

njem mogu ekonomično proizvoditi lakši zupčanci u serijama većim od 50 000 komada. Velika je prednost takve proizvodnje da se potpuno iskorištava sirovina, a izradak ima vrlo točne dimenzije, pa nije potrebna naknadna obradba.

*Sinterirani materijali za svemirske letove* tipični su proizvodi koji se ne mogu proizvesti konvencionalnim postupcima ili se tim postupcima vrlo teško proizvode. To su u prvom redu izraci od poroznih materijala male gustoće, najčešće od volframa i srebra, od berilija, od čestica torija obloženih niklom, od slitina s oksidima kroma i magnezija, te samopodmazivi ležaji s molibden(IV)-sulfidom kao mazivom. Zbog vrlo velike toksičnosti berilija i torija operacije se s njima moraju voditi u zatvorenim spremnicima bez izravnog dodira sa zaposlenim osobljem. Zbog pirofornosti torija mora se s proizvodima koji ga sadrže raditi u atmosferi argona ili helija.



Sl. 13. Neki strojni elementi proizvedeni procesima sinterske metalurgije

*Proizvodi za nuklearnu tehniku.* Među tim su proizvodima najvažnije gorivne tablete od urana ili torija, te gorivne šipke (cijevi od slitina s berilijem i cirkonijem napunjene nuklearnim gorivom). Sinteriranje se primjenjuje obično zato što su ti materijali u blizini tališta nestabilni, a na temperaturama su sinteriranja stabilni. Sirovine od kojih se ti proizvodi dobivaju vrlo su toksične, a neke i piroforne, pa treba raditi u zatvorenim spremnicima, odnosno u atmosferi argona ili helija.

Ž. Viličić

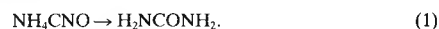
LIT.: A. M. Парфенов, Основы агломерации железных руд. Металлургия, Москва 1961. – D. F. Ball, J. Dornell, J. Davison, A. Grieve, R. W. Id, Agglomeration of Iron Ores. Heineman Educational Books, Ltd., London 1973. – W. Schatt, Pulvermetallurgie der Sinter- und Verbundwerkstoffe. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1977. – Э. Ф. Вегман, Б. Н. Жеребин, А. Н. Лохвищев, Ю. С. Юсфин, Металлургия чугуна. Металлургия, Москва 1978. – Š. Majerčák, Hutníctvo suroveho železa. II. Aglomeracia. Vysoká škola technická, Košice 1981. – Э. Ф. Вегман, Окислование руд и концентратов. Металлургия, Москва 1984. – E. F. Vegman, A Reference Book for Blast Furnace Operators. Mir Publishers, Moscow 1984. – Metals Handbook, Vol. 7. Powder Metallurgy. American Society for Metals, Metals Park, Ohio 1984.

A. Markotić S. Miloševski Ž. Viličić

**SINTEZA, ORGANSKA**, priprava kemijskih organskih spojeva definirane strukture od jednostavnih i dostupnih spojeva jednom kemijskom reakcijom ili s više njih. Katkada je za postizanje tog cilja potrebno provesti desetak pa i više pojedinačnih reakcija. Organska je sinteza bitan dio organske kemije, tj. kemije ugljikovih spojeva (v. *Ugljik*), i osnova je organskoj kemijskoj industriji, a najčešće je usmjerena pripremanju organskih spojeva za specifične svrhe. Tako npr. kemičari koji se bave kemijom prirodnih spojeva sintetiziraju spojeve koji su već dobiveni iz prirodnih izvora, ponajprije zato da bi tako dokazali njihovu strukturu i objasnili kako oni nastaju u prirodi. Često se na osnovi teorijskih pretpostavki proriču posebna svojstva nekih spojeva koji do tada nisu nađeni u prirodi ni pripremljeni u laboratoriju, a sintezom se te teorijske pretpostavke pokušavaju potvrditi. Za proučavanje kompleksnih prirodnih spojeva, npr. proteina i njihova mogućeg enzimskog djelovanja, sintetiziraju se modelni spojevi na kojima se proučava djelovanje pravih spojeva. Danas su proizvodi organske sinteze postali integralni dio svjetske ekonomije, ali i svakodnevnog života. Učinak organske sinteze bit će sve veći s povećanjem znanja o materijalima i s unapređivanjem uvida u biološke mehanizme, omogućujući tako i pripravu novih tehničkih i građevnih materijala, poljoprivrednih kemikalija, važnih lijekova pa i materijala koji će moći nadomjestiti dijelove ljudskog tijela.

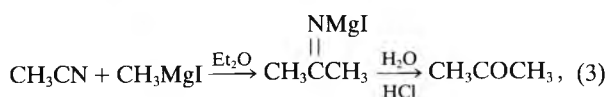
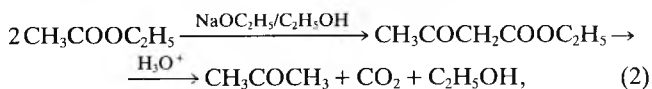
U ovom se članku opisuju samo principi planiranja sinteze i laboratorijske mogućnosti njene provedbe. Tehnička strana pojedinih reakcija, potrebna aparatura i postrojenje, reakcijski uvjeti i provedba u industrijskom mjerilu opisani su u člancima o pojedinim važnijim organskim reakcijama ili klasama organskih spojeva te u općenitim člancima o kemijskoj tehnologiji (v. *Procesna aparatura*, TE 11, str. 209; v. *Procesna tehnika*, TE 11, str. 229).

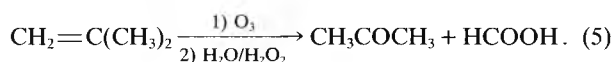
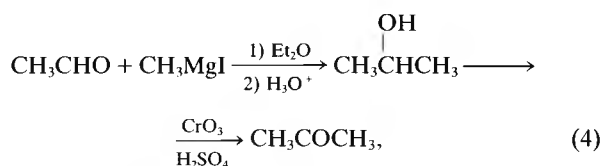
Moderna se kemija počela jače razvijati početkom XIX. st. Međutim, razvoj organske sinteze u tim godinama zaostaje zbog vjerovanja da organski spojevi mogu nastati samo u živim organizmima i da ih nije moguće pripremiti u laboratoriju. Ta tzv. vitalistička teorija zadržala se do polovice prošlog stoljeća, iako je već 1828. njemački kemičar F. Wöhler sintetizirao ureu iz anorganskog amonij-cijanata



Dakle, dobio je spoj za koji se do tada vjerovalo da može nastati samo u živom organizmu. To je bio dokaz da nema oštre granice između organskih i anorganskih spojeva, a to je potvrđeno i kasnijim sličnim sintezama drugih organskih spojeva, kao što su octena kiselina (H. Kolbe, 1845) i metan (M. P. E. Berthelot, 1856). Te godine označuju i kraj vitalističke teorije. Od tada započinje razvoj sinteze ne samo organskih spojeva koji nastaju u prirodi već i takvih koji se mogu dobiti samo u laboratoriju. Daljem razvoju sinteze pridonijela je predodžba o organskim radikalima kao organskim ekvivalentima atoma (J. Liebig i F. Wöhler). Radovi A. W. Hofmanna na aminima, A. W. Williamsona na eterima i C. A. Wurtza na ugljikovodicima doveli su do izolacije čitava niza sintetskih organskih spojeva. Friedel-Craftsova reakcija pomoću  $\text{AlCl}_3$  uvedena je 1877. L. Claisen i W. H. Perkin tih godina razvili su reakciju kondenzacije, a 1901. V. Grignard metodu za dobivanje organomagnezijevih halogenida, dragocjenih spojeva za organsku sintezu. T. Curtius, E. Beckmann i G. Gabriel istražuju kemiju dušikovih spojeva i objavljuju seriju radova o sintezi tih spojeva. Od 1875. E. Fischer razvija kemiju ugljikohidrata, purina i proteina (prve sinteze proteina). Od 1890. do 1910. sintetiziraju se analgetici i hipnotici (aspirin, veronal, novokain). Od 1925. kada se kao sirovina za sintezu organskih spojeva počinje upotrebljavati nafta, proizvode se velike količine otapala, polimernih materijala, gume i umjetnih tekstilnih vlakana. Farmaceutska se industrija naglo razvija. Napredak u znanstvenoj tehnologiji (instrumentalne metode analize) odražava se i u sintetskoj kemiji. U posljednjih četrdesetak godina sintetizirani su vrlo složeni prirodni spojevi iz reda steroida, zatim kinin, morfin, rezerpin, klorofil, vitamin  $\text{B}_{12}$ , porfirin, sintetski peptidi (oksitocin, 1954), proteini, inzulin (1965), ribonukleaza (1969) i mnogi drugi. Razvoj sinteze na polimernim nosačima (npr. Merrifieldova sinteza peptida) omogućio je primjenu i potpuno automatiziranih postupaka sinteze.

Za sintezu nekog organskog spoja većinom postoji više različitih putova. Tako se, npr., sinteza acetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , može ostvariti ako se kao polazna sirovina upotrijebi etil-acetat, acetonitril, acetaldehid ili 2-metilpropen:





Međutim, ne postoji jednostavno pravilo po kojemu bi se mogao brzo odrediti najbolji put sinteze uz primjenu sasvim određenih kemijskih reakcija. Informacije o reakcijskim uvjetima, stereokemiji te o mehanizmu i djelotvornosti u primjeni neke reakcije osnova su za prosudbu o njevoj primjenljivosti u sintetskom procesu. Uspješna provedba planirane sinteze ovisi o kritičnoj komparativnoj evaluaciji alternativnih reakcijskih sekvenci za koje se može očekivati da će voditi željenoj strukturi polazeći od dostupnih polaznih materijala. Općenito će se broj alternativnih sekvenci sinteze i kompleksnost svakog sintetskog plana povećavati s veličinom molekule te s brojem funkcionalnih skupina i kiralnih centara. Pri tome se sinteza često vrlo složene molekule može provesti od sasvim jednostavnih komponenata (*totalna sinteza*) ili se primjenjuje polusintetski (*semisintetski*) pristup, u kojem se već dostupna složena molekula (obično od prirodnog materijala) transformacijama i nadogradnjom prevodi u još složeniju ili u prirodi nepostojeću molekulu.

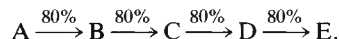
Prilikom planiranja sinteze treba respektirati tri osnovna kriterija: dostupnost i cijenu polaznih sirovina, iskorištenje u svakom stupnju sinteze te vrijeme u kojem se sinteza može ostvariti. Međutim, i važnost tih kriterija variraju čim s obzirom na svrhu sintetskog postupka. Tako će sinteza nekog spoja u velikim količinama jako ovisiti o cijeni polaznih sirovina i o mogućim ekološkim problemima, dok će za znanstvene svrhe neki drugi faktor biti važniji, npr. vrijeme u kojem se sinteza može provesti. Često se neka izvanredna sinteza ne može primijeniti u praksi, jer je poneki međuprodukt vrlo nestabilan, drugi je slabo topljiv pa zahtijeva velike količine otapala ili se vrlo teško može očistiti od primjesa koje u sljedećem stupnju jako smanjuju iskorištenje. Takve je teškoće ponekad teško prevladati, pa u planu sinteze treba predvidjeti alternativne putove i ne dopustiti da njen uspjeh ovisi samo o jednoj kritičnoj reakciji.

**Polazne sirovine.** U laboratorijskoj se sintezi uvijek nastoji početi od komercijalno dostupnih kemikalija, ali, prema potrebi, sa što većom molekulom, da se smanji broj nužnih sastavljanja. Danas u svijetu postoje mnoge specijalizirane kemijske tvornice koje za tržište proizvode na tisuće relativno jednostavnih kemikalija. Takve su organske kemikalije, u prvom redu, većina alifatskih ugljikovodika, alkil-halogenida, alkohola, aldehida, ketona i karboksilnih kiselina s najviše 5-6 ugljikovih atoma. Obično se mogu nabaviti i mnogi drugi monofunkcionalni i polifunkcionalni spojevi sa sličnim brojem ugljikovih atoma, npr. eteri, esteri, amini, nitro-spojevi, amidi, anhidridi, merkaptani, sulfidi, sulfoni i sulfonske kiseline. Što je broj ugljikovih atoma u njima veći, manja je vjerojatnost da će se ti spojevi naći na listama proizvođača kemikalija.

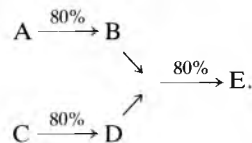
Kao komercijalne kemikalije mogu se nabaviti i aliciklički spojevi koji sadrže 5 i 6 članova u prstenu i uobičajene funkcionalne skupine (rjeđi su spojevi sa 3, 4 i 7-12 članova u prstenu), zatim aromatski ugljikovodici koji sadrže do 3 aromatska prstena, monoalkilbenzeni (alkilna skupina do 4 ugljikova atoma) i polimetilbenzeni, skoro svi monofunkcionalni derivati benzena i mnogi difunkcionalni i trifunkcionalni benzenski spojevi te jednostavni peteročlani i šesteročlani heterociklički spojevi s jednim ili dva heteroatoma. Međutim, mnoge od navedenih komercijalnih kemikalija može kemičar pripremiti i u vlastitom laboratoriju od vrlo ograničenog broja jednostavnih kemijskih spojeva.

**Iskorištenje.** Iskorištenjem se smatra omjer (izražen postotkom) dobivene količine produkta prema količini tog

produkta koja teorijski može nastati reakcijom ekvivalentnih količina reaktanata. Ukupno je iskorištenje sinteze od više stupnjeva jednako produktu iskorištenja pojedinih stupnjeva, pa je jasno da se sveukupno iskorištenje smanjuje povećanjem broja reakcijskih stupnjeva. Tako će, npr., ukupno iskorištenje biti 41% ako se produkt E sintetizira od polazne sirovine A preko B, C i D, te ako je iskorištenje svakoga pojedinog stupnja 80%:



Linearni slijed sinteze povećava broj stupnjeva i zato ga treba izbjegavati. Međutim, u konvergentnom se slijedu pojedini fragmenti grade posebno, a zatim se spajaju, pa se tako smanjuje broj stupnjeva i povećava iskorištenje ukupne reakcije:



Ukupno je iskorištenje 64%.

Ovisnost linearnog slijeda sinteze o iskorištenju te o potrebnim polaznim sirovinama za sintezu 1 g produkta ako je molekularna masa polaznog spoja jednaka polovici molekularne mase produkta dana je u tabl. 1.

Tablica 1  
ISKORIŠTENJE SINTEZE I POTREBNE KOLIČINE POLAZNE SIROVINE

Prosječno iskorištenje pojedinog stupnja sinteze %	Ukupno iskorištenje u sintezi			Masa polazne sirovine potrebna za dobivanje 1 g produkta u sintezi		
	s 5 stupnjeva %	s 10 stupnjeva %	s 15 stupnjeva %	s 5 stupnjeva g	s 10 stupnjeva g	s 15 stupnjeva g
50	3,1	0,1	0,003	16	512	16384
70	16,8	2,8	0,5	3	18	105
90	59,5	35,4	21,1	0,8	1,4	2,4

**Sintetske reakcije.** U strukturi organske molekule može se formalno razlikovati *ugljikov kostur*, sastavljen od međusobno povezanih ugljikovih atoma, i *funkcionalne skupine*, tj. ugljikovi atomi povezani s heteroatomima, najčešće s atomima kisika, dušika, sumpora, fosfora ili halogenih elemenata. Zbog sličnog funkcionalnog djelovanja ponekad se funkcionalnom skupinom smatraju i dva ugljikova atoma povezana dvostrukom ili trostrukom vezom.

Ugljikov se kostur izgrađuje *konstrukcijskim reakcijama* kojima među ugljikovim atomima nastaje kovalentna veza. To su ključne reakcije organske sinteze s pomoću kojih se mogu izgraditi vrlo velike i složene organske molekule. Međutim, svrha konstrukcijskih reakcija nije samo gradnja potrebne strukture ugljikova kostura nego ujedno i takva gradnja da se potrebne funkcionalne skupine nađu na željenim mjestima u molekuli. Naime, obilježje je organskih kemijskih reakcija da se odvijaju na ugljikovim atomima koji su dijelovi funkcionalnih skupina ili se nalaze u njihovoj blizini, a malo je reakcija kojima se kemijska promjena zbiva na mjestu u ugljikovu kosturu dosta udaljenu od neke funkcionalne skupine. To znači da će isti ugljikovi atomi koji nose funkcionalne skupine u željenoj molekuli obično imati te ili slične skupine i u međuproduktima i u polaznim sirovinama.

Osim konstrukcijskih reakcija, u organskoj su sintezi važne i *pretvorbe funkcionalnih skupina*. To su reakcije koje ne mijenjaju kostur, ali kojima se jedna funkcionalna skupina preinačuje u drugu, ili zato da se daje pravi oblik molekuli polazne sirovine prije konstrukcijskih reakcija, odnosno željenoj konačnoj molekuli nakon njih, ili da se osjetljive funkcionalne skupine zaštićuju da ne bi reagirale u uvjetima

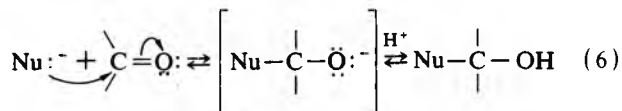
u kojima se neka reakcija provodi. U preinake funkcionalnih skupina može se također ubrojiti i njihovo uklanjanje s ugljikova kostura.

**KONSTRUKCIJSKE REAKCIJE**

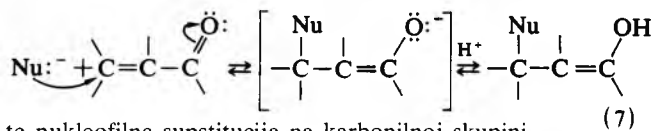
U konstrukcijske se reakcije ubrajaju reakcije kojima se izgrađuje kostur organske molekule, dakle reakcije u kojima se stvaraju veze između ugljikovih atoma. Takve veze mogu nastati reakcijama slobodnih radikala (*radikalske reakcije*), usklađenim reakcijama stvaranja prstenastih struktura i cikličkih pregradnji (*pericikličke reakcije*), te spajanjem ugljikovih atoma bogatih elektronima s ugljikovim atomima koji su siromašni elektronima (*polarne reakcije*). Te su posljednje reakcije i najbrojnije konstrukcijske reakcije.

**Polarne reakcije**

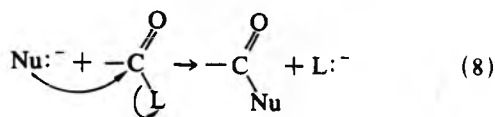
Reaktanti bogati elektronima nazivaju se *nukleofilima* ili elektron-donorima, jer pokazuju afinitet prema jezgrama atoma i u reakcijama daju elektrone potrebne za stvaranje veze. Obrnuto, reaktanti siromašni elektronima nazivaju se *elektrofilima* ili elektron-akceptorima, jer u reakcijama primaju elektrone. U polarnoj konstrukcijskoj reakciji u toku stvaranja veze nukleofilni reaktant (Nu) udružuje svoj elektronski par s elektrofilnim. Najčešće su takve reakcije nukleofilna adicija na karbonilnu skupinu



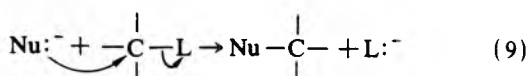
i na β-ugljikov atom u konjugaciji s karbonilnom skupinom



te nukleofilna supstitucija na karbonilnoj skupini



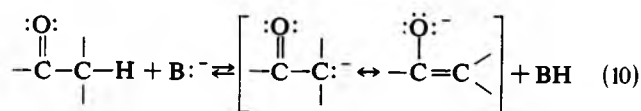
i supstitucija na zasićenom ugljikovu atomu



U supstitucijskim je reakcijama L neka izlazna skupina (npr. —Cl, —Br, —SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> i sl.) koja se od elektrofila lako otcjepljuje zajedno s veznim elektronskim parom.

Opisane reakcije teku, dakle, ionskim mehanizmom, ali treba imati na umu da predodžba o tim reakcijama ne postulira ni stvaranje iona kao neizbježnog međustupnja ni sposobnost njihova neovisnog postojanja. Uz obične je reakcijske uvjete energija potrebna za disocijaciju u ione prevelika da bi se disocijacija dogodila prije reakcije. Prijelaz iz jednog kovalentnog graničnog stanja u drugo zbiva se uglavnom kontinuirano, a da ne nastaju stvarno slobodni ioni. Jednaka razmatranja vrijede i za radikalske reakcije.

*Nukleofili* su, redovito, karbanioni (ugljikovi anioni) ili njihovi ekvivalenti, što mogu biti ugljikovi atomi s povećanom koncentracijom negativnog naboja stabiliziranog susjednim heteroatomom. Jedan je od najvažnijih nukleofilnih reagenasa enolat-anion, koji nastaje djelovanjem baze (B) na karbonilne spojeve i stabilizacijom negativnog naboja delokalizacijskim utjecajem karbonilne skupine



Važni su nukleofili i organometalni spojevi (v. *Organometalni spojevi*, TE 9, str. 716) i cijanidi, u kojima se negativni naboj na ugljikovu atomu koncentrira zbog polarizacije njegove veze sa susjednim heteroatomom (metalnim, odnosno dušikovim atomom). Konačno, kao nukleofili djeluju i ugljikovodici s nezasićenim ugljikovim vezama, jer su to područja bogata elektronima na koja se mogu adirati elektrofilni. Takvi su nukleofili spojevi s dvostrukim i trostrukim vezama, uključujući i benzenski prsten, dakle alkeni, alkini i aromatski spojevi. U tu vrstu reakcija ubrajaju se i vrlo važne reakcije ionske polimerizacije (v. *Polimerizacija*, TE 10, str. 577).

*Elektrofili* sadrže ugljikove atome osiromašene elektronima, ili zbog polarizacije veze s heteroatomom ili zbog otcjepljenja neke izlazne skupine. Najčešći su elektrofilni reagensi upravo oni prikazani u reakcijama (6)–(9). To su, u prvom redu, karbonilni spojevi, tj. aldehidi i ketoni (reakcija 6), α,β-nezasićeni (konjugirani) karbonilni spojevi (reakcija 7) i derivati karboksilnih kiselina (reakcija 8), u kojima zbog polarnosti karbonilne skupine postoji manjak elektrona na njenom ugljikovu atomu. Osim toga, važni su elektrofilni i alkil-halogenidi, tosiliati, epoksidi i slični spojevi, u kojima na zasićenom ugljikovom atomu nastaje manjak elektrona zbog odlaska funkcionalne izlazne skupine nakon heterolitičkog raskida veze (reakcija 9).

Kombiniranjem navedenih nukleofila i elektrofila mogu se zamisliti različiti tipovi struktura organskih spojeva, a mnogi su od njih i stvarni proizvodi laboratorijskih ili industrijskih sinteza.

**Planiranje sinteze.** Za planiranje sinteze bitno je temeljito poznavanje organskih kemijskih reakcija i dostupnih polaznih sirovina. Planiranje je najbolje započeti unatrag, od strukturne formule molekule spoja koji se želi sintetizirati (tzv. *ciljna molekula*). Ciljna se molekula u mislima metodički rastavlja (razgrađuje) na svoje jednostavnije strukturne dijelove, a oni se po potrebi i dalje rastavljaju, sve dok se ne dođe do takvog dijela koji se može lako proizvesti od jednostavnih i dostupnih kemikalija, tzv. *ekvivalentnih reagenasa*. Ti zamišljeni strukturni dijelovi koji prividno nastaju rastavljanjem ciljne molekule i koji bi se poznatim kemijskim reakcijama mogli ponovno u nju povezati nazivaju se *sintoni*, a zamišljeno rastavljanje ciljne molekule zapravo je obrnuta sinteza (*retrosinteza*, *antisinteza*). Za razliku od realne kemijske promjene u smjeru prave sinteze, koja se naziva *reakcijom* i označuje jednostrukom strelicom (→), strukturna se promjena u retrosintetskom smjeru zove *transformacijom* i označuje dvostrukom strelicom (⇌). Prema tome je retrosinteza zamišljeni analitički proces transformacije ciljne molekule u sintone i konačno u njihove ekvivalentne reagense, a cilj je retrosinteze da se pronađu upravo takvi reagensi i najprikladniji sintetski put koji vodi do molekule željenog spoja.

Da bi se započelo s planiranjem sinteze, prvo treba prepoznati sintone koji bi svojim spajanjem mogli izgraditi pojedine tipove strukture sadržane u ciljnoj molekuli. Pritom treba voditi računa o ključnoj ulozi funkcionalnih skupina, o njihovom mogućem položaju u kosturu ciljne molekule i o mogućnosti da se one preinače iz jedne vrste u drugu. Prikladni sintoni najlakše će se pronaći pomoću tablice konstrukcijskih reakcija (tabl. 2) koja prikazuje različite strukturne tipove i podatke o sintonima koji ih izgrađuju. Veza nastala spajanjem sintona obično je, radi lakšeg snalaženja, posebno označena. Tablica sadrži nekoliko najvažnijih polarnih konstrukcijskih reakcija, ali je ona uglavnom samo ilustrativna i ne predstavlja temeljitu klasifikaciju i kompletan prikaz svih sintetskih reakcija te vrste. Detaljnije o kemiji ugljikovih spojeva v. *Ugljik*.

Kako su funkcionalne skupine bitne za stvaranje veze, u planiranju je sinteze važna i udaljenost, mjerena ugljikovim atomima, između funkcionalnih skupina ciljne molekule, odnosno udaljenost funkcionalne skupine od mjesta stvaranja veze. Ta udaljenost, nazvana rasponom, pomaže pri izboru

Tablica 2

TIPOVI STRUKTURA NASTALI KONSTRUKCIJSKIM POLARNIM REAKCIJAMA NUKLEOFILNIH I ELEKTROFILNIH SINTONA

	Struktura elektrofilnih sintona i nazivi ekvivalentnih reagenasa					
	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}^+ \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^+ - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^+ - \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^+ - \text{OR}; \text{CO}_2, \text{H}^+ \end{array}$	$\text{C}^+ \text{H}_2 - \text{R}$	
	aldhidi, ketoni	$\alpha, \beta$ -nezasićeni karbonilni spojevi	derivati karbonskih kiselina (kloridi, esteri, nitrili)	derivati ugljik(IV)-oksida	alkil-halogenidi, tosilati, oksirani	
Struktura nukleofilnih sintona i nazivi ekvivalentnih reagenasa	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^- - \text{C}^- \\   \end{array}$ enolat-ion karbonilnih spojeva	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\    \quad   \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\   \end{array}$ aldolna reakcija	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{C} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \\   \end{array}$ Michaelova reakcija	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{R} \end{array}$ Claisenova reakcija	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{OR} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R} \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{C}^- \\   \end{array}$ organometalni spojevi (Li, Na, K, MgX, Cu, Zn)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C} - \text{C} - \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{C} - \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$ karboksilacija	$\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R} \\   \end{array}$
	$\text{C} \equiv \text{C}^-$ acetilidni organometalni spojevi	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \\   \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R} \end{array}$
	$\text{N} \equiv \text{C}^-$ cijanidi	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{C} - \\   \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{N} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \\   \end{array}$			$\text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R}$
	$\begin{array}{c} \text{C}^- \\   \end{array}$ nezasićeni ugljikovodici			$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^+ - \text{C} - \text{C} - \text{R} \end{array} \rightarrow$ $\xrightarrow{\text{Nu}^-} \text{Nu} - \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{R} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{R} \\   \end{array}$
	$\text{C}_6\text{H}_5^-$ aromatski spojevi			$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{R} \end{array}$ Friedel-Craftsova reakcija		$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{R}$

Tablica 3

PLANIRANJE SINTEZE 6-METIL-2-HEPTANONA

Transformacija uz različite raspone (r)	Nukleofilni sinton	Elektrofilni sinton	Ekvivalentni reagensi
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ r = 2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{MgX} + \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{R} - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ (X = \text{Cl, Br}) \quad (R = \text{alkil}) \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ r = 3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	karbonilni spoj } + $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{XCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\ (X = \text{halogen}) \end{array}$ + baza
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ r = 4 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{MgX} + \left\{ \begin{array}{l} \alpha, \beta\text{-nezasićeni} \\ \text{karbonilni spoj} \end{array} \right. \\   \\ \text{CH}_2 \\ (X = \text{Cl, Br}) \end{array}$

načina rastavljanja molekule na sintone i pri traženju najprikladnijih ekvivalentnih reagenasa u kombinaciji s tablicom 2. Tako se, npr., za sintezu relativno jednostavne ciljane molekule 6-metil-2-heptanona,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{COCH}_3$ , mogu kombiniranjem nukleofilnih i elektrofilnih sintona pomoću tablice 2 pronaći tri različite konstrukcijske reakcije (tabl. 3). Kako je to molekula sa samo jednom funkcionalnom skupinom, očito je da se raspon od 2, 3 i 4 ugljikova atoma

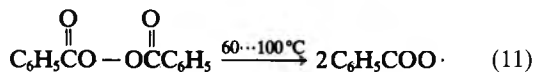
odnosi na udaljenost te skupine od ugljikova atoma koji stvara vezu, a pripada drugom sintonu.

Sve veću važnost pri tome dobiva primjena elektroničkog računala u zacrtavanju, procjeni, simuliranju, pa i vođenju organske sinteze. Računalom podržano planiranje sinteze ne samo da znatno olakšava primjenu retrosintetskog pristupa u sintezi željene molekule već pomaže i u dizajniranju organskih molekula s unaprijed zadanim svojstvima.

**Radikalne reakcije**

Slobodni su radikali reaktivni međuprodukti koji sadrže nesparen elektron. Nastaju obično homolitičkim cijepanjem kovalentnih veza što ga uzrokuje toplina ili elektromagnetsko (najčešće ultraljubičasto) zračenje (fotokemijske reakcije, v. *Fotokemijska tehnologija*, TE 5, str. 605), te reakcija molekula s već stvorenim slobodnim radikalima.

Zagrijavanjem se lako mogu generirati početni slobodni radikali od spojeva s malom energijom disocijacije veze. Takvi su u prvom redu dialkil-peroksidi i diacil-peroksidi



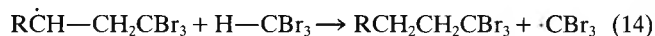
Tako nastali slobodni radikali često su preteče stvaranju drugih radikala, a opći je put takvih reakcija otkidanje vodikova atoma s molekule pomoću slobodnih radikala. Tako npr. započinje reakcija tribrommetana s peroksidom



a može se nastaviti adicijom stvorenog radikala na dvostruku vezu nekog alkena i stvaranjem novog radikala



Svaki stupanj u kojem nastaje produkt stvara novi slobodni radikal, pa se slijed nastavlja



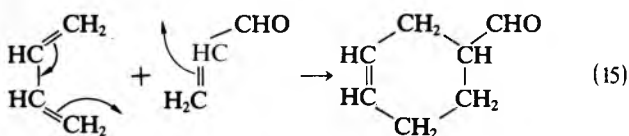
i nastaje lančana reakcija. Tako reagiraju i aldehidi, ketoni, alkoholi i amini, koji stvaraju radikale cijepanjem veze C—H u susjedstvu funkcionalne skupine, a zatim se mogu adirati na alken. Osim u adicijama, slobodni radikali sudjeluju i u reakcijama supstitucije i fragmentacije, a sve su to moguće konstrukcijske reakcije organske sinteze, vrlo slične već opisanim ionskim mehanizmima polarnih reakcija.

Kao konstrukcijske reakcije vrlo su važne reakcije slobodnih radikala kojima nastaju sintetski polimerni materijali (v. *Polimerizacija*, TE 10, str. 573). Za sintezu su važne i mnoge druge radikalne reakcije, kao što su Kolbeova i Ullmannova reakcija, aciloinenska sinteza, fotokemijske redukcije praćene dimerizacijom itd.

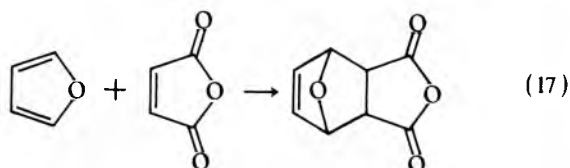
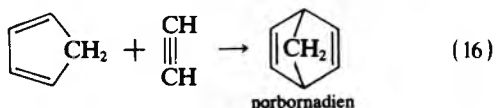
**Pericikličke reakcije**

Pericikličkim se reakcijama nazivaju one konstrukcijske reakcije u kojima se veze među atomima iste molekule ili među atomima različitih nezasićenih molekula reorganiziraju usklađeno i istodobno, a ne tek u polarnim ni radikalnim mehanizmom. Pritom se reorganizacija odvija cikličkim prijelaznim stanjem. Među pericikličkim se reakcijama razlikuju cikloadicija, elektro-ciklička pregradnja i sigmatropna pregradnja.

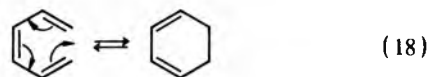
**Cikloadicija.** Najistaknutiji predstavnik cikloadicijskih reakcija jest *Diels-Alderova reakcija*, u kojoj dva nezasićena reaktanta, konjugirani dien (spoj s dvije konjugirane dvostruke ugljikove veze) i prikladni dienofil (mora sadržavati dvostruku ili trostruku vezu), stvaraju ciklički produkt. Tako, npr., zagrijavanjem butadiena i akroleina nastaje 3-cikloheksenkarbaldehid



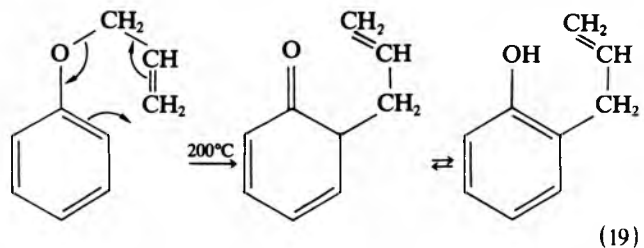
Tom se reakcijom mogu sintetizirati i različiti biciklički i policiklički spojevi:



**Elektrociklička pregradnja.** To je intramolekulna reakcija u kojoj se konjugirani polieni i cikloalkeni pretvaraju jedni u druge. Takva je, npr., termička ravnotežna konverzija heksatriena u cikloheksadien



**Sigmatropna pregradnja.** Pod tom se reakcijom razumije intramolekulna migracija atoma ili atomskih skupina, i to uzduž  $\pi$ -elektronskog sustava, a bez promjene ukupnog broja  $\sigma$ -veza i  $\pi$ -veza. Najpoznatija sigmatropna pregradnja jest Claisenova pregradnja aril-alil-etera u *o*-alilfenol



**PRETVORBE FUNKCIONALNIH SKUPINA**

Iako su konstrukcijske reakcije osnovne reakcije organske sinteze, u skoro svakoj se sintezi provode i reakcije kojima se ne mijenja ugljikov kostur molekule, ali se mijenjaju funkcionalne skupine. Naime, proizvod konstrukcije ugljikova kostura ne sadrži uvijek upravo potrebne funkcionalne skupine, pa se postojeće skupine moraju mijenjati, spajati ili potpuno ukloniti da bi se stvorila željena molekula. Osim toga, funkcionalne skupine nekog međuproizvoda treba ponekad preinačiti da bi se priredile za sljedeći konstrukcijski stupanj, a često se i željene polazne sirovine pripremaju takvom izmjenom raspoloživih kemikalija. Preinake i spajanja funkcionalnih skupina ujedno su i načini za ugradnju heteroatoma na određena mjesta u molekuli na kojima se možda ne bi našli nakon završenih konstrukcijskih reakcija. Konačno, vrlo se često neka funkcionalna skupina može reverzibilno zaštititi da bi se sačuvala u reakcijskim uvjetima daljih sintetskih stupnjeva.

**Preinaka funkcionalnih skupina.** Funkcionalne se skupine većinom relativno lako preinačuju i prevode jedna u drugu. Pritom se primjenjuju vrlo različite kemijske reakcije koje se mogu klasificirati na više načina. Pregled takvih reakcija za međusobnu pretvorbu funkcionalnih skupina (tabl. 4) klasificira reakcije prema tipu transformacije organske molekule s obzirom na kidanje njenih postojećih i stvaranje novih veza. To su tri osnovne skupine organskih reakcija: supstitucije, adicije i eliminacije. Međutim, takav bi se pregled mogao sastaviti i prema vrsti reagensa kojim se djeluje na organsku molekulu (npr. oksidacijske i redukcijske reakcije), odnosno prema vrsti nastalog produkta reakcije. Najvažnije reakcije za preinaku funkcionalnih skupina detaljnije se opisuju u drugim člancima (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 198; v. *Etiniliranje*, TE 5, str. 370; v. *Halogenacija*, TE 6, str. 342; v. *Nitracija*, TE 9, str. 350; v. *Polimerizacija*, TE 10, str. 573; v. *Sulfuracija*).

Prikaz mogućih putova za sintezu 2-etilpentan-kiseline (sl. 1) dobro ilustrira planiranje sinteze kombiniranjem konstrukcijskih reakcija (tabl. 2) i reakcija kojima se preinačuju funkcionalne skupine (tabl. 4). Od tako pronađenih ekvivalentnih reagenasa (navedenih u zagradama) etil-bromid i propil-bromid te esteri i nitrili butan-kiseline i pentan-kiseline vrlo

Tablica 4  
 PREGLED NAJVAŽNIJIH REAKCIJA ZA MEĐUSOBNU PRETVORBU FUNKCIONALNIH SKUPINA

Supstitucije		Adicije	
1) $RH \rightarrow RX$ $RH + X_2 \rightarrow RX + HX$ ( $X = Cl, Br$ ) $RH + E^+ \rightarrow RE + H^+$ ( $R = aril$ ; $E = halogen, NO_2, SO_3H$ )	alkil-halogenidi supstituirani aromatski spojevi	1) Adicija na $C=C$ $C=C + H_2 \rightarrow H-C-C-H$ $C=C + HX \rightarrow H-C-C-X$ ( $X = halogen$ ) $C=C + H_2O \rightarrow H-C-C-OH$ $C=C + X_2 \rightarrow X-C-C-X$ ( $X = Cl, Br$ ) $C=C + [O] \rightarrow -C-C-$	alkani alkil-halogenidi alkoholi 1,2 -dihalogenidi oksidirani
2) $RX \rightarrow RY$ ( $X = halogen$ ) $RX + R'O^- \rightarrow ROR' + X^-$ ( $R' = H, alkil, aril$ ) $RX + R'S^- \rightarrow RSR' + X^-$ ( $R' = H, alkil, aril$ ) $RX + R_2NH \rightarrow RNR_2 + HX$ ( $R' = H, alkil, aril$ )	alkoholi, eteri, tioli, sulfidi, amini	2) Adicija na $-C \equiv C-$ $-C \equiv C- + H_2 \rightarrow H-C=C-H \rightarrow H_2C-CH_2$ $-C \equiv C- + HX \rightarrow H-C=C-X$ ( $X = halogen$ ) $-C \equiv C- + H_2O \rightarrow H-C-C=O$ $-C \equiv C- + X_2 \rightarrow X-C-C-X \rightarrow X_2C-CX_2$ $-C \equiv C- + [O] \rightarrow -COOH$	alkeni, alkani vinil- halogenidi aldehidi, ketoni di- i tetra- halogenidi karboksilne kiseline
3) $ROH \rightarrow RX$ ( $X = halogen$ ) $ROH + HX \rightarrow RX + H_2O$	alkil- halogenidi	3) Adicija na $C=O$ $RCHO + LiAlH_4 \rightarrow RCH_2OH$ $R_2C=O + LiAlH_4 \rightarrow R_2CHOH$ $R' \begin{matrix} / \\ C=O \\ \backslash \\ R \end{matrix} + HCN \rightarrow \begin{matrix} R' \\   \\ C \\   \\ R \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ / \\ CN \end{matrix}$	primarni alkoholi sekundarni alkoholi cijanohidridni
4) $RCO-X \rightarrow RCO-Y$ $RCOCl + H_2O \rightarrow RCOOH + HCl$ $(RCO)_2O + H_2O \rightarrow 2 RCOOH$ $RCOOR' + H_2O \rightarrow RCOOH + R'OH$ $RCONR_2 + H_2O \rightarrow RCOOH + R_2NH$	karboksilne kiseline	4) Adicija na $-C \equiv N$ $RCN + [H] \rightarrow RCH_2NH_2$	primarni amini
Alkoholiza $\begin{cases} RCOCl + R'OH \rightarrow RCOOR' + HCl \\ (RCO)_2O + R'OH \rightarrow RCOOR' + RCOOH \end{cases}$	esteri	5) Adicija na $-C-C-$ $-C-C- + H_2 \rightarrow -C-C-$ $-C-C- + H_2O \rightarrow -C-C-$ $-C-C- + H_2 \rightarrow -C-C-$	alkoholi
Aminoliza $\begin{cases} RCOCl + R_2NH \rightarrow RCONR_2 + HCl \\ (RCO)_2O + R_2NH \rightarrow RCONR_2 + RCOOH \\ RCOOR + R_2NH \rightarrow RCONR_2 + ROH \end{cases}$	amidi	6) Adicija ugradnjom atoma $RX + Mg \rightarrow RMgX$	Grignardovi reagensi
Hidrogenoliza: $RCOCl + [H] \rightarrow RCHO$	aldehidi		
5) $RCOY \rightarrow RCH_2Y$ $RCOOH + [H] \rightarrow RCH_2OH$ $RCONR_2 + [H] \rightarrow RCH_2NR_2$	alkoholi amini		
6) $RCN \rightarrow RCOOH$ $RCN + H_2O \rightarrow RCOOH$	karboksilne kiseline		
7) $RNO_2 \rightarrow RNH_2$ $RNO_2 + [H] \rightarrow RNH_2$	amini		
Eliminacije			
1) $\begin{matrix}   &   \\ -C & -C- \\   &   \\ H & Y \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagdown & / \\ & C=C \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$ $R_2C-CR_2 \rightarrow R_2C=CR_2 + HX$ ( $X = halogen$ ) $\begin{matrix}   &   \\ R_2C & -CR_2 \\   &   \\ H & X \end{matrix}$ $R_2C-C=O \rightarrow R_2C=C=O + HCl$ $\begin{matrix}   &   \\ R_2C & -C=O \\   &   \\ H & Cl \end{matrix}$ $R_2C-CR_2 \rightarrow R_2C=CR_2 + H_2O$ $\begin{matrix}   &   \\ R_2C & -CR_2 \\   &   \\ H & OH \end{matrix}$	alkeni ketoni alkeni		
2) $-CH_2OH \rightarrow -COOH$ $RCH_2OH + [O] \rightarrow RCHO \rightarrow RCOOH$	aldehidi, kiseline		
3) $\begin{matrix} \diagdown & / \\ & CHOH \\ \diagup & \diagdown \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} \diagdown & / \\ & C=O \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$ $R_2CHOH + [O] \rightarrow R_2C=O$	ketoni		


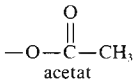
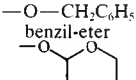
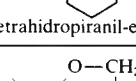

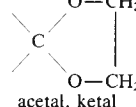
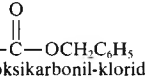
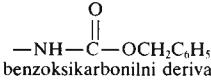
su jeftini spojevi. Međutim, alkiliranje tim spojevima zahtijeva vrlo čista, neprotionska otapala i jake baze kao pomoćne reagense, pa je zato sinteza od malonskog estera prikladnija i u cijelosti jeftinija.

**Uklanjanje funkcionalnih skupina.** One funkcionalne skupine koje su u toku sinteze služile samo da omoguće izvođenje konstrukcijskih reakcija, često poslije nisu više potrebne ni poželjne u molekuli i treba ih ukloniti redukcijom, tj. potpunom zamjenom ili zasićenjem vodikom (sl. 2). Hidroksilna je skupina vjerojatno najvažnija skupina pomoću koje se uklanja i većina ostalih, jer se karbonilni spojevi, karboksilne kiseline i njihovi derivati mogu relativno lako reducirati u alkohole. Među reakcijama za uklanjanje funkcionalnih skupina važne su i one kojima se reduciraju nezasićene veze alkena i alkina (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386).

**Zaštita funkcionalnih skupina.** U organskoj se sintezi obično upotrebljavaju spojevi s više funkcionalnih skupina. Dok se na jednim obavlja neka reakcija, druge skupine trebaju ostati nepromijenjene za kasnije reakcije u sintetskom slijedu. Ako to uz reakcijske uvjete nije moguće, moraju se ostale funkcionalne skupine zaštititi privremenim prevodnjem u nereaktivniji oblik, u tzv. zaštitne skupine. Takve skupine moraju biti stabilne u širokom rasponu reakcijskih uvjeta, ali je važno da se zaštita može lako ukloniti kada više ne bude potrebna.

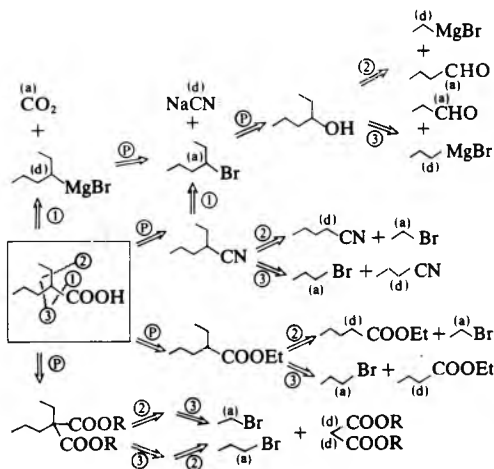
Za zaštitu mnogih funkcionalnih skupina postoji, već prema reaktantima i reakcijskim uvjetima, više različitih metoda. U tablici 5 navode se samo karakteristične i najviše primjenjivane metode za zaštitu najvažnijih funkcionalnih skupina.

Tablica 5  
KARAKTERISTIČNE METODE ZA ZAŠTITU NAJVAŽNIJIH FUNKCIONALNIH SKUPINA

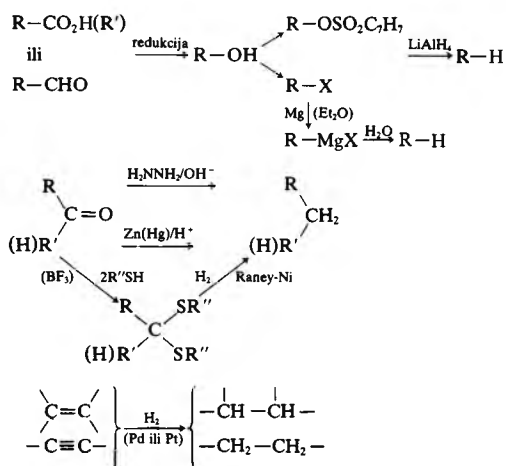
Skupina koja se zaštićuje	Reaktant za stvaranje zaštite	Zaštićena skupina	Reaktant za uklanjanje zaštite
—O—H (alkoholi)	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O acetanhidrid (u piridinu)  Cl—CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> benzil-klorid (u KOH)  dihidropiran	 acetat   benzil-eter   2-tetrahidropiranil-eter	NaOCH <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ili NH <sub>3</sub> u metanolu  H <sub>2</sub> /Pd  CH <sub>3</sub> COOH HCl
 (aldehidi, ketoni)	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH glikol	 acetal, ketal	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
—COOH (karboksilne kiseline)	HOR alkohol	—COOR ester	OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O
—NH <sub>2</sub> (amini)	 benzoksikarbonil-klorid	 benzoksikarbonilni derivat	HBr/CH <sub>3</sub> COOH H <sub>2</sub> /Pd

Materials. Verlag Chemie, Weinheim-Deerfield Beach-Basel 1984. – W. Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis. Cambridge University Press, Cambridge-London-New York-Melbourne 1986.

A. Deljac

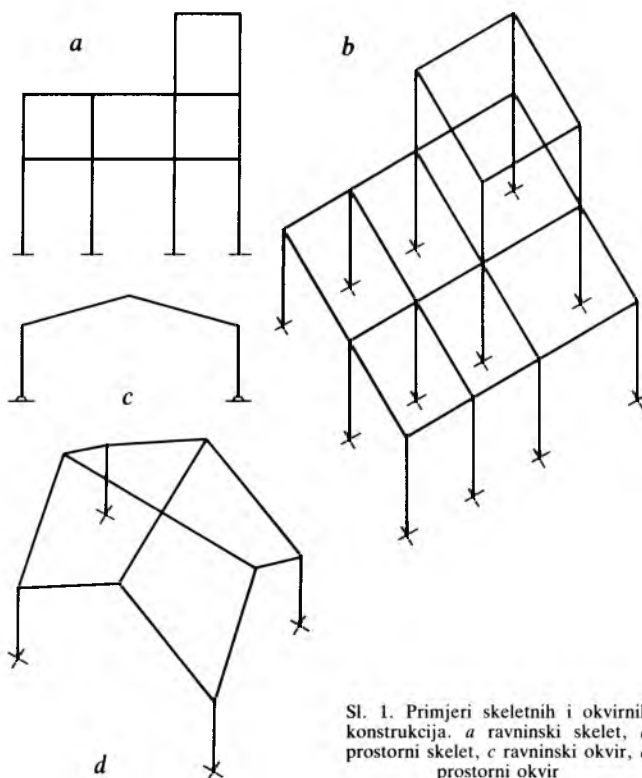


Sl. 1. Planiranje sinteze 2-etilpentan-kiseline. 1, 2, 3 konstrukcijske reakcije, P reakcije preinake funkcionalnih skupina, (a) elektrofilni sinton, (d) nukleofilni sinton



Sl. 2. Uobičajeni redukcijски postupci za uklanjanje važnijih funkcionalnih skupina

**SKELETNE KONSTRUKCIJE**, višepoljne i višekratne nosive konstrukcije od vertikalnih štapova (stupova) i horizontalnih štapova (greda ili prečaka). Da bi konstrukcija bila stabilna, neki od čvorova moraju biti kruti, a ostali mogu biti i zglobovi. U krutim čvorovima štapovi su tako međusobno spojeni da se ne mogu zakrenuti jedan s obzirom na drugi.



Sl. 1. Primjeri skeletnih i okvirnih konstrukcija. a ravninski skelet, b prostorni skelet, c ravninski okvir, d prostorni okvir

LIT.: R. E. Ireland, Organic Synthesis. Prentice Hall, Englewood Cliffs 1969. – R. O. C. Norman, Principles of Organic Synthesis. Chapman and Hall, London 1978. – Ž. Čeković, Principi organske sinteze. Naučna knjiga, Beograd 1982. – J. Fuhrhop, G. Penzlin, Organic Synthesis, Concepts, Methods, Starting