-veze, a u sledećem koraku nukleofil daje elektronski par ugljeniku



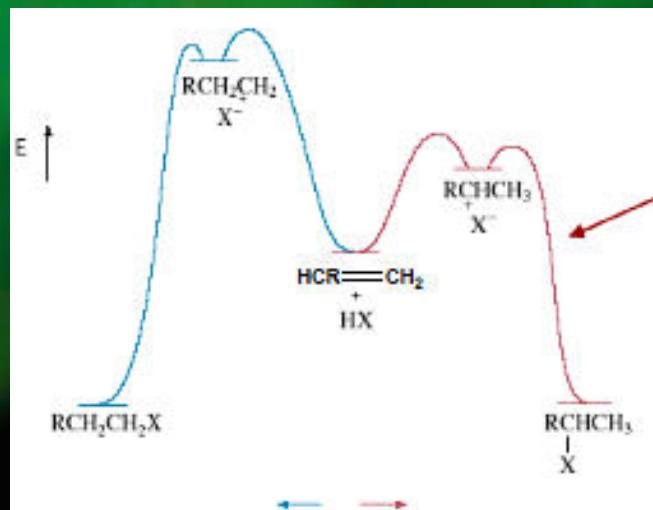


MARKOVNIKOVLJEVO PRAVILA – parcijalno pozitivni deo adenda vezuje se tako da nastane stabilniji karbonijum jon.
Posledica: H se vezuje na deo dvostrukе veze koja sadrži više atoma H.

- reakcija se odvija u smjeru nastanka stabilnijeg karbokatjona (pregradnja manje stabilnog u stabilniji)

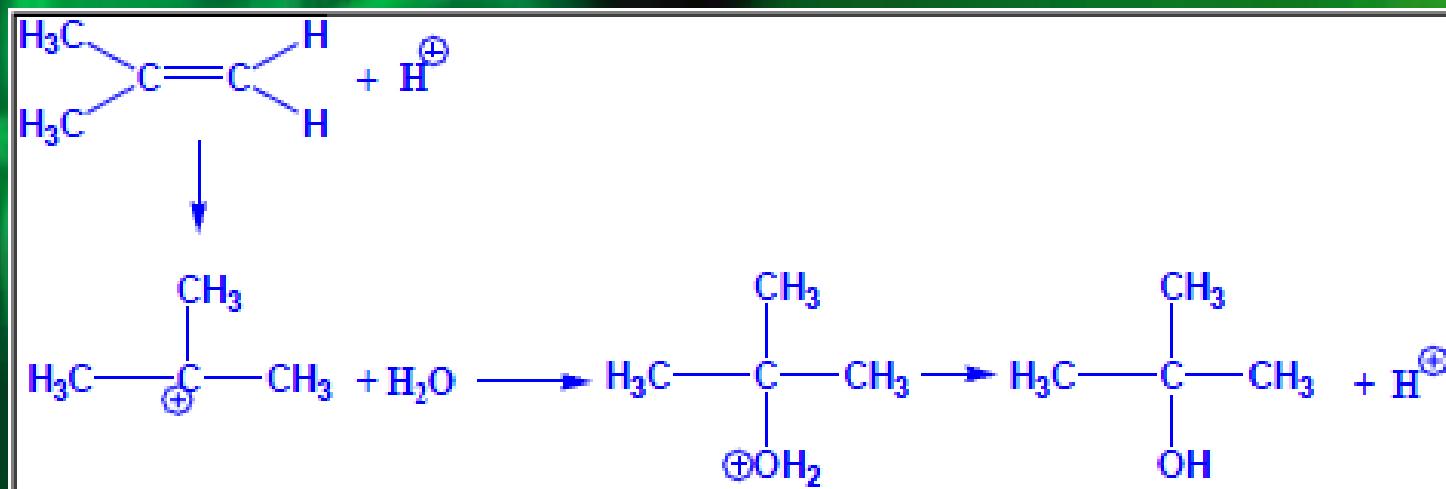


- karbokation se pregrađuje do stabilnijeg (stabilnost karbokatjona (alil>benzil>3°>2°>1°), a zatim sjedi adicija nukleofila (halogena)

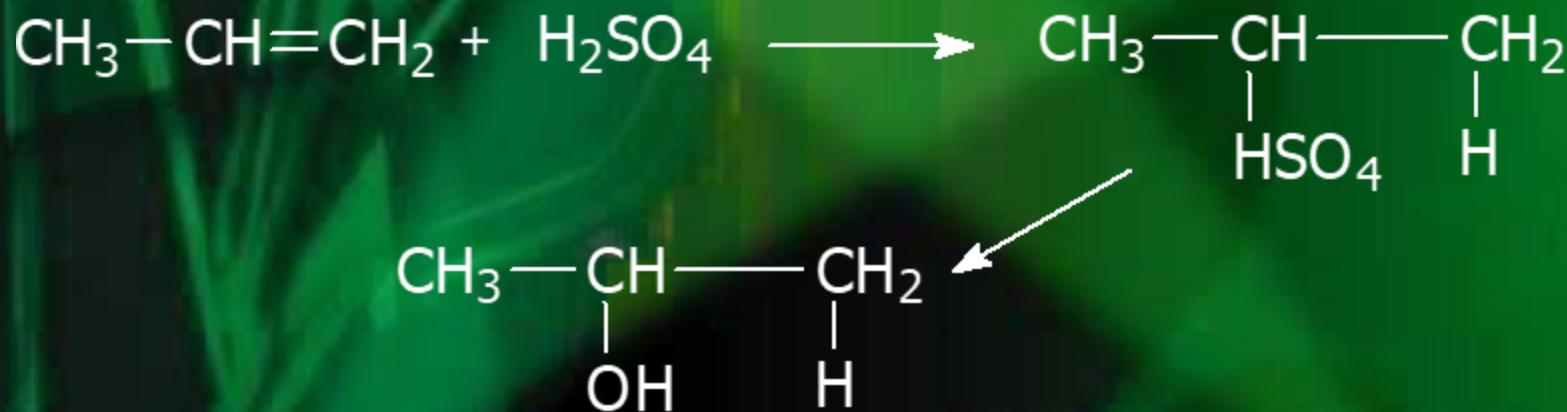


Niži energetska put za Markovnikovljevu adiciju

- **Hidratacija – adicija vode:** voda se adira u kiseloj sredini na alken u skladu s Markovnikovljevim pravilom uz nastanak alkohola

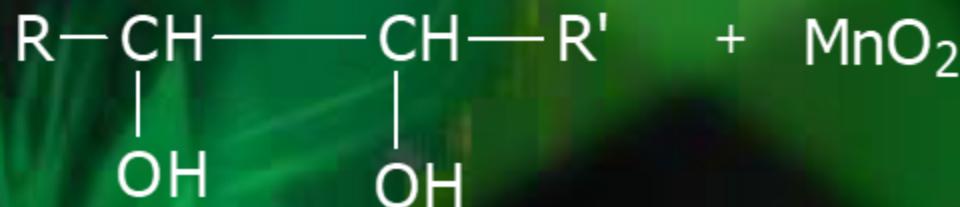
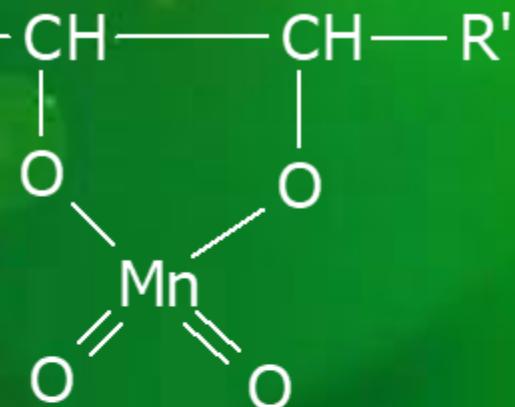


- **Adicija sumporne kiseline**



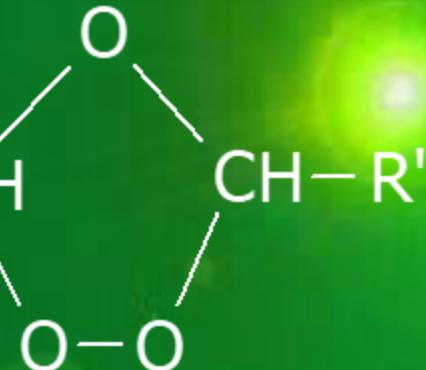
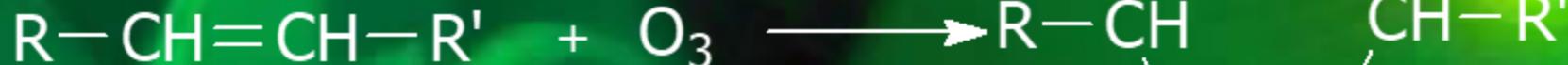
OKSIDACIJA

- Oksidacija rastvorom kalijum-permanganata*

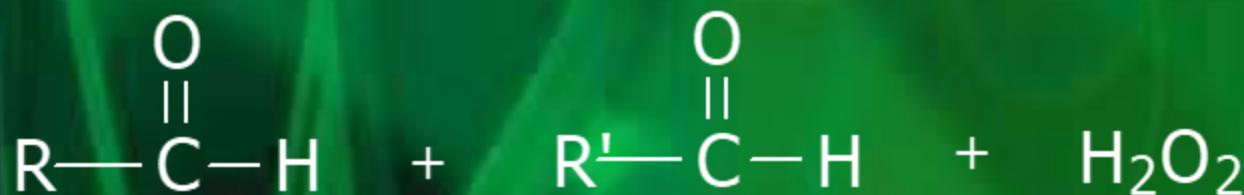


VICINALNI DIOL

- *Oksidacija ozonom*



OZONID



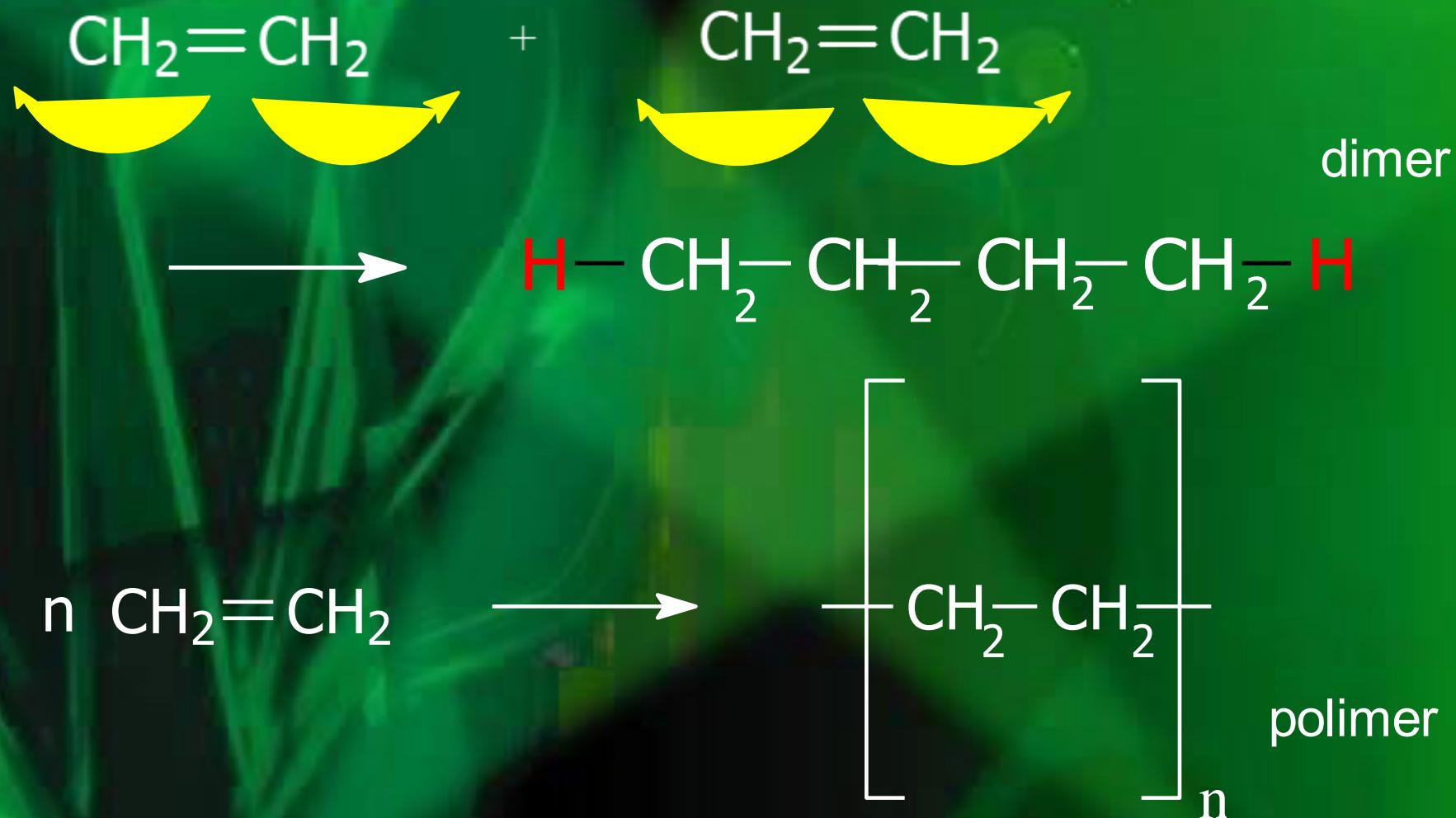
KARBONILNA JEDINJENJA

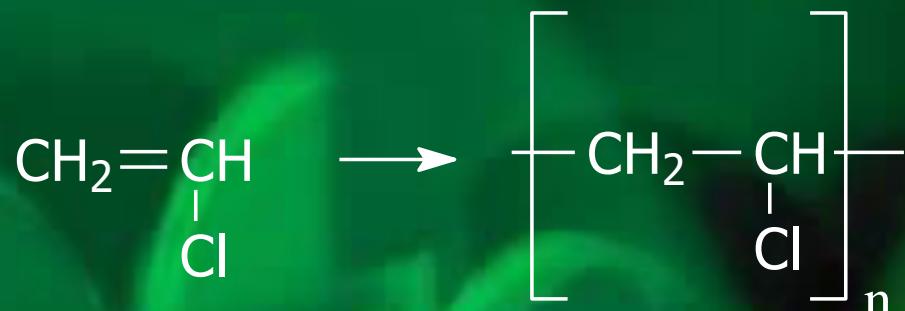
- *Sagorevanje*



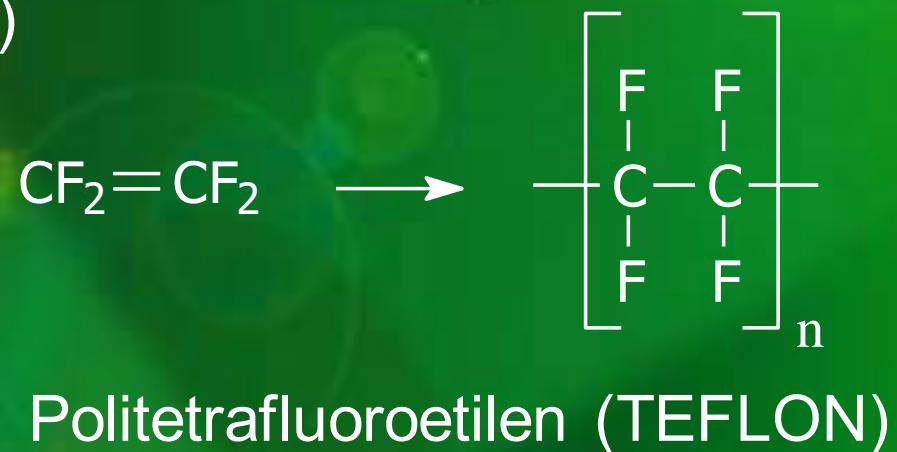
POLIMERIZACIJA

- Građenje makromolekula; dolazi do stvaranja slobodnih radikala i počinje lančana reakcija

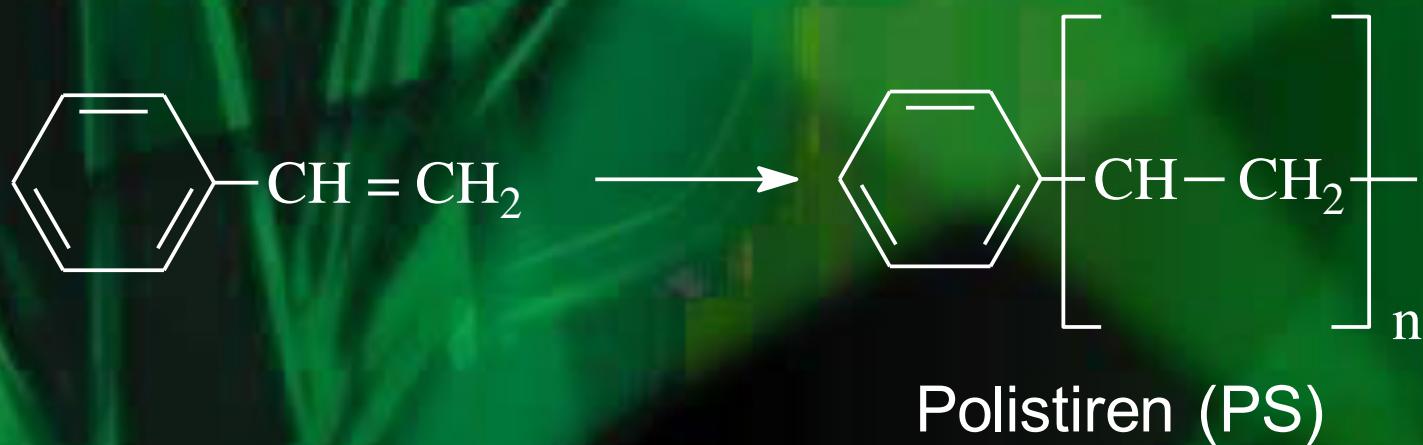




Polivinylchlorid (PVC)

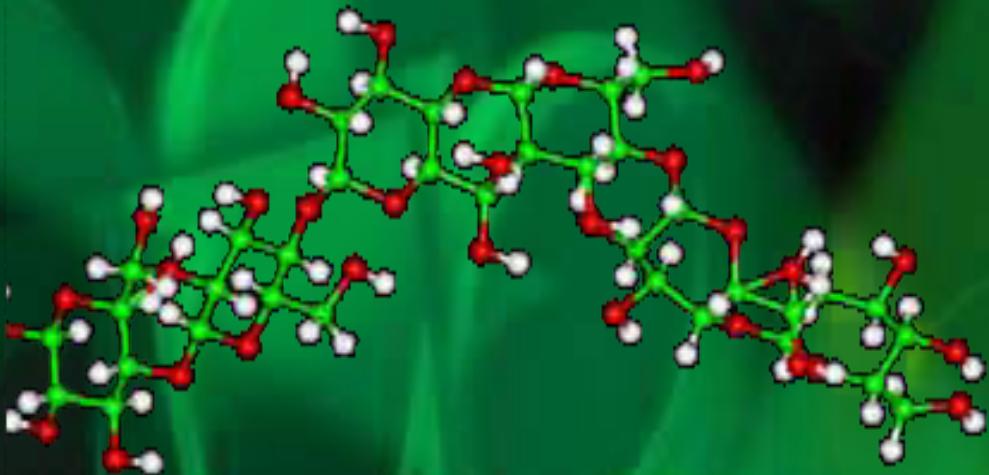


Politetrafluoroeten (TEFLON)



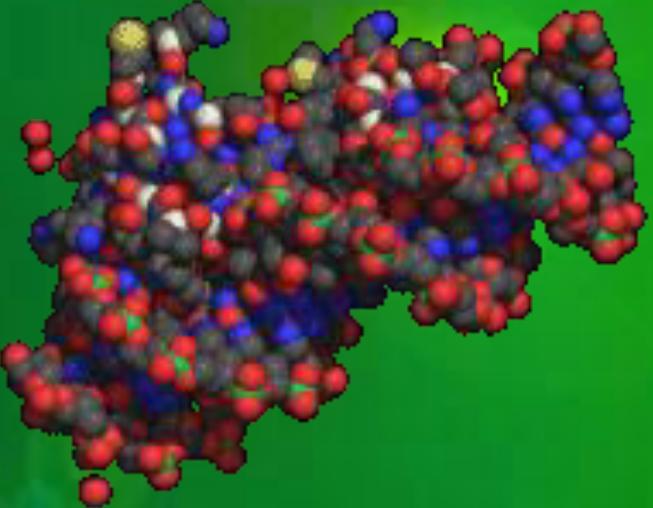
Polistiren (PS)

BIOLOŠKI VAŽNI POLIMERI

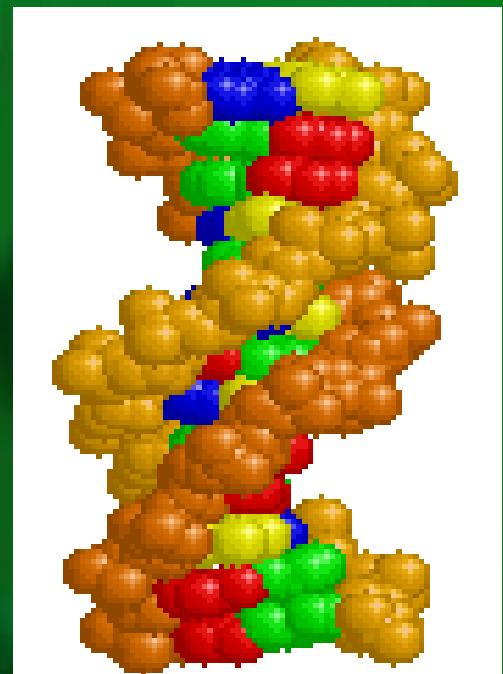


POLISAHARIDI – skrob,
celuloza, glikogen

POLINUKLEOTIDI – DNK, RNK



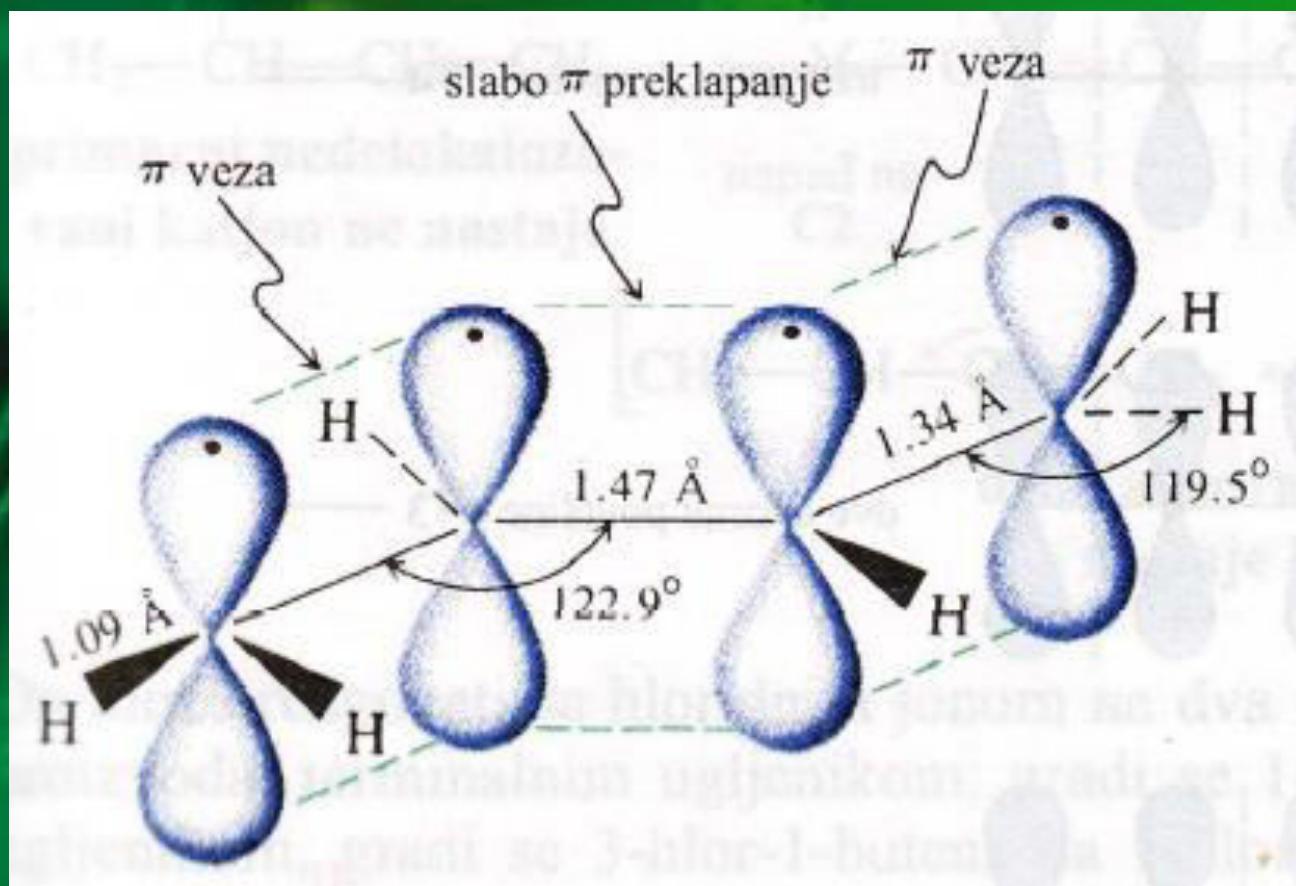
PROTEINI – polipeptidi



DIENI

- Nezasićeni ugljovodonici otvorenog niza sa dve dvostrukе veze
- *Podela diena:*
 1. Kumulovani – obe dvostrukе veze su na istom C-atomu
$$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \quad \text{1,3-propadien (Alen)}$$
 2. Konjugovani – između dve dvostrukе veze postoji jedna jednostruka veza
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{1,3-butadien}$$
 3. Izolovani – između dve dvostrukе veze postoji više jednostrukih veza
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{1,5-heksadien}$$

- **Nomenklatura** – prema alkenu samo što se umesto nastavka –en dobija nastavak –dien. Ispred imena se stavljaju brojevi koji označavaju C-atome na kojima se nalaze dvostruke veze.
- **Konjugacija veza:**



HEMIJSKE OSOBINE

- *Adicija halogena*

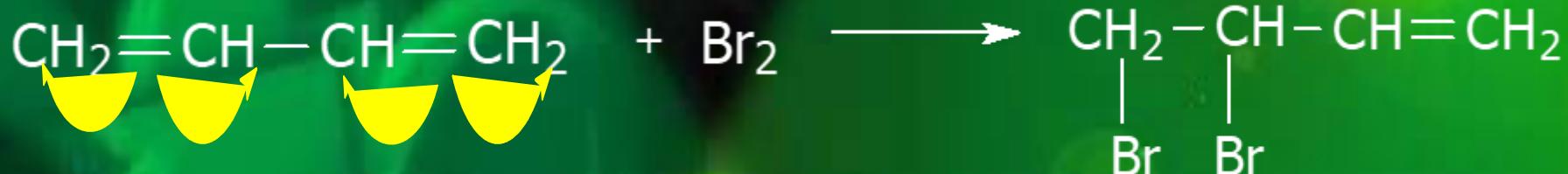
- Kumulovani i izolovani dieni se ponašaju kao alkeni, pri čemu svaka dvostruka veza reaguje nezavisno jedna od druge.



5,6-dibrom-1-heksen

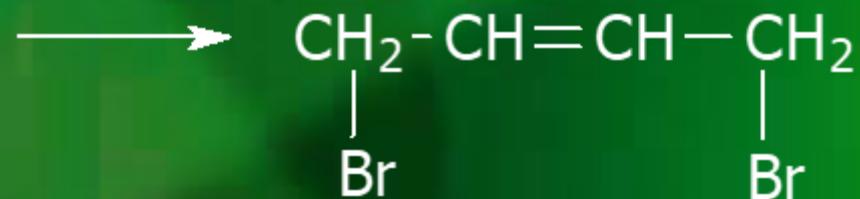
1,2,5,6-tetrabromheksan

- Konjugovani dieni se ponašaju drugačije odnosno obe dvostruke veze se ponašaju kao celina dobija se smeša dva proizvoda.



Butadien-1,3

1,2-adicija



1,4-adicija

- Drugi proizvod se objašnjava pomeranjem elektrona iz dvostrukih veza ka sredini molekula.

- *Adicija halogenovodonika*



3-hlor-1-buten

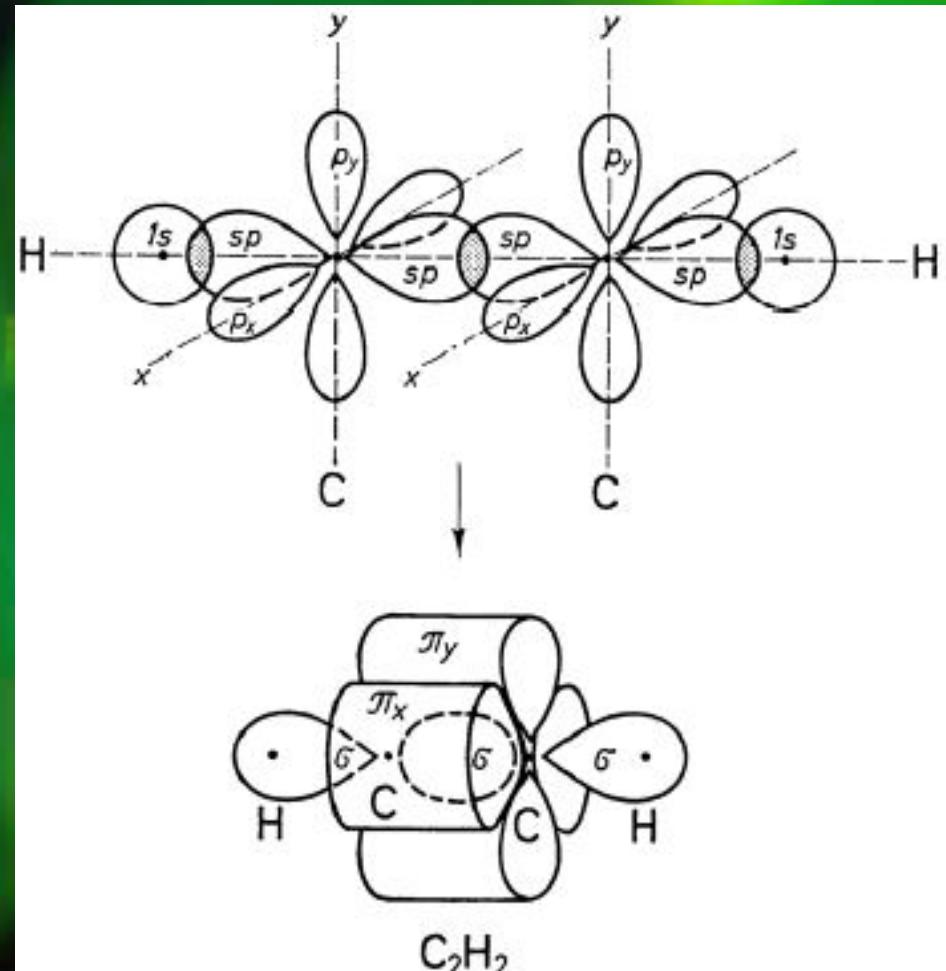
1-hlor-2-buten

- *Polimerizacija* – veoma bitna reakcija za dobijanje važnih prirodnih proizvoda



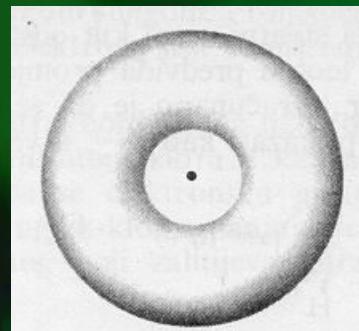
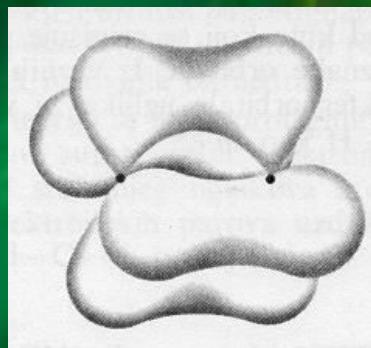
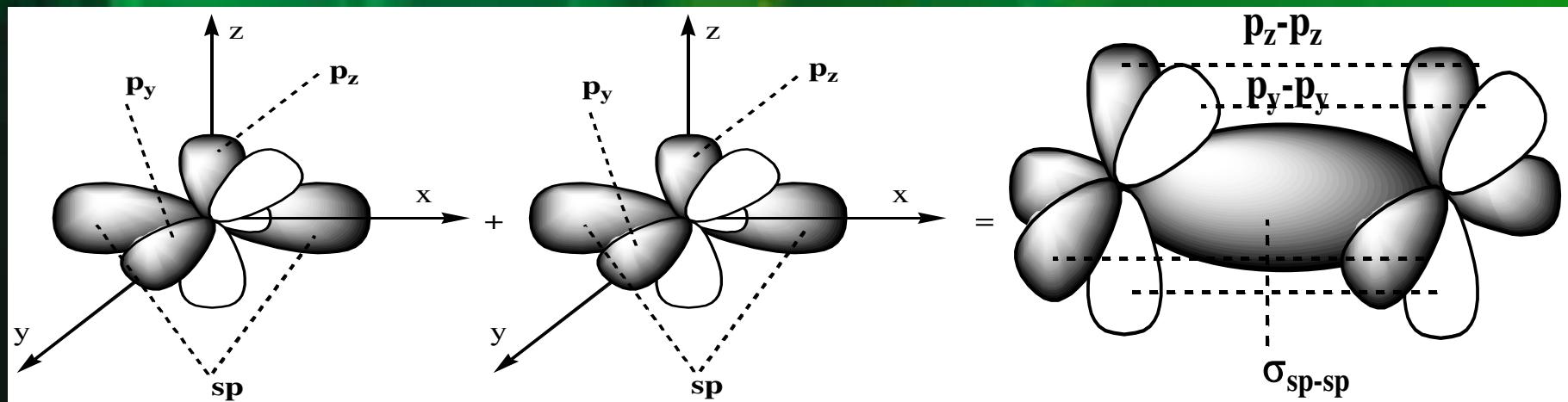
ALKINI

- nezasićeni ugljovodonici koji na jednom mestu u svom molekulu imaju dva susedna ugljenikova atoma spojena trogubom vezom, odnosno nezasićenom vezom koju sačinjavaju tri elektronska para.
- C-atomi koji učestvuju u izgradnji trostrukih veza su sp-hibridizovani

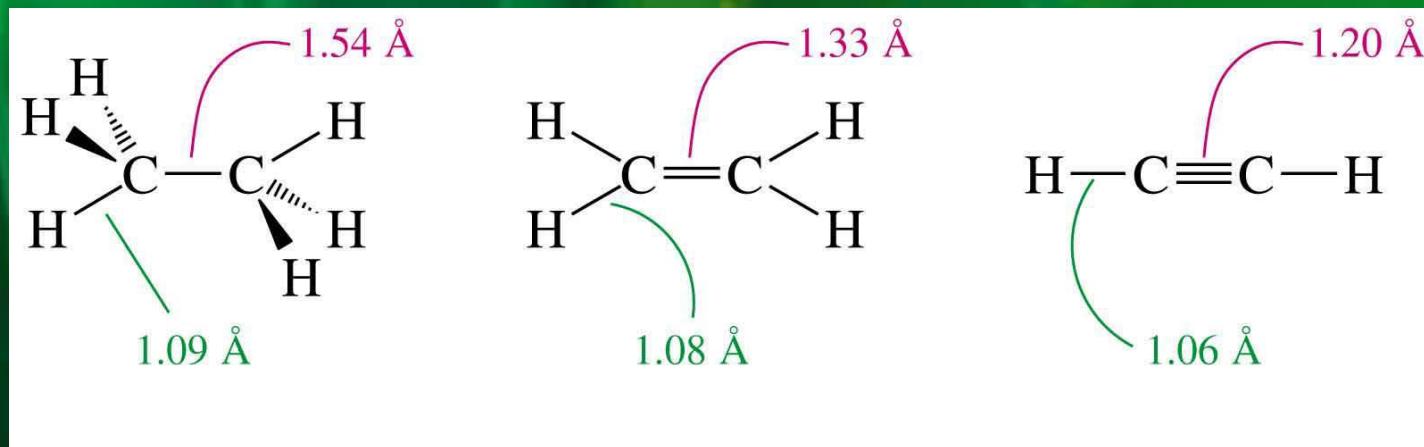


C_nH_{2n-2}

- Sigma veza nastaje preklapanjem sp-sp orbitala, a preklapanjem nehibridizovanih p-orbitala nastaju dve π -veze
- trogubu vezu čini jedna σ i dve π -veze, koje leže u međusobno normalnim ravnima
- Zbog difuznog karaktera π -veza, distribucija elektrona u trogubojoj vezi ima oblik cilindričnog oblaka



- Kao posledica hibridizacije i dve π -veze, troguba veza je vrlo jaka
- Takođe je velika i energija C-H veze terminalnih alkina
- Dužina C≡C veze je manja nego kod dvogube, a takođe je kraća i ≡C-H veza, povećani s-karakter hibridnih sp orbitala (učešće s-orbitale je 50%)



- Alkini sa trogubom vezom unutar molekula su stabilniji od terminalnih
- Prvi član homologe serije je acetilen, C_2H_2 , po kome se čitava klasa jedinjenja naziva **acetilenima**

NOMENKLATURA

- Dobijaju imena po istim pravilima koja važe za alkane i alkene, samo što dobijaju nastavak ***-in***
 - osnovna struktura je najduži niz koji sadrži trogubu vezu
 - prisustvo dve, tri itd. trogubih veza naznačava se imenom alkadiin, alkatriin, itd.
 - položaji trogube veze i supstituenata označavaju se brojevima
 - Numerisanje počinje od kraja bližeg troguboj vezi, a obeležava se prvi ugljenikov atom trogube veze



Etin (acetilen)



1-propin

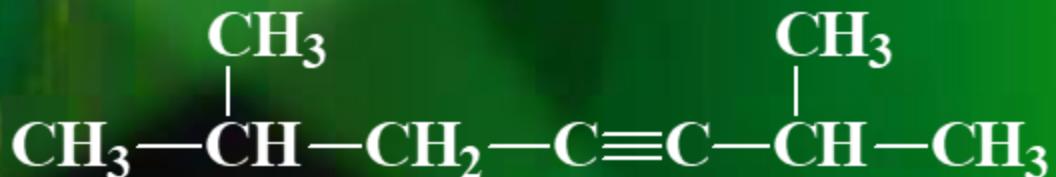


2-butin

- Ukoliko su u molekulu prisutne i dvoguba i troguba veza, takav ugljovodonik se zove *alkenin*
- Pri numerisanju glavnog niza koji sadrži i jednu i drugu vezu, polazi se od kraja koji je najbliži jednoj od njih
- Ako su dvoguba i troguba veza ekvivalentne u odnosu na krajeve niza, manjim brojem se obeležava dvoguba veza



5-brom-2-pentin



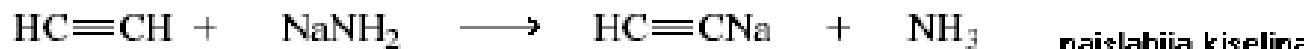
2,6-dimetil-3-heptin

FIZIČKE OSOBINE

- Slične su fizičkim osobinama alkana i alkena
 - Ne rastvaraju se u vodi, rastvaraju se u nepolarnim organskim rastvaračima kao što je benzen, ugljentetrahlorid, etar
 - Gustina im je manja od gustine vode
 - Tačke ključanja rastu sa povećanjem broja ugljenikovih atoma i slične su tačkama ključanja odgovarajućih alkana i alkena

KISELOST ALKINA

- *kiselost*: mera sposobnosti jedinjenja da otpusti H-jon
- alkini koji poseduju trostruku vezu na terminalnom C atomu, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, su kiseliji od ostalih ugljovodonika. Razlog: nespareni elektronski par anjona alkina je u sp -orbitali (50% s-karaktera) koja je bliža jezgru, pa je stabilniji u odnosu na anjone alkena (u sp^2 orbitali, 33% s-karaktera) i akana (u sp^3 orbitali, 25% s-karaktera) što alkinima daje veću kiselost
- acetilid ion je slabija baza, budući da je njegov el. par čvršće vezan u sp orbitali

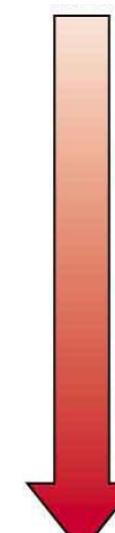


najača kiselina

Tabela kiselosti

Jedinjenje	konjugovana baza	hibridizacija	s karakter	pK_a
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}\left(\begin{array}{c} :\cdot \\ \backslash \end{array}\right)^- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	sp^3	25%	50
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \backslash & / \\ \text{H}-\text{C} & =\text{C}-\text{H} \\ / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ \backslash & / \\ \text{H}-\text{C} & =\text{C}\left(\begin{array}{c} :\cdot \\ \backslash \end{array}\right)^- \\ / & \backslash \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	sp^2	33%	44
$:\text{NH}_3$	$:\ddot{\text{N}}\text{H}_2^-$	(amonijak)		35
		(ammonia)		
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}\left(\begin{array}{c} :\cdot \\ \backslash \end{array}\right)^-$	sp	50%	25
$\text{R}-\text{OH}$	$\text{R}-\ddot{\text{O}}:\text{}$	(alkohol)		16–18
		(alcohols)		

slaba
kiselina



jaka
kiselina

DOBIJANJE ALKINA

- Dva osnovna načina za uvođenje trogube veze u molekul:
 - dvostruka eliminacija iz 1,2-dihalogenalkana ili 1,1,2,2-tetrahalogenalkana
 - alkilovanje terminalnih alkinil jona

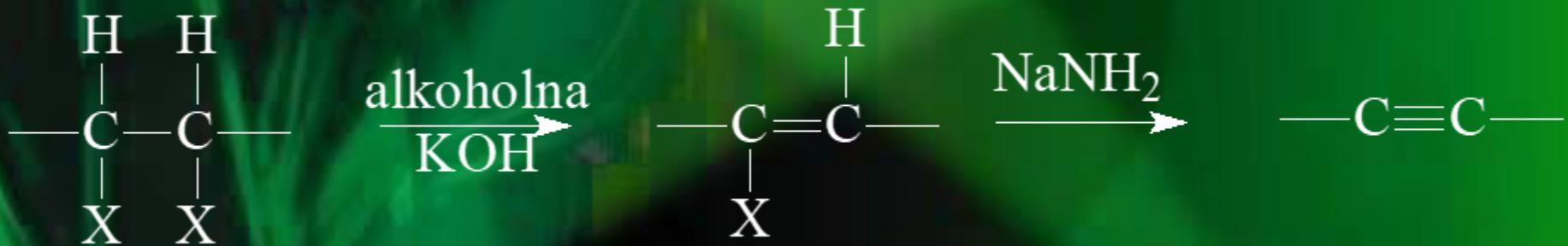
Dehidrohalogeniranje dihalogenida

- dihalogenidi se lako dobijaju iz alkena adicijom halogena
- reakcija se izvodi jakim bazama
- mehanizam dehidrohalogeniranja - **II stupnja**

I stupanj - nastajanje nezasićenog halogenida

VINILHALOGENIDA

II stupanj - delovanje jače baze i nastajanje alkina



Dehalogenovanje 1,1,2,2-tetrahalogenida

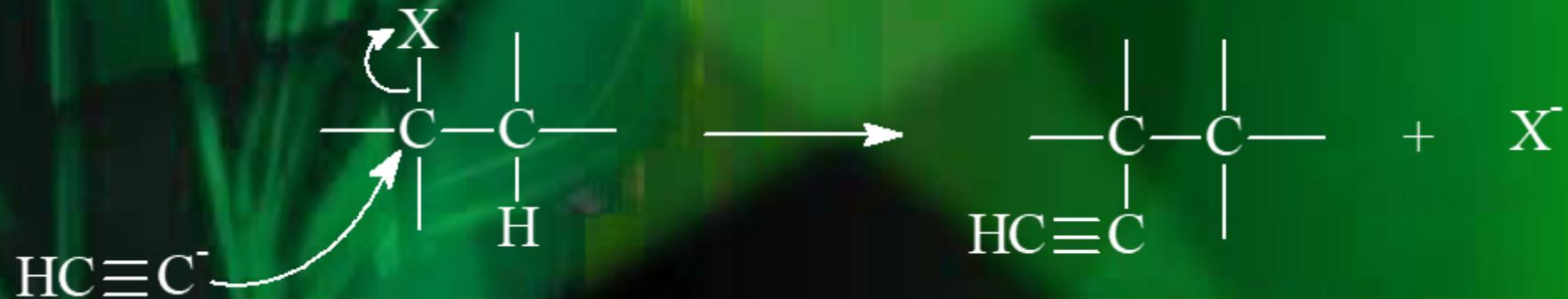
- Zagrevanjem tetrahalogenida sa cinkom u prahu, u alkoholnom rastvoru, dobijaju se alkini



- Adicija halogena se primenjuje za zaštitu trogube veze

Alkilovanje acetilena alkil- halogenidima

- Ova reakcija je u svojoj osnovi supstitucija
- Veoma bazni acetilidni anjon zamenjuje halogenid u alkil halogenidima



DOBIJANJE ACETILENA

- acetilen se industrijski dobija iz jeftinih prirodnih sirovina, koksa, krečnjaka i vode

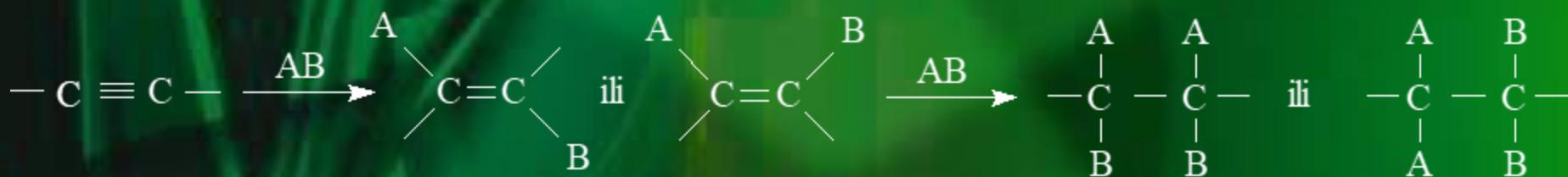


HEMIJSKE OSOBINE

- Reakcije alkina su posledica trogube veze i slabo kiselog terminalnog acetilenskog vodonika
- Analoge su reakcijama alkena - reakcije elektrofilne adicije
- Troguba veza je nešto manje reaktivna prema elektrofilnim reagensima od dvogube, ali je reaktivnija u reakcijama nukleofilne adicije
- U slučaju terminalnog položaja trogube veze u molekulu alkina, oni podležu još nekim specifičnim reakcijama
 1. Adicija – *vodonika, halogena, halogenovodičnih kiselina, vode (hidratacija)*
 2. Stvaranje acetilida teških metala
 3. Stvaranje alkalnih metalacetilida

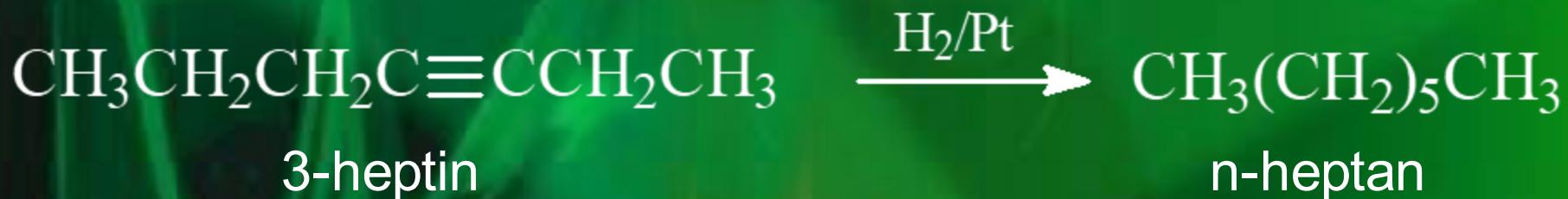
REAKCIJE ADICIJE

- Elektrofilni reagensi i način njihove adicije na trogubu vezu isti su kao i na dvogubu vezu, izuzev što se umesto jednog troše dva molekula reagensa i što je reakcija postupna i sporija
- π veza se transformiše u dve σ veze
- obično egzotermne



ADICIJA VODONIKA

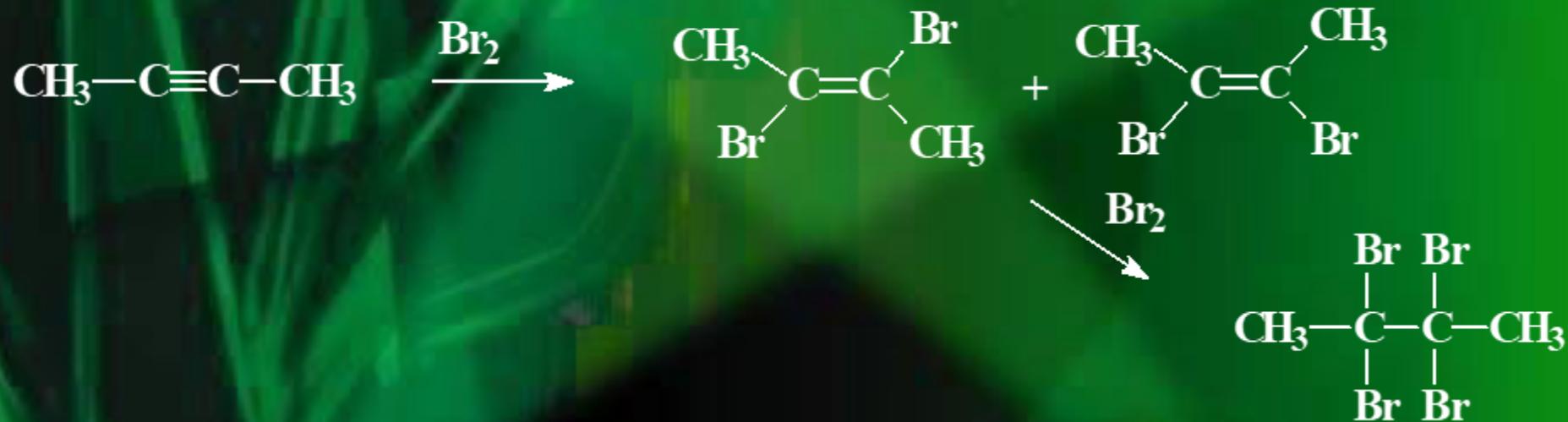
- Nastaju dve vrste proizvoda – adicijom jednog mola H_2 nastaju alkeni, a adicijom dva mola H_2 nastaju alkani.
 - Koja će reakcija teći zavisi od izbora katalizatora:
 - Pt, Pd ili Ni - alkani



- Pd + Pb(CH₃COO)₂ (Lindlarov katalizator) – cis alkeni; Na ili Li u tečnom NH₃ – trans alkeni

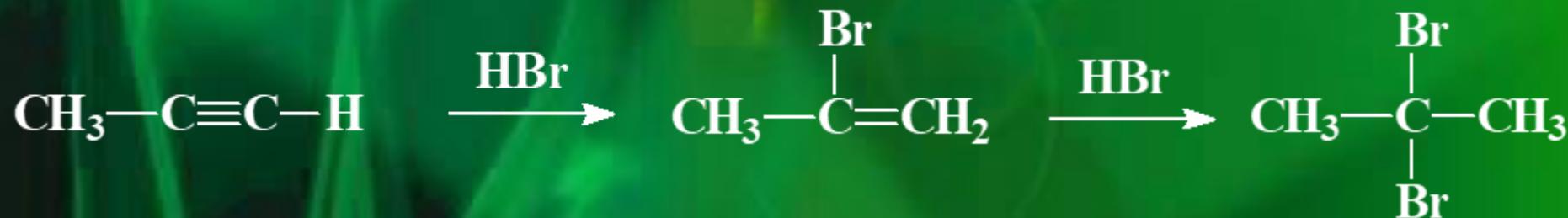
ADICIJA HALOGENA

- Posle prvog stupnja dobijaju se nezasićeni dihalogenidi, koji su obično manje reaktivni prema daljoj adiciji od samih alkina. Oni se mogu izolovati i to su proizvodi *anti*-adicije
- produkt je obično smesa *cis* i *trans* izomera
- teško je reakciju zaustaviti u stupnju nastajanja alkena



ADICIJA HALOGENOVODONIKA

- Alkini adiraju halogenovodonike (HCl i HBr) i grade nezasićene halogenide ili geminalne dihalogenide
- Oba stupnja reakcije slede Markovnikovljevo pravilo

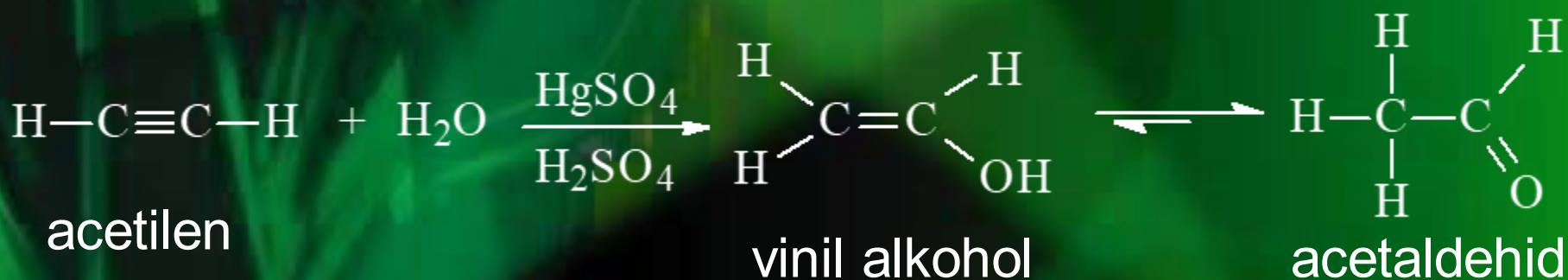
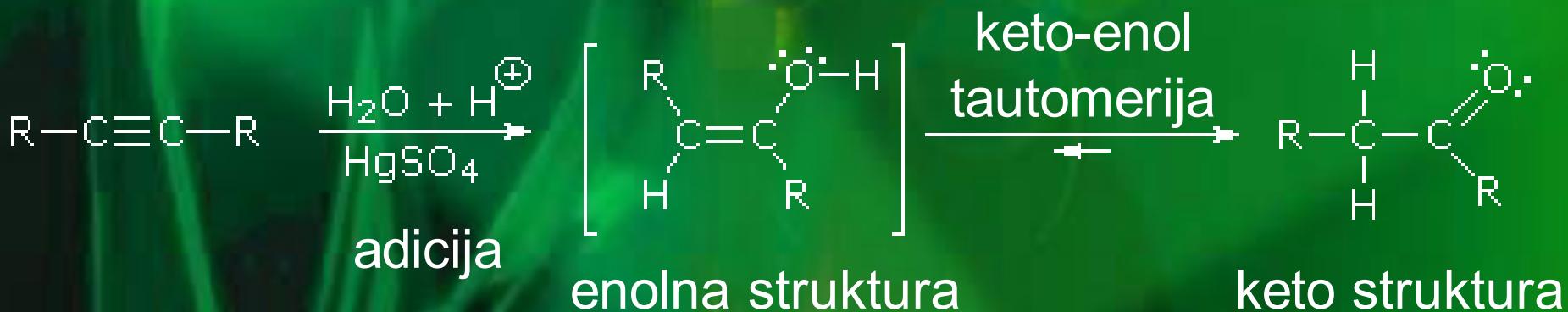


- U prisustvu H_2O_2 nastaje anti-Markovnikovljev proizvod



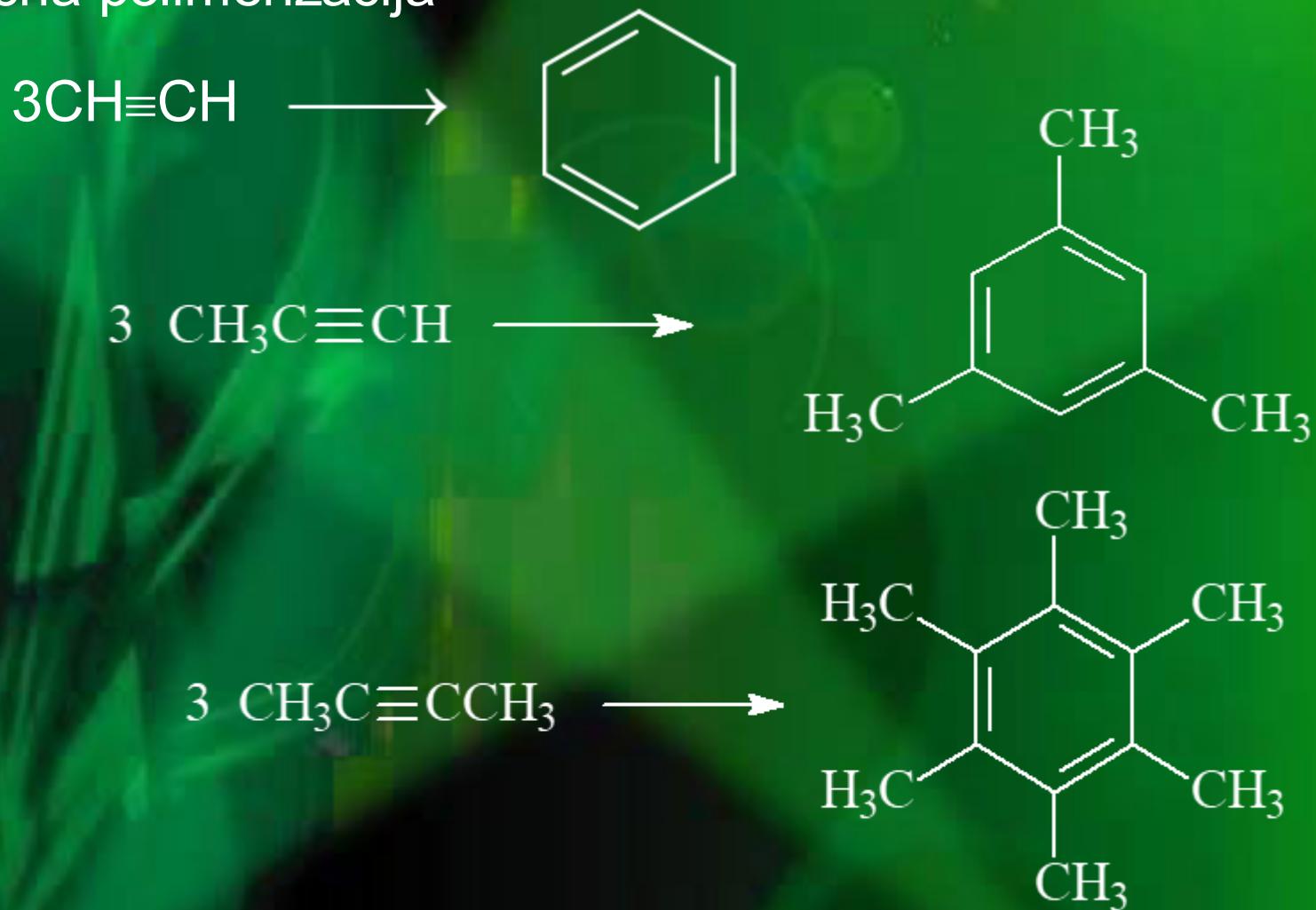
HIDRATACIJA

- Adicijom vode na acetilen u prisustvu živa(II)sulfata, HgSO_4 , i sumporne kiseline, H_2SO_4 , gradi se vinil-alkohol, koji je nestabilan i odmah se preuređuje u acetaldehid
 - Acetilen gradi aldehid, a svi ostali grade ketone



POLIMERIZACIJA

- Alkini podležu cikličnoj i linearnej polimerizaciji
 - Ciklična polimerizacija



- Linearna polimerizacija - kada se uvodi u rastvor bakar hlorida u amonijum hloridu, acetilen se polimerizuje u vinilacetilen i divinil acetilen

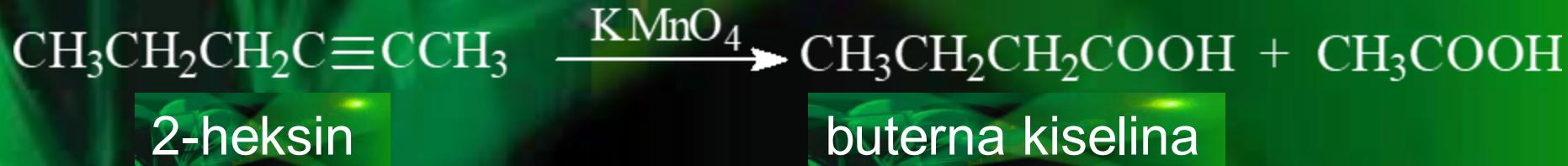


- *Oksidacija alkina*

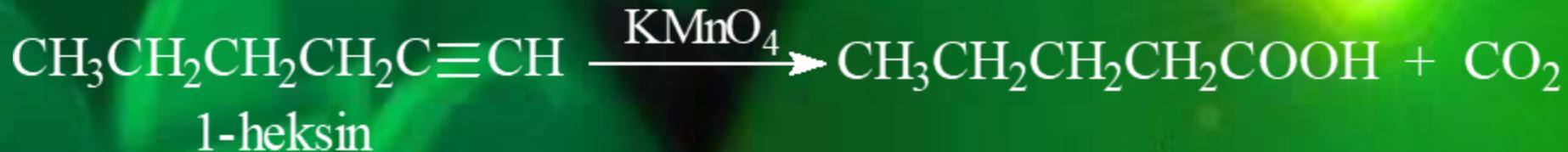
1. *Oksidacija permanganatom*



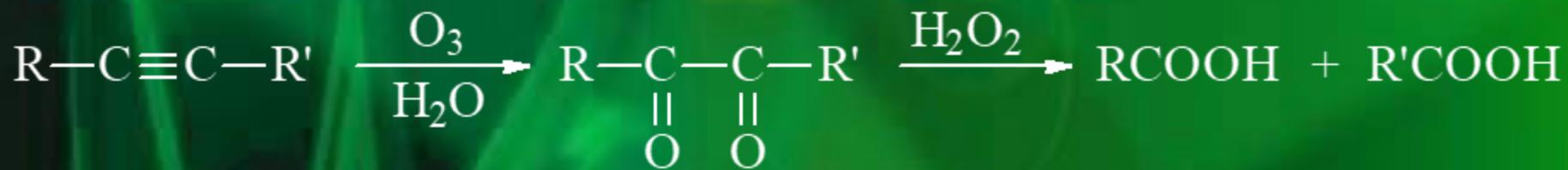
- Karboksilne kiseline se lako identifikuju; metoda služi za utvrđivanje položaja trogube veze u molekulu



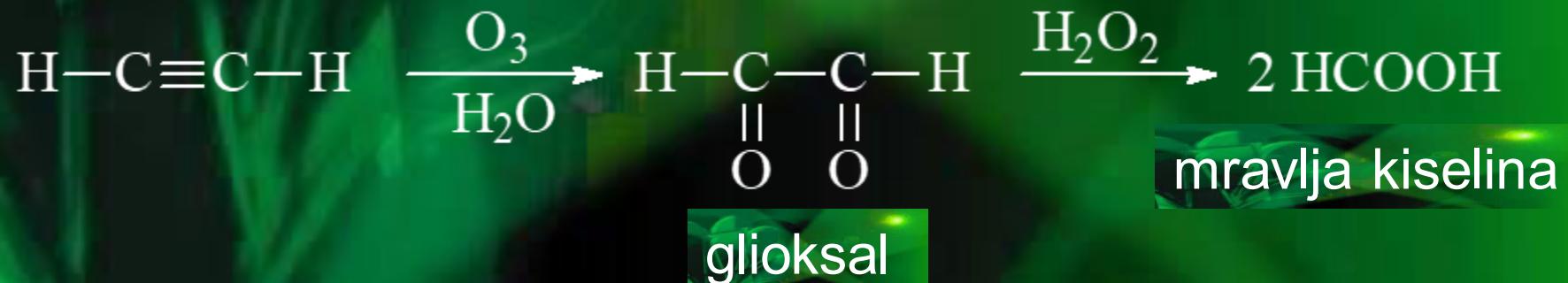
- $\equiv\text{CH}$ grupa kod terminalnih alkina oksiduje se u ugljen dioksid



2. Ozonoliza alkina

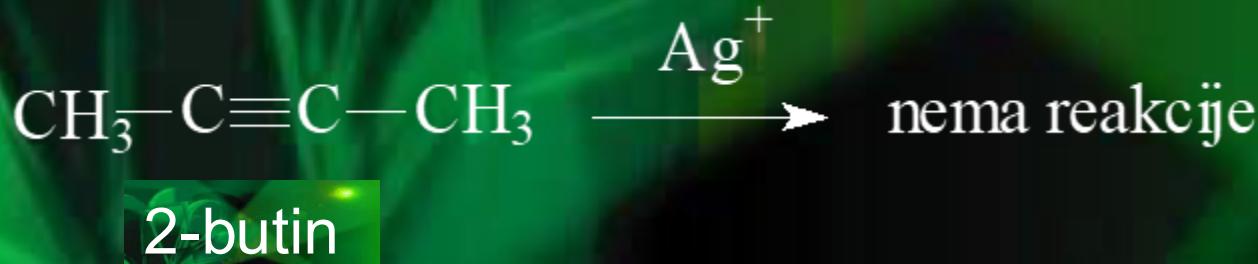
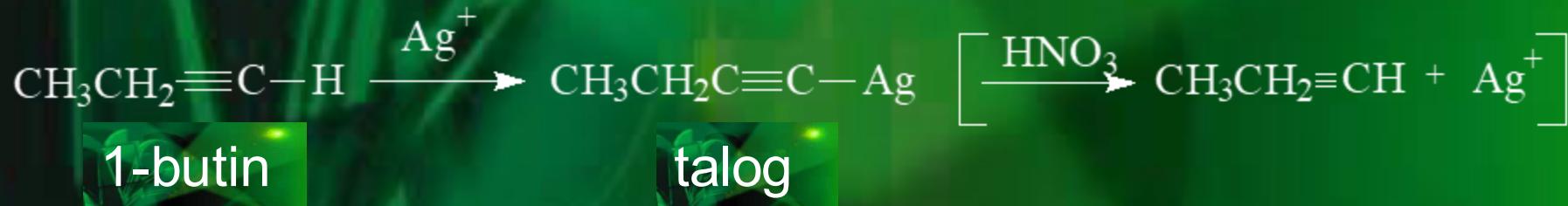


- Acetilen se pri ovoj reakciji pretvara u glioksal i dalje u mravlju kiselinu:



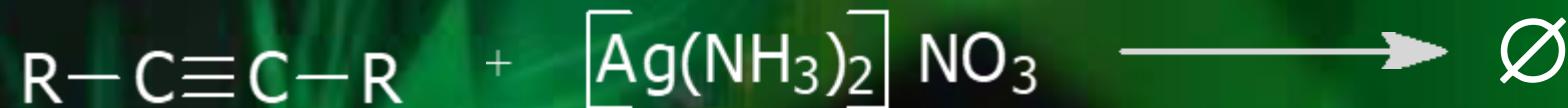
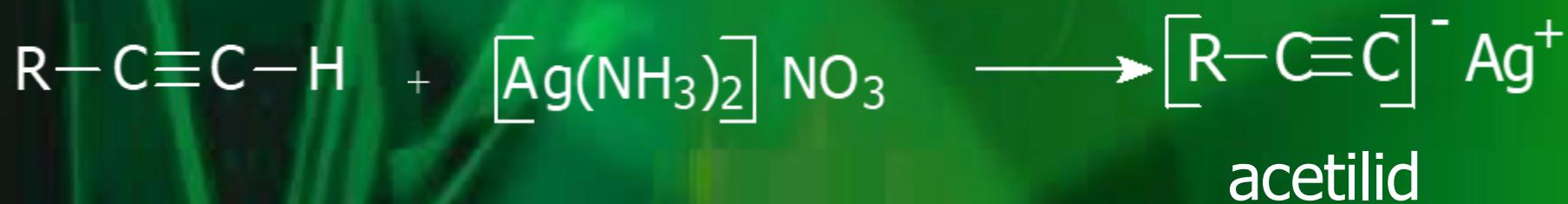
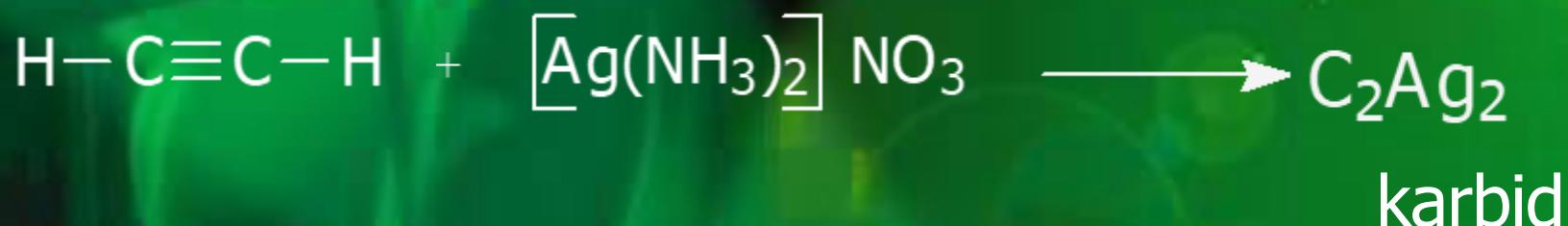
OBRAZOVANJE ACETILIDA

- alkini sa terminalnim trostrukim vezama stvaraju nerastvorne acetilide sa Ag(I) ili Cu(I) solima u alkoholnom rastvoru AgNO_3
- upotreba:*
 - kvalitativni testovi za određivanje terminalnih alkina
 - razdvajanje smjesa terminalnih od neterminalnih alkina



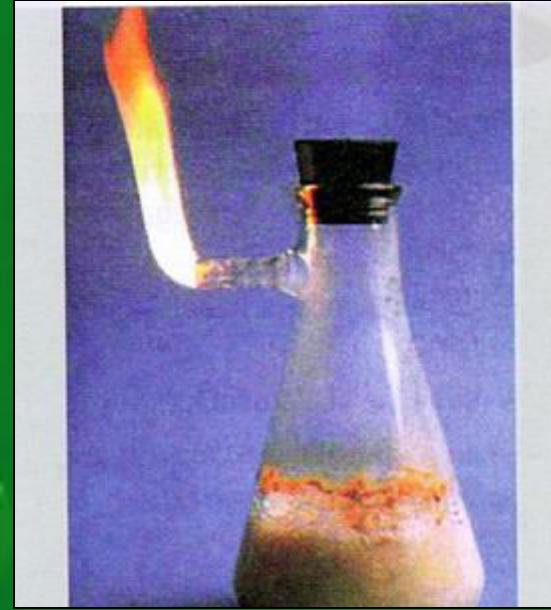


Kiseo H, zamenjuje se metalima, gradi soli



ACETILEN

- bezbojan gas
- Termodinamički je nestabilan, pri udaru eksplodira i razlaže se na ugljenik i vodonik



- Sagorevanjem u struji kiseonika oslobađa veliku količinu toplote, čak i do 3400°C
- Upotreba
- za sečenje i zavarivanje metala
- za autogeno zavarivanje
- za sintezu drugih supstanci (dihloretilen, tetrahloretan, acetaldehid, vinil-hlorid, vinil-acetat, 1,3-butadien.....)



CIKLOALKANI



CIKLOALKAN

STRUKTURNA
FORMULA

UGAO ($^{\circ}$)

CIKLOPROPAN



60

CIKLOBUTAN



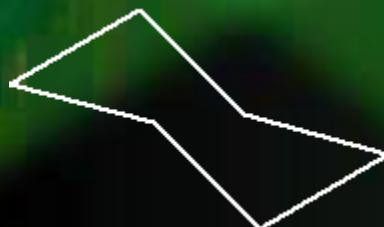
90

CIKLOPENTAN



72

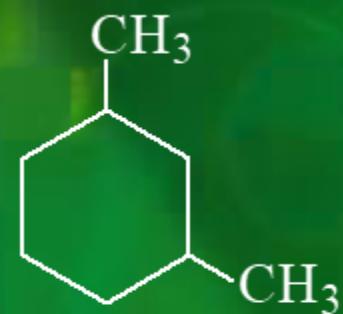
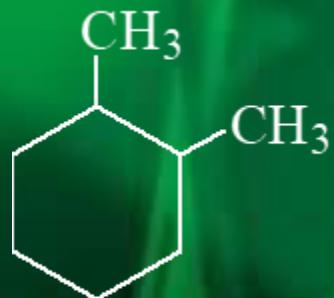
CIKLOHEKSAN



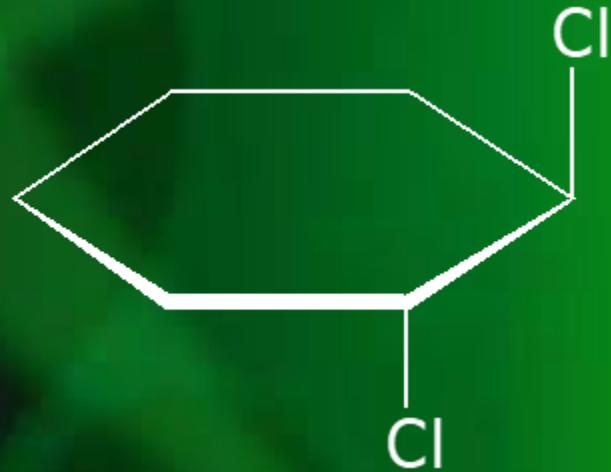
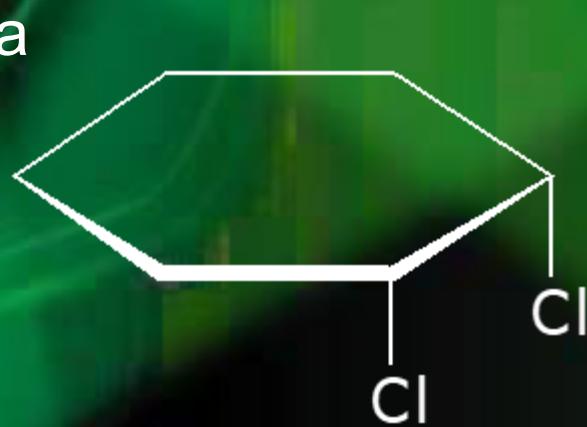
109

IZOMERIJA

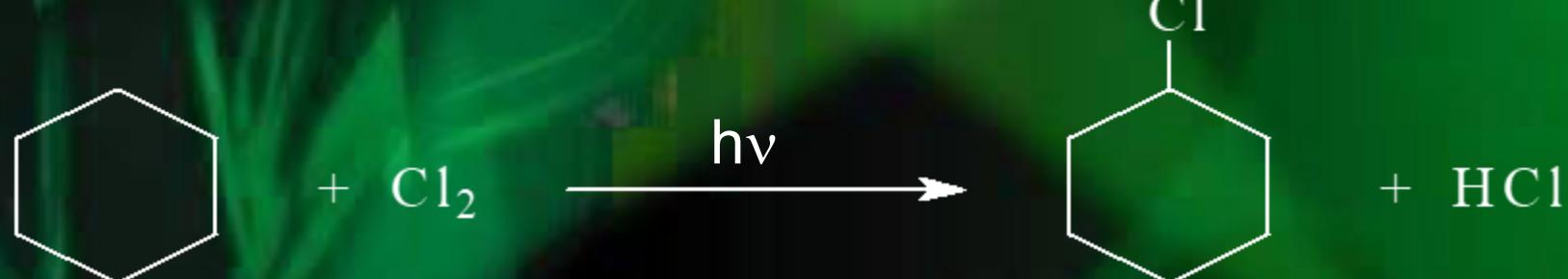
1. Strukturna



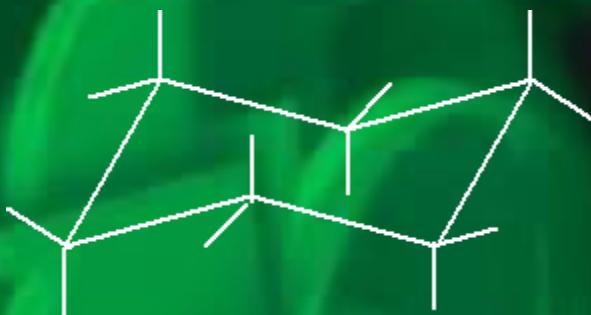
2. Geometrijska



- Različito ponašanje prema reakciji halogenovanja



- Konformeri cikloheksana



“stolica” (99%)

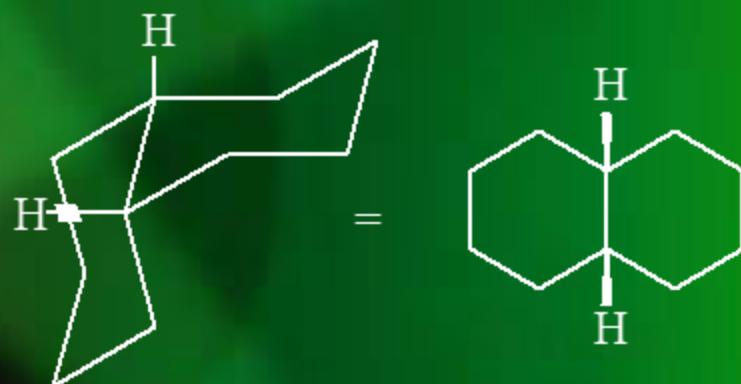


“lađa” (1%)

- Kondenzovani prstenovi

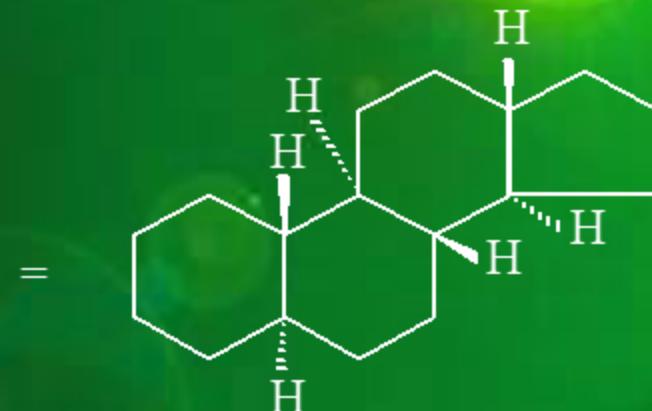
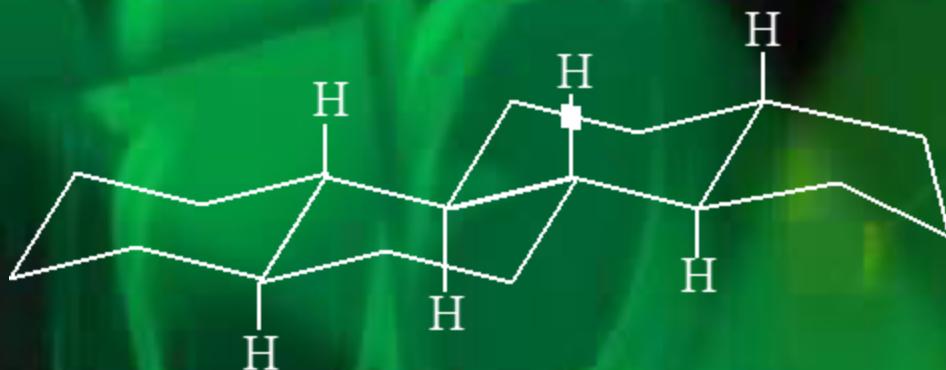


trans-dekalin

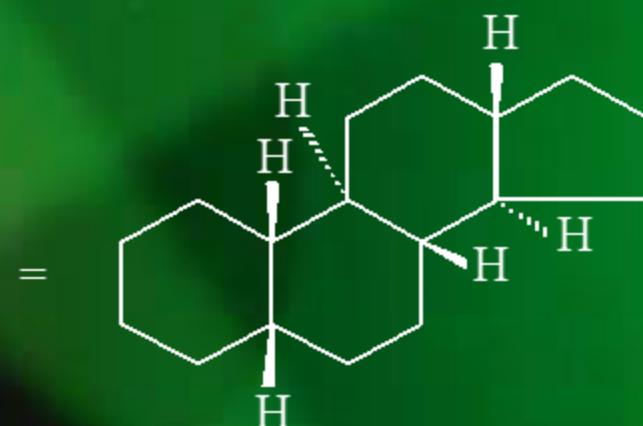
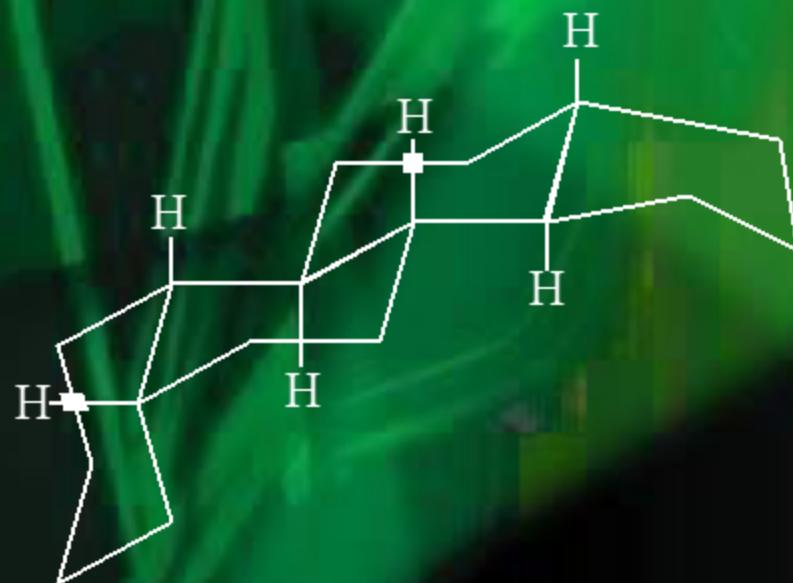


cis-dekalin

- Ciklopentanohidrofenantren – tetracyklični ugljovodonik sa tri šestočlana i jednim petočlanim prstenom.



trans



cis

NEZASIĆENI CIKLIČNI UGLJOVODONICI

- Cikloalkeni, cikloalkini, ciklopolienci



Cikloheksen



3-metilcikloheksen



1,3-Cikloheksadien



Ciklopenten



Ciklopentadien



Cikloheksin