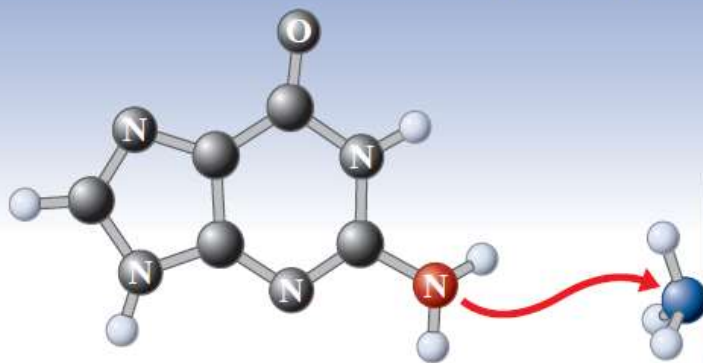


# Osobine i reakcije halogenalkana



## Bimolekulska nukleofilna supstitucija



Brommetan se mnogo koristi kao insekticid, i primenjuje se zbog svoje visoke toksičnosti. Reakcija nukleofilne supstitucije brommetana i atoma azota iz molekula guanina, sastavnog dela DNA, može izazvati poremećaj u funkcionisanju ćelija, dovoljno ozbiljan da izazove rak.



## Vežba 6-1

Koji su proizvodi reakcije 1-brombutana sa:

(a)  $\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}^-$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{:}^-$ ; (c)  $\text{N}_3^-$ ; (d)  $\text{:As(CH}_3)_3$ ; (e)  $(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{S}}\text{e?}$

## Vežba 6-2

Predložite polazne supstance za dobijanje (a)  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$ .

## Vežba 6-3

Koristeći zakrivljene strelice opišite kretanje elektrona u svakoj od prikazanih kiselinsko-baznih reakcija: (a) vodonikov jon + hidroksidni jon; (b) fluoridni jon + bor-trifluorid,  $\text{BF}_3$ ; (c) amonijak + hlorovodonik; (d) vodonik-sulfid,  $\text{H}_2\text{S}$  + natrijum-metoksid,  $\text{NaOCH}_3$ ; (e) dimetiloksonijum-jon,  $(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$ , + voda; (f) samo-jonizacija vode pri čemu nastaju hidronijum- i hidroksidni jonovi.

### Vežba 6-4

Obeležite elektrofilna i nukleofilna mesta u četiri mehanizma koji su ranije prikazani.

### Vežba 6-5

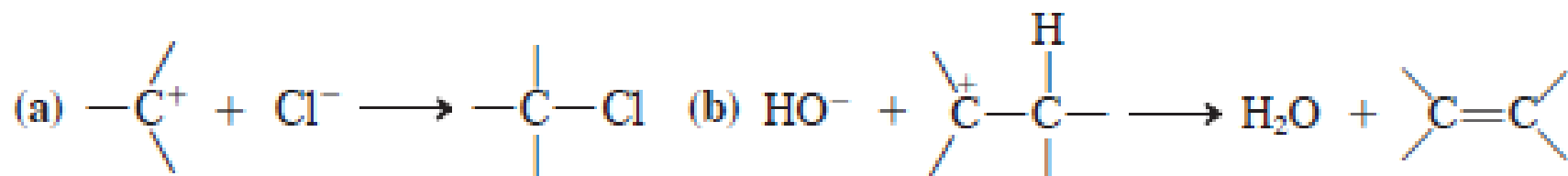
Napišite detaljnu jednačinu reakcije iz vežbe 6-2 koristeći zakrivljene strelice da označite pomeranje elektronskih parova.

### Vežba 6-6

Ponovo napišite svaku reakciju iz tabele 6-3 koristeći zakrivljene strelice da prikažete pomeranje elektrona.

### Vežba 6-7

Pomoću zakrivljenih strelica, predložite pomeranja elektrona u datim reakcijama, koje će detaljnije biti razmatrane u poglavlju 7.



## Vežba 6-9

Prikažite hipotetički mehanizam zamene sa prednje i zadnje strane za  $S_N2$ -reakciju natrijum-jodida sa 2-brombutanom (tabela 6-3). Koristite strelice da prikažete kretanje elektronskih parova.

## Vežba 6-10

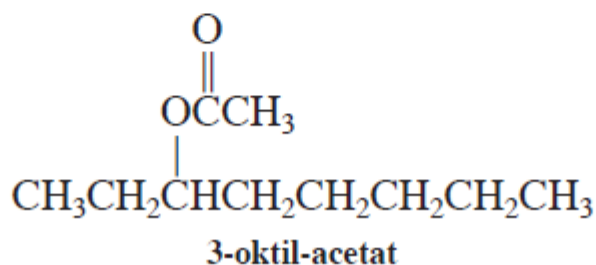
Napišite proizvode sledećih  $S_N2$ -reakcija. (a) (*R*)-3-hlorheptan +  $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{SH}$ ; (b) (*S*)-brom-oktan +  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; (c) (2*R*,4*R*)-4-jod-3-metiloktan +  $\text{K}^+ \text{ } ^-\text{SeCH}_3$ .

## Vežba 6-11

Napišite strukture proizvoda  $S_N2$ -reakcija cijanidnog jona sa (a) *mezo*-2,4-dibrompentanom (dvostruka  $S_N2$ -reakcija); (b) *trans*-1-jod-4-metilcikloheksanom.

## Vežba 6-12

Kao što smo videli na primeru karvona (glava 5, zadatak 36), enantiomeri se ponekad mogu razlikovati po mirisu i ukusu. 3-oktanol i neki njegovi derivati su takvi primeri: dekstrorotatorna jedinjenja se nalaze u prirodnom ulju od nane, dok se njihovi (–)-izomeri nalaze u ekstraktu lavande. Prikažite kako biste sintetisali optički čiste uzorke oba enantiomera 3-oktil-acetata, polazeći od (*S*)-3-jodoktana.



### Vežba 6-13

Dejstvom NaI na (*S*)-2-jodoktan gubi se optička aktivnost polaznog jedinjenja. Objasnite.

### Vežba 6-15

Predvidite proizvod reakcije 1-hlor-6-jodheksana sa jednim ekvivalentom natrijum-metilselenida ( $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{SeCH}_3$ ).

### Vežba 6-16

Predvidite relativne kiselosti članova datih grupa. Ako je neophodno, pomognite se odeljkom 2-2. (a)  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ; (b)  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ; (c)  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ; (d)  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ; (e)  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ . U okviru svake grupe označite konjugovane baze i predvidite njihovu relativnu sposobnost kao odlazećih grupa.

### Vežba 6-17

Predvidite relativne baznosti članova datih grupa: (a)  $^-\text{OH}$ ,  $^-\text{SH}$ ; (b)  $^-\text{PH}_2$ ,  $^-\text{SH}$ ; (c)  $\text{I}^-$ ,  $^-\text{SeH}$ ; (d)  $\text{HOSO}_2^-$ ,  $\text{HOSO}_3^-$ . U okviru svake grupe predvidite relativne kiselosti konjugovanih kiselina.

### Vežba 6-18

Predvidite koji je član bolji nukleofil u svim navedenim parovima. (a)  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ili  $\text{CH}_3\text{S}^-$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{NH}^-$  ili  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ; (c)  $\text{HSe}^-$  ili  $\text{H}_2\text{Se}$ .

### Vežba 6-19

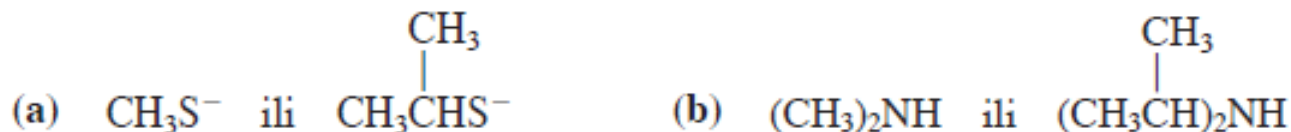
U svakom od sledećih parova molekula predvidite koji je molekul nukleofilniji: (a)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  ili  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Se}^-$  ili  $\text{Br}^-$ ; (c)  $\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{HF}$ .

### Vežba 6-20

Koje su reakcione vrste reaktivnije: (a)  $\text{CH}_3\text{SH}$  ili  $\text{CH}_3\text{SeH}$ ; (b)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  ili  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$  ili  $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ ?

### Vežba 6-21

Koji će od dva nukleofila iz navedenih parova brže reagovati sa brommetanom?

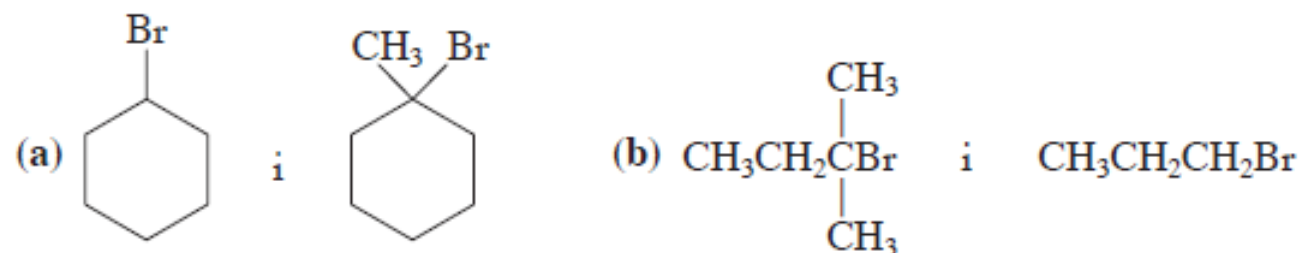


### Vežba 6-22

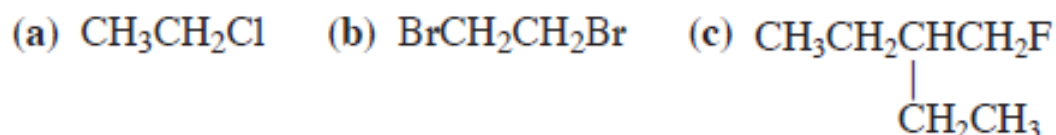
Dejstvom  $\text{NaOH}$  u  $\text{DMF}$ -u na 5-hlor-1-butanol,  $:\ddot{\text{C}}\text{lCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H}$ , brzo nastaje jedinjenje molekulske formule  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Predložite strukturu ovog proizvoda i mehanizam njegovog dobijanja.

### Vežba 6-23

Predvidite relativne brzine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakcija cijanidnog jona sa navedenim parovima supstrata.



27. Prikazane molekule imenujte prema IUPAC-vom sistemu.



28. Nacrtajte strukture svakog navedenog molekula. (a) 3-Etil-2-jodpentan; (b) 3-brom-1,1-dihlorbutan; (c) *cis*-1-(brommetil)-2-(2-hloretil)ciklobutan; (d) (trihlormetil)ciklopropan; (e) 1,2,3-trihlor-2-metilpropan.

29. Nacrtajte i imenujte sve strukturne izomere formule  $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCl}$ .

30. Nacrtajte i imenujte sva strukturno izomerna jedinjenja formule  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ .

31. Kod svakog strukturnog izomera iz zadataka 29 i 30 identifikujte sve stereocentre i odredite ukupan broj stereoizomera svake strukture.

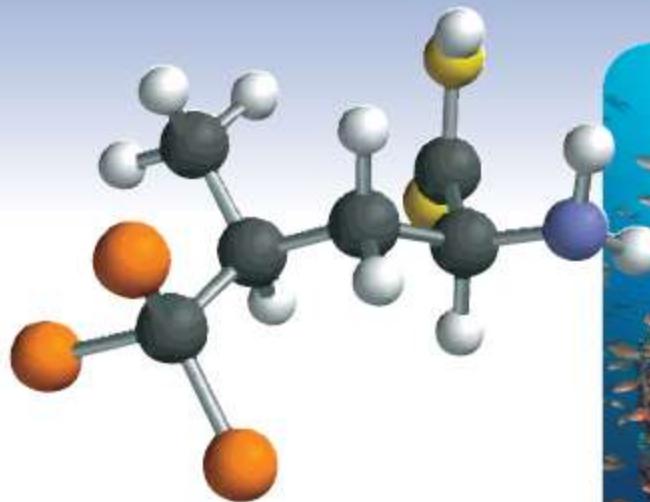
32. U svakoj reakciji iz tabele 6-3 identifikujte nukleofil, njegov nukleofilni atom (prvo nacrtajte Lewis-ove strukture), elektrofilni atom organskog supstrata i odlazeću grupu.

33. U zadatku 32 može se nacrtati i druga Lewis-ova struktura jednog nukleofila. (a) Pronađite ga, i nacrtajte alternativnu strukturu (ona je samo drugi rezonancioni oblik). (b) Da li u ovom drugom rezonancionom obliku nukleofila postoji drugi nukleofilni atom? Ako je tako, ponovo napišite reakciju iz zadatka 32 upotrebljavajući novi nukleofilni atom, i napišite ispravnu Lewis-ovu strukturu proizvoda.



# Dalje reakcije halogenalkana

## Monomolekulska supstitucija i vrste eliminacije



Halogenovana jedinjenja, kao što je 5,5-trihlorleucin, posreduju u transportu jona kroz ćelijske membrane morskih organizama. Morski sunđeri koriste hloridni jon iz morske vode da bi proizveli ova jedinjenja iz običnih aminokiselina (poglavlje 26).

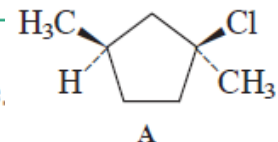


### Vežba 7-3

(*R*)-3-brom-2-metilheksan gubi optičku aktivnost kada se rastvori u propanonu (acetonu). Objasnite.

### Vežba 7-4

Hidroliza molekula A (prikazan sa leve strane) daje dva alkohola. Objasnite.

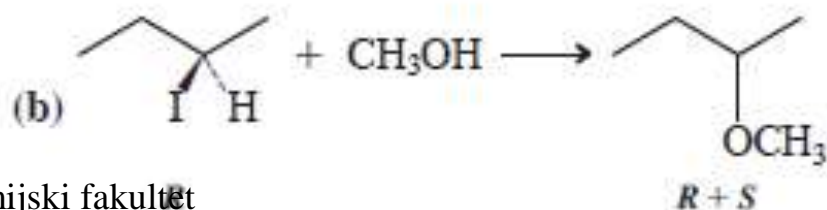
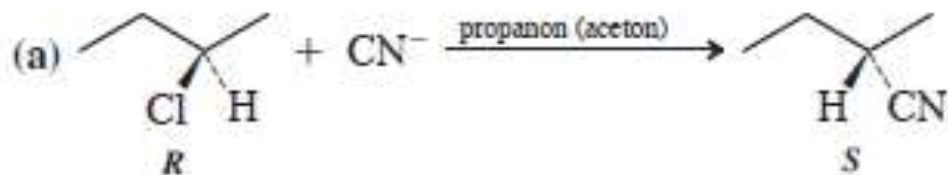


### Vežba 7-5

Rastvor 1,1-dimetiletil- (*tert*-butil-) metansulfonata u polarnom aprotičnom rastvaraču sadrži jednake količine natrijum-fluorida i natrijum-bromida, i kao proizvod se dobiva 75% 2-fluor-2-metilpropana i samo 25% 2-brom-2-metilpropana. Objasnite. (Pomoć: informacije koje se odnose na relativne nukleofilne jačine halogenidnih jona u aprotičnim rastvaračima, nalaze se u odeljku 6-8 i zadatku 49 u poglavlju 6.)

### Vežba 7-6

Objasnite sledeće rezultate.



## Vežba 7-7

Ako se 2-brom-2-metilpropan rastvori u vodenom etanolu na 25°C, dobija se smesa (CH<sub>3</sub>)COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (30%), (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH (60%) i (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (10%). Objasnite.

## Vežba 7-8

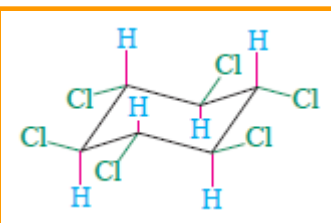
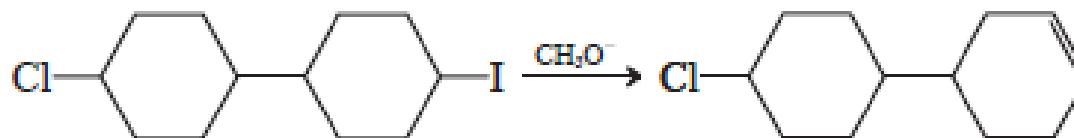
Koje proizvode očekujete iz reakcije bromcikloheksana sa hidroksidnim jonom?

## Vežba 7-9

Napišite proizvode E2-reakcije (ukoliko ih ima) sledećih supstrata: CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>I; CH<sub>3</sub>I; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>I.

## Vežba 7-10

Objasnite rezultat prikazane reakcije.



## Vežba 7-11

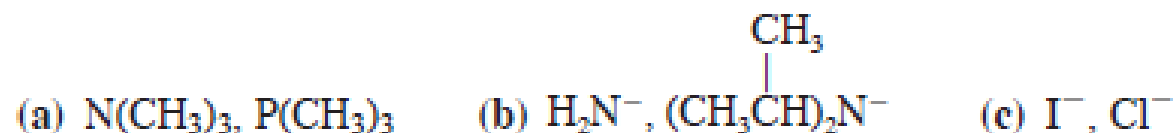
Brzina eliminacije *cis*-1-brom-4-(1,1-dimetiletil)cikloheksana proporcionalna je koncentraciji supstrata i baze, ali je brzina eliminacije *trans*-izomera proporcionalna samo koncentraciji supstrata. Objasnite.

## Vežba 7-12

Izomer 1,2,3,4,5,6-heksahlorcikloheksana, prikazan na margini, podleže E2-eliminaciji 7000 puta sporije od bilo kog izomera. Objasnite.

### Vežba 7-13

Koji će nukleofil iz svakog od navedenih parova dati veći odnos proizvoda eliminacije / supstitucije u reakciji sa 1-brom-2-metilpropanom?



### Vežba 7-14

U svim slučajevima kompeticije supstitucije i eliminacije nađeno je da se na višim reakcionim temperaturama dobija veći procenat eliminacionih proizvoda. Tako se količina eliminacionih proizvoda, pratilaca hidrolize 2-brom-2-metilpropana, udvostručava kada se temperatura sa  $25^\circ\text{C}$  podigne na  $65^\circ\text{C}$ . Isto tako, u reakciji 2-brompropana sa etoksidnim jonom procenat eliminacionih proizvoda sa 80% na  $25^\circ\text{C}$ , diže se na skoro 100% na  $55^\circ\text{C}$ . Objasnite.

### Vežba 7-15

Nacrtajte strukture glavnih organskih proizvoda reakcija 1-brompropana sa (a)  $\text{NaCN}$  u acetomu; (b)  $\text{NaOCH}_3$  u  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (c)  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  u  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ .

### Vežba 7-16

Nacrtajte strukture glavnih organskih proizvoda reakcije 1-brom-2-metilpropana sa (a)  $\text{NaI}$  u acetomu; (b)  $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$  u  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

### Vežba 7-17

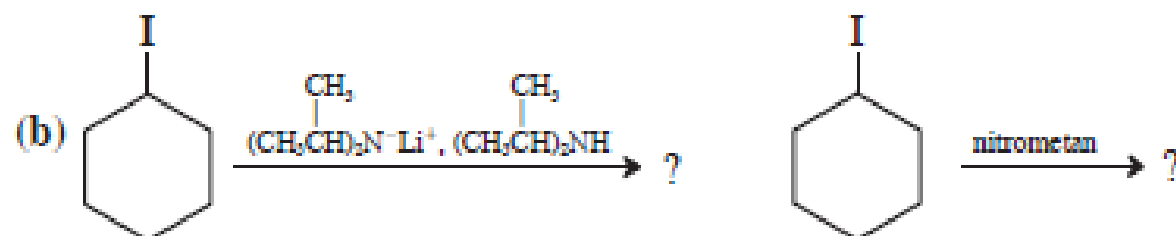
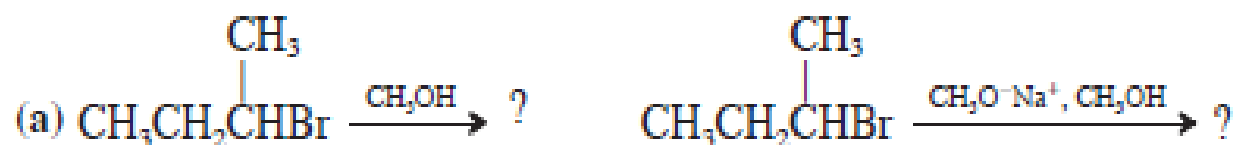
Nacrtajte strukture glavnih organskih proizvoda reakcije 2-brompropana sa (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (b)  $\text{NaOCH}_3$  u  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (c)  $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$  u  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

## Vežba 7-18

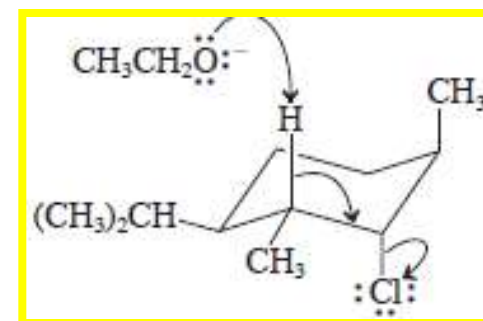
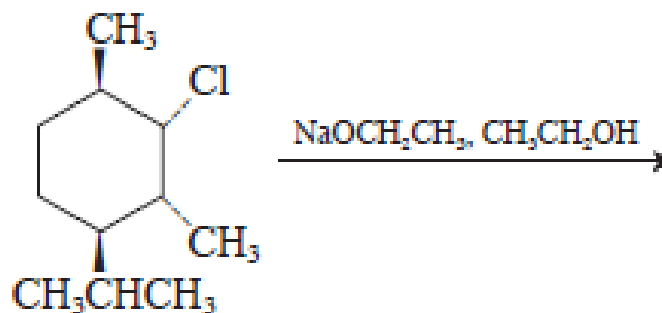
Nacrtajte strukture glavnih organskih proizvoda reakcije (a) 2-brom-2-metilbutana sa vodom u acetonu; (b) 3-hlor-3-etilpentana sa  $\text{NaOCH}_3$  u  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

## Vežba 7-19

Predvidite koja će od reakcija u svakom od datih parova imati veći odnos E2 : E1 proizvoda i objasnite zašto.



7-20. Razmotrite reakciju koja je ovde prikazana. Da li će se ona odvijati prema supstitucionom ili eliminacionom mehanizmu? Koji faktori određuju najverovatniji mehanizam? Nacrtajte očekivani proizvod i mehanizam reakcije u kojoj nastaje.



# Hidroksilna funkcionalna grupa: alkoholi

8

Osobine, dobijanje i strategija sinteze



Fermentacijom soka iz ceđenog grožđa dobija se vino; na slici iz Portugala prikazan je tradicionalni postupak proizvodnje vina.

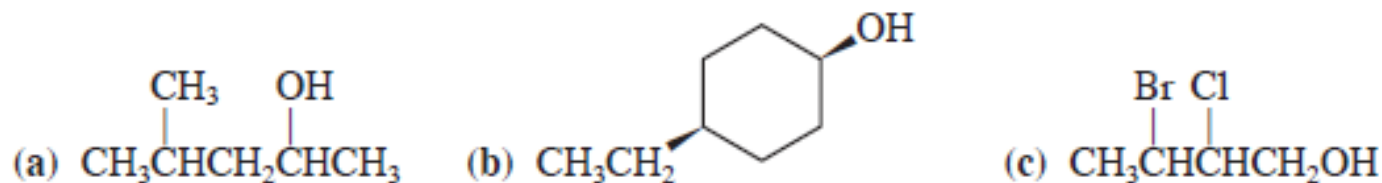


## Vežba 8-1

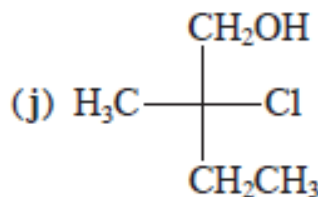
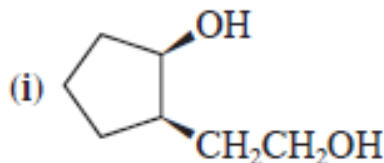
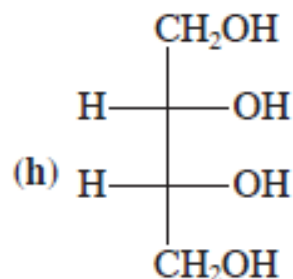
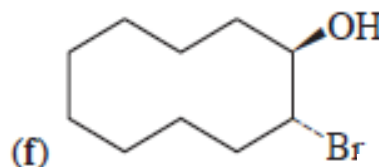
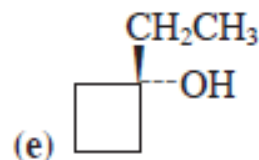
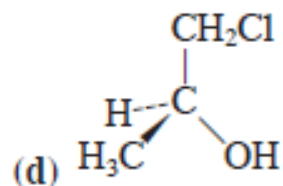
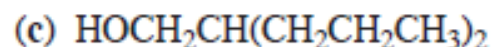
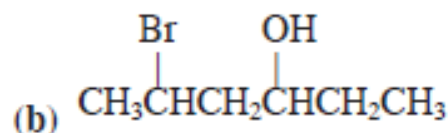
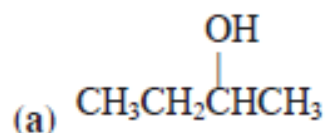
Nacrtajte strukture datih alkohola. (a) (*S*)-3-Metil-3-heksanol; (b) *trans*-2-bromciklopentanol; (c) 2,2-dimetil-1-propanol (neopentil-alkohol).

## Vežba 8-2

Imenujte sledeća jedinjenja.

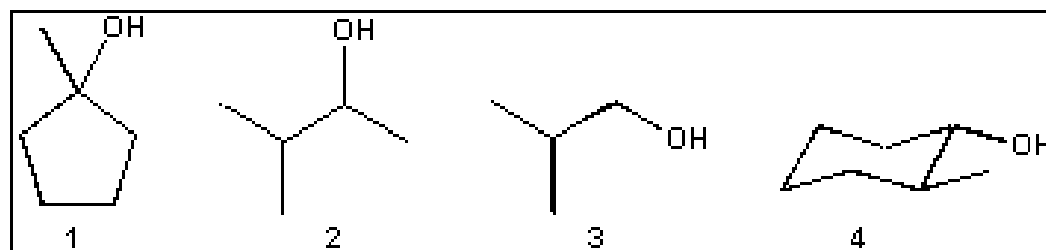


21. Imenujte navedene molekule prema IUPAC-ovom sistemu nomenklature. Naznačite u svakom posebnom slučaju stereochemiju (ukoliko postoji), i da li je molekul primarni, sekundarni ili tercijarni alkohol.



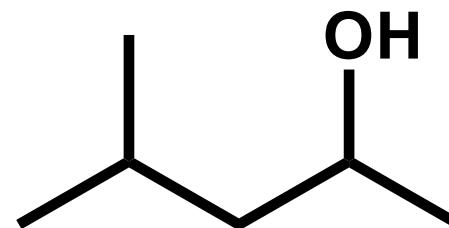
22. Nacrtajte strukturne formule datih alkohola. (a) 2-(Trimetilsilil)etanol; (b) 1-metilciklopropanol; (c) 3-(1-metiletil)-2-heksanol; (d) (*R*)-2-pentanol; (e) 3,3-dibromcikloheksanol.

Koje od sledećih jedinjenja je sekundarni alkohol?



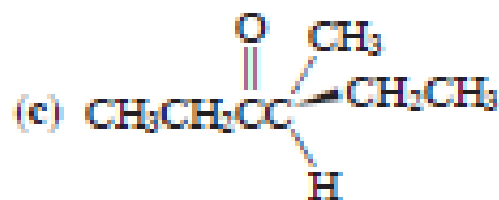
Koji je naziv ispravan za sledeće jedinjenje:

- A. 2-metil-4-pentanol
- B. 1,3-dimetil-1-butanol
- C. 4-hidroksi-2-metilpentan
- D. 4-metil-2-pentanol
- E. 2-hidroksi-4-metilpentan



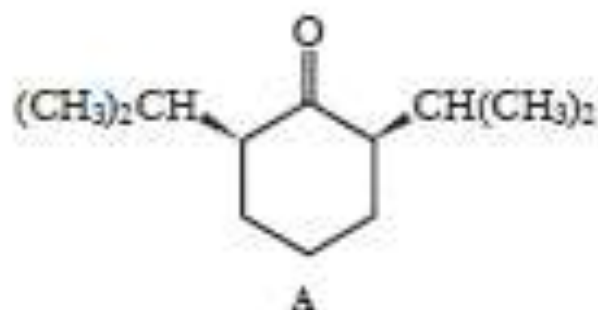
### Vežba 8-7

Formulišite očekivane proizvode redukcije datih jedinjenja pomoću  $\text{NaBH}_4$ . (Pomoć: setite se moguće stereoizomerije.)



### Vežba 8-8

Hidridne redukcije često su stereoselektivne, sa transferom hidrida sa manje zaštićene strane molekula supstrata. Predvidite stereochemijski ishod dejstva  $\text{NaBH}_4$  na jedinjenje A.



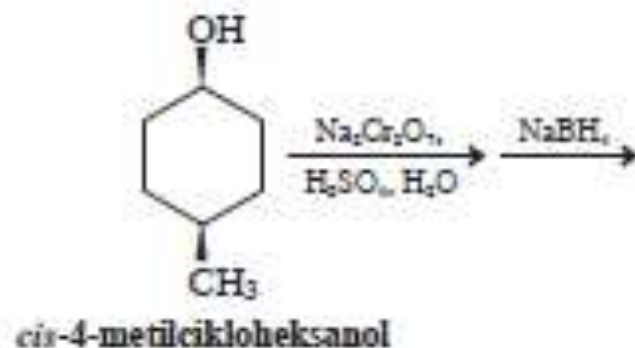
### Vežba 8-9

Formulišite redukcije kojima se dobijaju navedeni alkoholi. (a) 1-Dekanol; (b) 4-metil-2-pentanol; (c) ciklopentilmetanol; (d) 1,4-cikloheksandiol.



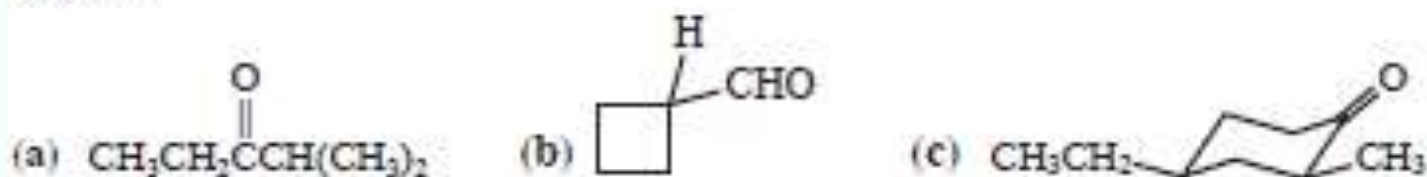
### Vežba 8-10

Napišite proizvode svakog od navedenih koraka. Šta možete reći o stereochemiji?



### Vežba 8-11

Formulišite sintezu svakog od navedenih karbonilnih jedinjenja iz odgovarajućeg alkohola.



### Vežba 8-12

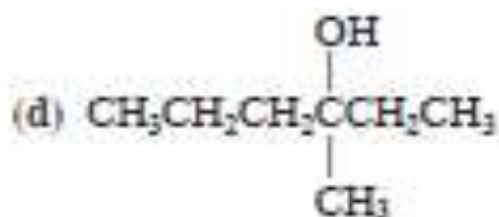
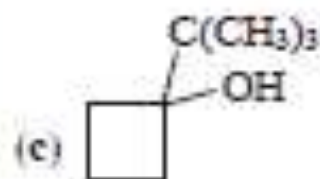
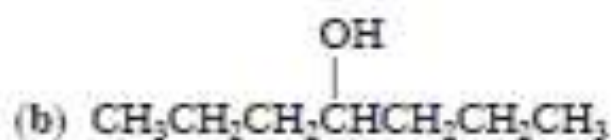
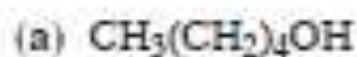
Pokažite kako biste dobili monodeuterocikloheksan iz cikloheksana.

### Vežba 8-13

Napišite sintetičku shemu konverzije 2-brompropana,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ , u 2-metil-1-propanol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ .

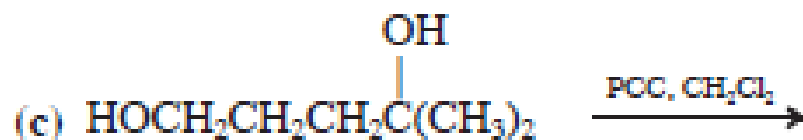
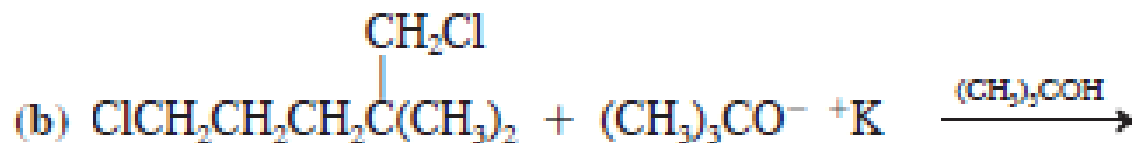
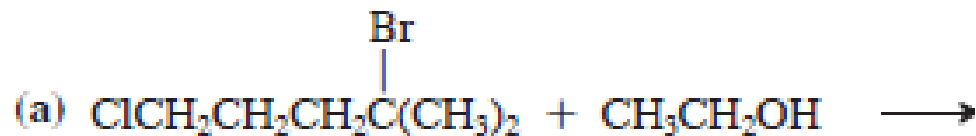
### Vežba 8-14

Predložite efikasne sinteze navedenih proizvoda iz polaznih materijala koji ne sadrže više od četiri ugljenikova atoma.



## Vežba 8-15

Na mehanističkim osnovama predvidite i objasnite ishod svake navedene reakcije.

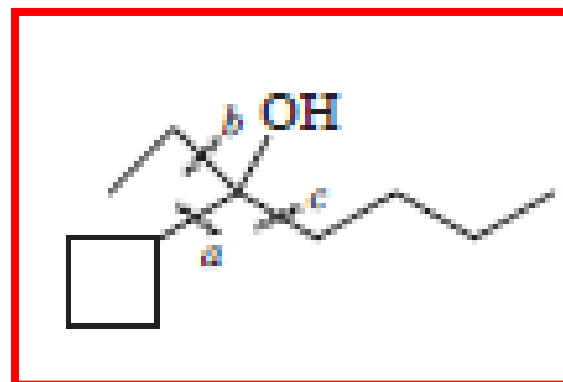


## Vežba 8-16

Primenite retrosinetičku analizu na 4-etil-4-nonanol, rastavljajući vezu ugljenik-kiseonik. Vodi li ovo efiksanjoj sintezi? Objasnite.

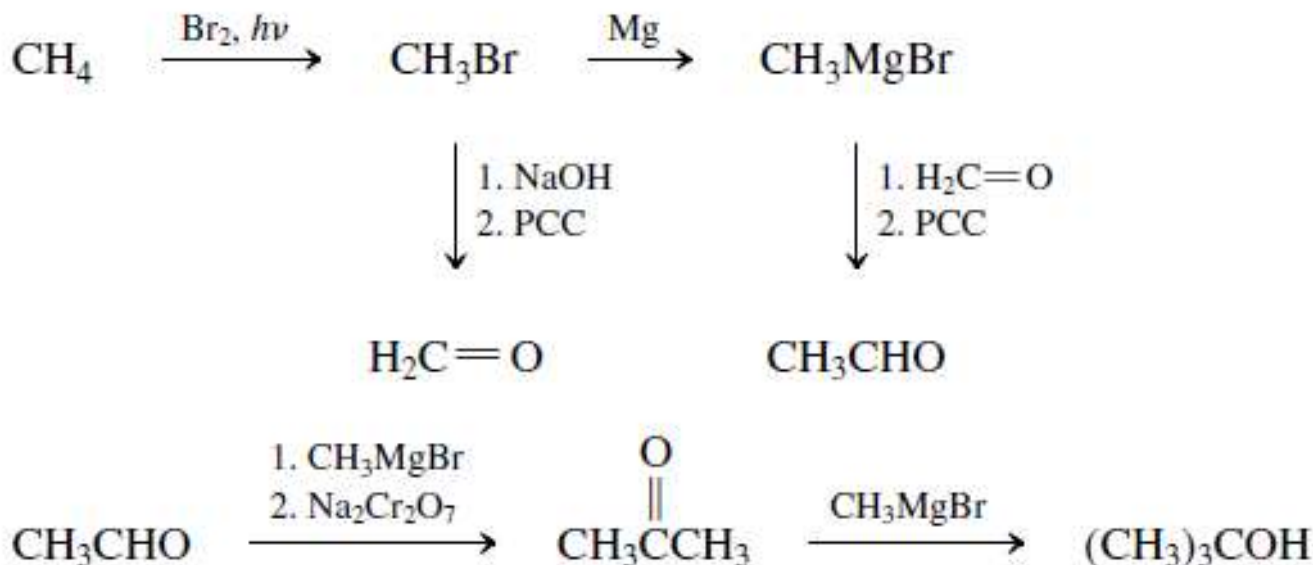
## Vežba 8-17

Navedite retrosintetičku analizu sinteze 3-ciklobutil-3-heptanola, polazeći od jedinjenja koja sadrže četiri ili manje ugljenikovih atoma.



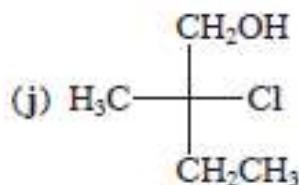
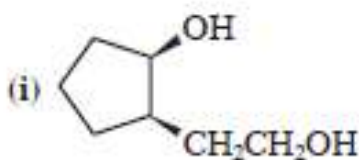
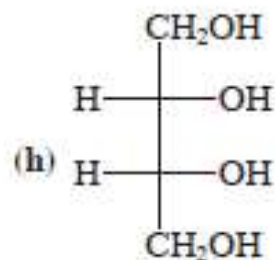
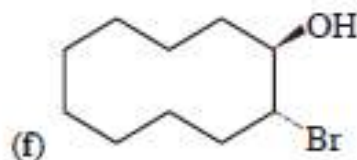
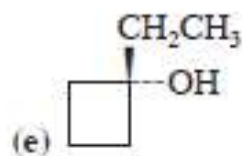
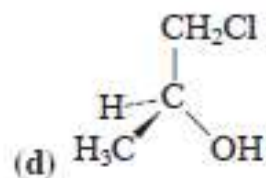
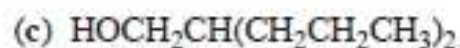
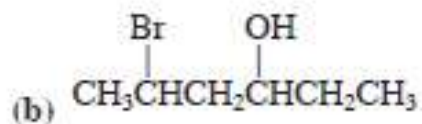
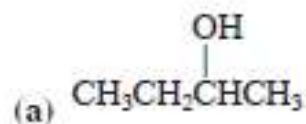
## Vežba 8-17

Pokažite kako biste sintetisali 2-metil-2-propanol iz metana kao jedinog organskog polaznog materijala.



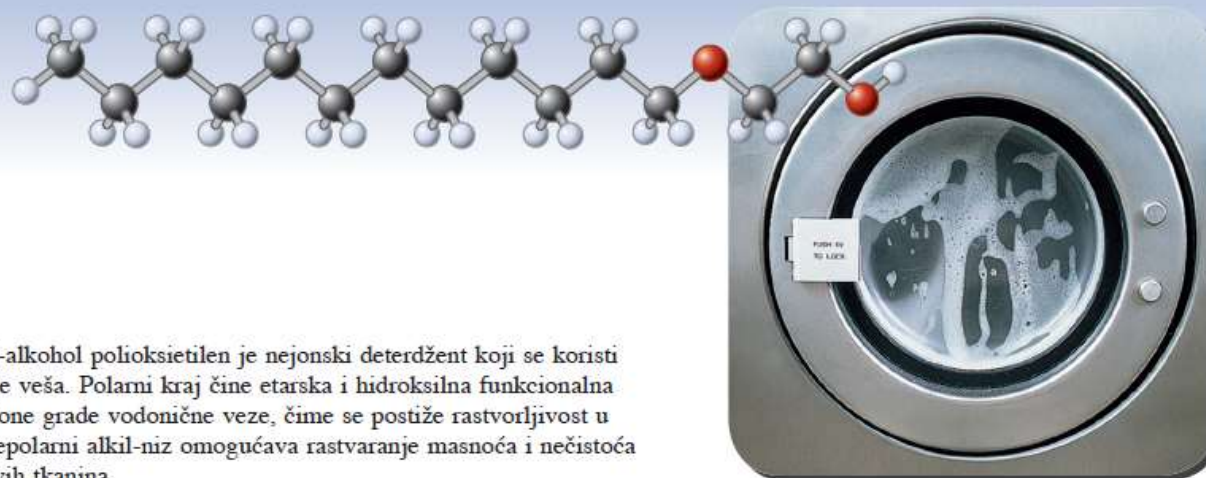
## Zadaci

21. Imenujte navedene molekule prema IUPAC-ovom sistemu nomenklature. Naznačite u svakom posebnom slučaju stereochemiju (ukoliko postoji), i da li je molekul primarni, sekundarni ili tercijarni alkohol.



22. Nacrtajte strukturne formule datih alkohola. (a) 2-(Trimetilsilil)etanol; (b) 1-metilciklopropanol; (c) 3-(1-metiletil)-2-heksanol; (d) (*R*)-2-pentanol; (e) 3,3-dibromcikloheksanol.

# Dalje reakcije alkohola i hemija etara



Alkoksi-alkohol polioksietilen je nejonski deterdžent koji se koristi za pranje veša. Polarni kraj čine etarska i hidroksilna funkcionalna grupa i one grade vodonične veze, čime se postiže rastvorljivost u vodi. Napolarni alkil-niz omogućava rastvaranje masnoća i nečistoća sa prljavih tkanina.

### Vežba 9-1

Da li biste upotreбили natrijum-cijanid kao reagens za transformaciju metanola u natrijum-metoksid na osnovu  $pK_a$  vrednosti navedenih u tabeli 2-2? (Pomoć: videti odeljak 2-2).

### Vežba 9-2

Napišite očekivanu strukturu proizvoda reakcije 4-metil-1-pentanol sa koncentrovanom HI. Napišite mehanizam reakcije.

### Vežba 9-3

Napišite očekivane strukture proizvoda reakcije 1-metilcikloheksanol sa (a) koncentrovanom HCl i (b) koncentrovanom  $H_2SO_4$ . Uporedite mehanizme ova dva procesa.

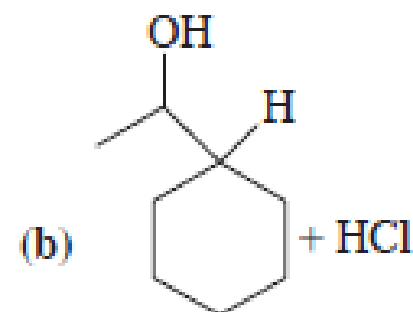
### Vežba 9-4

2-Metilcikloheksanol tretiranjem sa HBr daje 1-brom-1-metilcikloheksan. Objasnite ovu reakciju pomoću mehanizma.

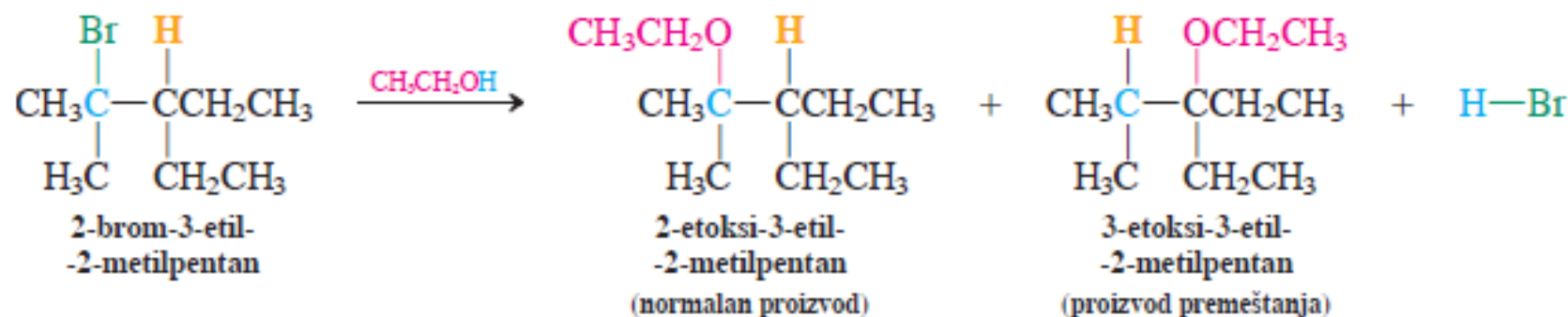
## Vežba 9-5

Predvidite glavne proizvode sledećih reakcija.

(a) 2-metil-3-pentanol +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  rastvarač



### Premeštanje tokom solvolize halogenalkana

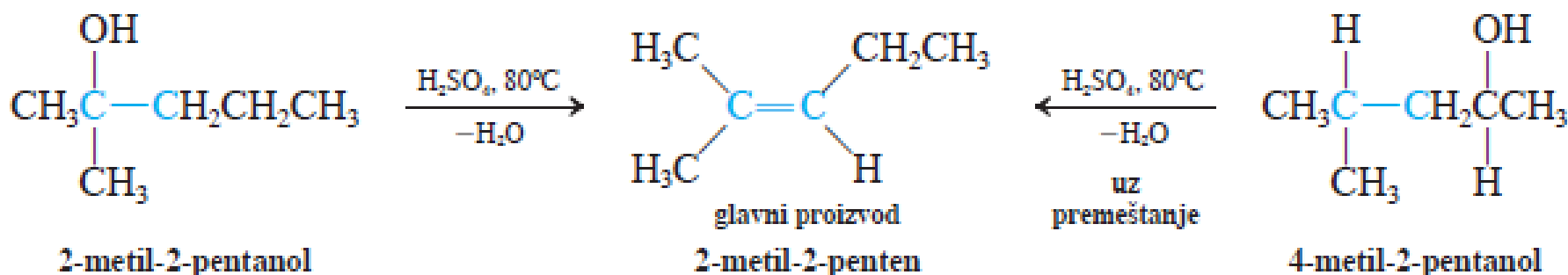


## Vežba 9-6

Napišite mehanizam gore navedene reakcije. Zatim predvidite ishod reakcije 2-hlor-4-metilpentana sa metanolom. (Pomoć: pokušajte sa dva uzastopna hidridna premeštanja da biste dobili najstabilniji karbokatjon.)



## Premeštanje za vreme E1-eliminacije



### Vežba 9-7

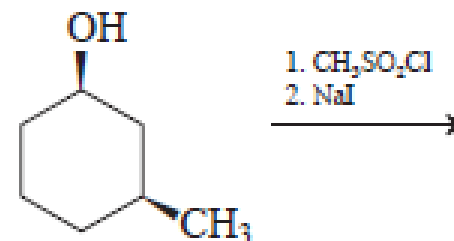
(a) Napišite mehanizme gornjih reakcija. (b) Dejstvo tople kiseline na 4-metilcikloheksanol daje 1-metilcikloheksen. Objasnite pomoću mehanizma. (Pomoć: razmotrite nekoliko uzastopnih hidridnih premeštanja).

### Vežba 9-8

Na višim temperaturama 3,3-dimetil-2-butanol, u E1-reakciji, daje dva proizvoda, jedan izveden iz karbokacija prisutnog pre premeštanja, a drugi iz katjona nastalog alkil-premeštanjem. Navedite strukture ovih eliminacionih proizvoda.

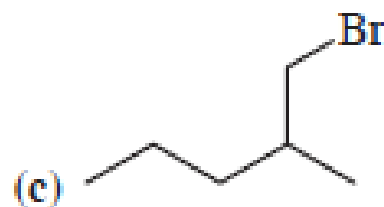
### Vežba 9-9

Šta je proizvod reakcione sekvence prikazane na margini?



## Vežba 9-10

Navedite reagense pomoću kojih biste sintetizovali sledeće halogenalkane iz odgovarajućih alkohola:



## Vežba 9-11

Napišite Williamson-ove sinteze navedenih etara. (a) 1-Etoksibutana (dva načina); (b) 2-metoksipentana (Postoje li dva dobra postupka takođe?); (c) propoksicikloheksana; (d) 1,4-dietoksibutana.

## Vežba 9-12

Navedite proizvode reakcije 5-brom-3,3-dimetil-1-pentanola sa hidroksidnim jonom i predložite mehanizam reakcije.

## Vežba 9-13

(1*R*,2*R*)-2-Bromciklopentanol brzo reaguje s natrijum-hidroksidom i dobija se optički neaktivan proizvod. Za razliku od njega, (1*S*,2*R*)-izomer znatno je manje reaktivan. Objasnite.

### Vežba 9-14

Napišite mehanizme sledeće dve reakcije: (a) 1,4-butandiol +  $H^+$   $\rightarrow$  oksaciklopentan (tetrahydrofuran); (b) 5-metil-1,5-heksandiol +  $H^+$   $\rightarrow$  2,2-dimetiloksacikloheksan (2,2-dimetiltetrahidropiran).

### Vežba 9-15

Postoji nekoliko načina za sintezu etara iz alkohola i halogenalkana. Koji prilaz biste vi izabrali za sintezu (a) 2-metil-2-(1-metiletoksi)butana; (b) 1-metoksi-2,2-dimetilpropana? [Pomoć: proizvod iz (a) je tercijarni etar, a kod (b) dobija se neopentil-etar.]

### Vežba 9-16

Tretiranjem metoksimetana toplom HI dobija se jodmetan. Predložite mehanizam.

### Vežba 9-17

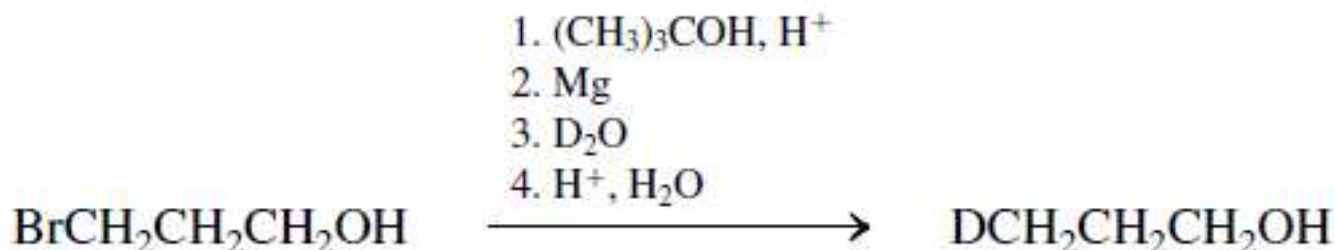
Reakcijom oksacikloheksana (tetrahidropirana, koji prikazan na margini) sa HI dobija se 1,5-dijodpentan. Napišite mehanizam reakcije.

## Vežba 9-18

Pokažite kako biste izvršili sledeću konverziju (isprekidana strelica označava da je za to potrebno nekoliko faza). (Pomoć: neophodno je da zaštitite OH grupu.)



100% (1/1)



## Vežba 9-19

Koji oksaciklopropan daje 3-heksanol dejstvom  $\text{LiAlH}_4$  (za čime sledi obrada reakcije razblaženom kiselinom)? (Pomoć: primenite retrosintetičku analizu kao što je opisano u odeljku 8-9. Dva odgovora su moguća, ali prema jednom se dobija 3-heksanol u smesi sa izomerom.)

## Vežba 9-20

Predložite efikasnu sintezu 3,3-dimetil-1-butanola polazeći od jedinjenja koja nemaju više od četiri ugljenikova atoma. (Pomoć: proizvod analizirajte retrosintetički kao 2-hidroksietilovanje tercijarnog butila.)

## Vežba 9-21

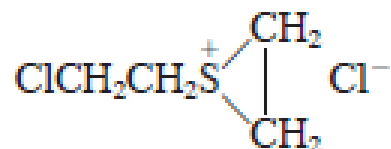
Predvidite glavni proizvod otvaranja prstena 2,2-dimetiloksaciklopropana dejstvom (a)  $\text{LiAlH}_4$ , zatim  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ , zatim  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{SNa}$  u  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (d) razblažena  $\text{HCl}$  u  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; (e) koncentrovana  $\text{HBr}$ .

## Vežba 9-22

(a) Sulfid A je jak otrov koji je upotrebljen kao hemijski otrov („gas sa mirisom senfa“) u Prvom svetskom ratu i u osmogodišnjem ratu 1980-tih godina između Iraka i Irana. Čitav niz hemijskog i biološkog oružja ponovo se pojavio tokom Zalivskog rata 1990-1991. i sumnja se da je medicinski fenomen poznat kao „sindrom zalivskog rata“ posledica izlaganja kopnenih trupa hemijskom i možda biološkom oružju za vreme rata. Ženevskim protokolom iz 1921. godine izričito je zabranjena upotreba hemijskog i biološkog oružja. Konvencija o hemijskom oružju je 1983. i 1993. (SAD su je ratifikovale 1997. g.) zabranila posedovanje takvih materija i velika pažnja se posvećuje pridržavanju i primeni propisa. Jedan od velikih problema je to što se takve otrovne materije lako proizvode, pa je ovaj problem još izraženiji. Predložite sintezu A polazeći od oksaciklopropana. (Pomoć: vaša retrosintetička analiza treba da krene od diolskog prekursora molekula A.) (b) Mehanizam njegovog dejstva izgleda da uključuje sulfonijum-so B, za koju se misli da reaguje sa nukleofilima u telu. Kako se B dobija, i kako bi reagovala sa nukleofilima?

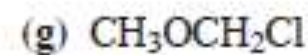
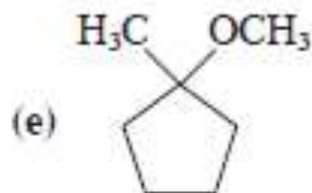
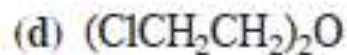
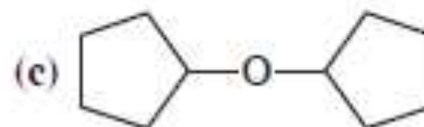
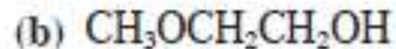


A

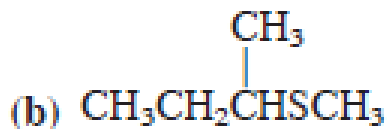
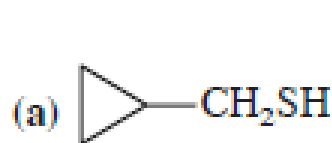


B

37. Napišite IUPAC-ova imena svakog navedenog molekula.



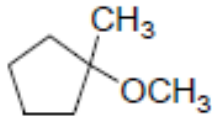
50. Imenujte svako od navedenih jedinjenja prema IUPAC-ovoj nomenklaturi.



**II Kolokvijum (popravni) iz Organske hemije 1 za studente Biohemije**  
**14. maj 2014. godine**

Ime i prezime	Broj indeksa:
---------------	---------------

1. Predložite odgovarajuća imena ili nacrtajte strukture sledećih jedinjenja:

<p>a)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{F} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <hr/>	<p>b)</p> <p align="center"><i>trans</i>-2-bromciklopentanol</p>	<p>c)</p> <p align="center"><math>\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math></p> <hr/>
<p>d)</p> <p align="center">(S)-3-metil-3-heksanol</p>	<p>e)</p>  <hr/>	<p>f)</p> <p align="center"><i>cis</i>-1-(brommetil)-2-(2-hloretil)ciklobutan</p>
<p>g)</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <hr/>	<p>h)</p> <p align="center">3-metilpentilmagnezijum-bromid</p>	<p>i)</p> <p align="center">2-metilpropil-metansulfonat (2-metilpropil-mezilat)</p>

2. Napišite proizvode E2-reakcije (ukoliko ih ima) sledećih supstrata:

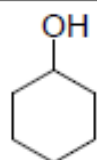
a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$

b)  $\text{CH}_3\text{I}$

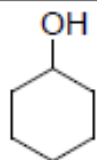
c)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

d)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{I}$

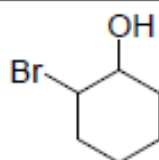
3. Poredajte po redosledu opadajuće kiselosti sledeće alkohole:



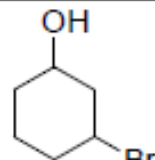
a



b



c

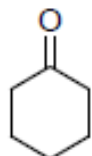


d

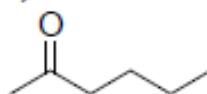
\_\_\_\_\_ > \_\_\_\_\_ > \_\_\_\_\_ > \_\_\_\_\_  
(najjača kiselina)

4. Formulшите očekivane proizvode redukcije datih jedinjenja pomoću  $\text{NaBH}_4$  (Pomoć: setite se moguće stereoizomerije).

a)



b)





5. Predvidite proizvod reakcije 1-hlor-6-jodheksana sa jednim ekvivalentom natrijum-metilselenida ( $\text{Na}^+ \text{SeCH}_3^-$ ):

6. Predvidite relativne baznosti članova datih grupa: a)  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ; b)  $\text{PH}_2^-$ ,  $\text{SH}^-$ ; c)  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ; d)  $\text{HOSO}_2^-$ ,  $\text{HOSO}_3^-$ . pKa vrednosti:  $\text{H}_2\text{O}$  (15.7);  $\text{H}_2\text{S}$  (7);  $\text{PH}_3$  (28);  $\text{HI}$  (-5,2);  $\text{HCl}$  (-2,2);  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (-5),  $\text{H}_2\text{SO}_3$ (1.8).

a) jača baza je \_\_\_\_\_

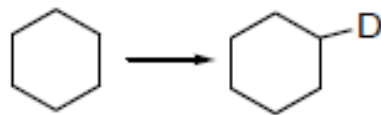
b) jača baza je \_\_\_\_\_

c) jača baza je \_\_\_\_\_

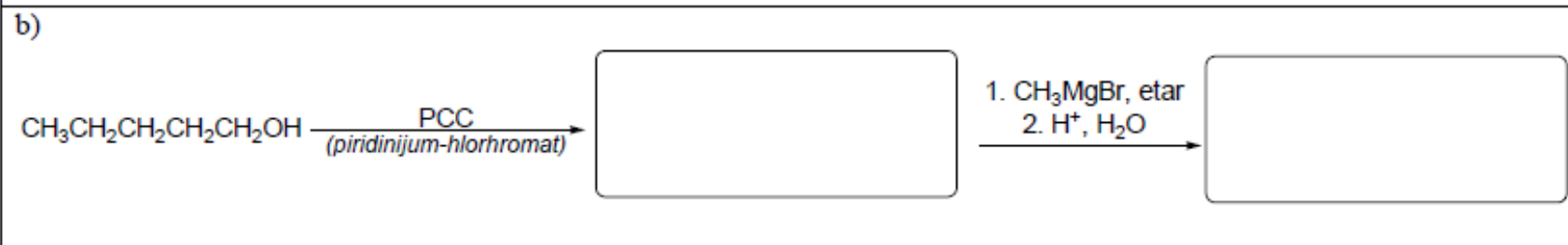
d) jača baza je \_\_\_\_\_

7. Napišite sintetičku shemu konverzije 2-brompropana u 2-metil-1-propanol.

8. Prikažite kako biste dobili monodeuterocikloheksan iz cikloheksana.



9. Dovršite sledeće reakcije (u prazna polja upišite odgovarajuće strukture ili reagense):



10. Predvidite proizvode otvaranje oksaciklopropana u sledećim reakcijama:

a)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ :

b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ , zatim  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :

c)  $\text{LiAlH}_4$  u etru, zatim  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ :