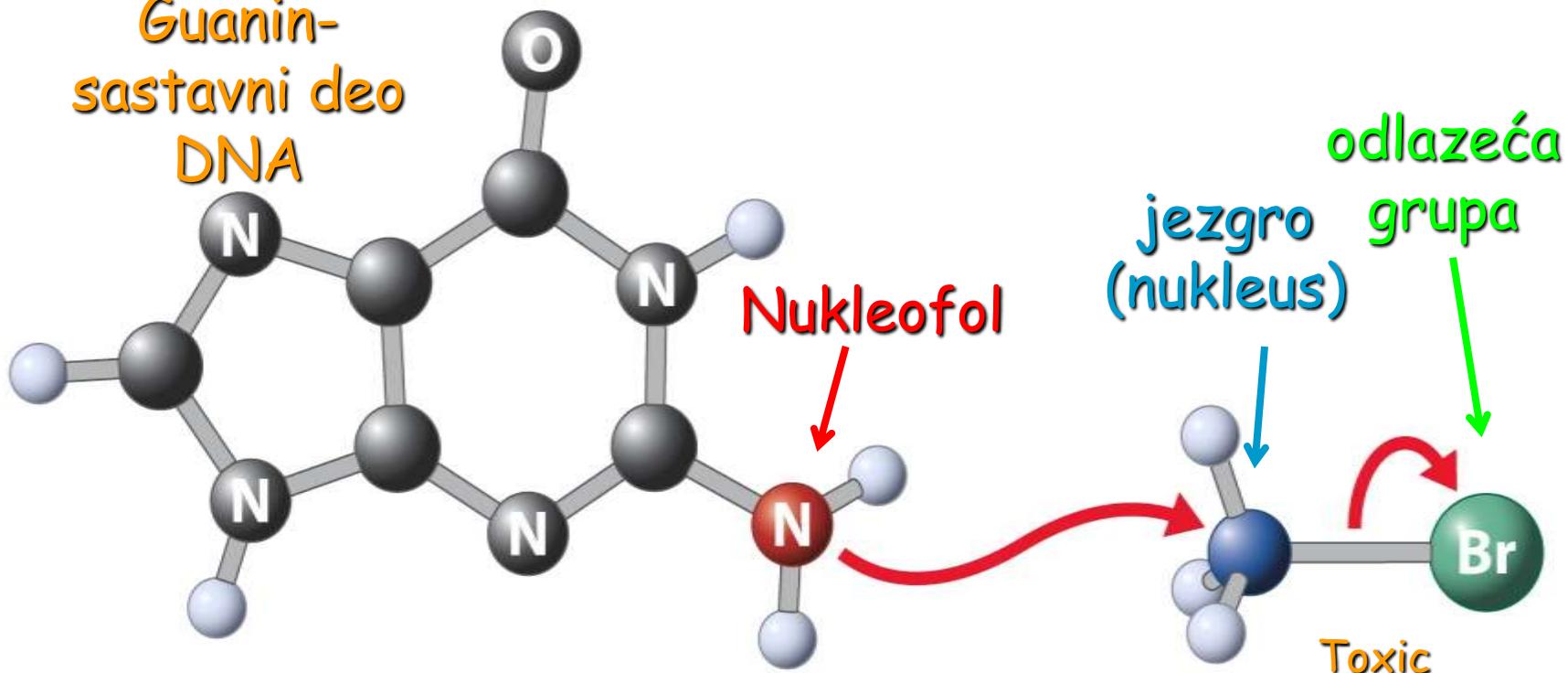


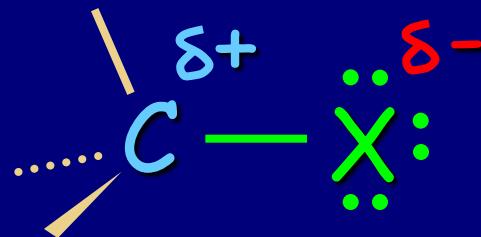
Poglavlje 6: Halogenalkani - osobine i reakcije

Guanin-
sastavni deo

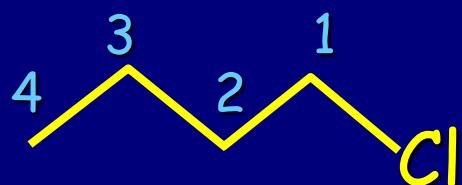
DNA



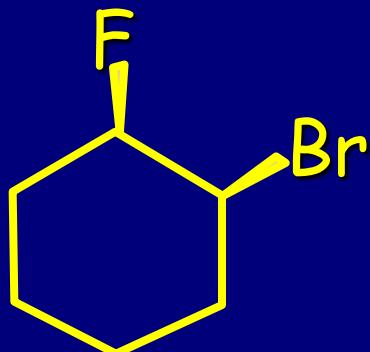
Halogenalkani



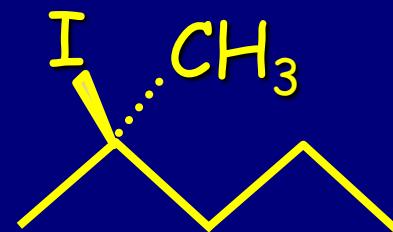
Imenovanje: Halogen-, kao supstituent



1-hlorbutan

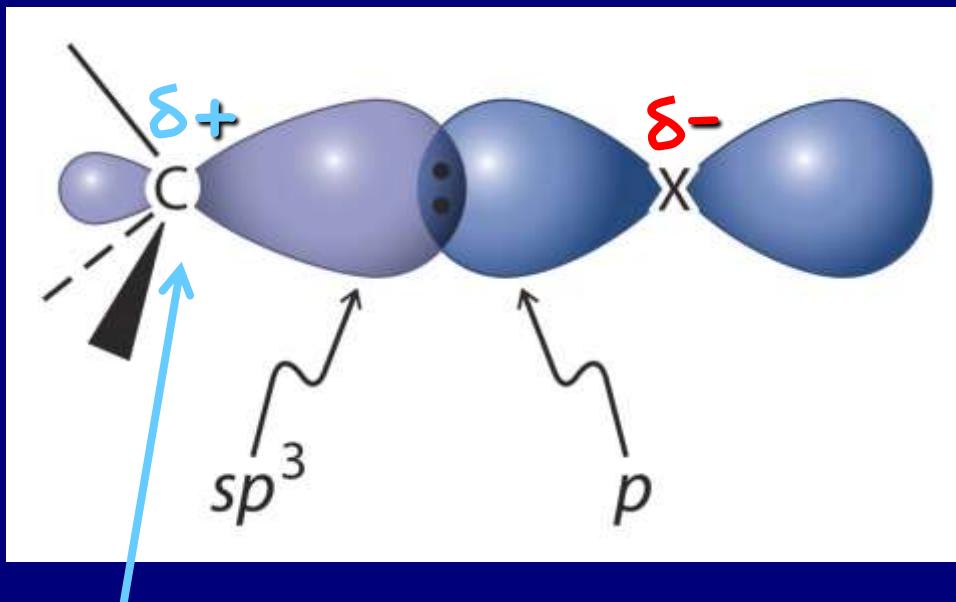


(1,2)-1-brom-2-fluorocikloheksan



2-jod-2-metilbutan

Veza C-X je polarizovana



elektrofilan
ugljenik

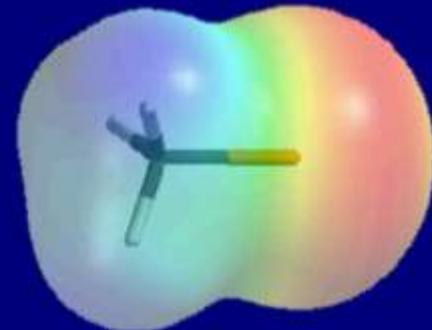


TABELA 6-1

Dužina C-X veze i jačina
veza kod CH_3X

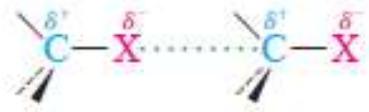
Halogen- metan	Dužina (\AA)	Jačina veze (kcal mol^{-1})
CH_3F	1,385	110
CH_3Cl	1,784	85
CH_3Br	1,929	70
CH_3I	2,139	57

TABELA 6-2

Tačke ključanja halogenalkana ($R - X$)

R	X =	Tačka ključanja ($^{\circ}\text{C}$)				
		H	F	Cl	Br	I
CH ₃		-161,7	-78,4	-24,2	3,6	42,4
CH ₃ CH ₂		-88,6	-37,7	12,3	38,4	72,3
CH ₃ (CH ₂) ₂		-42,1	-2,5	46,6	71,0	102,5
CH ₃ (CH ₂) ₃		-0,5	32,5	78,4	101,6	130,5
CH ₃ (CH ₂) ₄		36,1	62,8	107,8	129,6	157,0
CH ₃ (CH ₂) ₇		125,7	142,0	182,0	200,3	225,5

dipol-dipol
privlačenje



na tačke ključanja utiču:
dipol-dipol interakcije + London-ove sile

Nukleofilna supstitucija

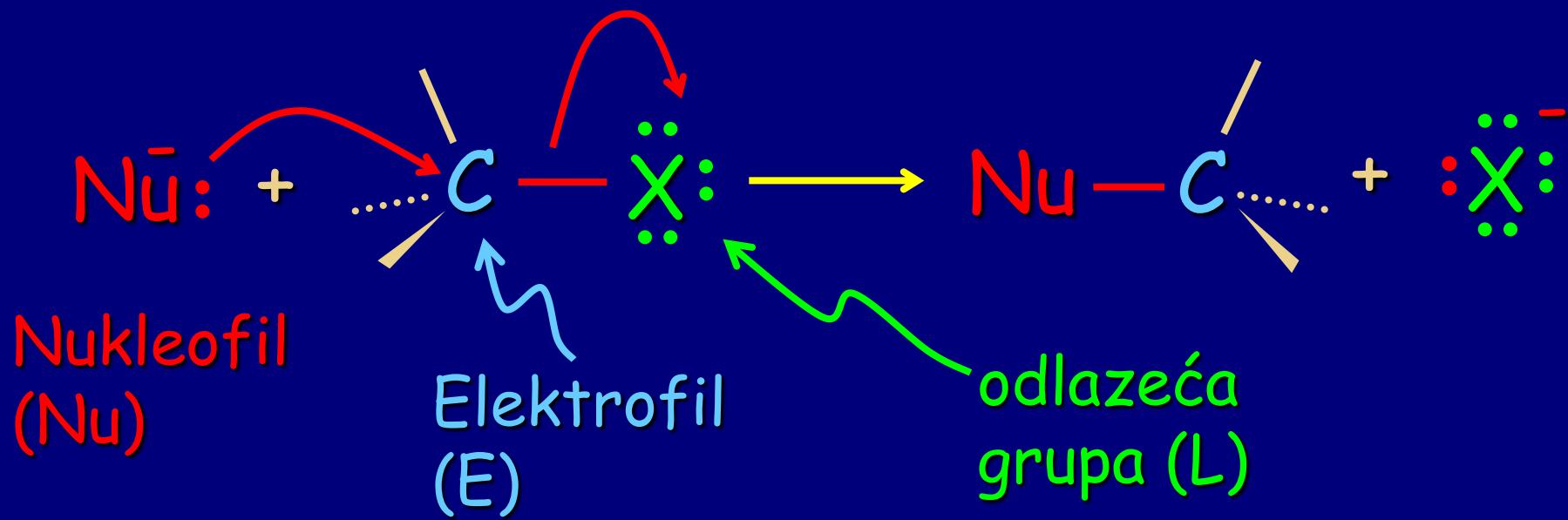
Obeležavanje bojama:

nukleofil-Nu;

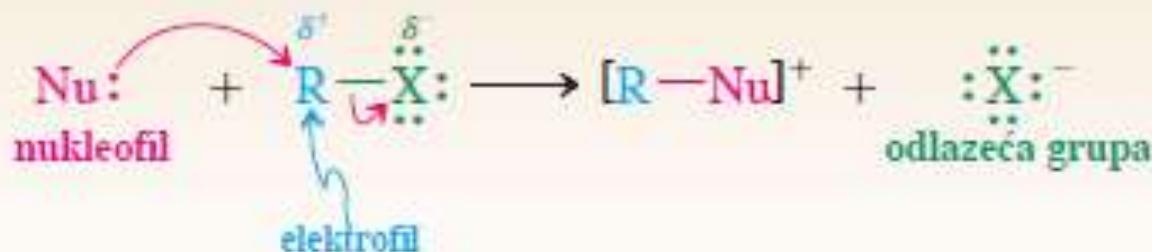
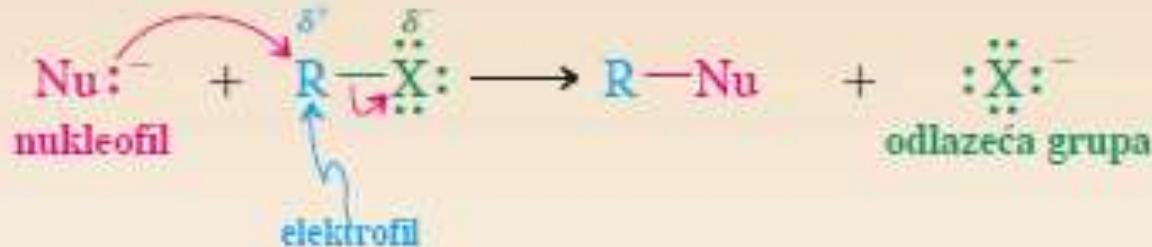
elektrofil-E,

odlazeća grupa-L,

zakrivljena strelica-pomeranje elektrona



Nukleofilna supstitucija



termin substrat: odnosi se na organski materijal, u ovom slučaju halogenalkan, koji je predmet napada nukleofila

TABELA 6-3

Različite nukleofilne supstitucije

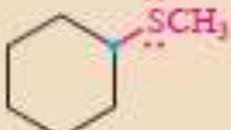
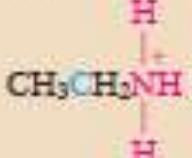
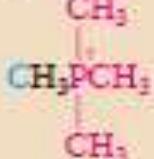
Broj reakcije	Supstrat	Nukleofil	Proizvod	Odlazeća grupa
1.	$\text{CH}_3\ddot{\text{Cl}}$ hlormetan	HO^-	$\text{CH}_3\ddot{\text{OH}}$ metanol	$\ddot{\text{Cl}}^-$
2.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{I}}$ jodetan	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}^-$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{OCH}}_3$ metoksiетан	$\ddot{\text{I}}^-$
3.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ :\ddot{\text{Br}}: \end{array}$ 2-brombutan	$\ddot{\text{I}}^-$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ :\ddot{\text{I}}: \end{array}$ 2-jodbutan	$\ddot{\text{Br}}^-$
4.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\ddot{\text{I}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 1-jod-2-metil-propan	$\ddot{\text{N}}=\text{C}^-$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-metilbutanonitril	$\ddot{\text{I}}^-$



važno: nema (jednostavnih) proračuna ΔH° za jonske reakcije; jačina veze se odnosi na **homolitičku**, ne na **heterolitičku** disocijaciju

TABELA 6-3

Različite nukleofilne supstitucije

Broj reakcije	Supstrat	Nukleofil	Proizvod	Odlazeća grupa
5.		$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}^-$		:Br^-
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{I}}$ jodetan	:NH_3		:I^-
7.	$\text{CH}_3\ddot{\text{Br}}$ bromometan	$\text{:P(CH}_3)_3$		:Br^-

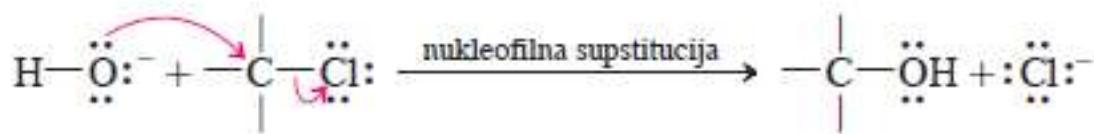
Napomena: podsetite se da su nukleofili crveni, elektrofili plavi a odlazeće grupe zelene.

Važno: tercijarni alkil-halogenidi su sa razlogom izostavljeni!!!

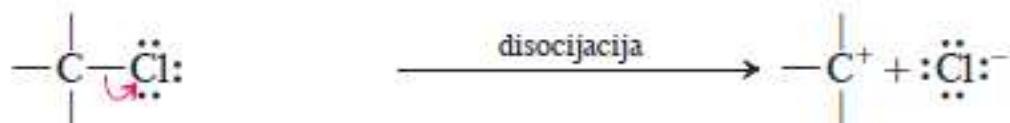
Mehanizam

- poznavanje mehanizma korisno za objašnjenje eksperimentalnih rezultata reakcije.
- zakrivljenim strelicama se opisuju mehanizmi

Nekoliko uobičajenih mehanizama prikazanih zakrivljenim strelicama



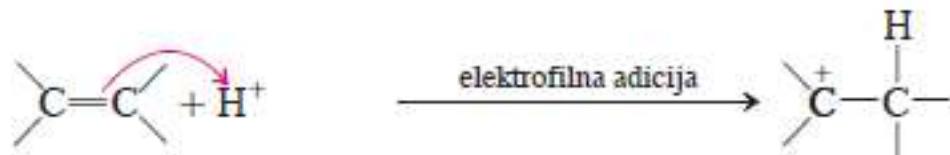
Uporedite sa Brønsted-ovom kiselo-baznom reakcijom.



Suprotno reakciji između Lewis-ove kiseline i Lewis-ove baze.

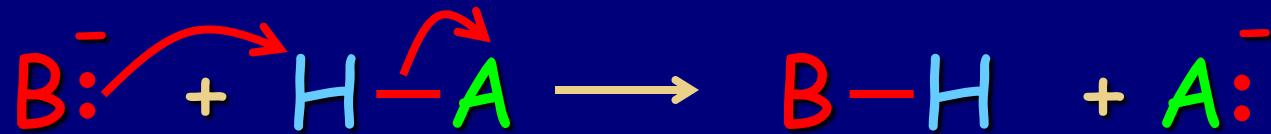


Raskida se samo jedna od dve veze između C i O.



Dvostruka veza ugljenik-ugljenik reaguje kao Lewis-ova baza.

podsećanje: kiselo-bazne reakcije



konjugovana
kiselina

konjugovana
baza

$$\text{B}^- = \text{Nu}^-$$

- ❖ napad na H = baza B.
- ❖ napad na C (ili neko drugo jezgro) = nukleofil Nu.

Vežba 6-4

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

Vežba 6-5

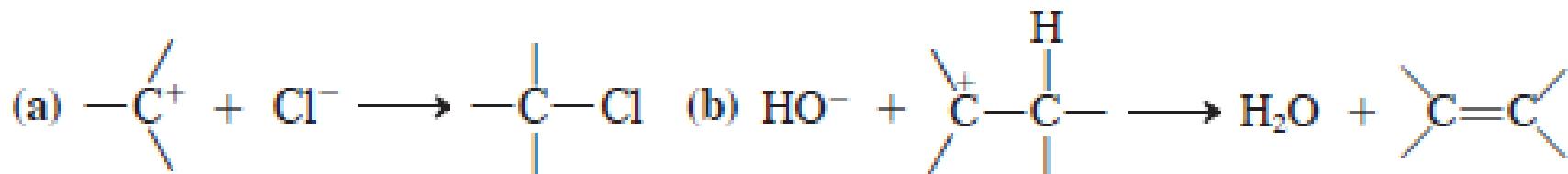
Napišite detaljnu jednačinu reakcije iz vežbe 6-2 koristeći zakrivljene strelice da označite pomeranje elektronskih parova.

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 poglavljju 7.

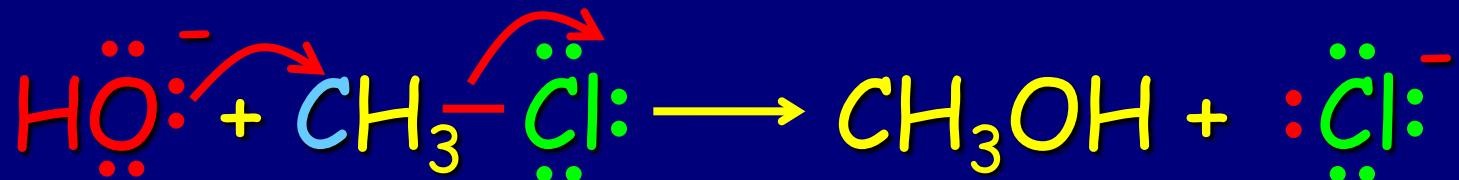


Mehanizam nukleofilne supstitucije

Pitanja:

1. Kinetika
2. Stereohemija
3. Uticaj supstituenata: elektronski i sternalni efekti
4. Izotopski efekti: obično H/D
 $DH^\circ \quad \text{>} \text{C} \{ \text{-H} \} \leftarrow \text{>} \text{C} \{ \text{-D} \}$
5. Uticaj reagenasa/supstrata: Nu, E, L, rastvarač

Kinetika



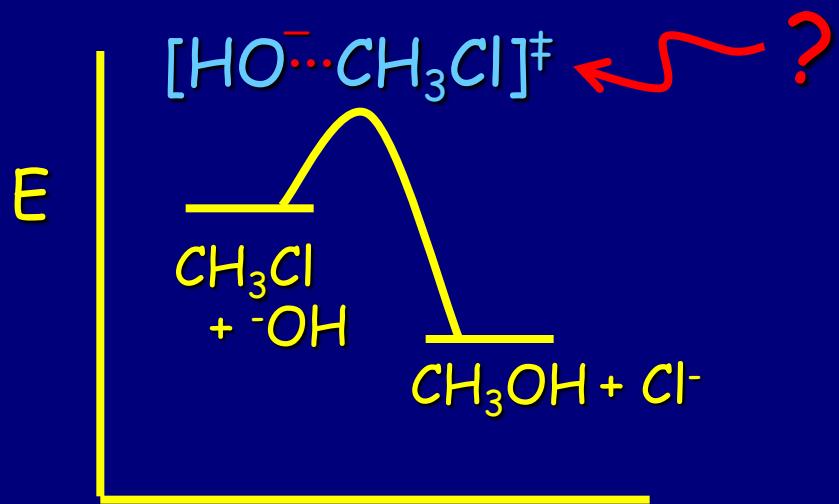
$$\text{brzina} = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{HO}^-] \quad \begin{matrix} \text{reakcija drugog} \\ \text{reda} \end{matrix}$$

Brzina reakcije zavisi od koncentracija hidroksida i hlormetana

Zato naziv reakcije: S_N2

supstitucija nukleofilna bimolekulska

Prelazno stanje

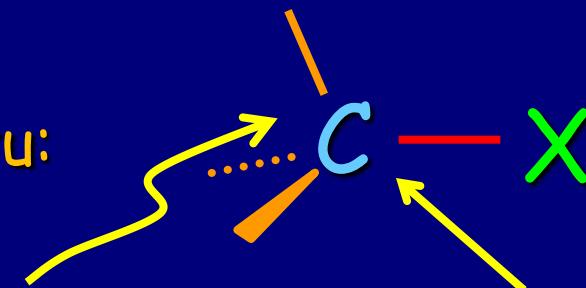


Kako izgleda prelazno stanje (TS)?

Razmotrimo stereohemiju!

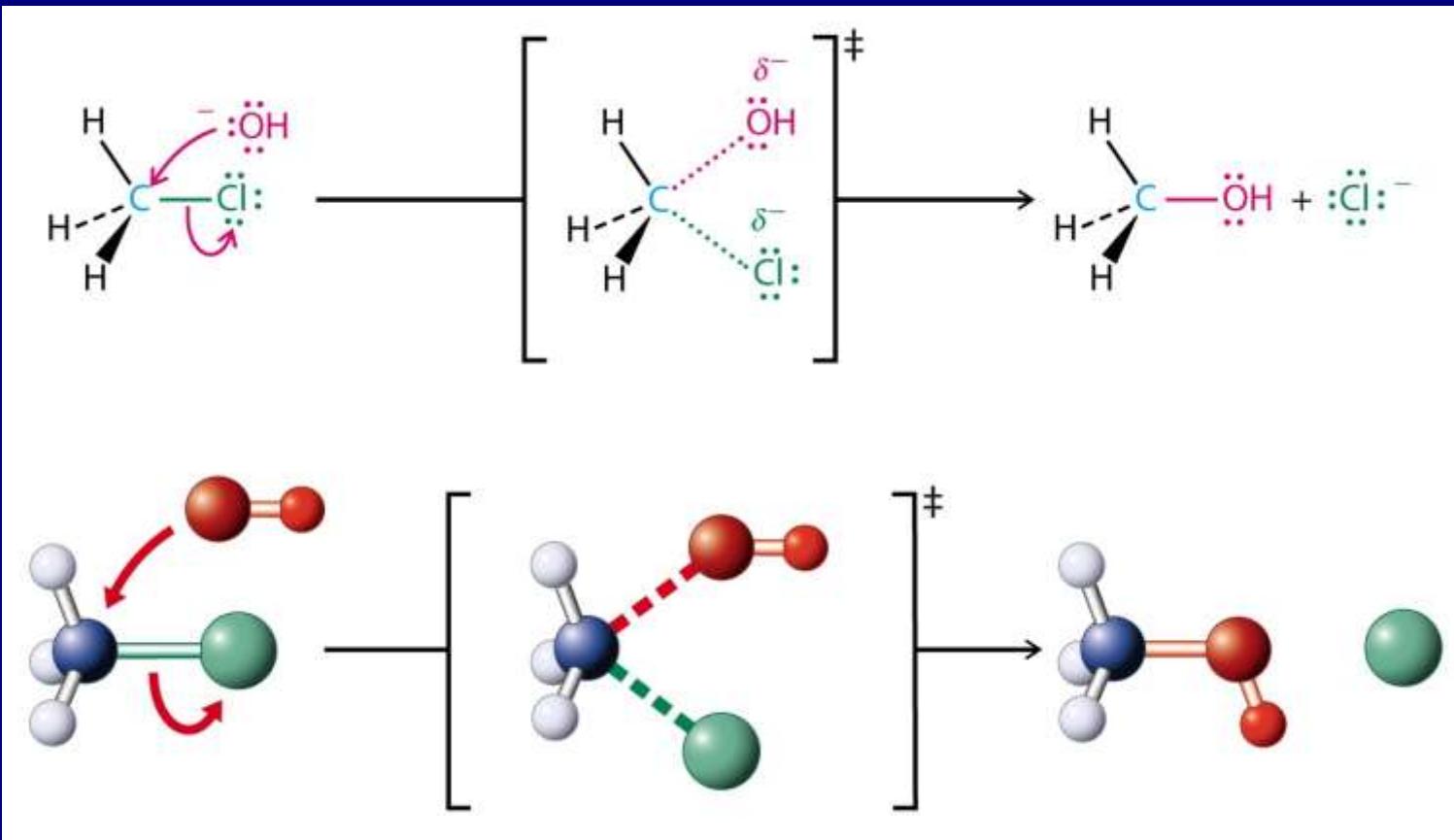
Kako prilazi nukleofil supstratu:

zamena sa
zadnje strane

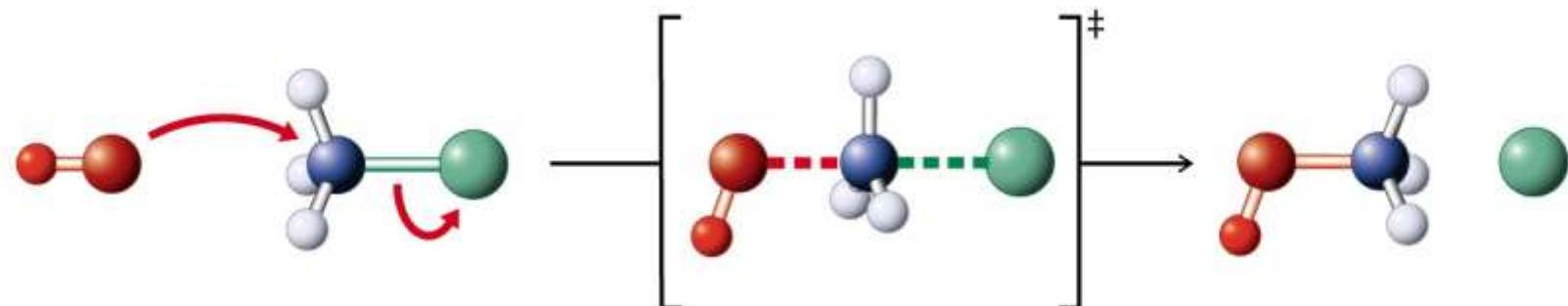
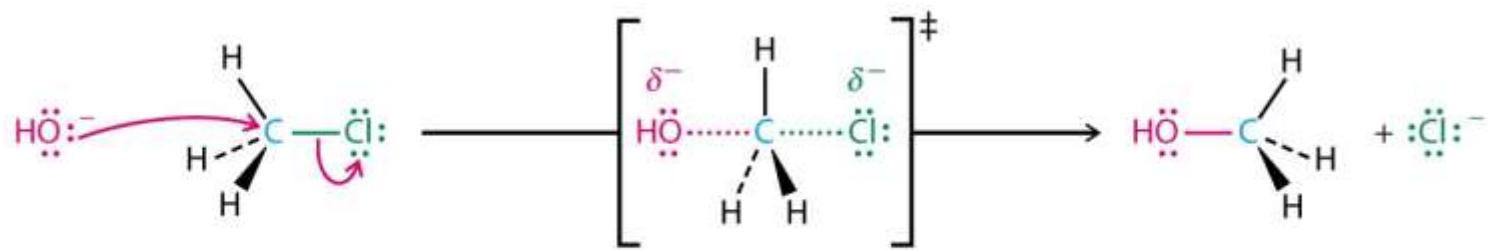


zamena sa
prednje strane

Napad sa prednje strane



Napad sa zadnje strane



Reakcija sa hiralnim supstratima

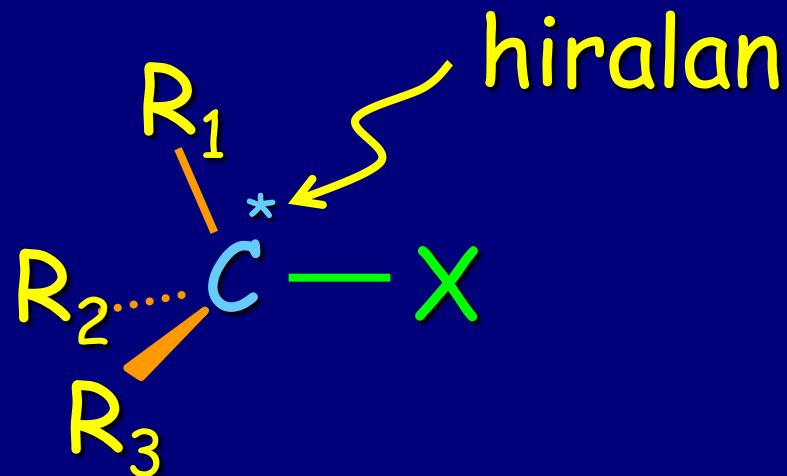
Napad sa prednje strane:

retencija konfiguracije

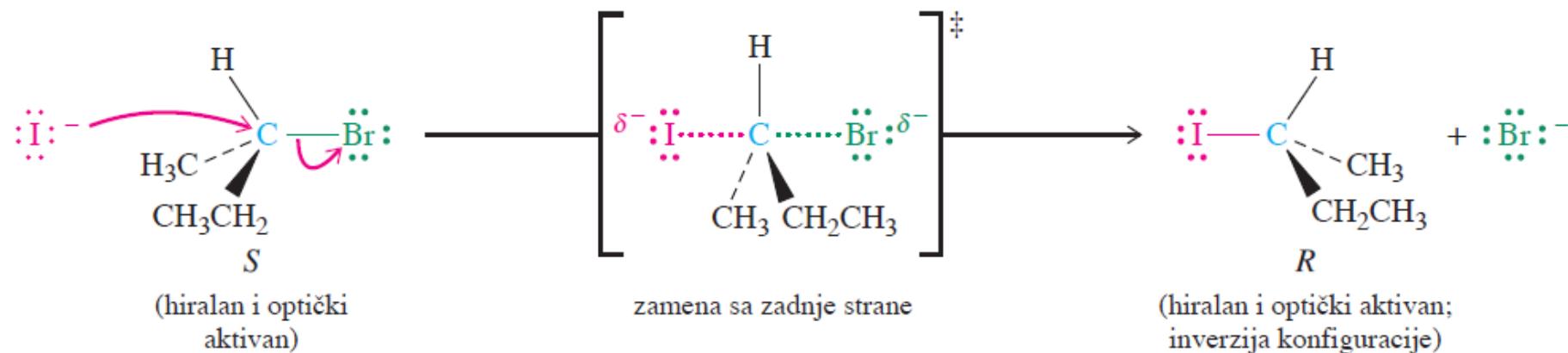
Napad sa zadnje strane:

inverzija konfiguracije

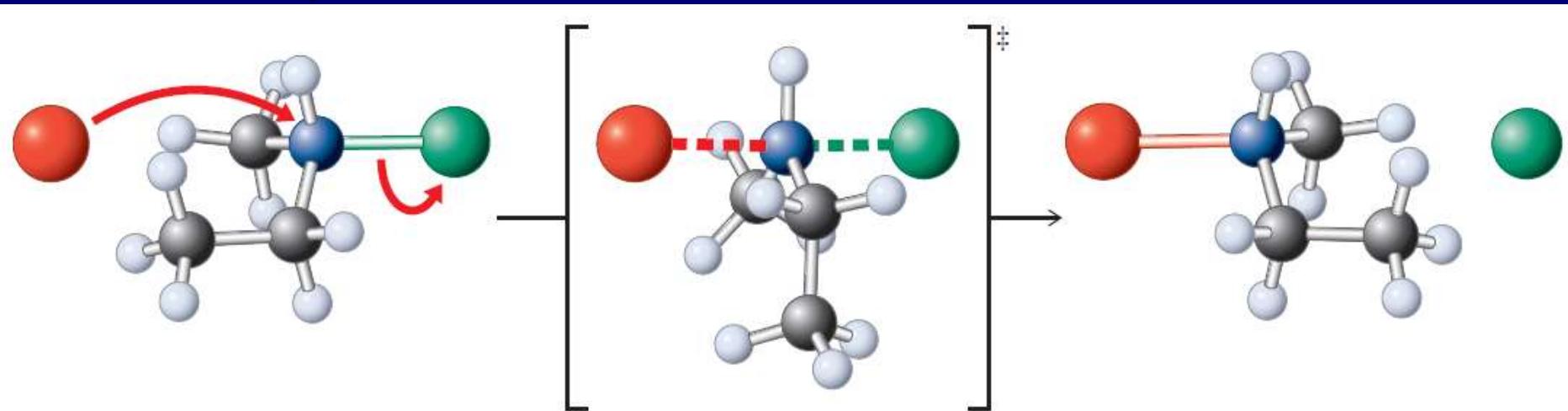
Šta se dešava?



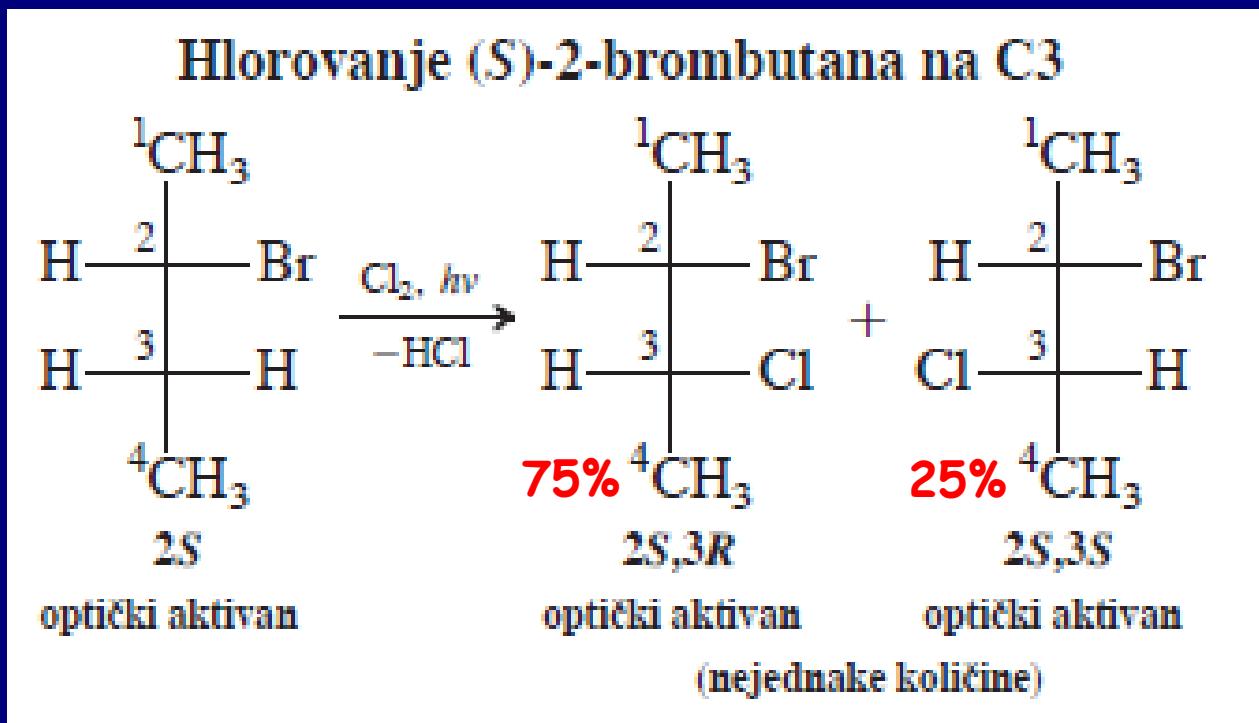
Stereohemija mehanizma zamene sa zadnje strane u S_N2 -reakciji



S_N2 reakcija je **stereospecifična**: za reakciju u kojoj se jedan stereoizomer supstrata prevodi u određeni stereoizomer proizvoda kaže se da je stereospecifična.

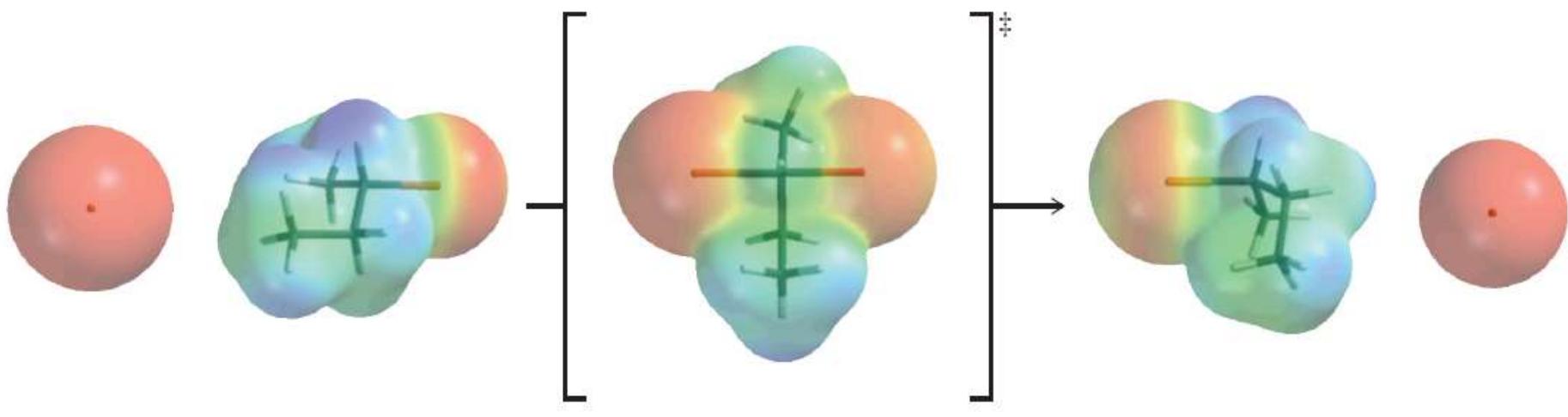


❖ Podsećanje: Reakcija koji vodi formirajuju pretežno (ili isključivo) jednog od više mogućih stereoizomernih proizvoda je **stereoselektivna**.



❖ Hlorovanje na C_2 nije stereoselektivno nastaje racemat (intermedijer ahiralan)

Mapa elektrostatičkih potencijala:

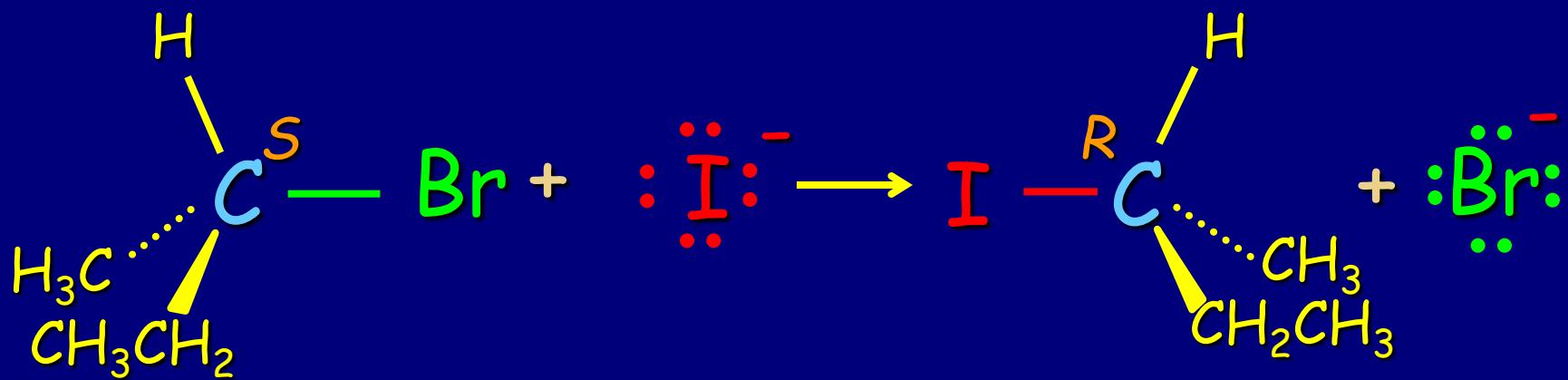


Vežba 6-10

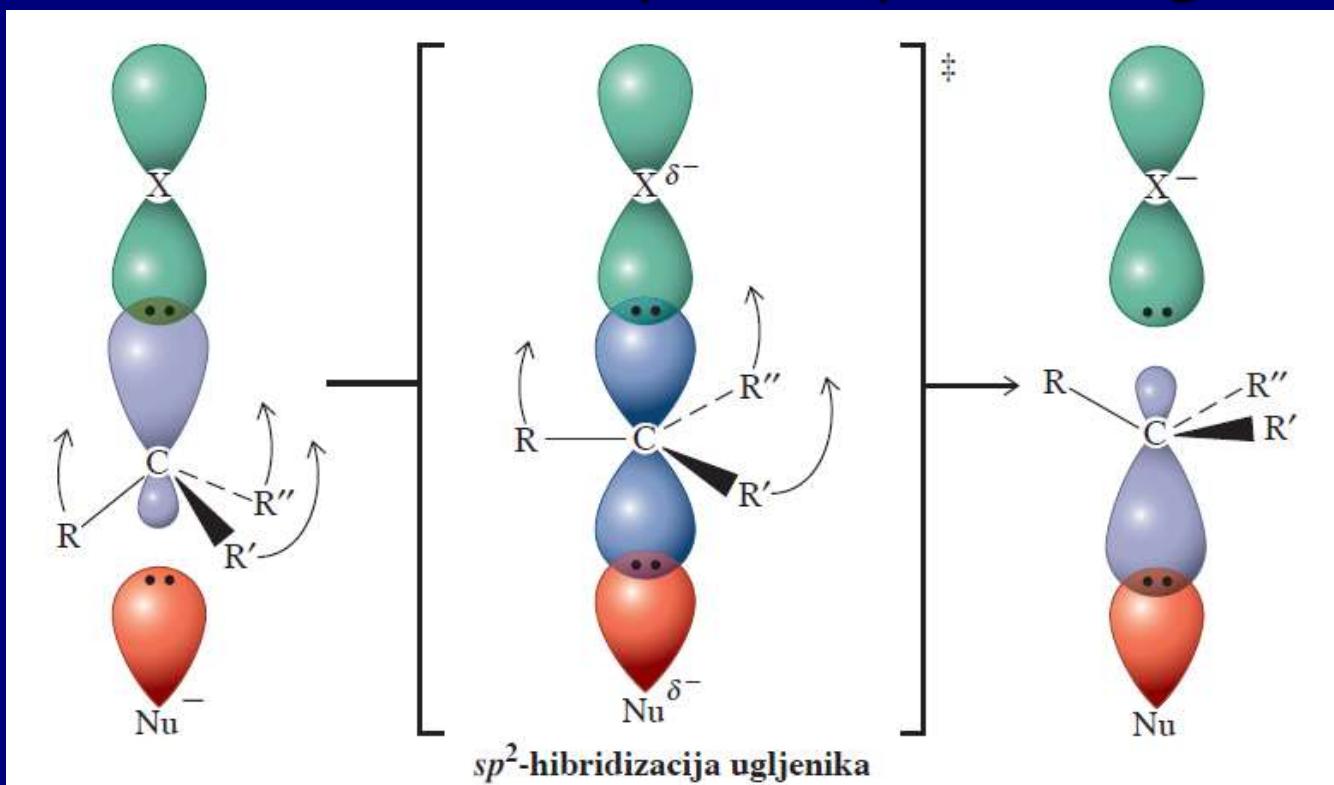
Napišite proizvode sledećih S_N2 -reakcija. (a) (*R*)-3-hlorheptan + $\text{Na}^+ - \text{SH}$; (b) (*S*)-brom-oktan + $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; (c) (*2R,4R*)-4-jod-3-metiloktan + $\text{K}^+ - \text{SeCH}_3$.

Vežba 6-11

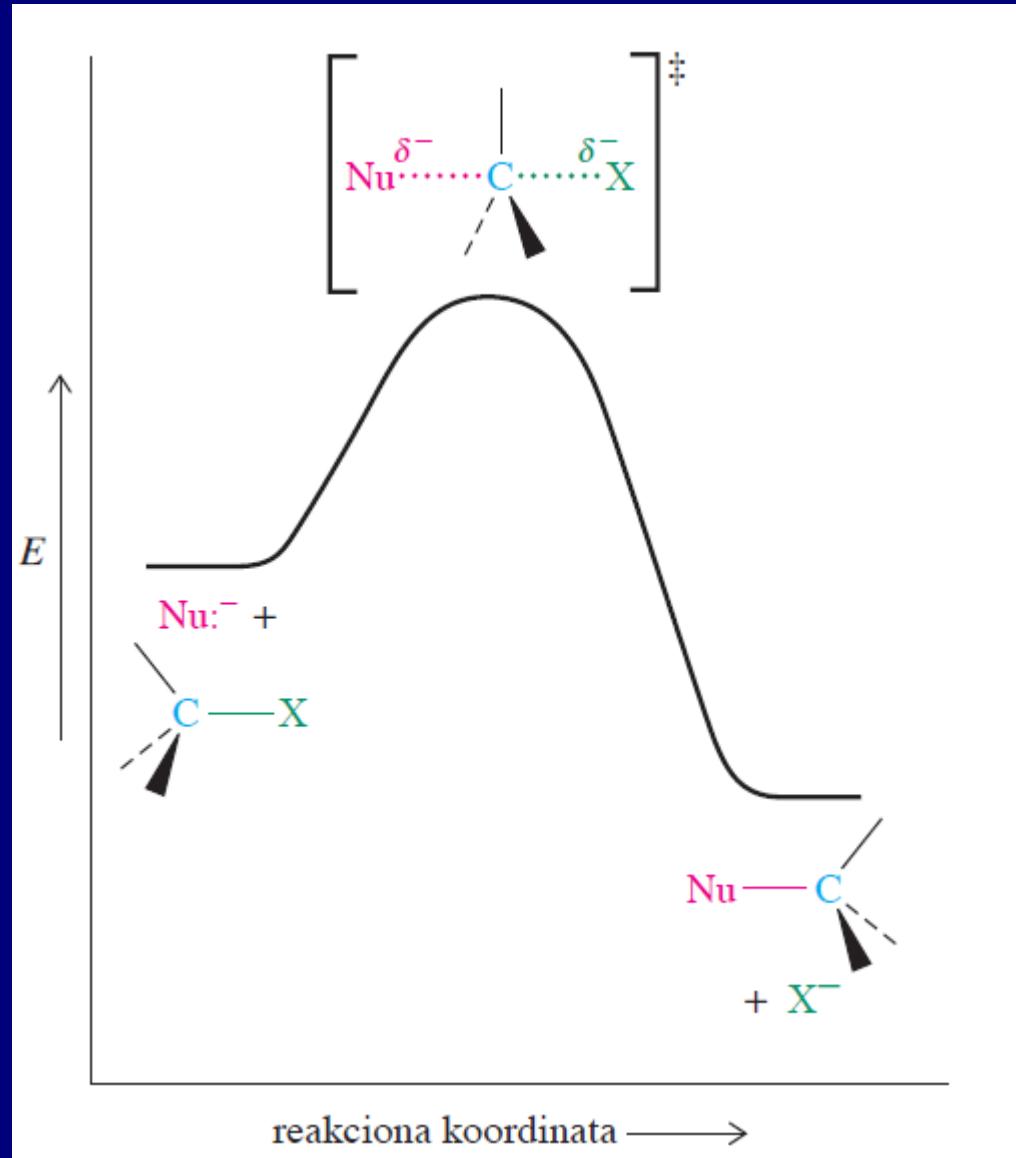
Napišite strukture proizvoda S_N2 -reakcija cijanidnog jona sa (a) *mezo*-2,4-dibrompentanom (dvostruka S_N2 -reakcija); (b) *trans*-1-jod-4-metilcikloheksanom.



Rezultat: Inverzija (nema S -proizvoda)
Molekulsko-orbitalni prikaz prelaznog stanja

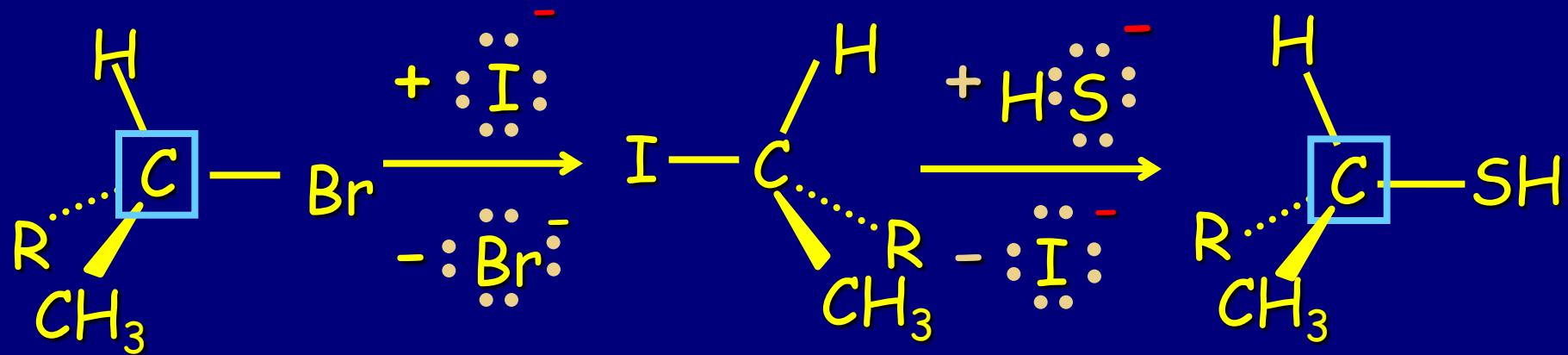


Dijagram potencijalne energije S_N2 reakcije

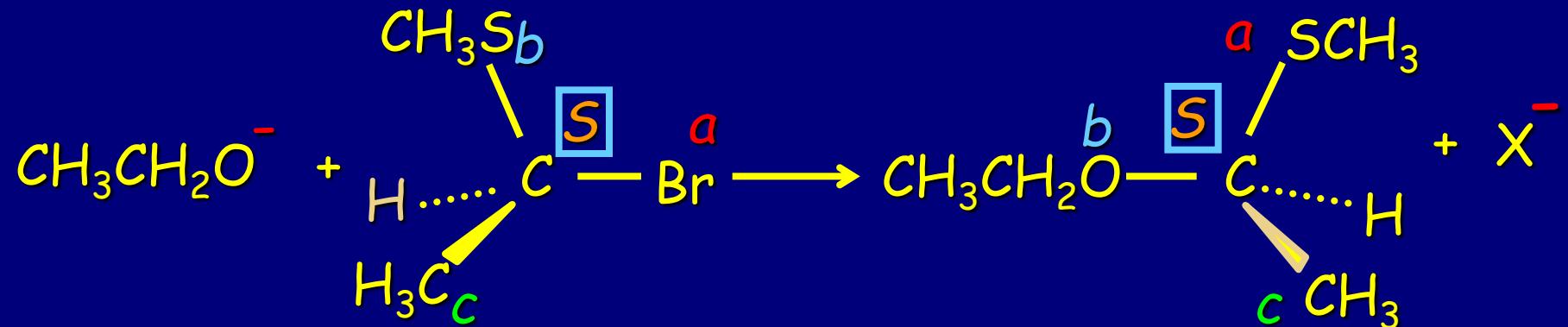


Hemijiske posledice inverzije kod S_N2 reakcija

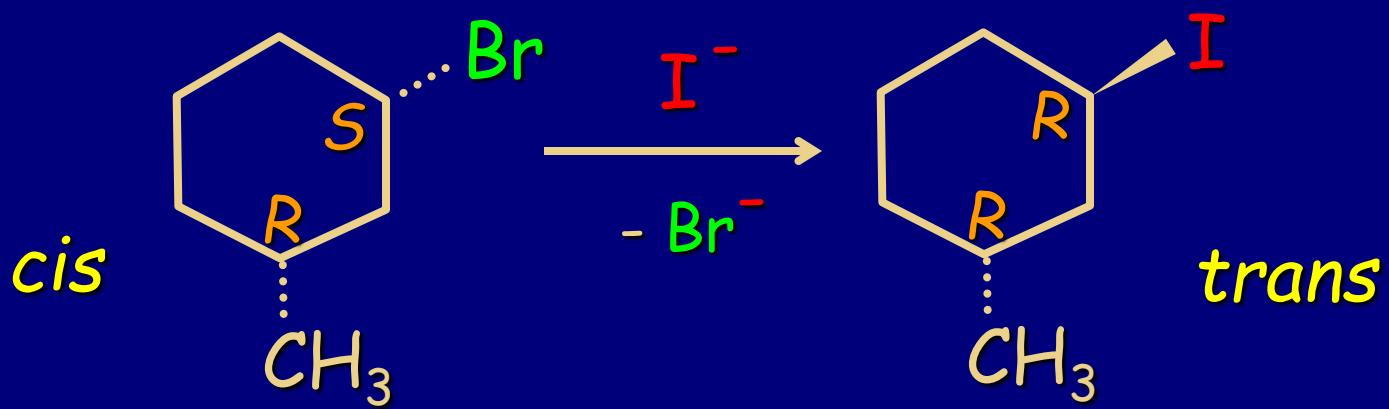
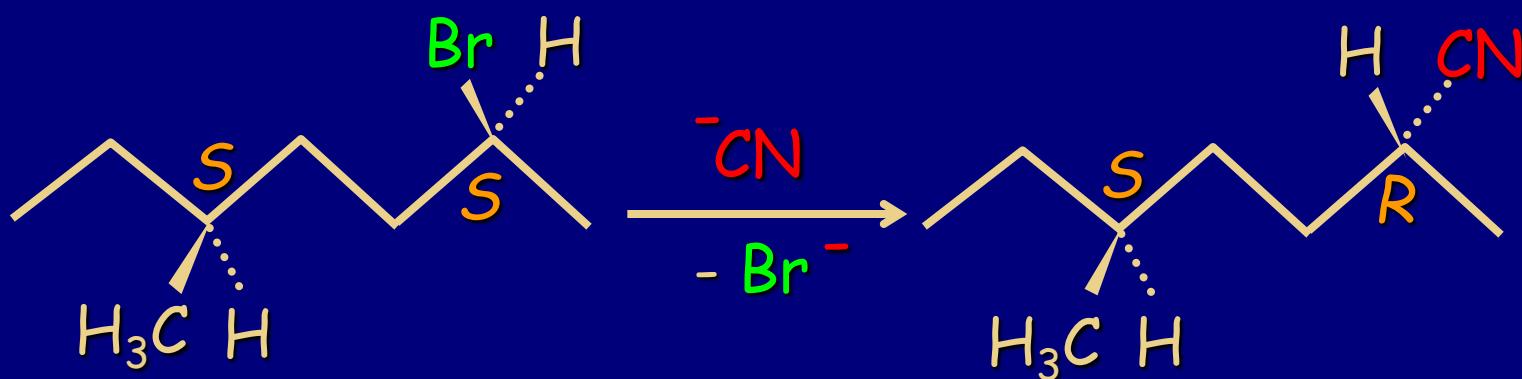
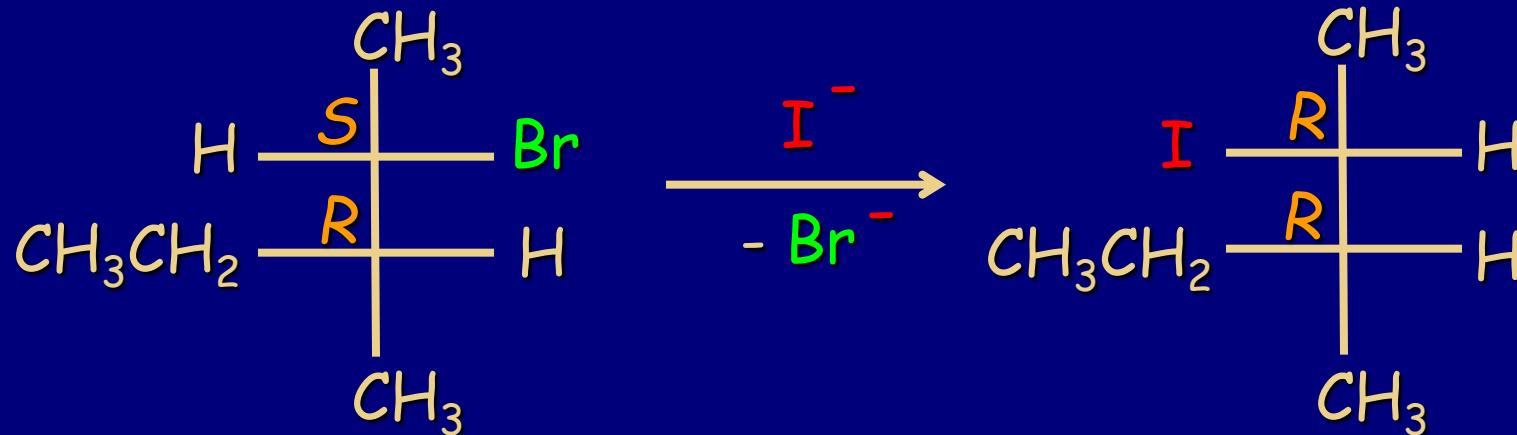
1. Retencija: dvostruka inverzija



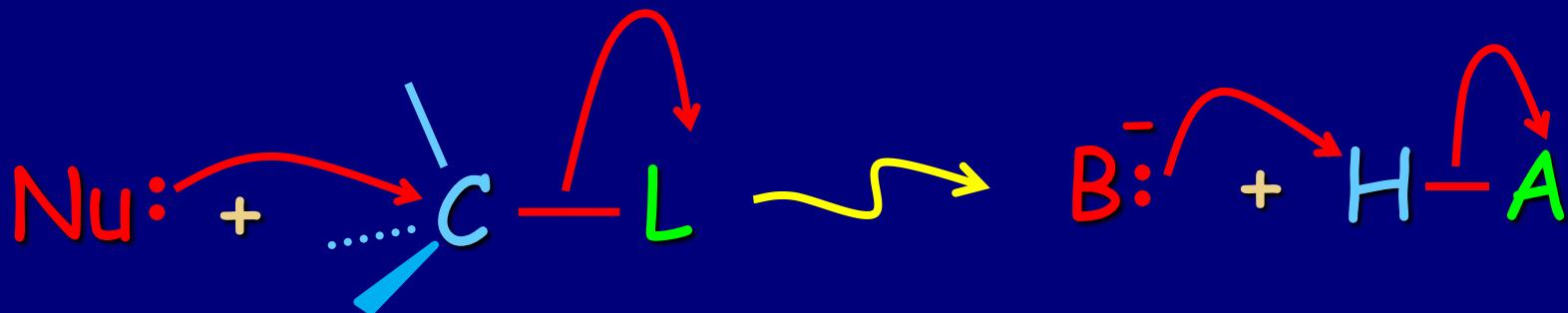
2. Inverzija ne znači da dolazi do promene : $R \rightleftharpoons S$



3. Diastereooizomerizacija



Struktura i S_N2 reaktivnost: odlazeća grupa



Šta je dobra odlazeća grupa L^- (A^-) ?

Prisetimo se diskusije o kiselosti:

1. Sposobnost prihvatanja naelektrisanja: elektronegativnost + rezonancija
2. Veličina orbitale u kojoj se nalazi e/par.
3. Indirektno: Jačina veze $\text{C}-\text{L}$ ($\text{H}-\text{A}$)

Halogenidi kao odlazeće grupe (L)

$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ Isti trend kao i kiselost HX

	HF	HCl	HBr	HI	Zašto?
pK_a	3.2	-2.2	-4.7	-5.2	
DH°	135	103	87	71	

Veličina orbitala raste u nizu od $2p$ do $3p$ do $4p$...

Ovaj trend je nasuprot očekivanom na osnovu elektronegativnosti.

Duž periode: sposobnost atoma kao dobre odlazeće grupe L raste (isti trend kao i kiselost)

R-L ili H-A:

-CH₃ < -NH₂ < -OH < -F : Elektronegativnost pobeđuje!

pK _a	50	35	15.7	3.2	Pojačava se kiselost
DH°	105	107	119	135	i jačina veze

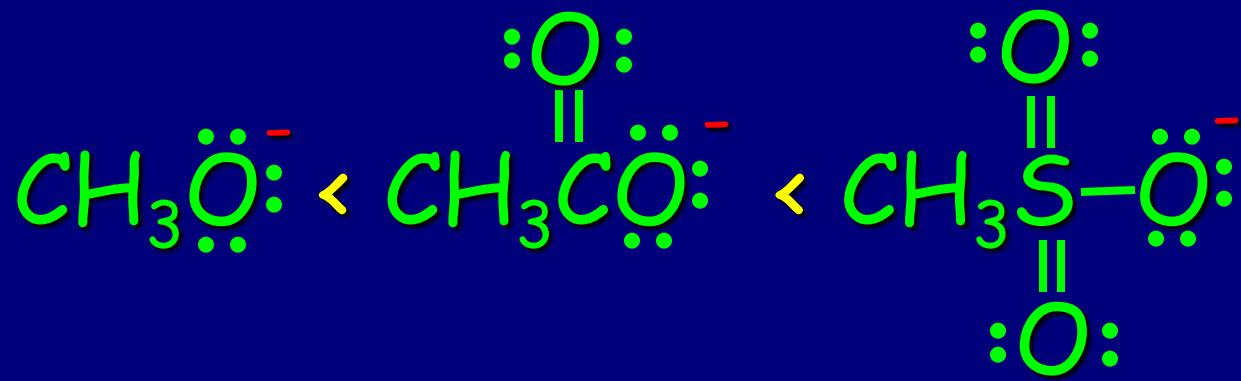
Smanjuje se veličina orbitala.

Praktično: samo je F⁻ odlazeća grupa u ovom redu, a OH⁻ samo u posebnim slučajevima

Generalno: L raste nadesno i nadole u periodnom sistemu

Rezonancija:

Na primer, za isti odlazeći atom $\text{R}\ddot{\text{O}}^-$:



pK_a :
(kiselost)

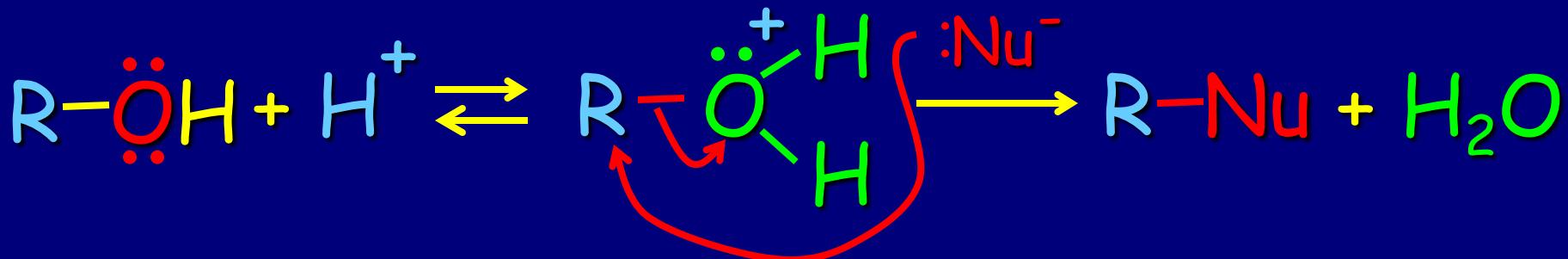
15.5

4.7

-1.2

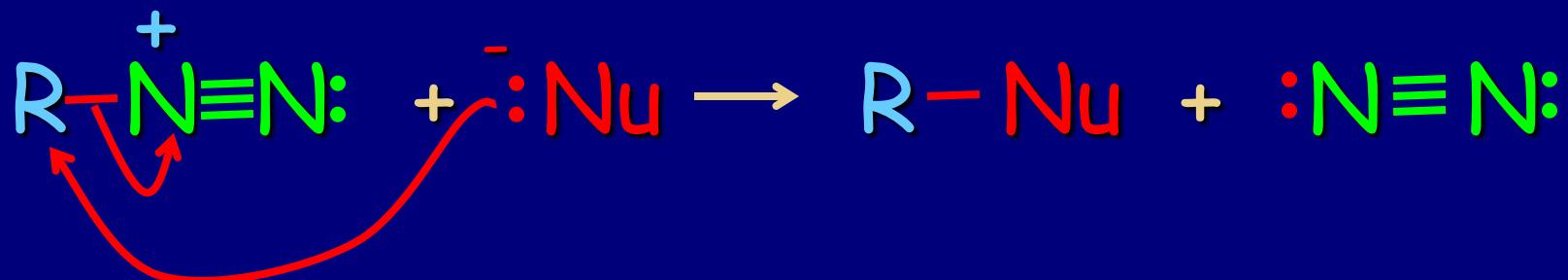
Neutralni L su dobre odlazeće grupe jer su relativno slabe baze

1. Protonovani alkoholi: L = H₂O



Koristi se ROH plus HBr, ili HI, ili H₂SO₄

2. Diazonijum joni: L = N₂, superodlazeća grupa



Konjugovane baze jakih kiselina su dobre odlazeće grupe!!!

TABELA 6-4

Jačine baza i odlazeće grupa

Konjugovane kiseline	Odlazeće grupe	Konjugovane kiseline	Odlazeće grupe
jaka	pK _a	dobra	slaba
HI (najjača)	-5,2	I ⁻ (najbolja)	HF
H ₂ SO ₄	-5,0	HSO ₄ ⁻	CH ₃ CO ₂ H
HBr	-4,7	Br ⁻	HCN
HCl	-2,2	Cl ⁻	CH ₃ SH
H ₃ O ⁺	-1,7	H ₂ O	CH ₃ OH
CH ₃ SO ₃ H	-1,2	CH ₃ SO ₃ ⁻	H ₂ O
			NH ₃
			H ₂ (najslabija)
			35
			38
			H ⁻ (njgora)

Nukleofilnost "Nu"

(kinetički parametar)

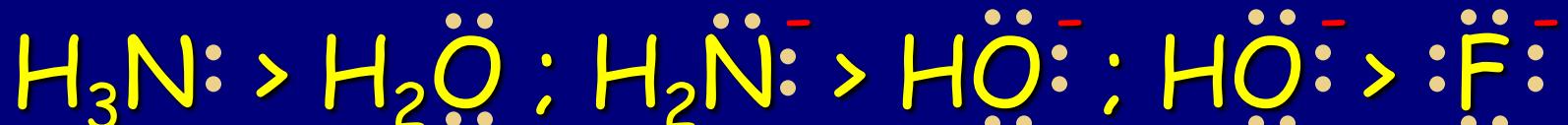
Nukleofilnost zavisi od naelektrisanja, baznosti, rastvarača, polarizabilnosti i prirode supstituenata.

1. Naelektrisanje (za isti atom):



Od para nukleofila sa istim reaktivnim atomom, reakcionala vrsta sa negativnom šaržom bolji je nukleofil

2. Nukleofilnost: Opada sleva udesno u periodnom sistemu, kao i baznost

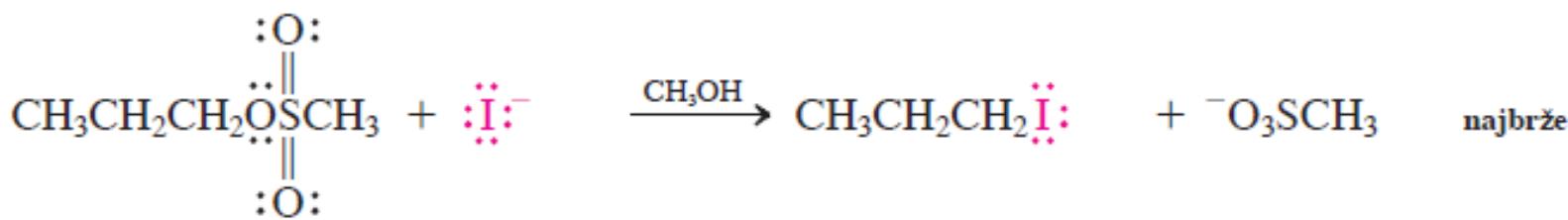
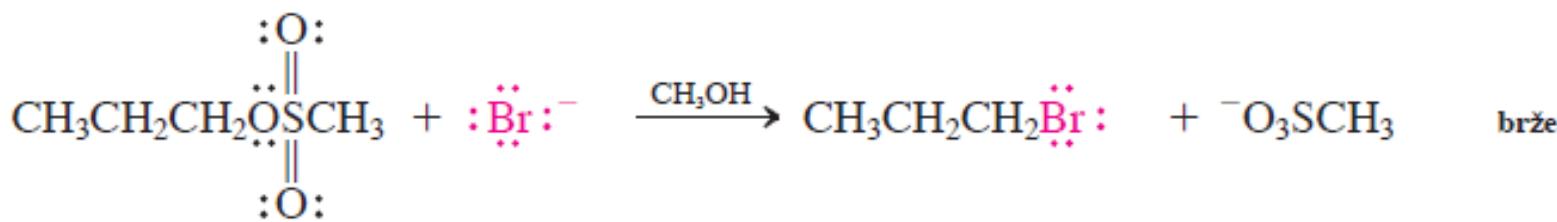
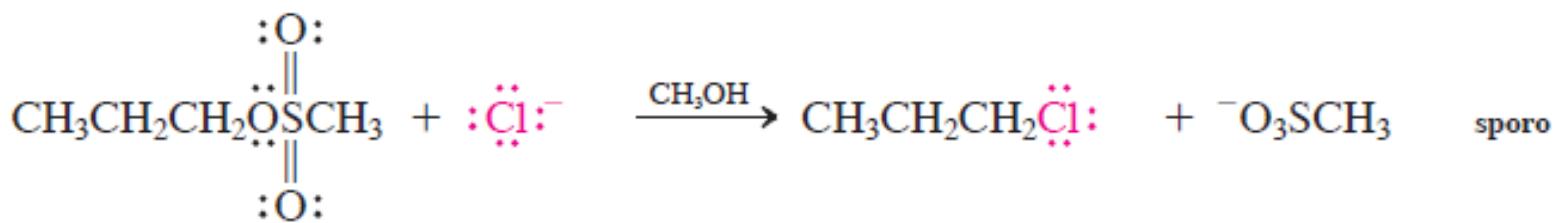


Poređenje neutralnih i nanelektrisanih nukleofila Nu (na osnovu pKa). Veza između nukleofilnosti i baznosti - jake baze su dobri nukleofili. Međutim baznost je termodinamička veličina dok je nukleofilnost kinetičaka veličina



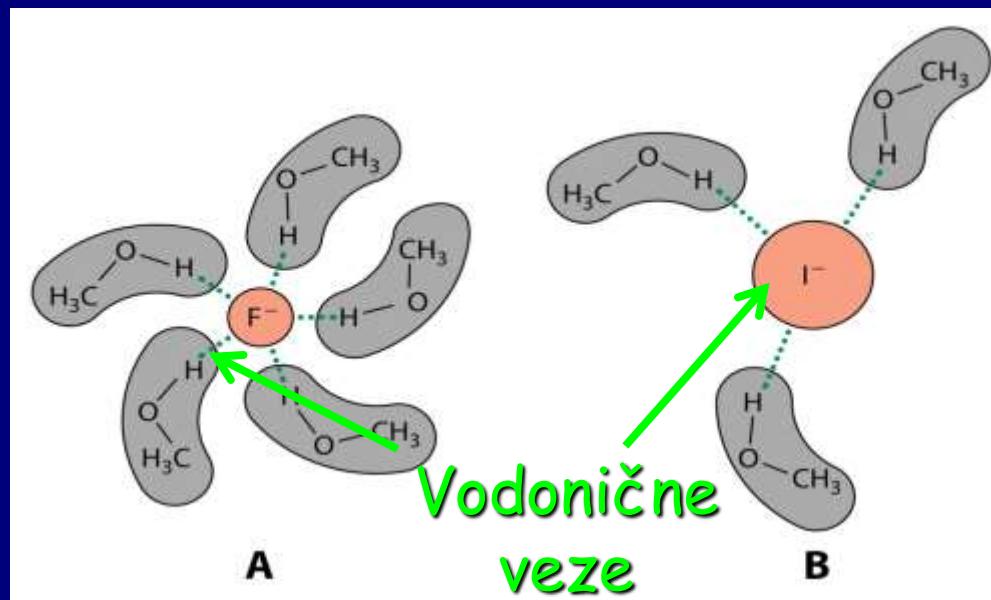
Nukleofilnost zavisi od baznosti: što je reakcionala vrsta baznija to je reaktivnija kao nukleofil. Ovo je suprotno od sposobnosti da neka vrsta bude dobra odlazeća grupa.

Ukoliko nukleofilnost zavisi od baznosti, trebalo bi da nukleofilnost elemenata opada polazeći od vrha prema dnu jedne grupe periodnog sistema. Ali nukleofilnost u grupi nadole raste! Razlozi za ovakvo ponašanje su solvatacija i polarizabilnost.



Solvatacija slabi nukleofilnost gradeći oko nukleofila omotač od molekula rastvarača!!!

Protični rastvarači imaju vrlo polarizovanu H-X vezu, u kojoj vodonik ima karakteristike slične protonu i interaguje sa anjonski, nukleofilima (vodonično vezivanje). U polarnim aprotičnim rastvaračima kao što su aceton ili DMF, manja je solvatisanost (raste Nu).



U polarnim protičnim rastvaračima F^- je lošiji nukleofil od I^- .

Vežba 7-5

Rastvor 1,1-dimetiletil- (*terc*-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.)

RAD UZ KONCEPT. U polarnim aprotičnim rastvaračima nema vodoničnog vezivanja. Zbog toga se jačina nukleofilnosti uglavnom određuje na osnovu baznosti i polarizacije. Bromidni-jon je zbog svoje veličine polarizabilniji, ali fluoridni-jon je jača baza (videti tabelu 2-2 ili 6-4). Koji će efekat nadvladati? Oni su gotovo izjednačeni, ali tabela iz zadatka 6-49

daje odgovor: u DMF jača baza Cl^- je oko 2 puta jači nukleofil nego Br^- . Fluoridni jon je još jača baza. Kao posledica toga, u polarnim aprotičnim rastvaračima, kao što je nitrometan, koji je dobar rastvarač za ovu reakciju, F^- nadvladava ostale halogenidne jone za vezivanje sa intermedijskim karbokatjonom u $\text{S}_{\text{N}}1$ -reakcijama.

Polarni aprotični rastvarači

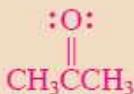
- rastvaranje soli
- nema vodoničnih veza
- formiranje ogoljenog anjona



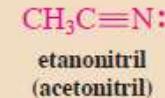
Povećanje nukleofilnosti
povećanje baznosti

TABELA 6-5

Polarni aprotični rastvarači



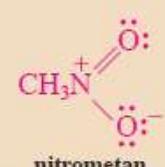
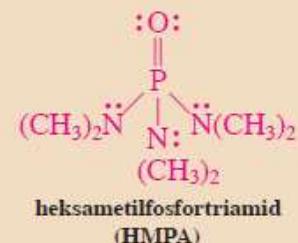
propanon
(aceton)



N,N-dimetilformamid
(DMF)



dimetilsulfoksid
(DMSO)



nitrometan

TABELA 6-6

Relativne brzine S_N2 -reakcija jodmetana sa hloridnim jonom u različitim rastvaračima



Rastvarač		Vrsta	Relativna brzina (k_{rel})
Formula	Ime		
CH_3OH	metanol	protični	1
HCONH_2	formamid	protični	12,5
HCONHCH_3	<i>N</i> -metilformamid	protični	45,3
$\text{HCON(CH}_3)_2$	<i>N,N</i> -dimetilformamid	aprotični	1.200.000

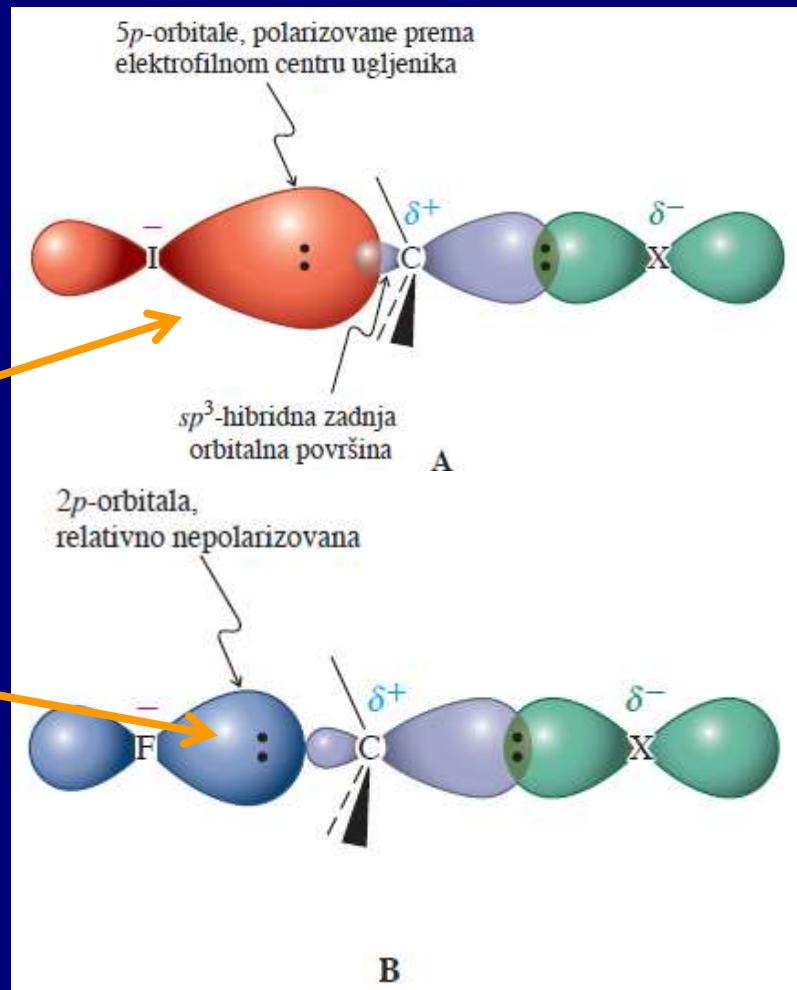
Za neutralne nukleofile isti je trend kao i za naelektrisane: nukleofilnost se povećava odozgo nadole u grupi periodnog sistema, ali uglavnom zbog polarizabilnosti



Povećanje polarizabilnosti pojačava nukleofilnu moć i kod nanelektrisanih nukleofila

Više polarizovano

Manje polarizovano



Redosled nukleofilnosti zavisi od:

- naelektrisanja
- bazonosti
- polarizabilnosti
- vodoničnih veza

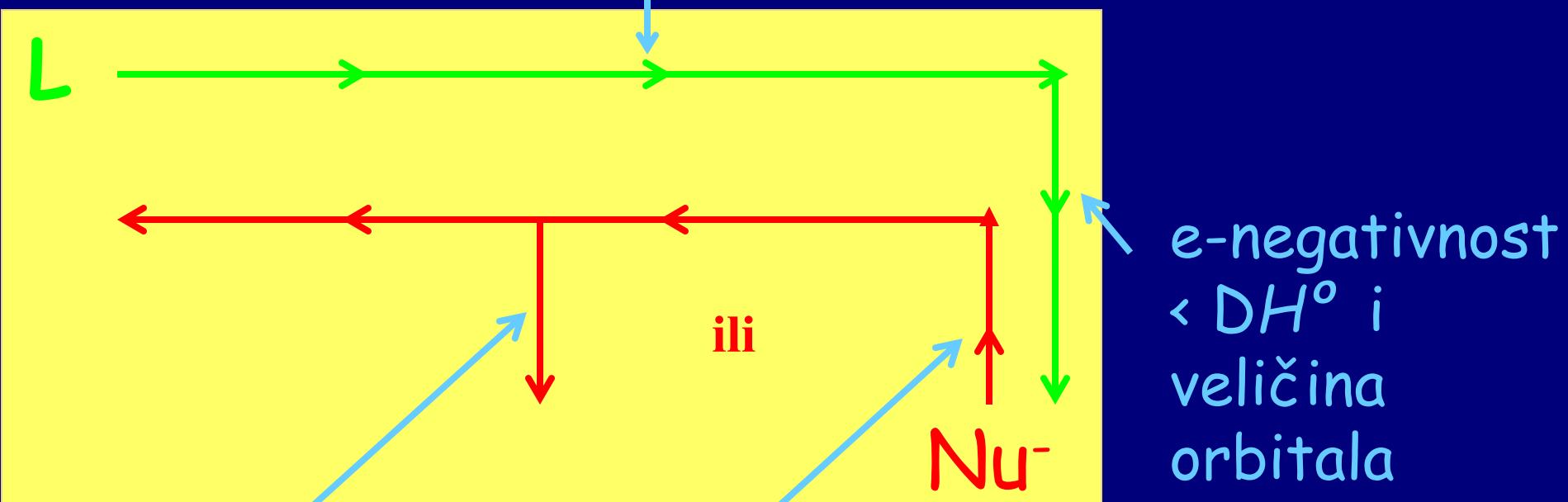
TABELA 6-7

Relativne brzine reakcija različitih nukleofila sa jodmetanom u metanolu

Nukleofil	Relativna brzina
CH ₃ OH	1
NO ₃ ⁻	~32
F ⁻	500
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CO}^- \end{array}$	20.000
Cl ⁻	23.500
(CH ₃ CH ₂) ₂ S	219.000
NH ₃	316.000
CH ₃ SCH ₃	347.000
N ₃ ⁻	603.000
Br ⁻	617.000
CH ₃ O ⁻	1.950.000
CH ₃ SeCH ₃	2.090.000
CN ⁻	5.010.000
(CH ₃ CH ₂) ₃ As	7.940.000
I ⁻	26.300.000
HS ⁻	100.000.000

Poanašanje u periodnom sistemu:

elektronegativnost > DH^o i veličina orbitala



Protični rastvarači, "ogoljeni" anjoni,
polarizabilnost

Aprotični rastvarači

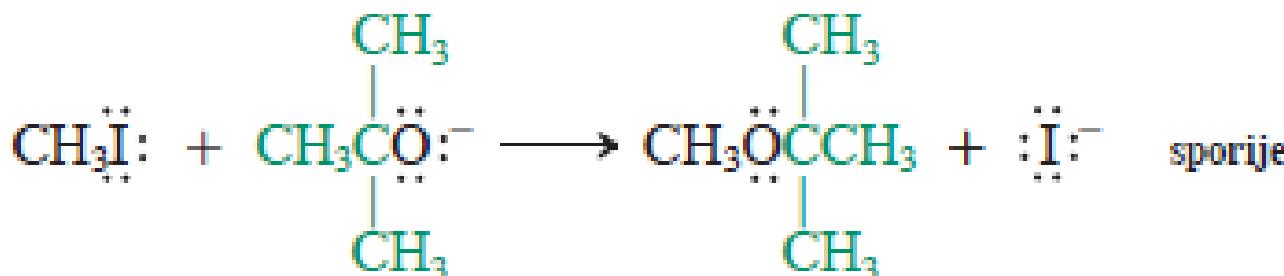
Sterni Efekti

sterno zaklonjeniji nukleofili su slabiji
reagensi

Sterni efekat za L: veći = bolji

Sterni efekat za Nu: veći = lošiji,

e.g., $\text{CH}_3\text{O}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$



Voluminozni nukleofili sporije reaguju

Uticaj strukture supstrata na S_N2 reakcije:

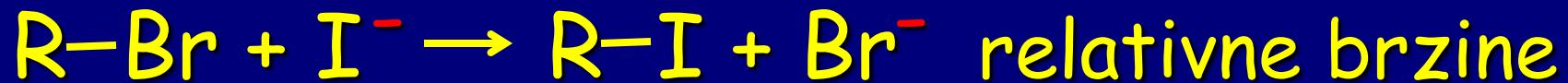
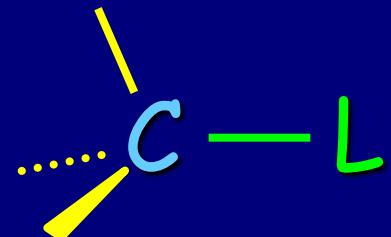
- račvanje u α -položaju
- račvanje u β -položaju

TABELA 6-8

Relativne brzine S_N2 reakcije račvastih bromalkana sa jodidnim jonom

Bromalkan	Brzina
CH_3Br	145
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHBr} \end{array}$	0,0078
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CBr} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	zanemarljivo

Sterni efekti oko elektrofila



Alfa naspram beta račvanja:

α :	CH_3	CH_3CH_2	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
	145	1	0.078	0

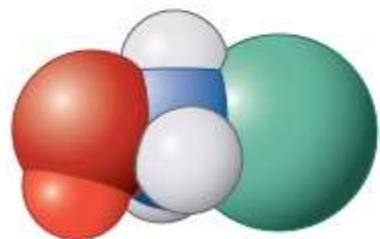
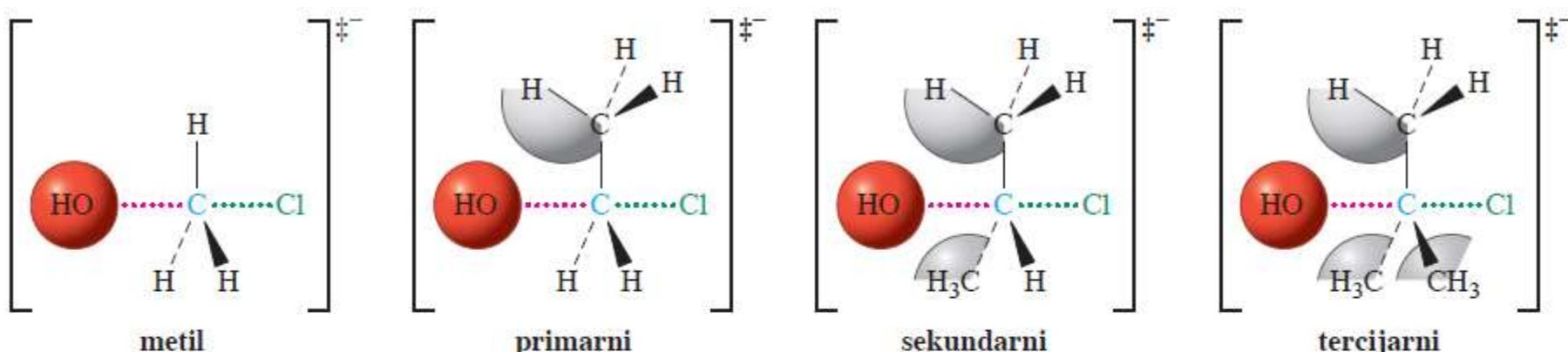
0

Drugu
mehanizam

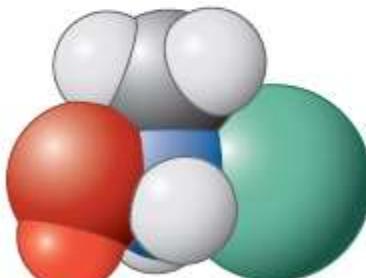
β :	CH_3CH_2	$CH_3CH_2CH_2$	$(CH_3)_2CHCH_2$	$(CH_3)_3CCH_2$
	1	0.8	0.03	sporo! 10^{-5}

Relativna reaktivnost S_N2 -zamene halogenalkana

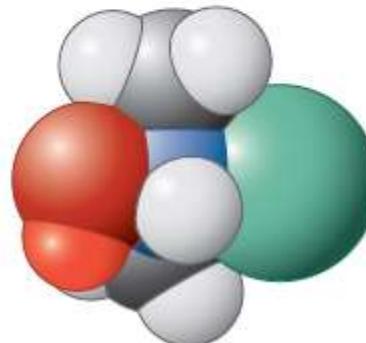
metil > primarni > sekundarni > tercijarni
brzo sporije vrlo sporo ne reguje



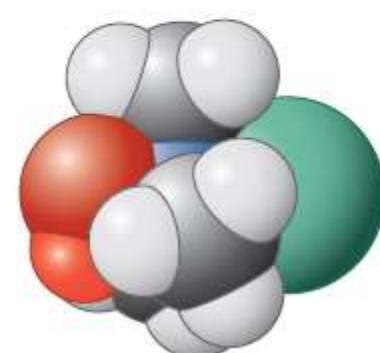
A



B

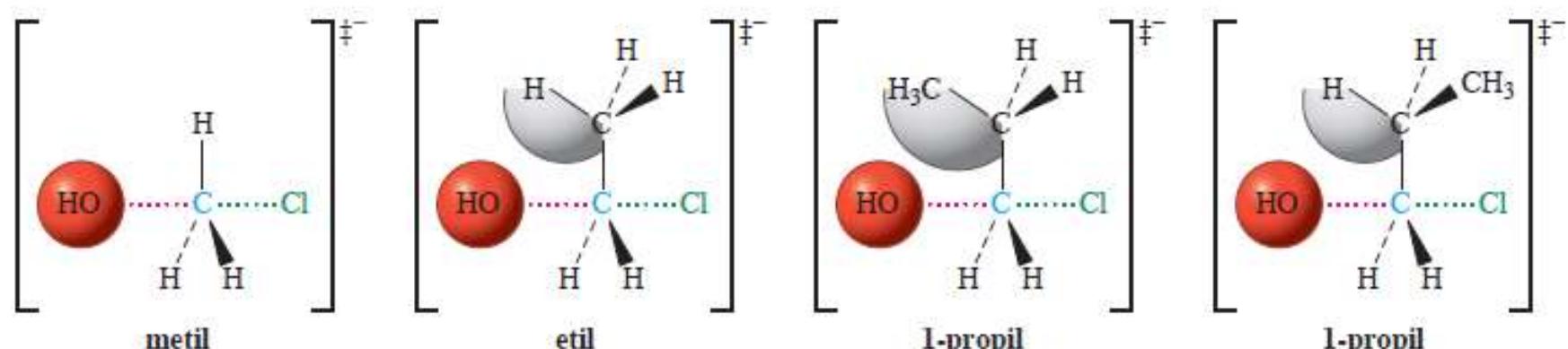


C



D

Sa produženjem niza smanjuje se S_N2 reaktivnost hlorometana do 1-hlorpropana. Viši halogenalkani reaguju gotovo istom brzinom kao i 1-hlorpropan

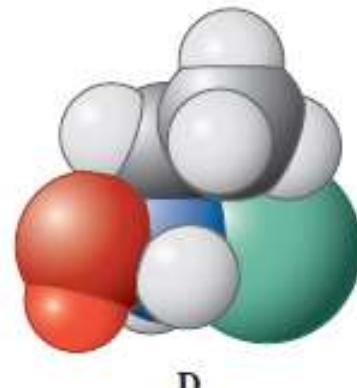
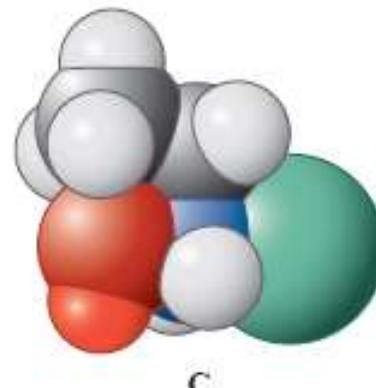
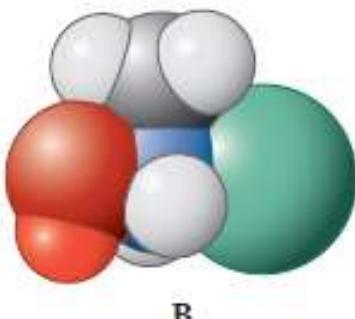


(minimum sternih odbijanja)

(jedan od vodonikovih atoma leži na putanji prilaza nukleofila)

(više sternih odbijanja između metil-grupa i dolazećeg nukleofila)

(slično kao kod etil-grupe)



Račvanje u susedstvu reagujućeg ugljenika usporava supstituciju.

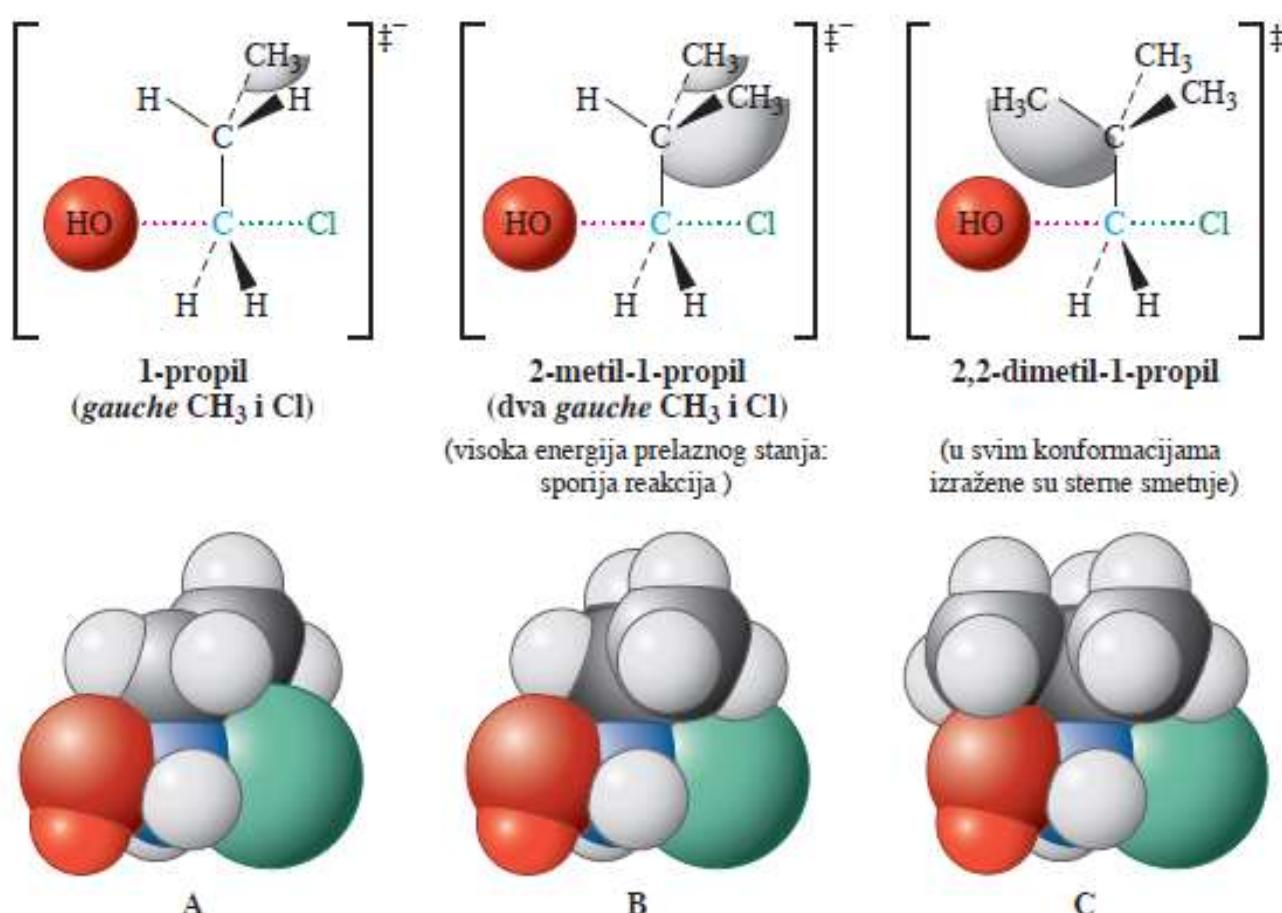


TABELA 6-9

Relativna reaktivnost račvastih bromalkana sa jodidnim jonom

Bromalkan	Relativna brzina
$\text{H}-\text{CCH}_2\text{Br}$	1
$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{Br}$	0,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{Br}$	0,03
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{Br}$	$1,3 \times 10^{-5}$

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 ($\text{Na}^+ \text{SeCH}_3^-$).

Vežba 6-16

Predvidite relativne kiselosti članova datih grupa. Ako je neophodno, pomognite se odeljkom 2-2. (a) H_2S , H_2Se ; (b) PH_3 , H_2S ; (c) HClO_3 , HClO_2 ; (d) HBr , H_2Se ; (e) NH_4^+ , H_3O^+ . 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) ^-OH , ^-SH ; (b) ^-PH_2 , ^-SH ; (c) I^- , ^-SeH ; (d) HOSO_2^- , 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) CH_3SCH_3 ili CH_3S^- ; (b) CH_3NH^- ili CH_3NH_2 ; (c) HSe^- ili H_2Se .

Vežba 6-19

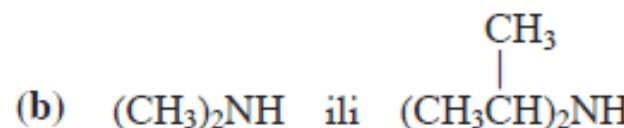
U svakom od sledećih parova molekula predvidite koji je molekul nukleofilniji: (a) $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ili $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$; (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Se}^-$ ili Br^- ; (c) H_2O ili HF .

Vežba 6-20

Koje su reakcione vrste reaktivnije: (a) CH_3SH ili CH_3SeH ; (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?

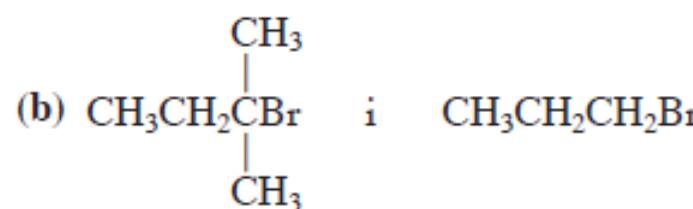
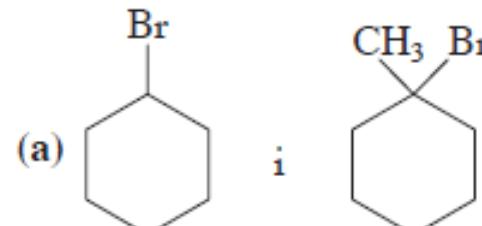


Vežba 6-22

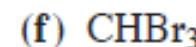
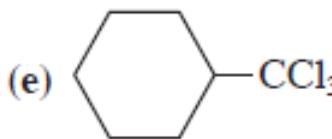
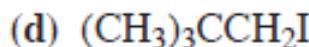
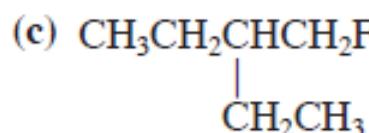
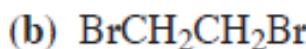
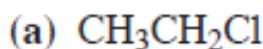
Dejstvom NaOH u DMF-u na 5-hlor-1-butanol, $:\ddot{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H}$, brzo nastaje jedinjenje molekulske formule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Predložite strukturu ovog proizvoda i mehanizam njegovog dobijanja.

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 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$.

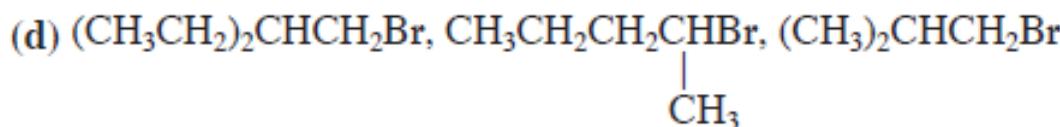
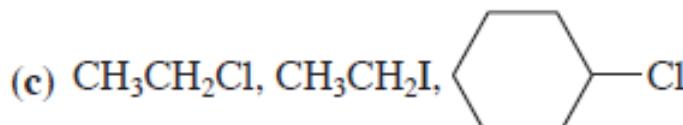
31. Kod svakog strukturnog izomera iz zadataka 29 i 30 identifikujte sve stereocentre i odredite ukupan broj stereoizomera svake strukture.

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.

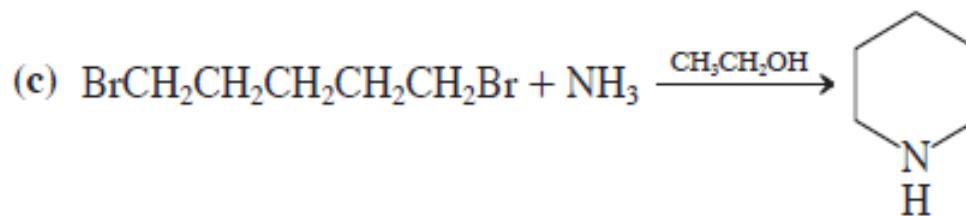
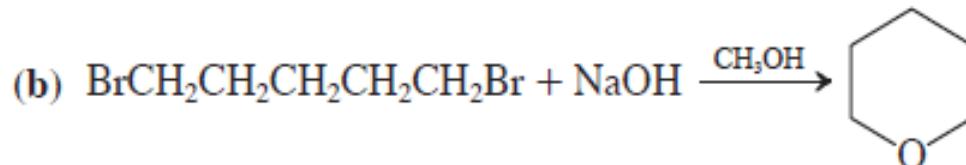
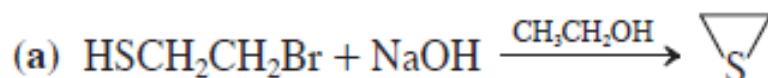
33. U zadatku 32 može se nacrtati i druga Lewis-ova struktura jednog nukleofila. (a) Pronadite ga, i nacrtajte alternativnu strukturu (ona je samo drugi rezonancioni oblik). (b) Da li u ovom drugom rezonacionom obliku nukleofila postoji drugi nukleofilni atom? Ako je tako, ponovo napišite reakciju iz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

47. Poredajte svaku grupu molekula po redosledu povećanja S_N2 -reaktivnosti.

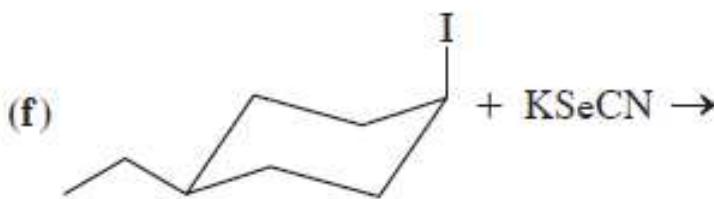
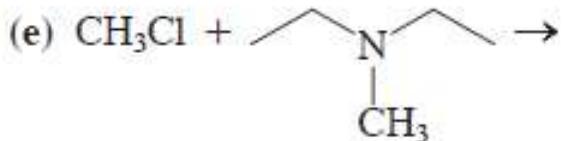
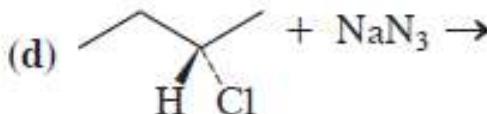
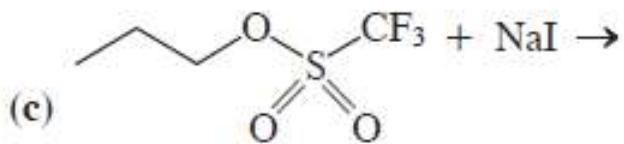
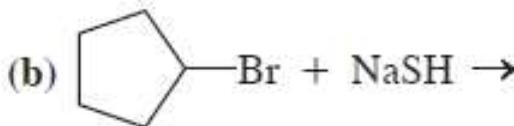
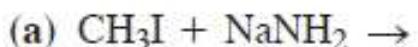
- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, CH_3Br , $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$
(b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$



50. Objasnite mehanistički rezultate prikazanih transformacija.



34. U svakoj od prikazanih reakcija odredite nukleofil, njegov nukleofilni atom, elektrofilni atom u molekulu supstrata i odlazeću grupu. Napišite koji su organski proizvodi reakcija.



36. Napišite proizvode svake od dole navedenih bimolekulskih supstitucija. Rastvarač je naveden iznad reakcionih strelica.

