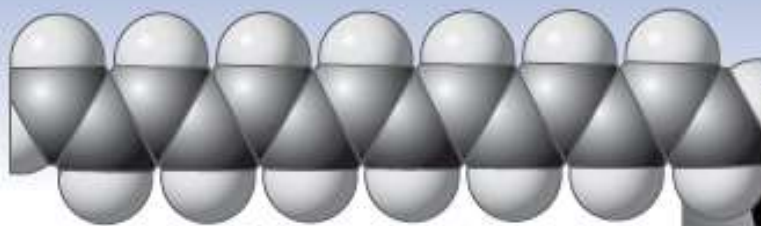


Delokalizovani pi-sistemi

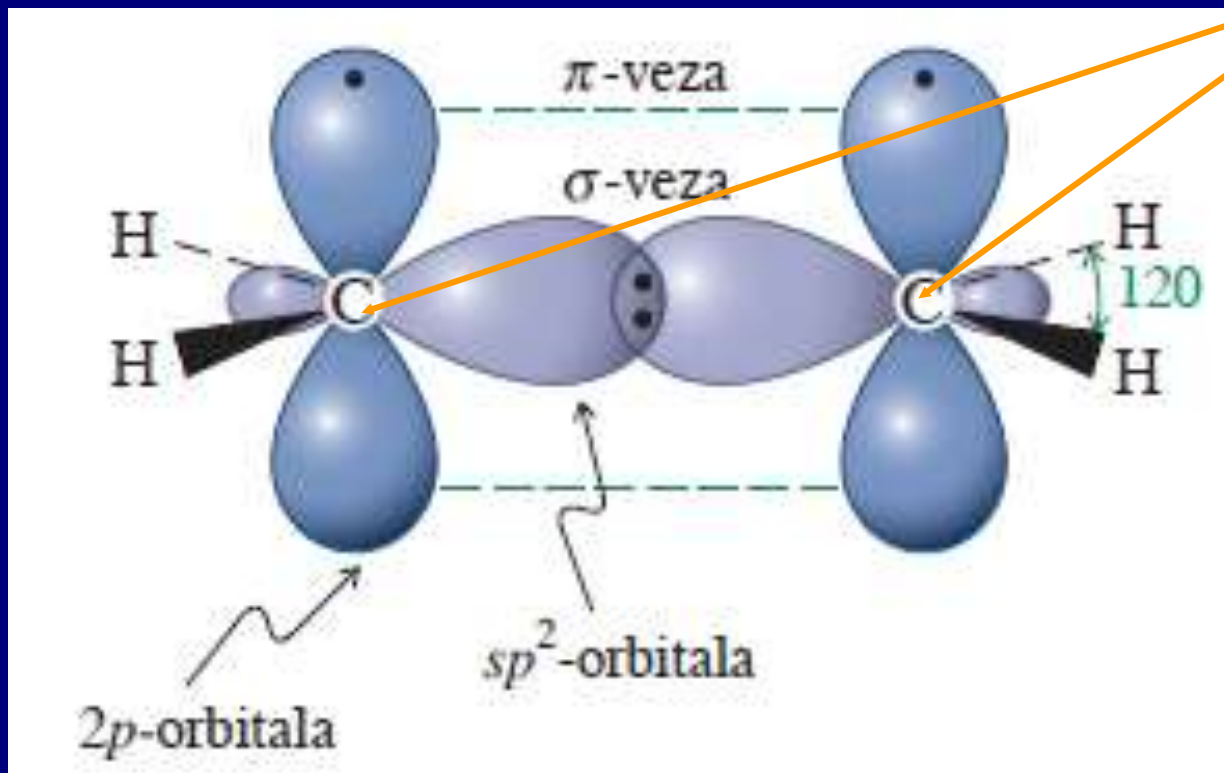
Proučavanje ultraljubičastom i vidljivom spektroskopijom



Ova crna, sjajna, savitljiva folija je poliacetilen (polietin), dobijen polimerizacijom gasovitog etina na zidovima prikazanog reakcionog suda. Poliacetilen je prvi sintetisani organski polimer koji provodi struju. Koristi se kao folija za pakovanje računarskih komponenti da bi se uklonio statički elektricitet.

Delokalizovani π -sistemi

Nastanak dvostruke veze kod etena

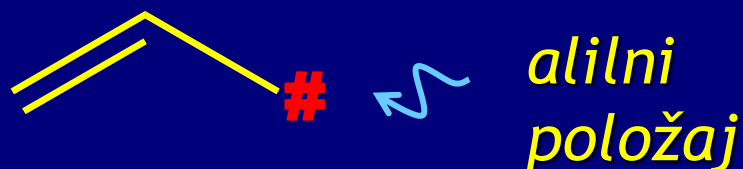


Trigonalni C atomi

π veza bogata elektronima:
napad E^+
adicija $R\cdot$

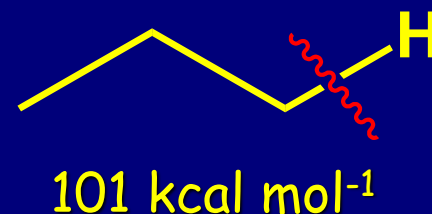
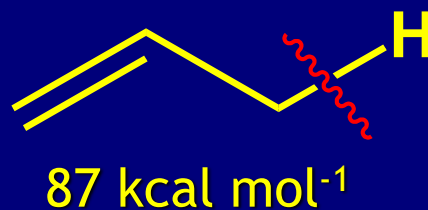
Režnjevi p -orbitala:
normalni na sigma ravan,
međusobno paralelni

2-Propenil (Alil) sistemi

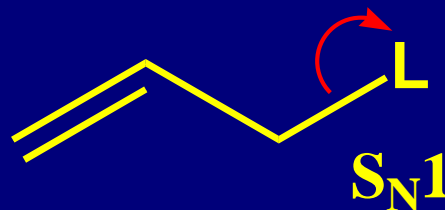


Zamenom jednog atoma vodonika sa sp^2 -hibridizovanim ugljenikom dobija se alilni sistem

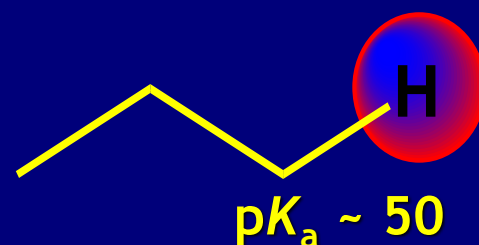
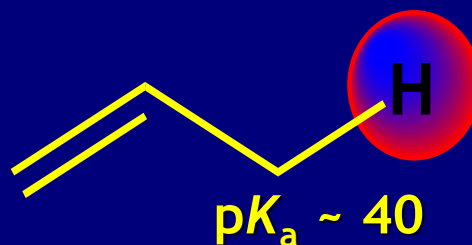
a. jačina veze



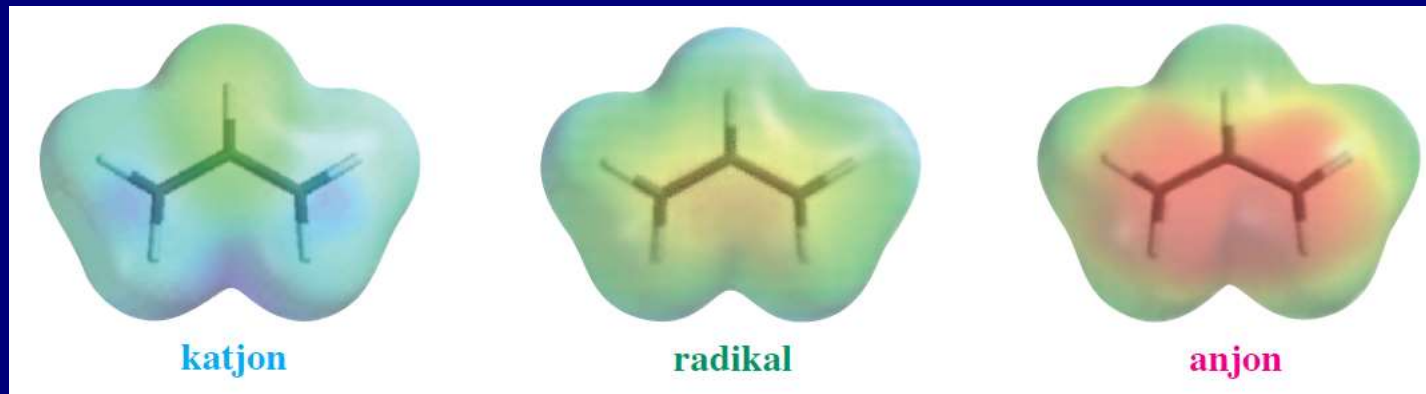
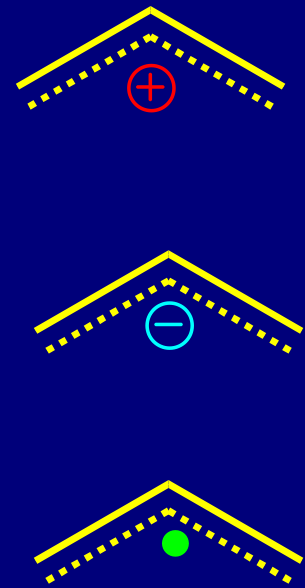
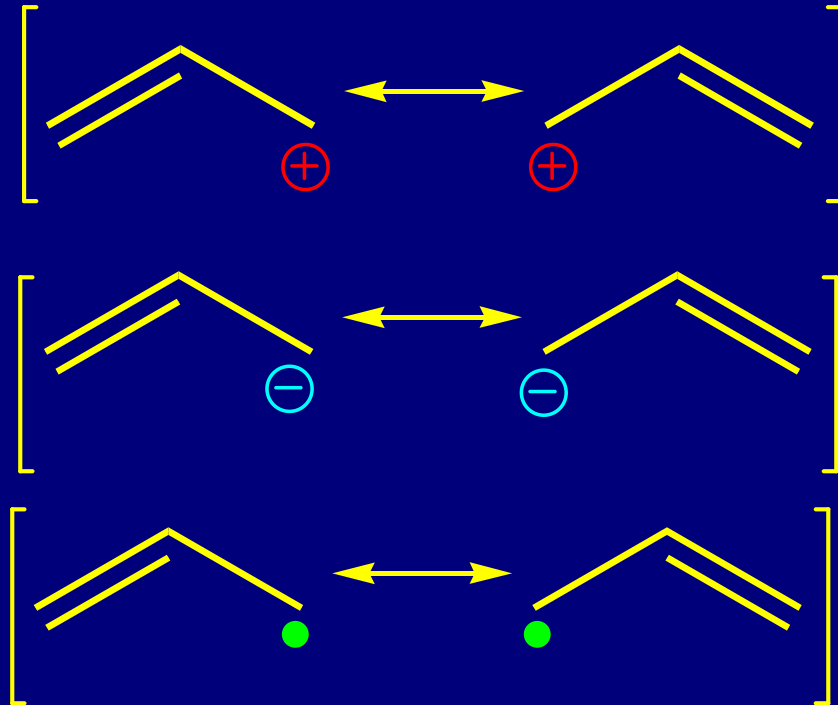
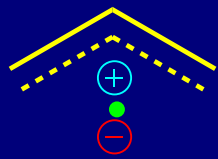
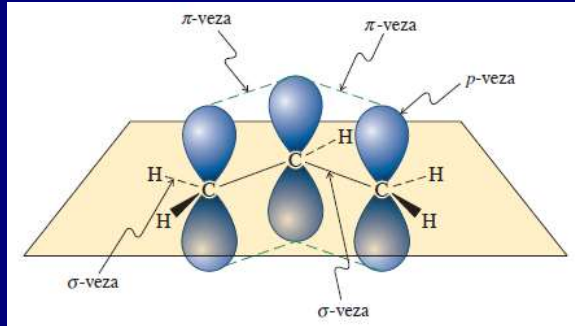
b. reaktivnost alilnog položaja kao R_{sec}X



c. kiselost



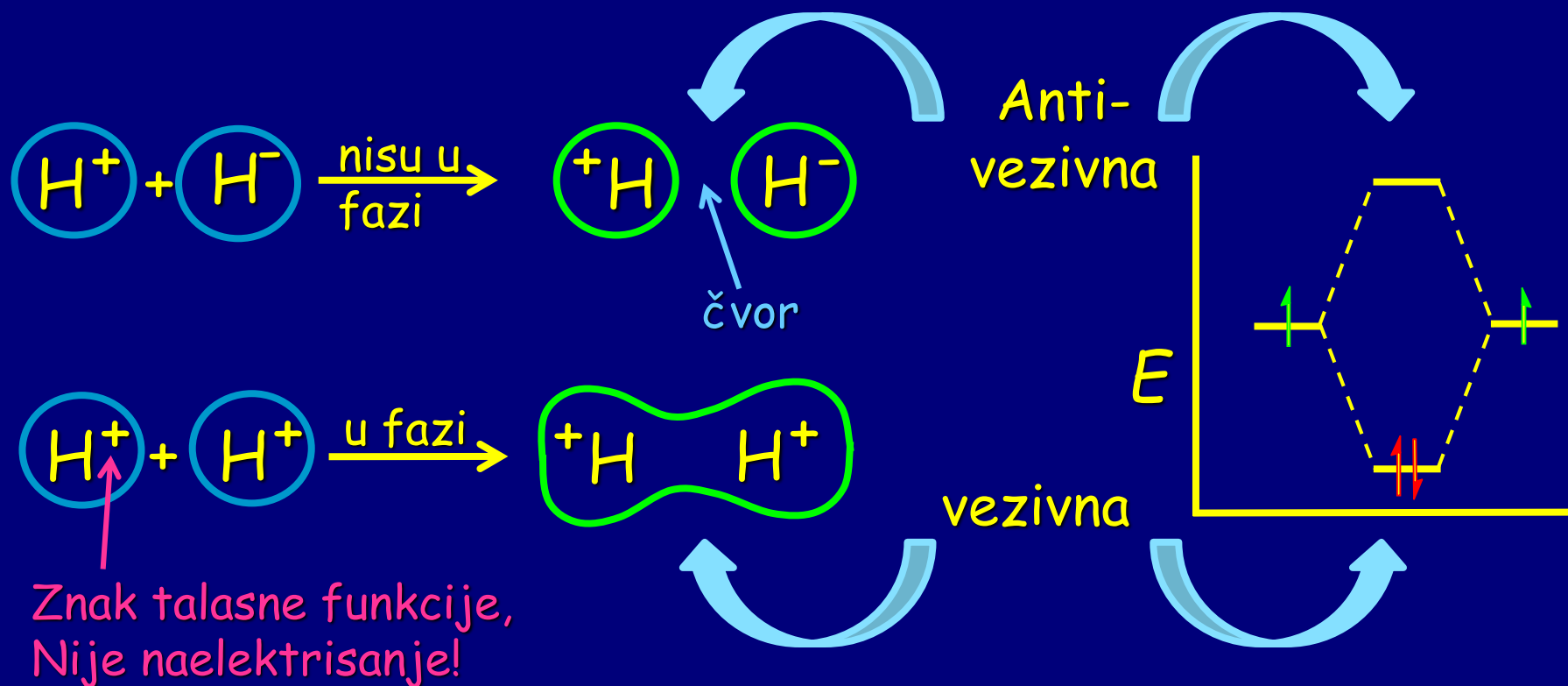
Stabilizacija alilnih sistema rezonancijom



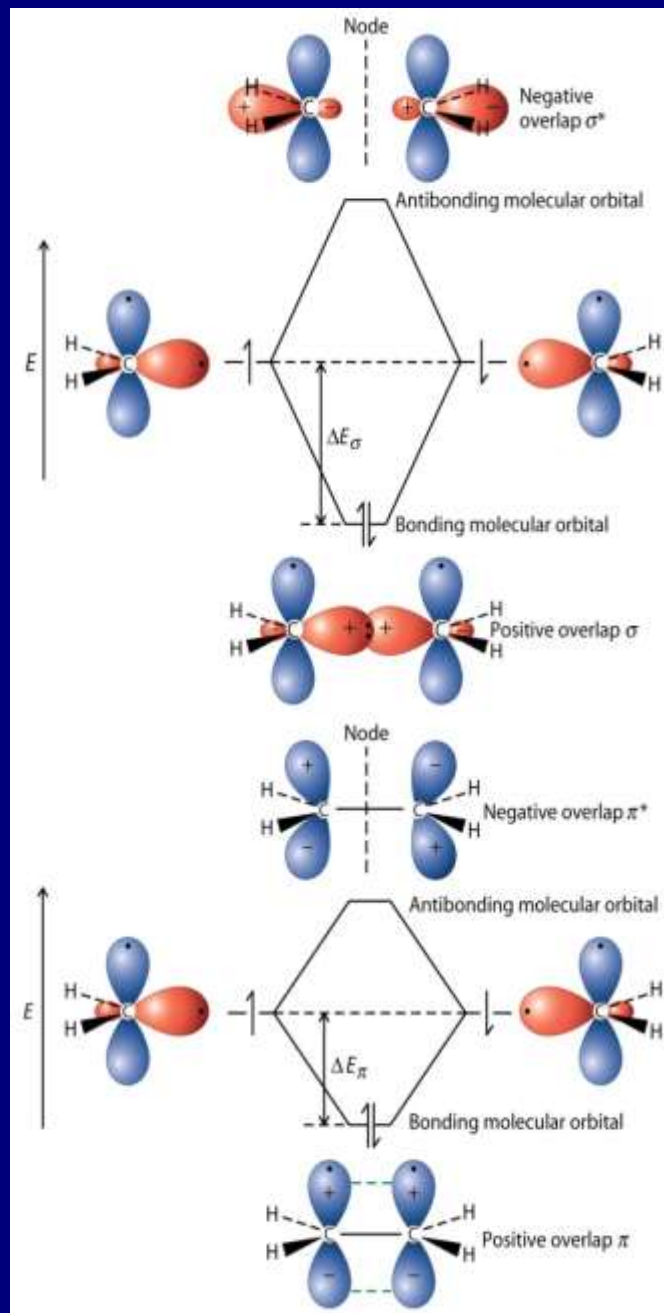
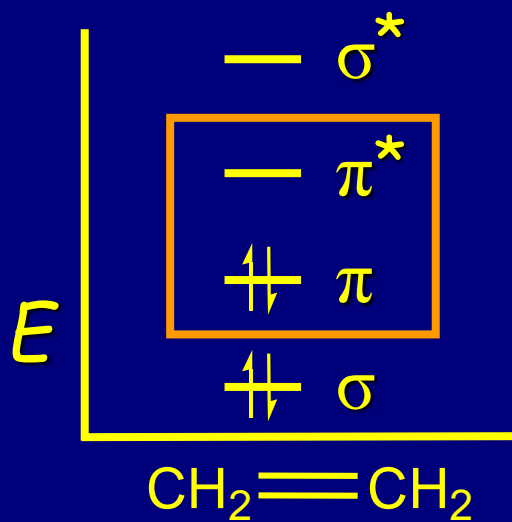
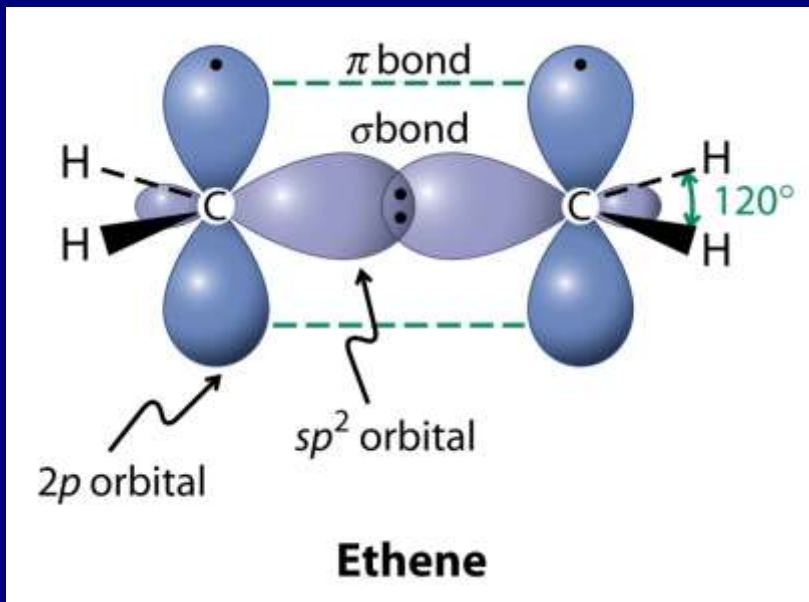
Molekulsko-orbitalna slika alilnih sistema

3 p orbitale \longrightarrow 3 molekulske orbitale !!!

Veze nastaju preklapanjem orbitala

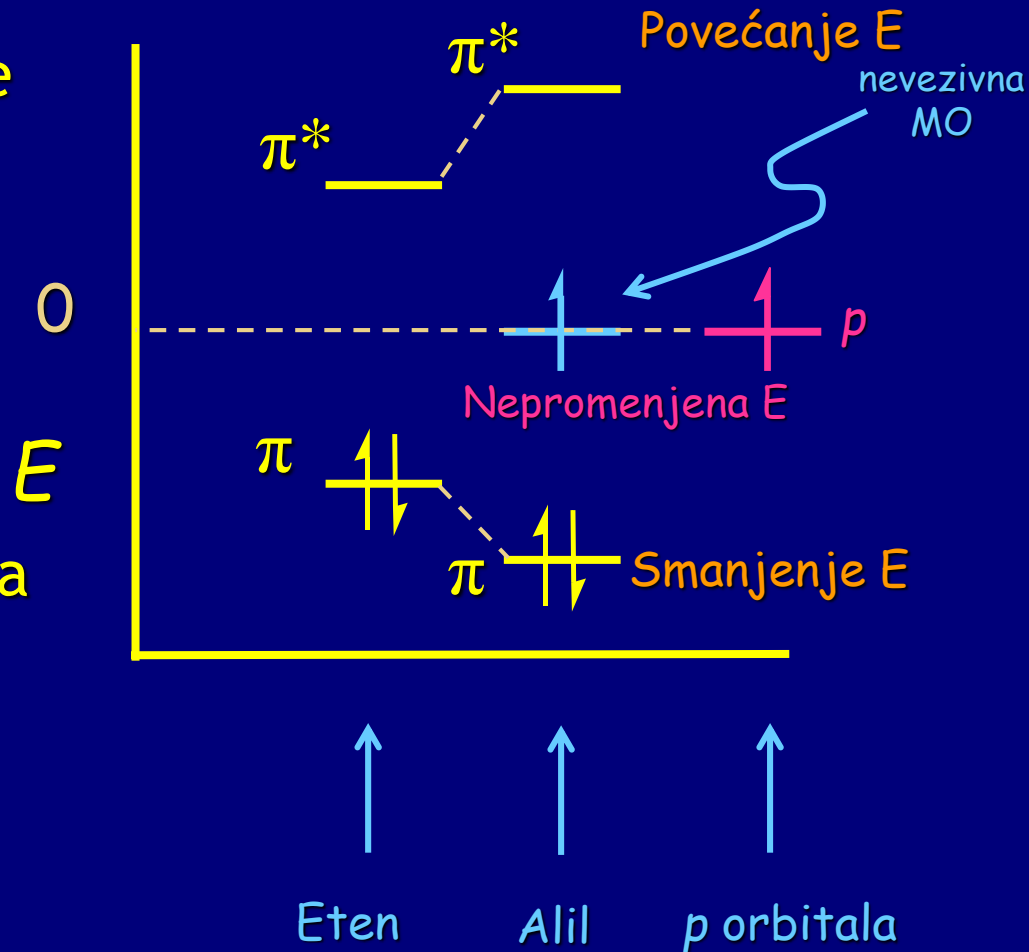


ETEN

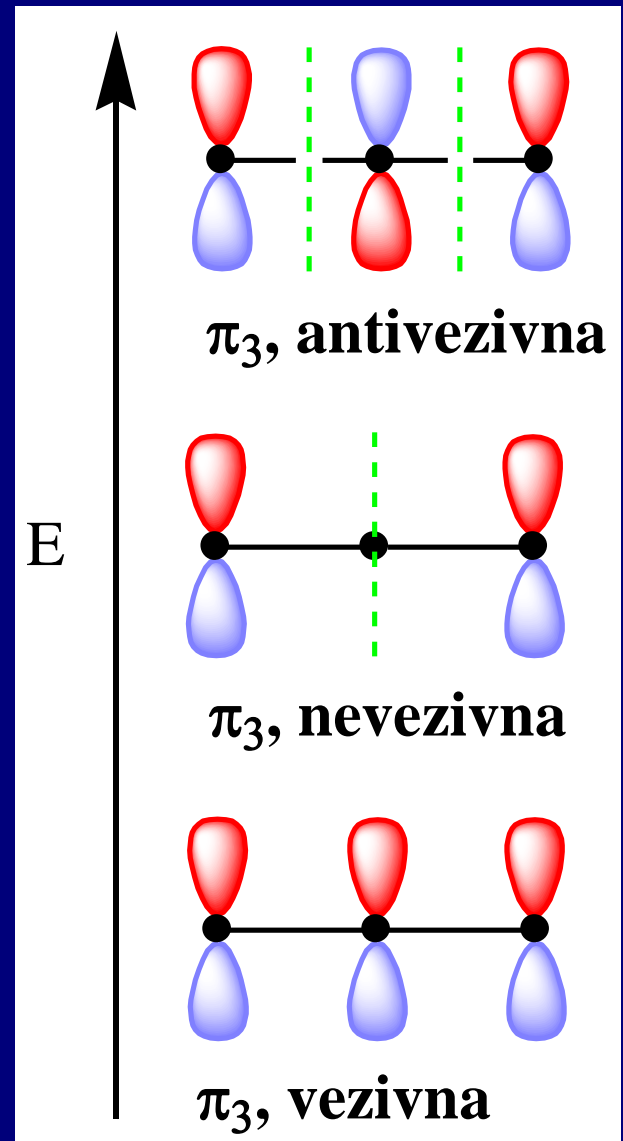
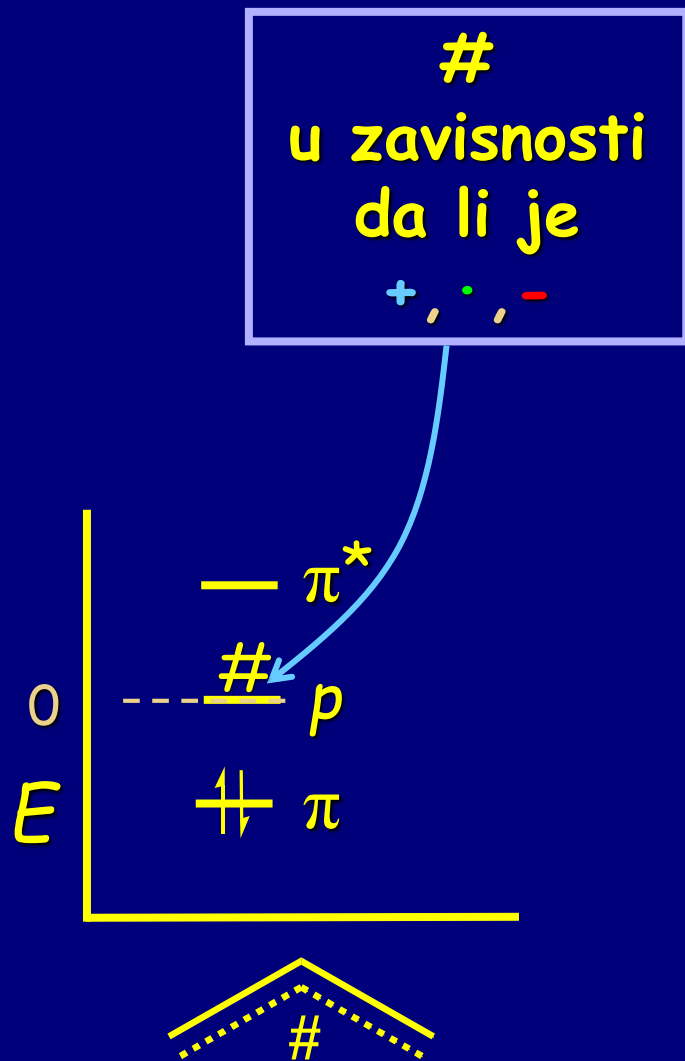


Interakcije između orbitala

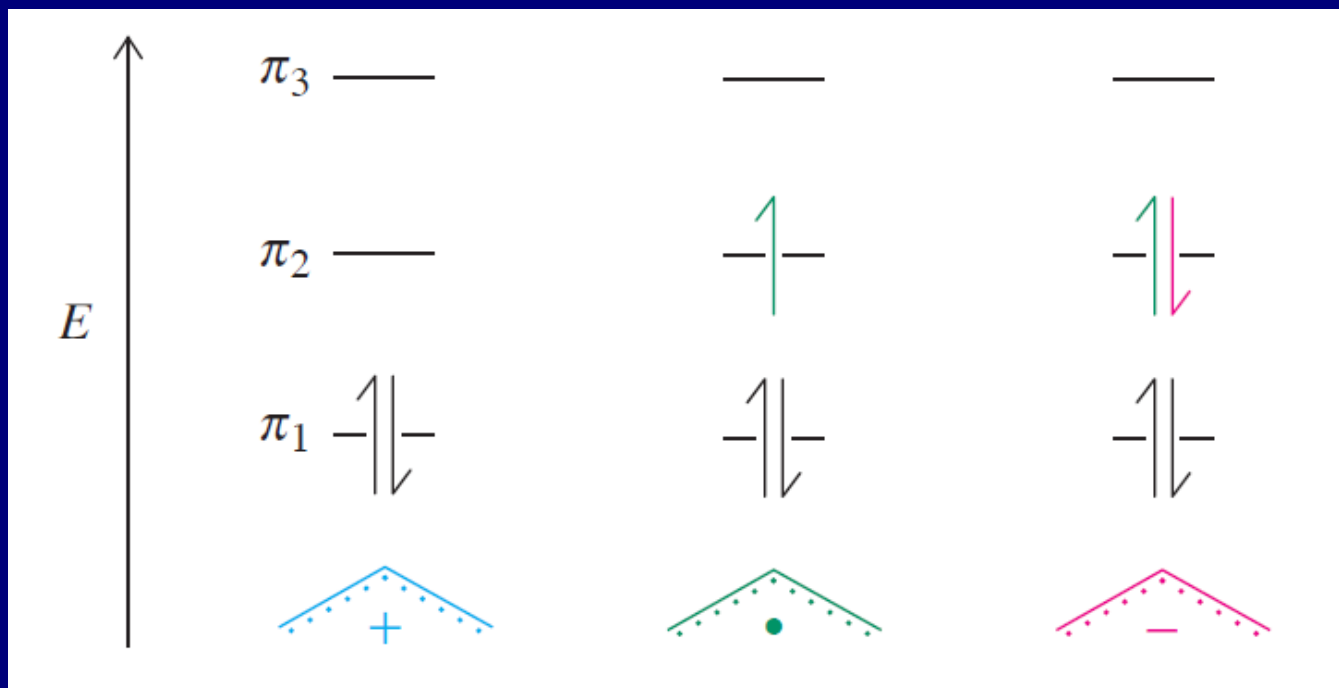
- 1) Interakcija sa π vezivnom orbitalom dovodi do povećanja energije za p orbitalu i sniženja energije za π vezivnu orbitalu.
- 2) Interakcija sa π nevezivnom orbitalom do snižavanja energije za p orbitalu (možemo reći da vraća na početnu energiju) a energija π antivezivne orbitale se povećava. Dva efekta na p orbitali se međusobno poništavaju.



MO slika alilnih sistema:



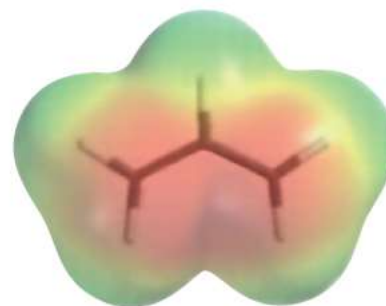
Popunjavanje 2-propenil π -molekulskih orbitala



katjon



radikal



anjon

Reaktivna kiselost, jačine C-H i C-C veza

	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	<	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
hibridizacija:	sp^3		sp^2		sp
pK _a :	50		44		25

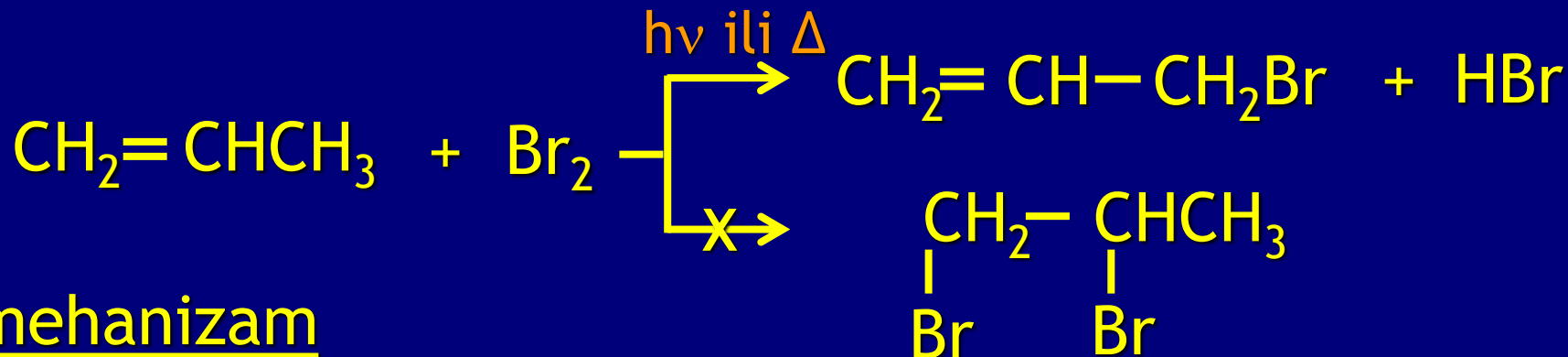
alilni C-H
pK_a = 40

C-C	90	173	229
C-H	101	111	131

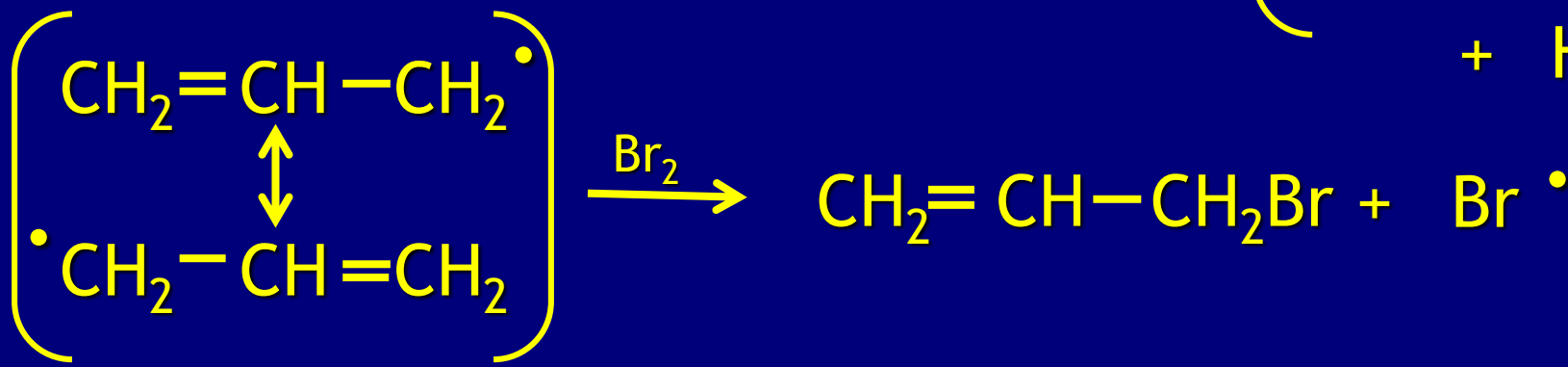
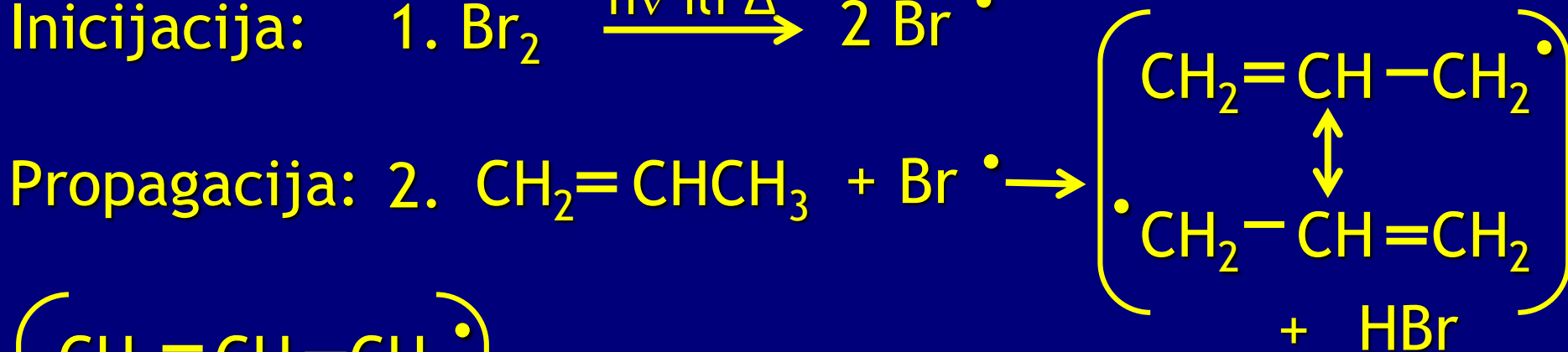
87

Reaktivnost alilnog položaja

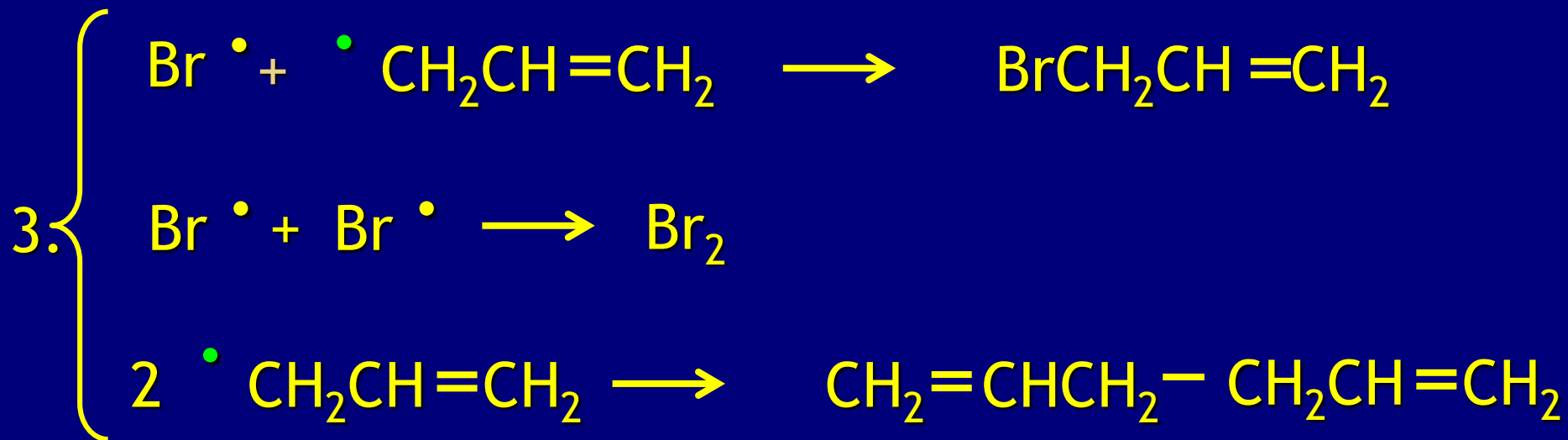
A. Radikalsko halogenovanje



mehanizam

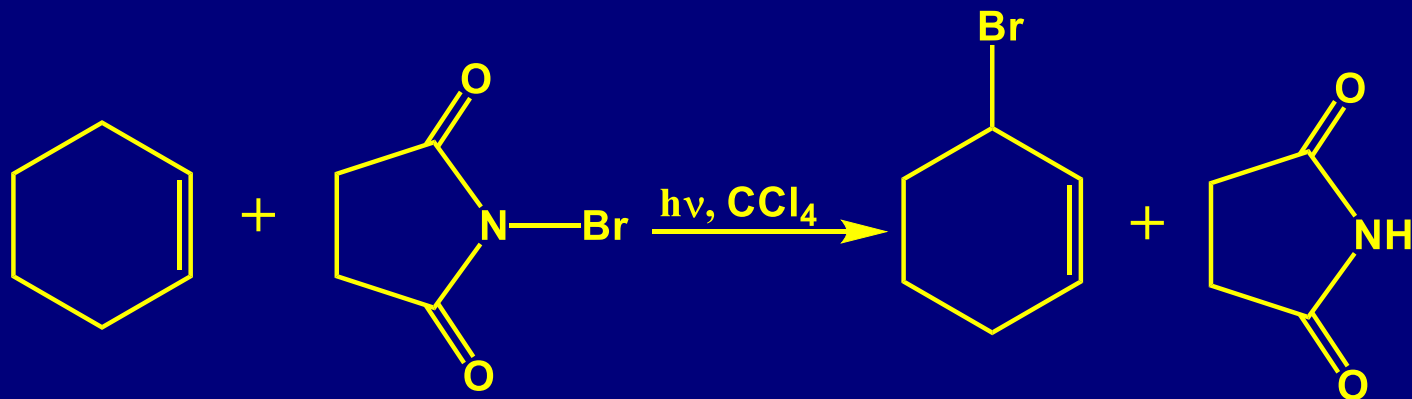
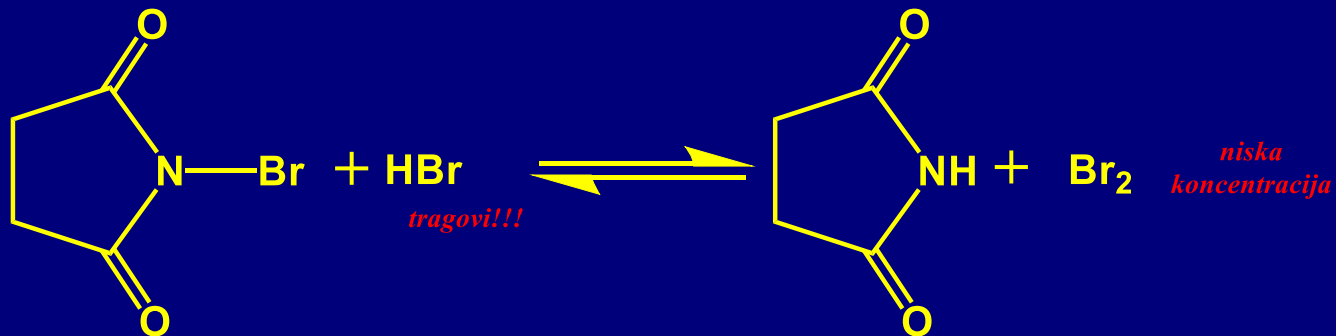


Terminacija:

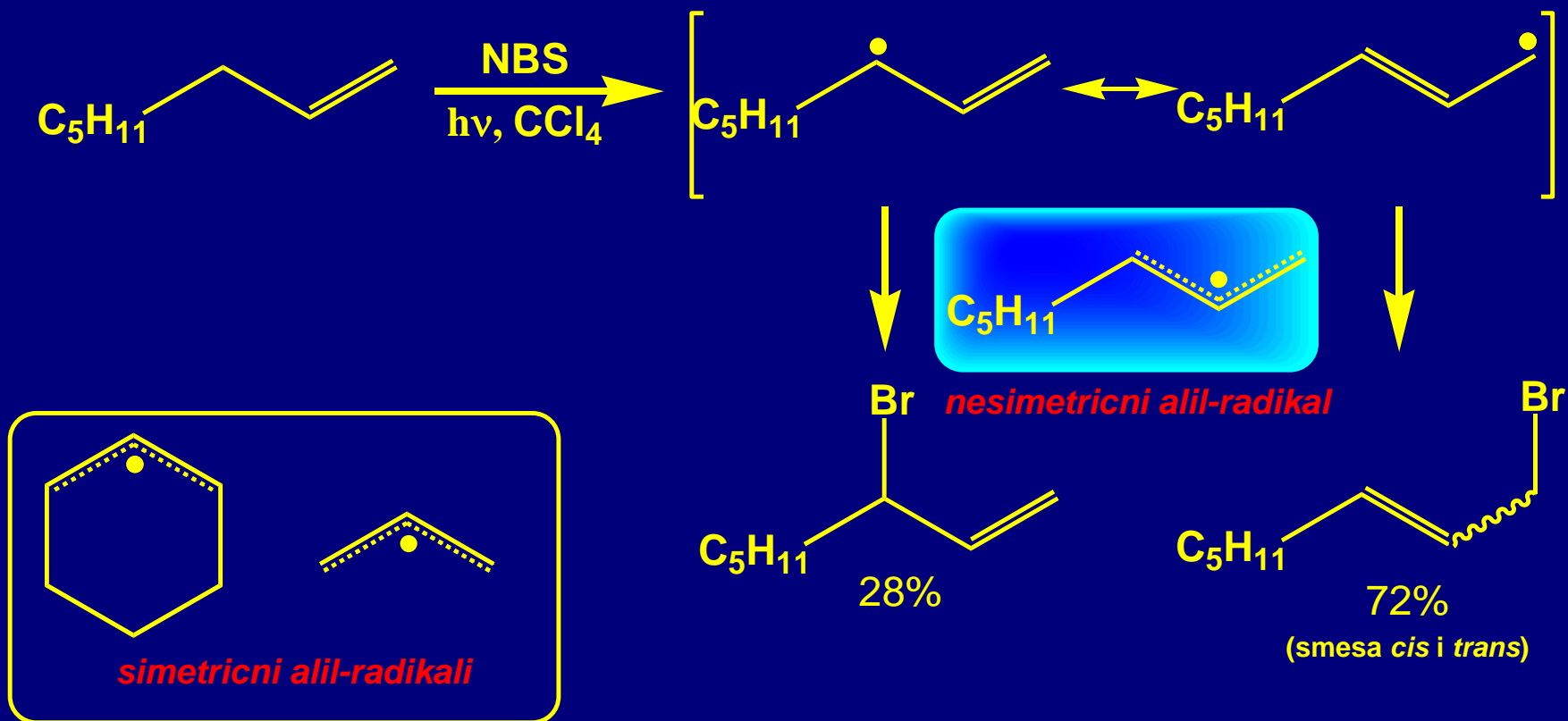


Različiti faktori dovode do terminacije!

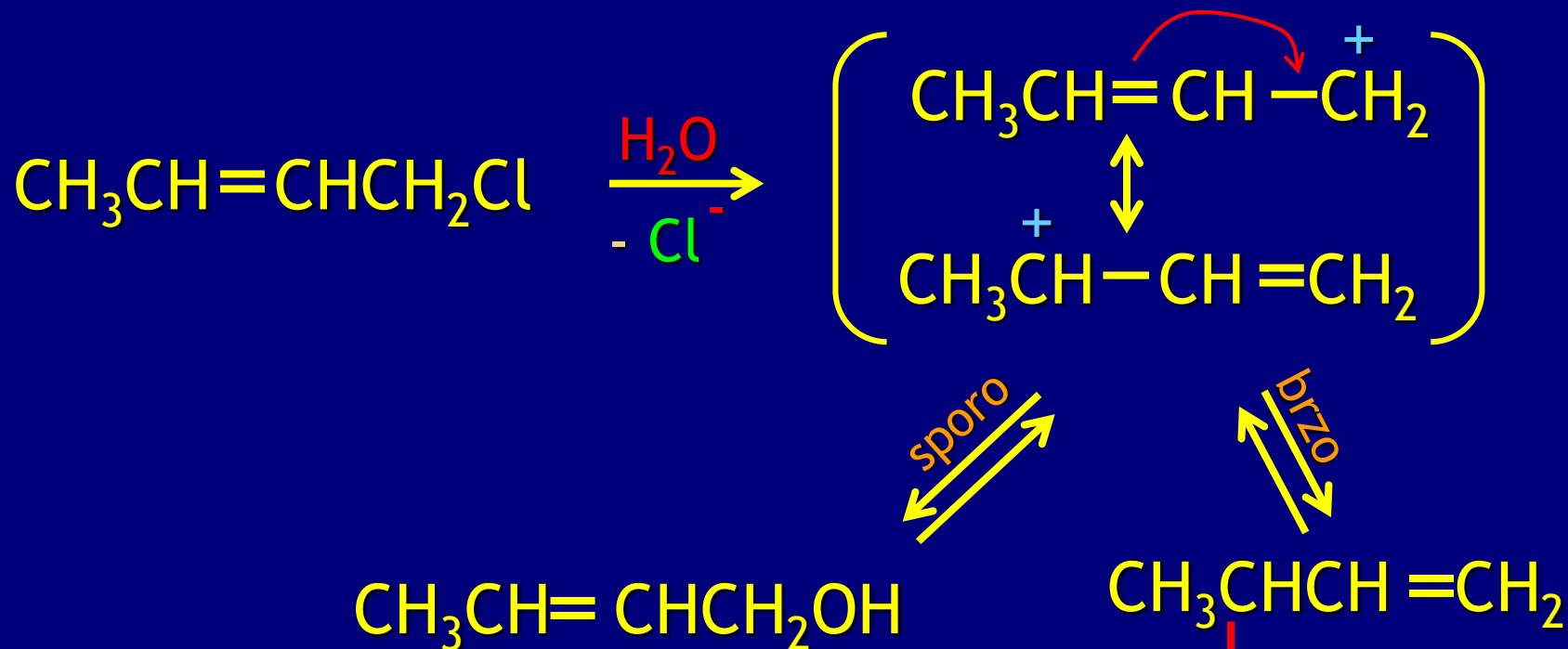
N-bromosukcinimid (NBS) kao reagens za alilno bromovanje



Iz propena i cikloheksena nastaju simetrični alil-radikali, i zato nastaje samo jedan proizvod prilikom alilnog halogenovanja. Kada u reakciji nastaje nesimetričan alil-radikal dobija se smesa proizvoda. Odnos proizvoda zavisi od radikalskog karaktera svakog proizvoda i od prelaznog stanja preko koga nastaje proizvod.

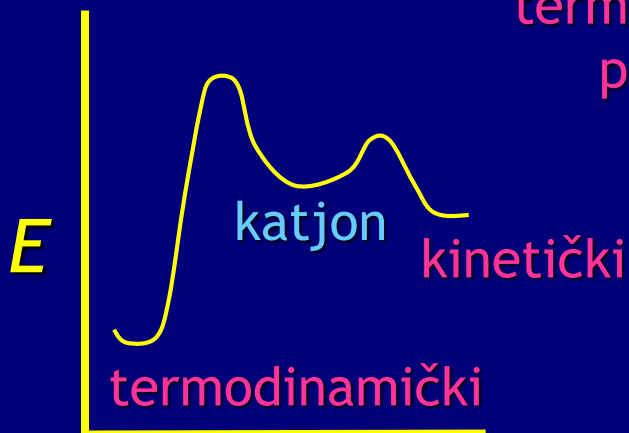


B. S_N1: stabilizacija alil-katjona

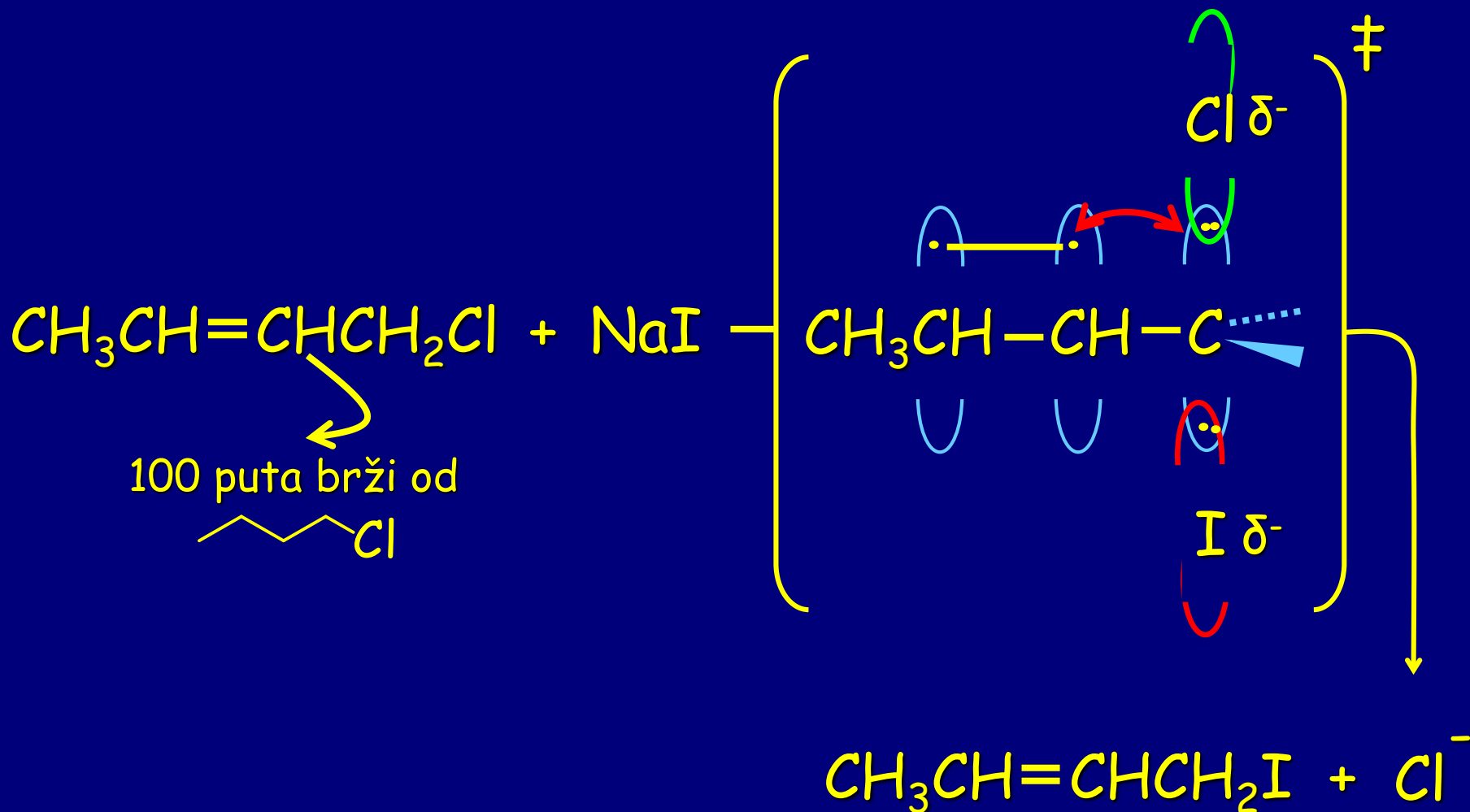


termodinamički
proizvod

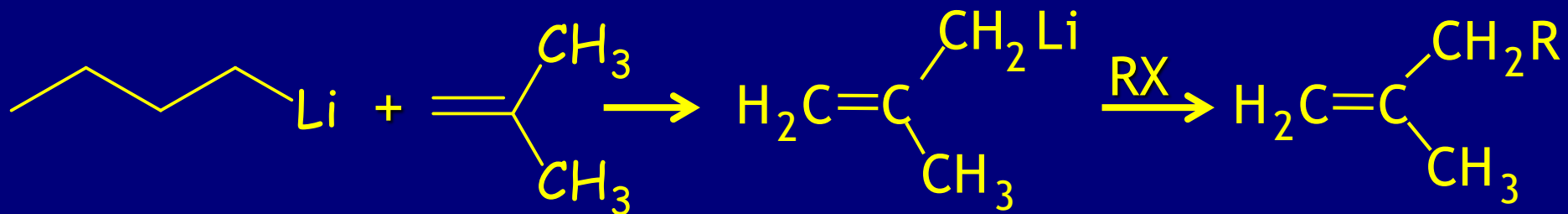
kinetički
proizvod



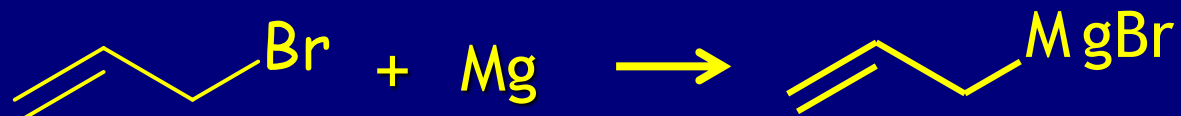
C. S_N2: stabilizovano prelazno stanje



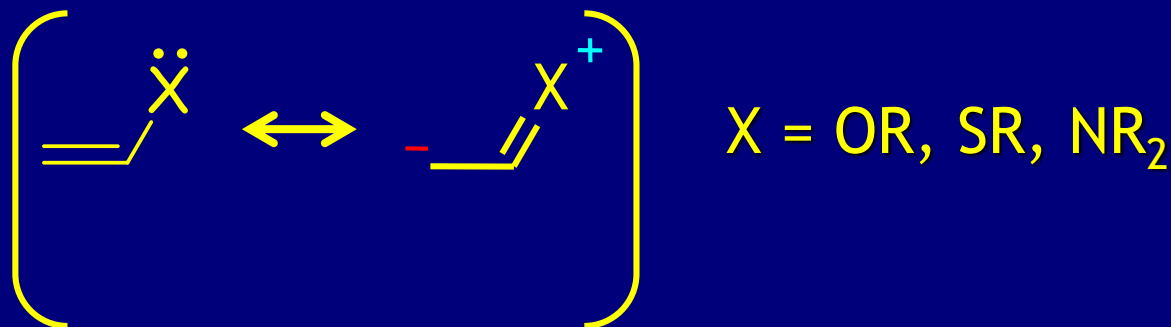
D. Alil-anjoni: alilni organometali



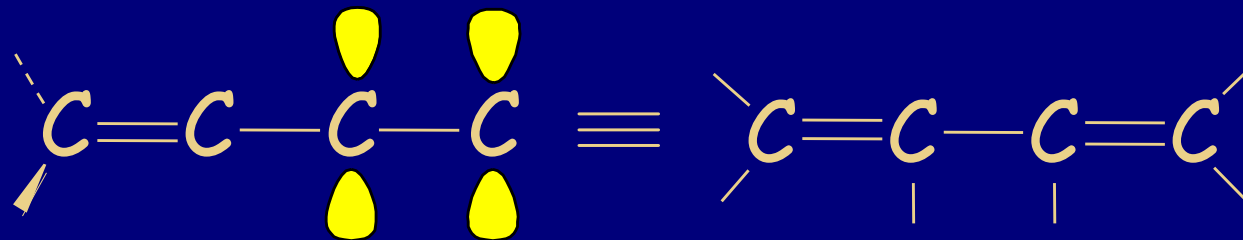
alil-grinjarevi reagensi:



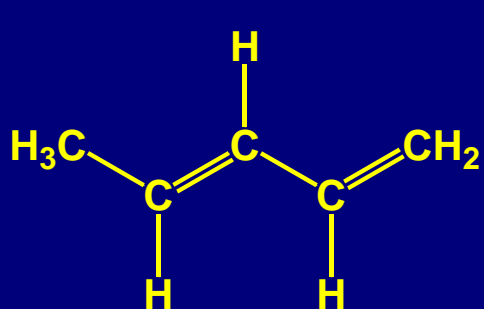
neutralni analozi alil-anjona:



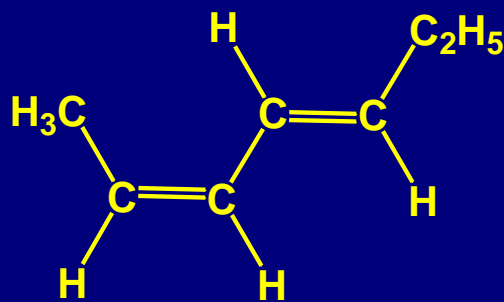
Konjugovane dvostruke veze



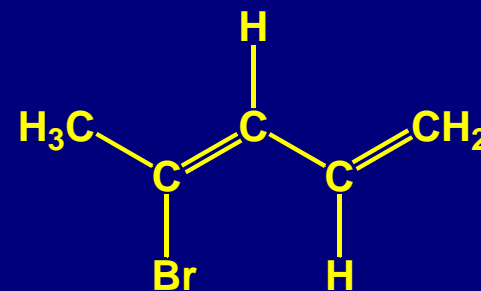
Nomenklatura: *cis/trans* *E/Z*



trans-1,3-pentadien



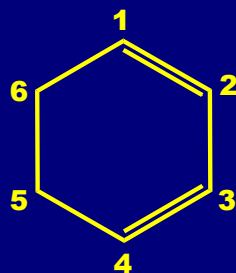
cis-2-*trans*-4-heptadien



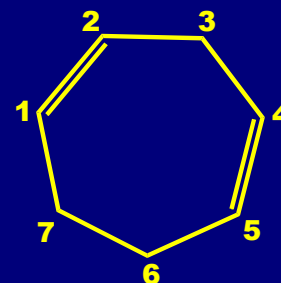
(*Z*)-4-brom-1,3-Pentadien



cis-1,4-heptadien

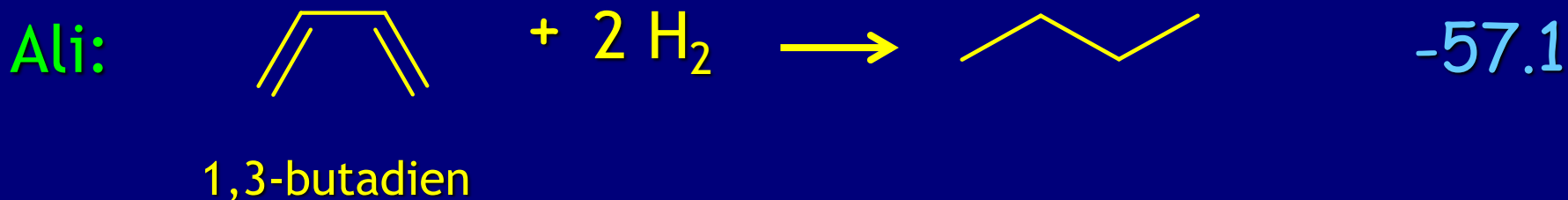
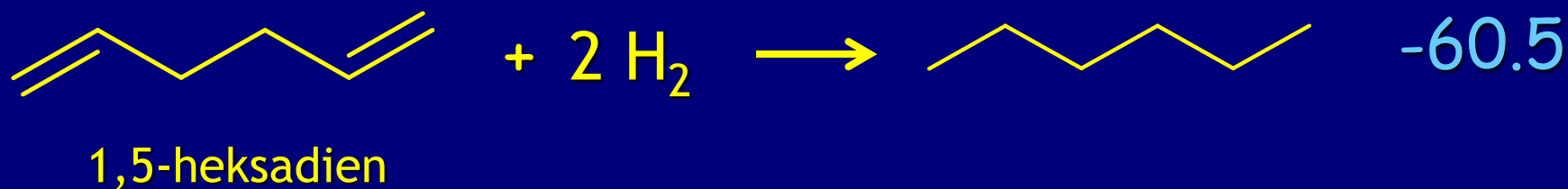
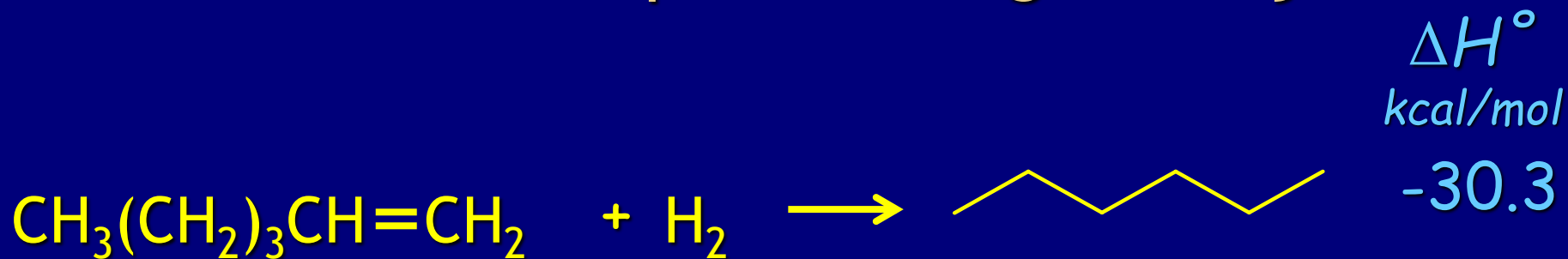


1,3-cikloheksadien



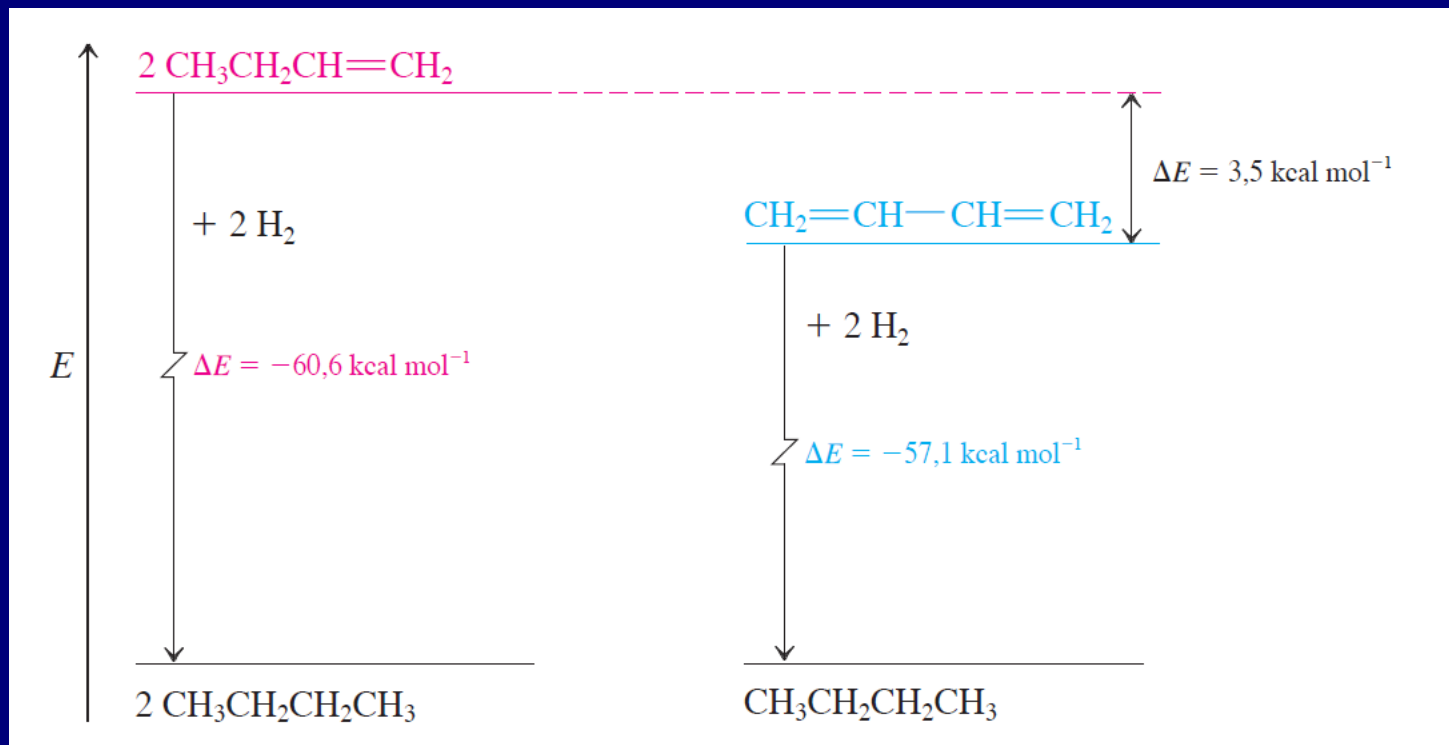
1,4-cikloheptadien

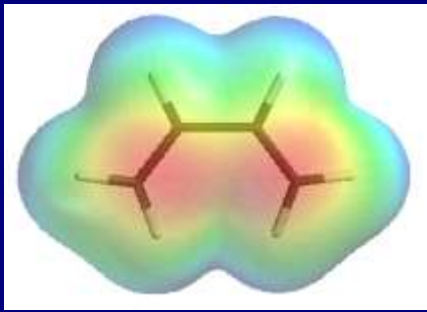
Stabilnost: toplota hidrogenizacije



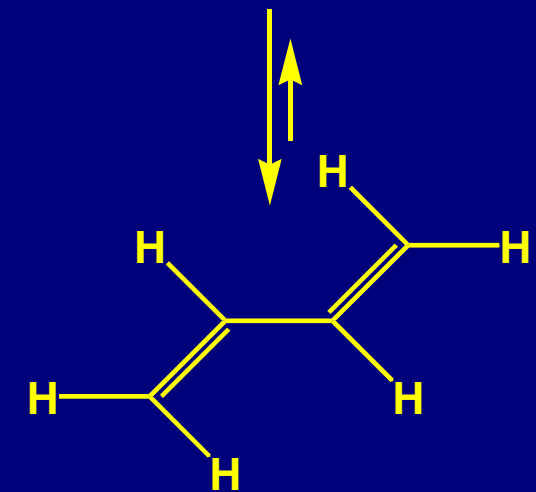
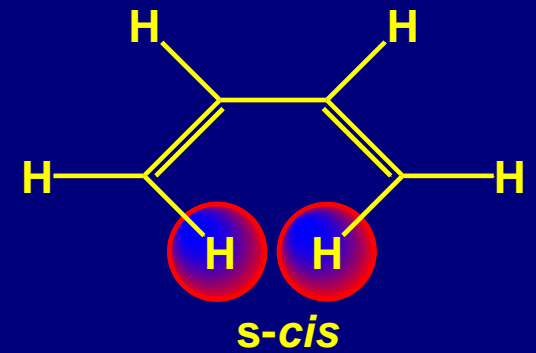
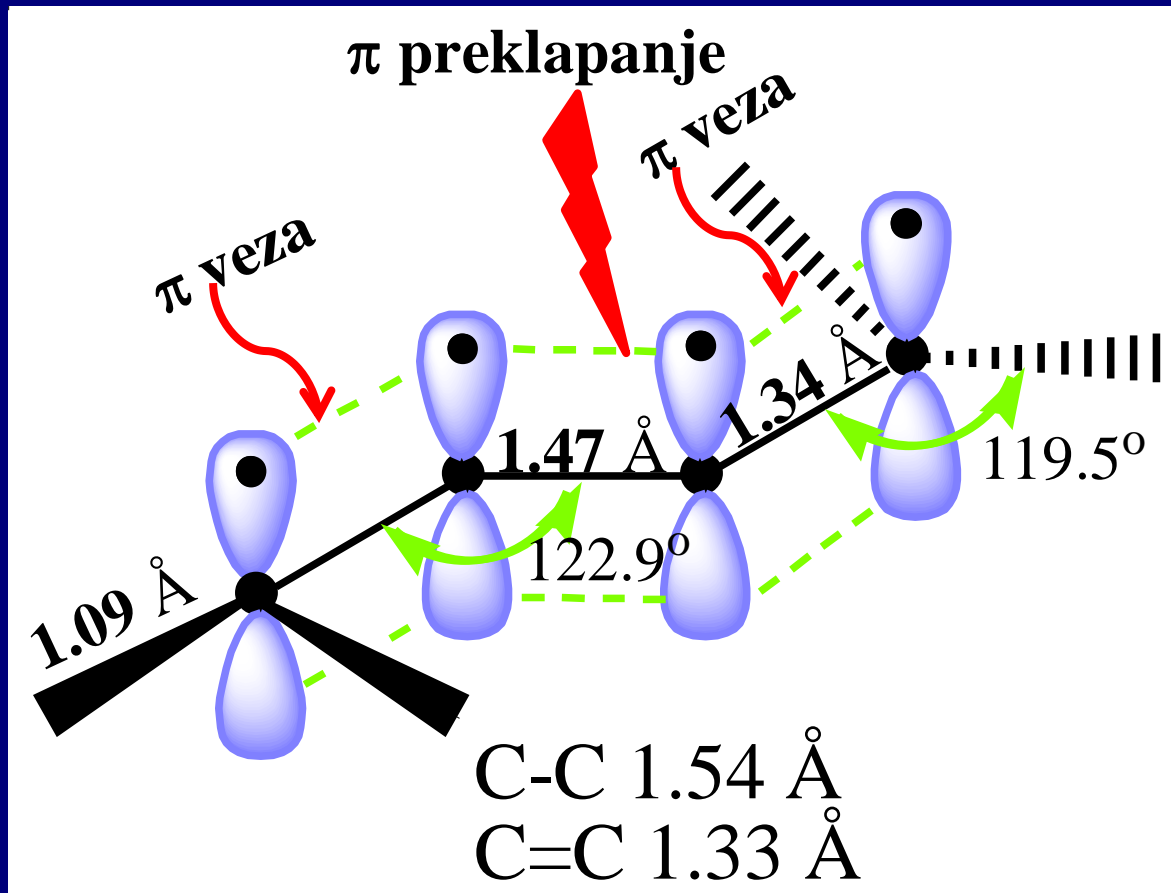
Rezonancijska energija za butadien je ~ 3.5 kcal/mol

Razlike u toplotama hidrogenizacije dva molekula- 1-butena (terminalni monoalken) i jednog 1,3- butadiena (dvostruki terminalni konjugovani dien) ukazuju na njihovu relativnu stabilnost.



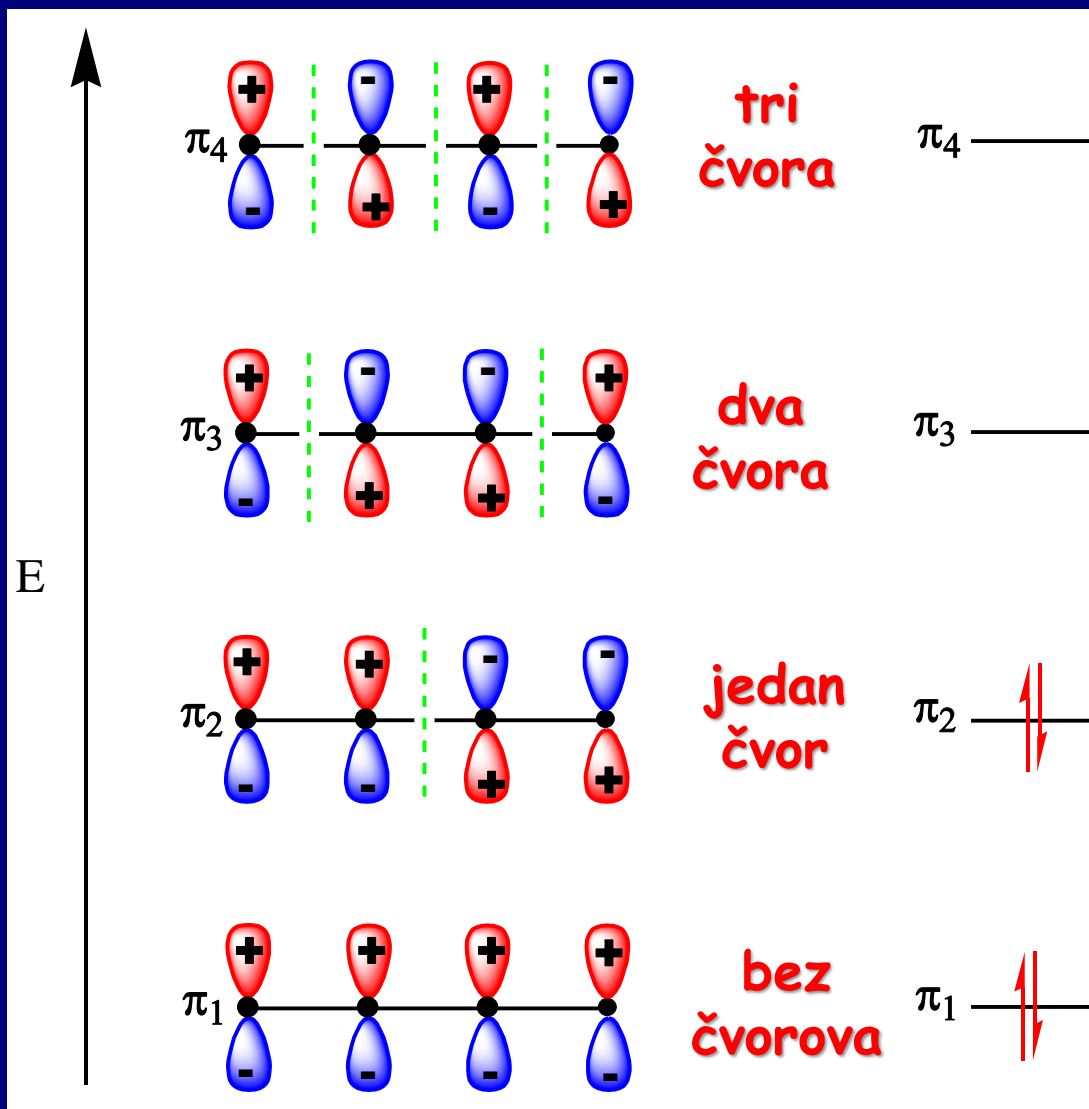


Struktura

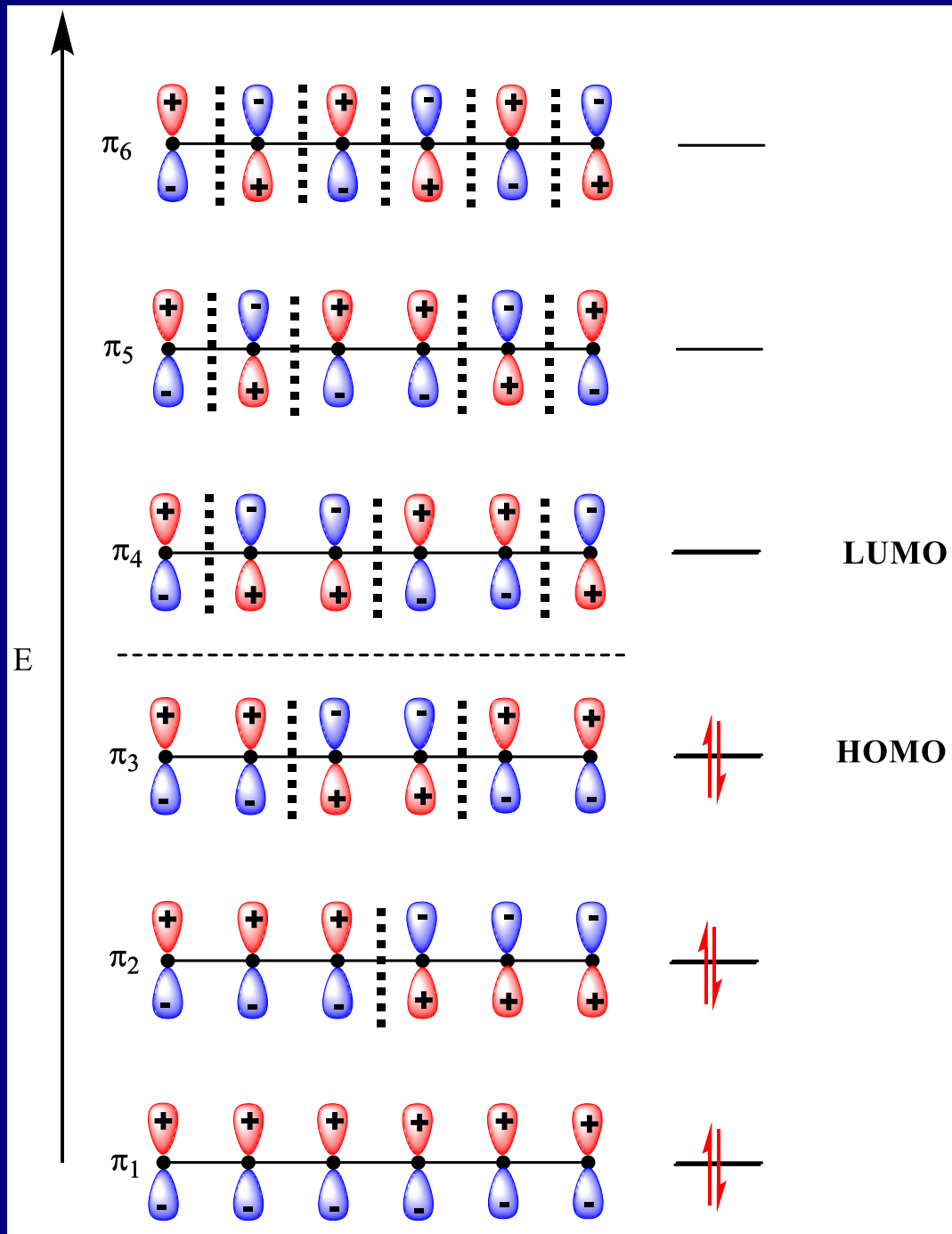


stabilnija za 2,8kcal/mol

Orbitale

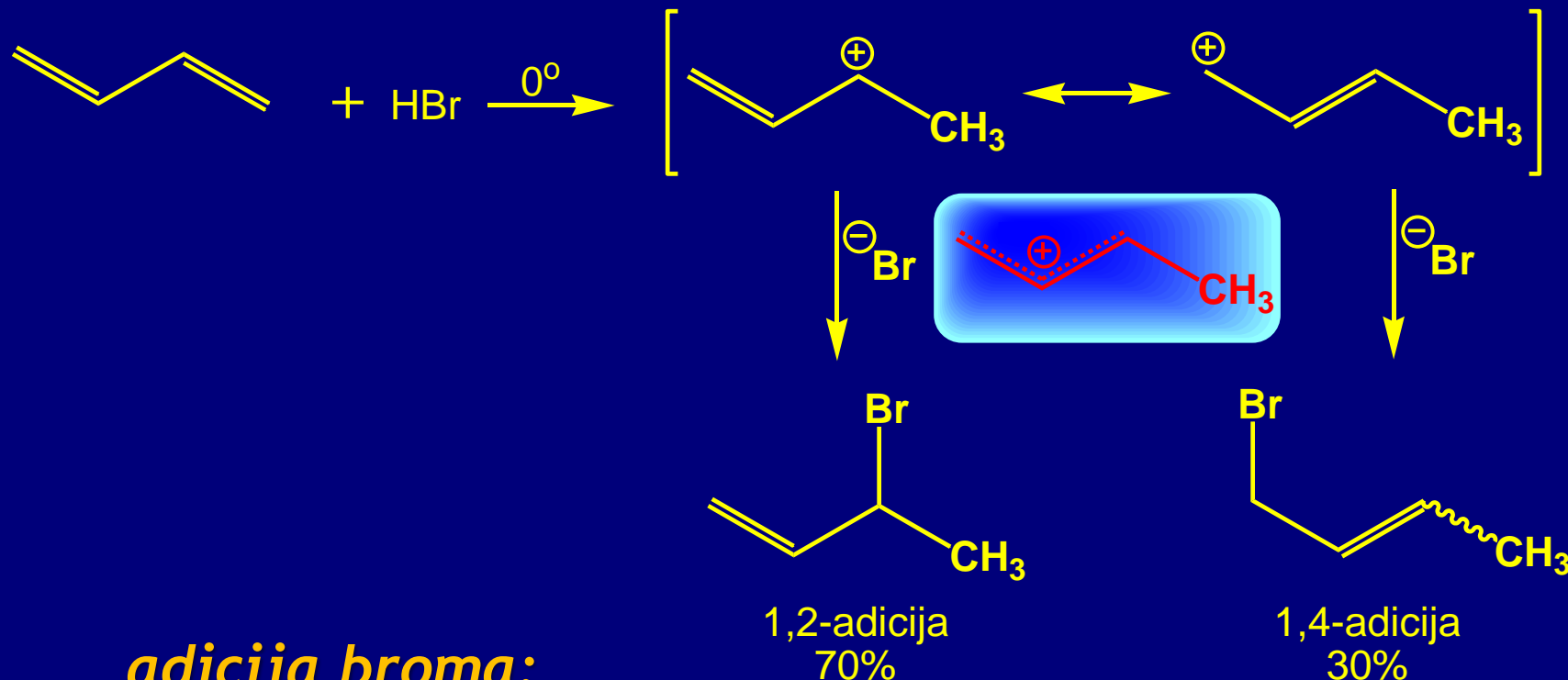


1,3,5-heksatrien

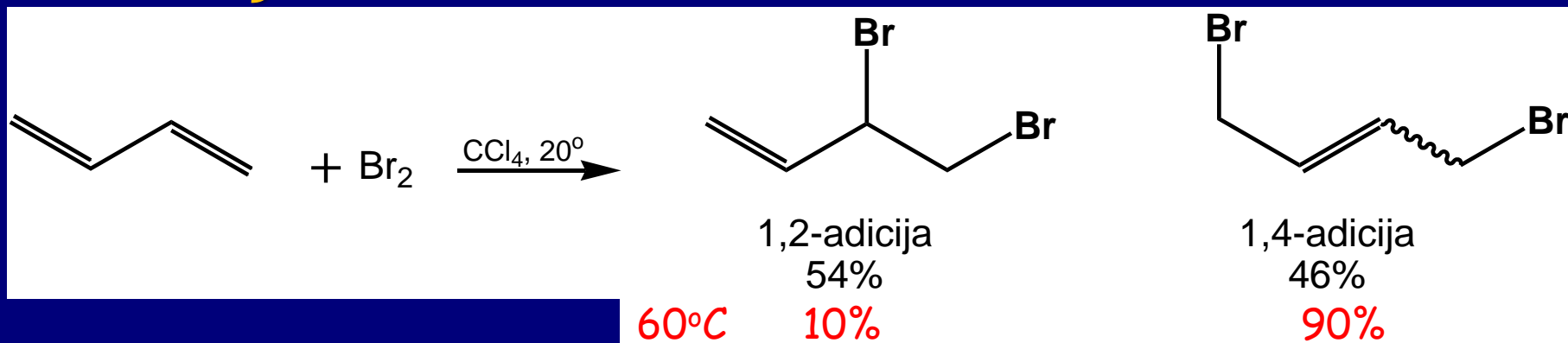


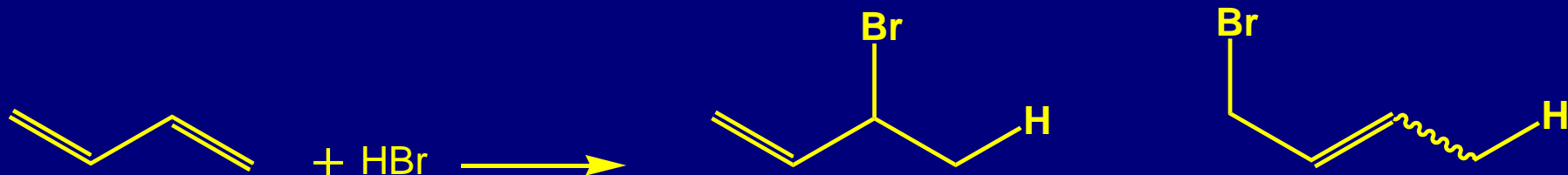
Elektrofilna adicija na konjugovane diene

adicija bromovodonika:



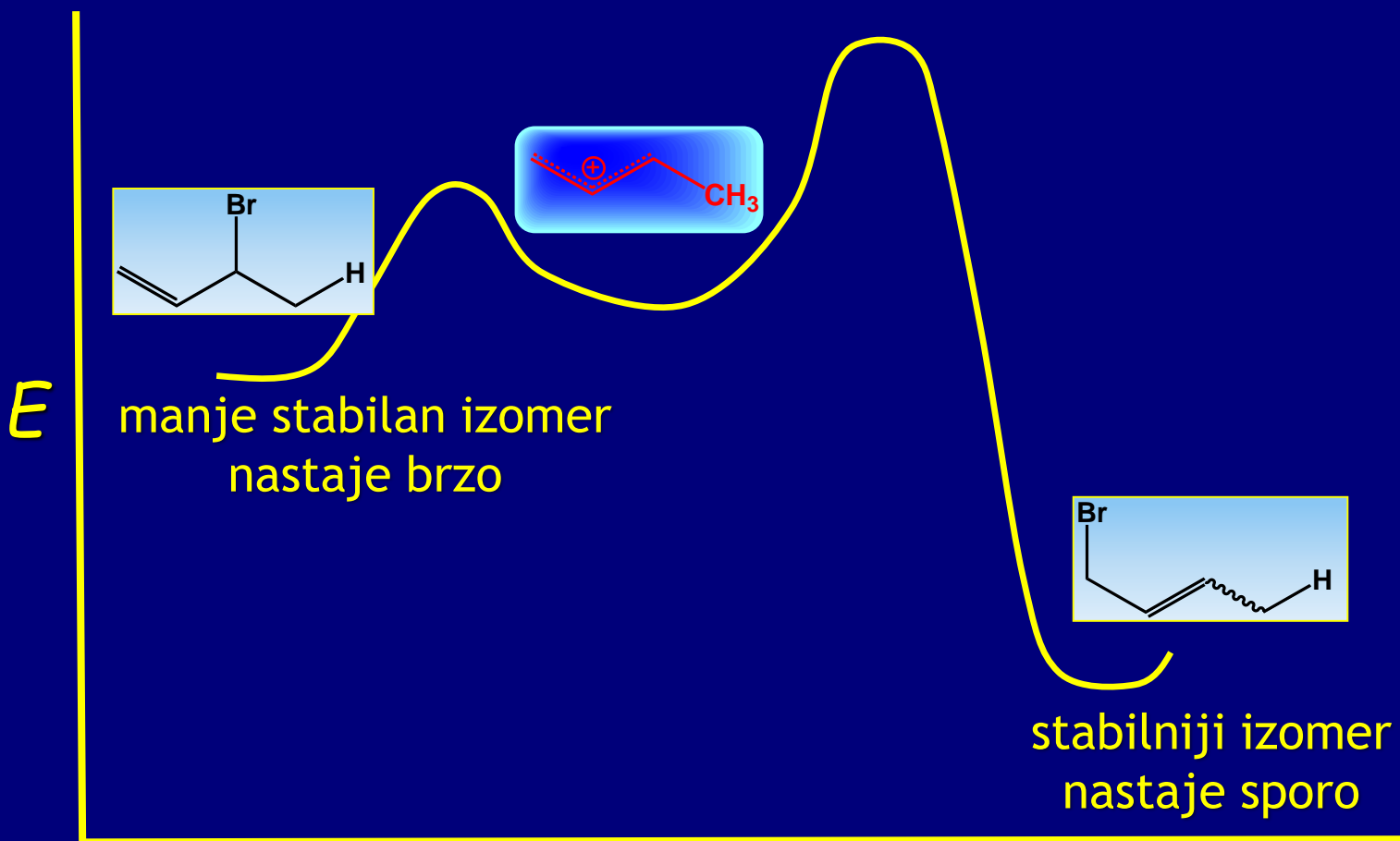
adicija broma:



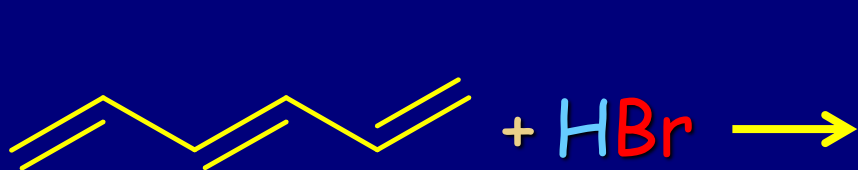


1,2-adicija
 0°C 70%
 40°C 15%

1,4-adicija
 30%
 85%

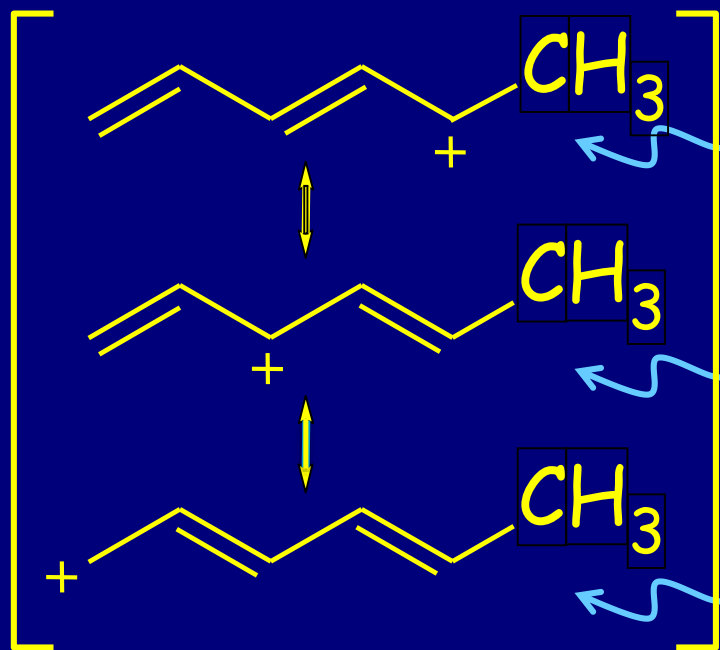
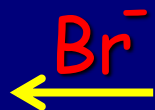


Produžena konjugacija



Veoma reaktivan

Tri proizvoda

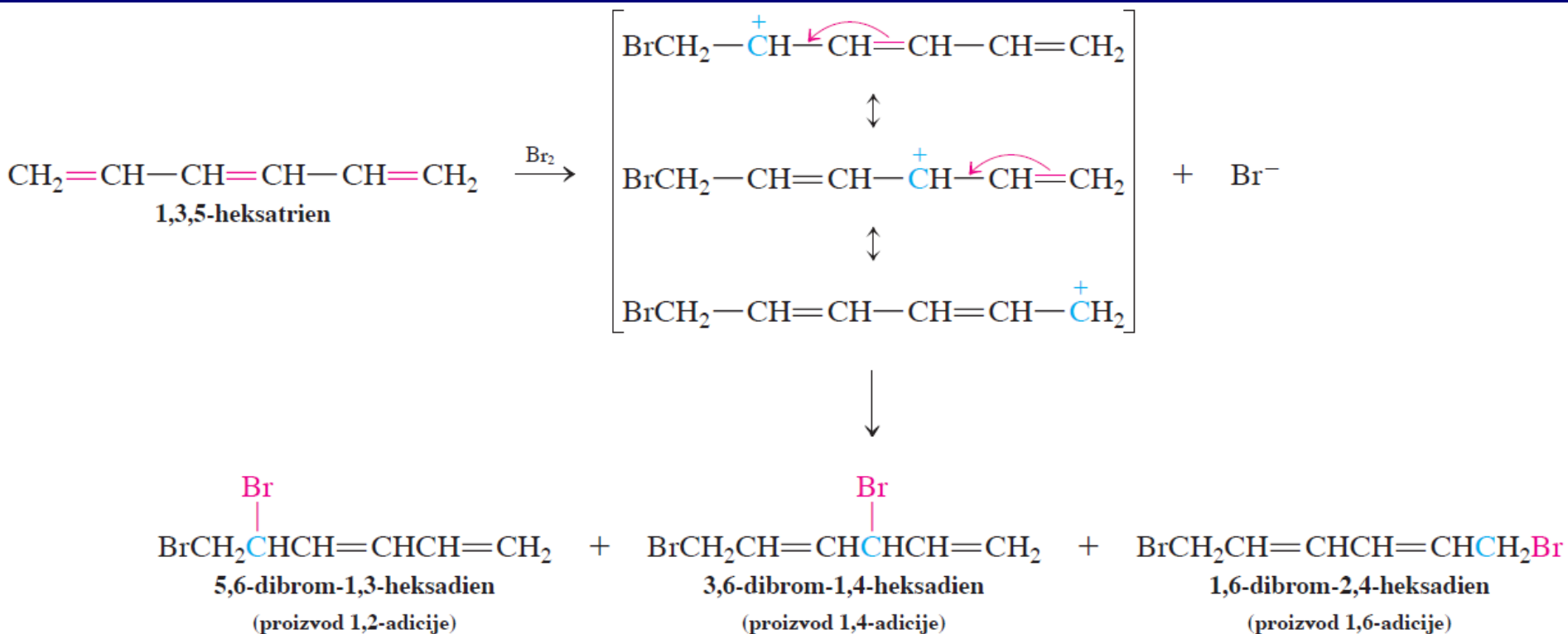


Termodin 1

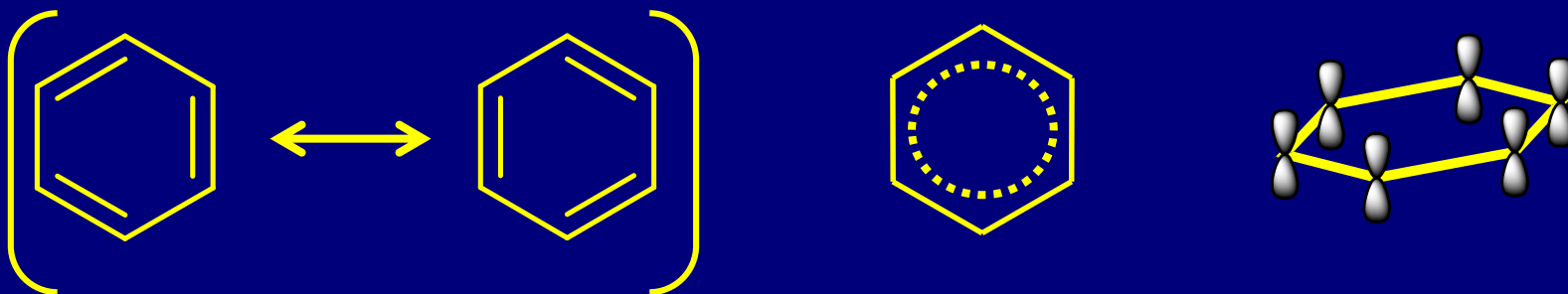
Kinetički

Termodin 2

Adicija broma-bromovanje



CIKLOHEKSATRIEN ILI BENZEN!!!



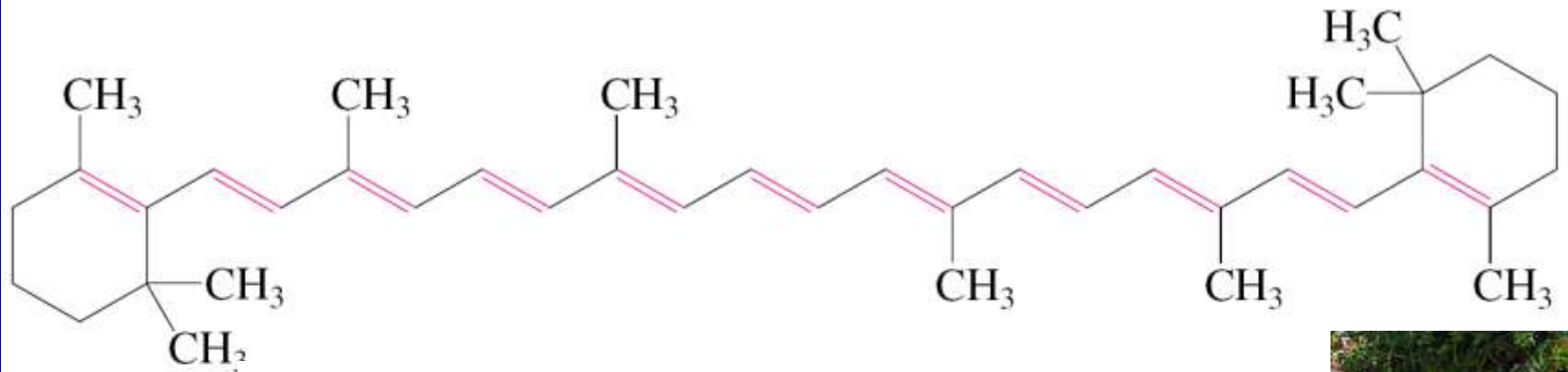
Šest elektrona u prstenu, bez prekida konjugacije
aromatičnost

Osobine benzena u odnosu na heksatrien:

Teško se hidrogenizuje

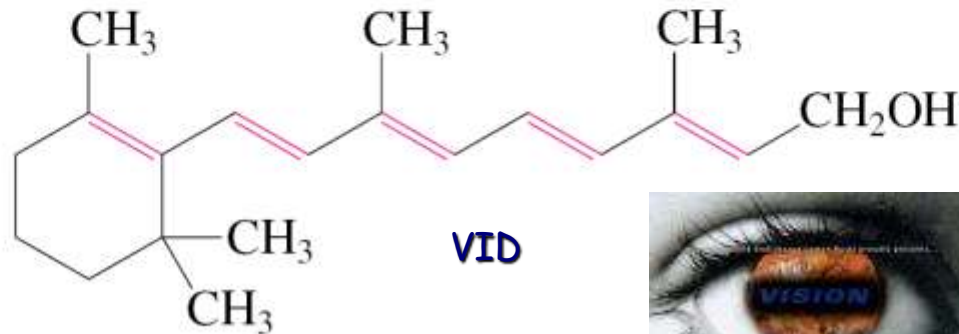
Nereaktivan prema elektrofilima u oksidansima

Proširena konjugacija u prirodnim proizvodima



β -karoten odgovoran za narandžastu boju šargarepe

degradacija

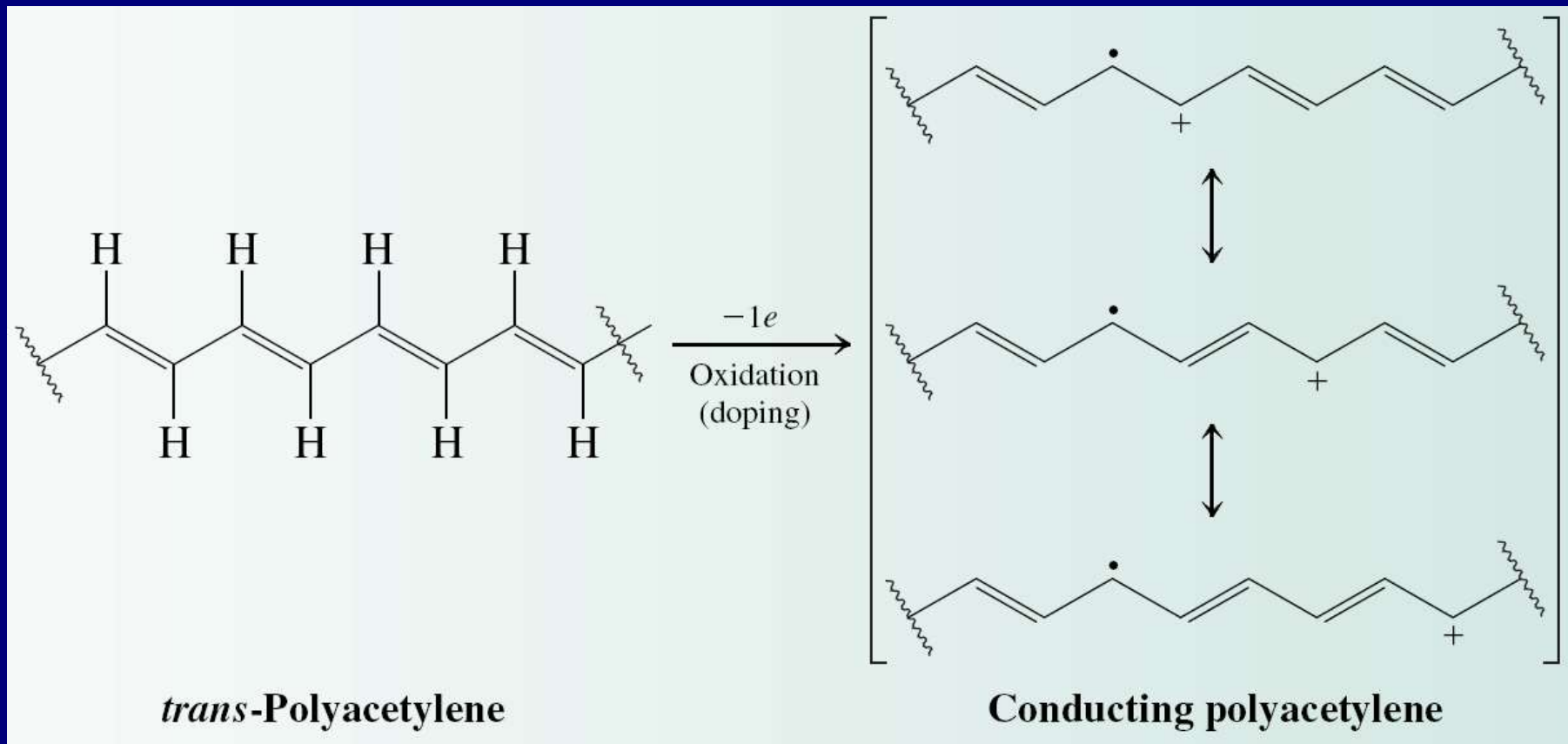


VID

Vitamin A
(Retinol)



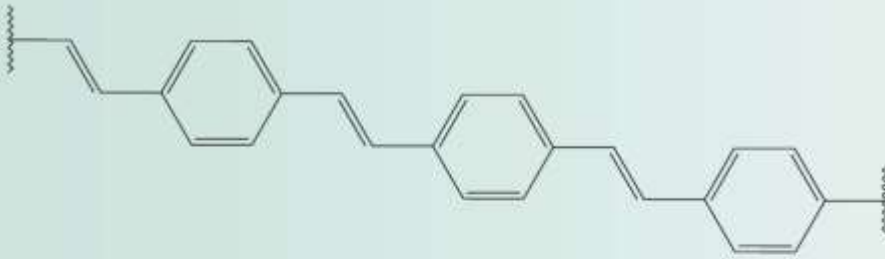
Organski provodnici



Heeger, MacDiarmid, Shirakawa, Nobel Prize 2000

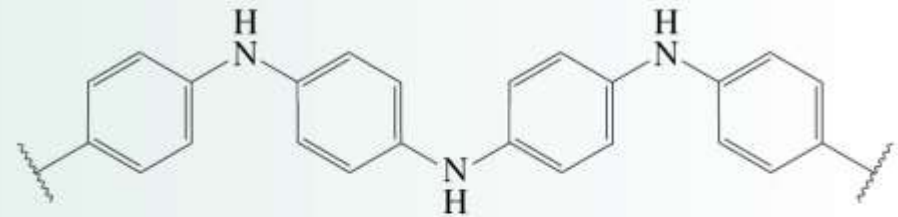


Organic Conductors and Applications



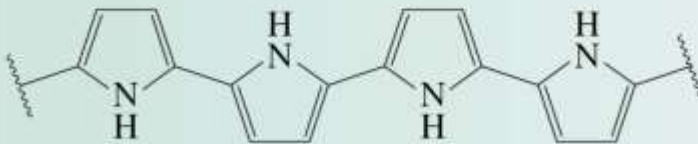
Poly(*p*-phenylene vinylene)

(Electroluminescent displays, such as in mobile phones)



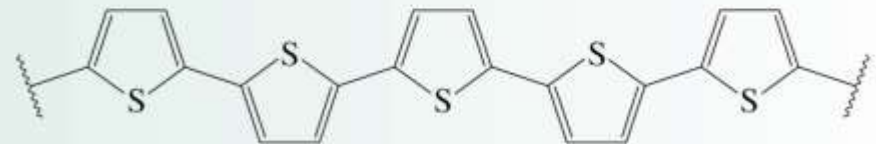
Polyaniline

(Conductor; electromagnetic shielding of electronic circuits; antistatic, such as in carpets)



Polypyrrole

(Electrolyte; screen coating; sensing devices)



Polythiophene

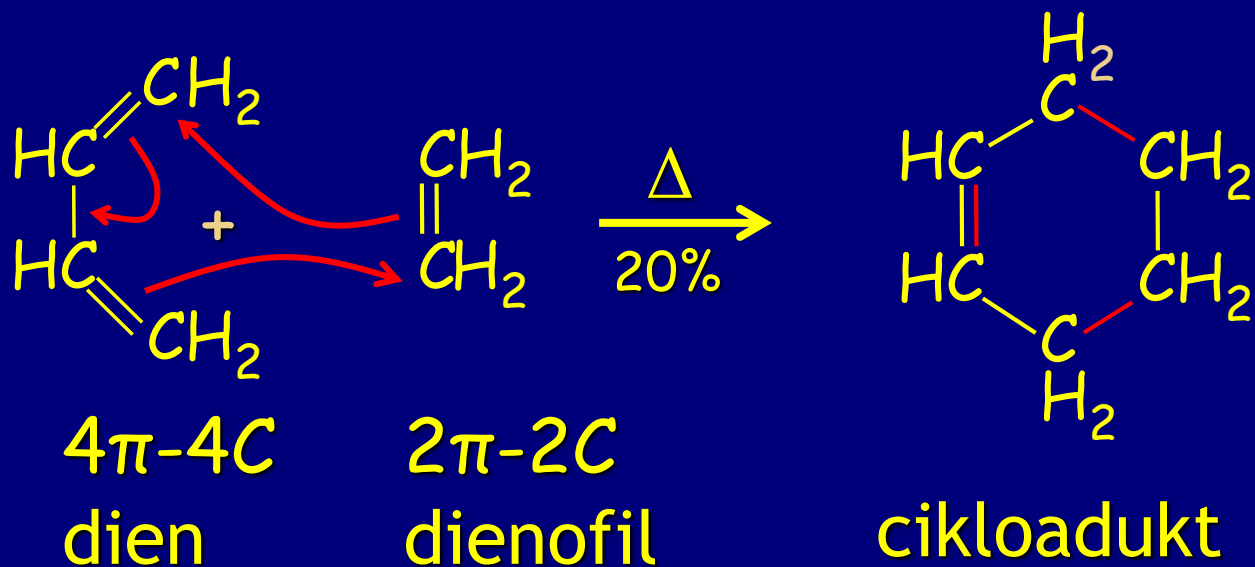
(Field-effect transistors, such as in supermarket checkouts; antistatic, such as in photographic film)



Light emitting diodes (LED)

Za konjugovane sisteme karakteristične posebne transformacije: Periciklične reakcije

1. Cikloadicije: Diels-Alderova reakcija, [4+2] cikloadicija



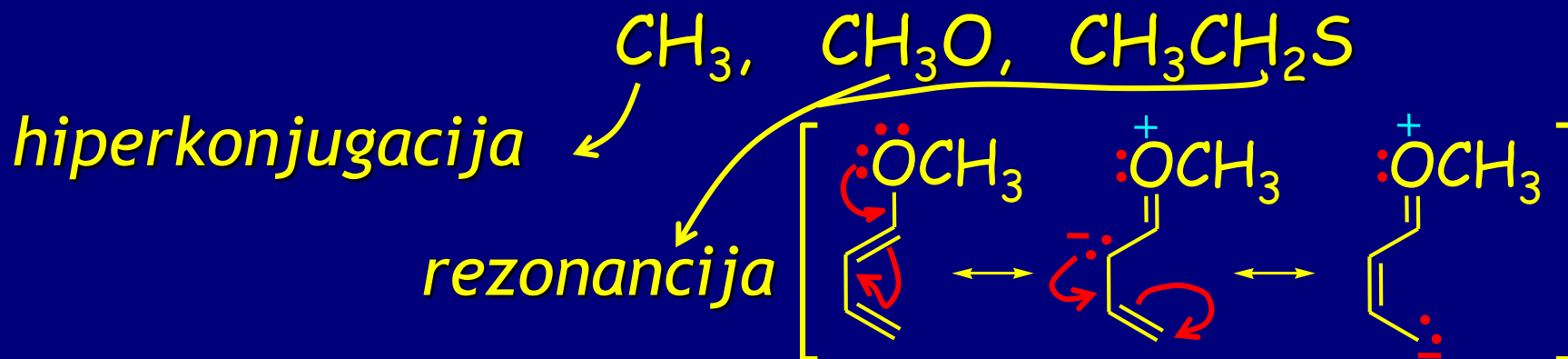
Hemoselektivnost Diels-Alderove reakcije

Tipična Diels-Alderova reakcije se odvija između elektron-bogatih dieni i elektron-deficitarnih alkena

DA reakcije sa obrnutim elektronskim osobinama elektron-siromašni dieni i elektron bogati alkeni

Uticaj supstituenata:

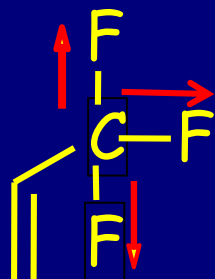
elektron-donori: Alkil, alkoksi, alkiltio



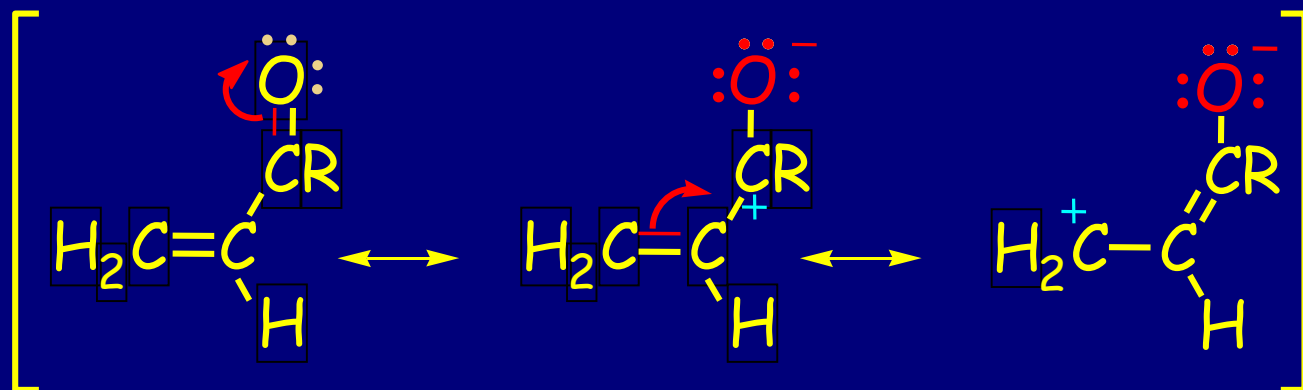
Za primer sa kiseonikom rezonancijski efekat je jači od induktivnog efekta

elektron-privlačne grupe: CF_3 , $\text{C}(=\text{O})\text{R}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$

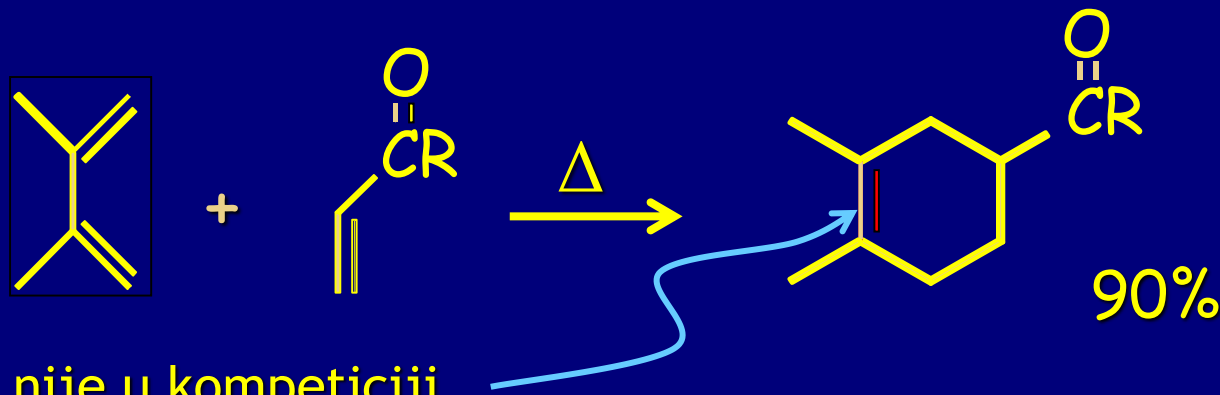
Induktivni:



Rezonancioni:

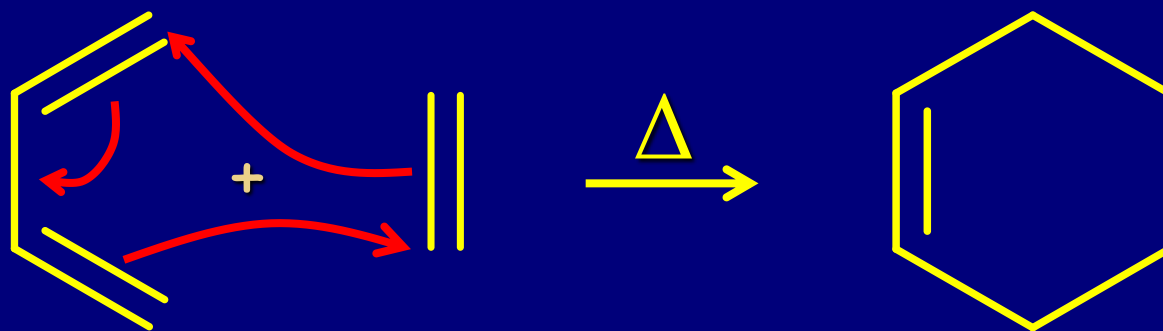


primer:

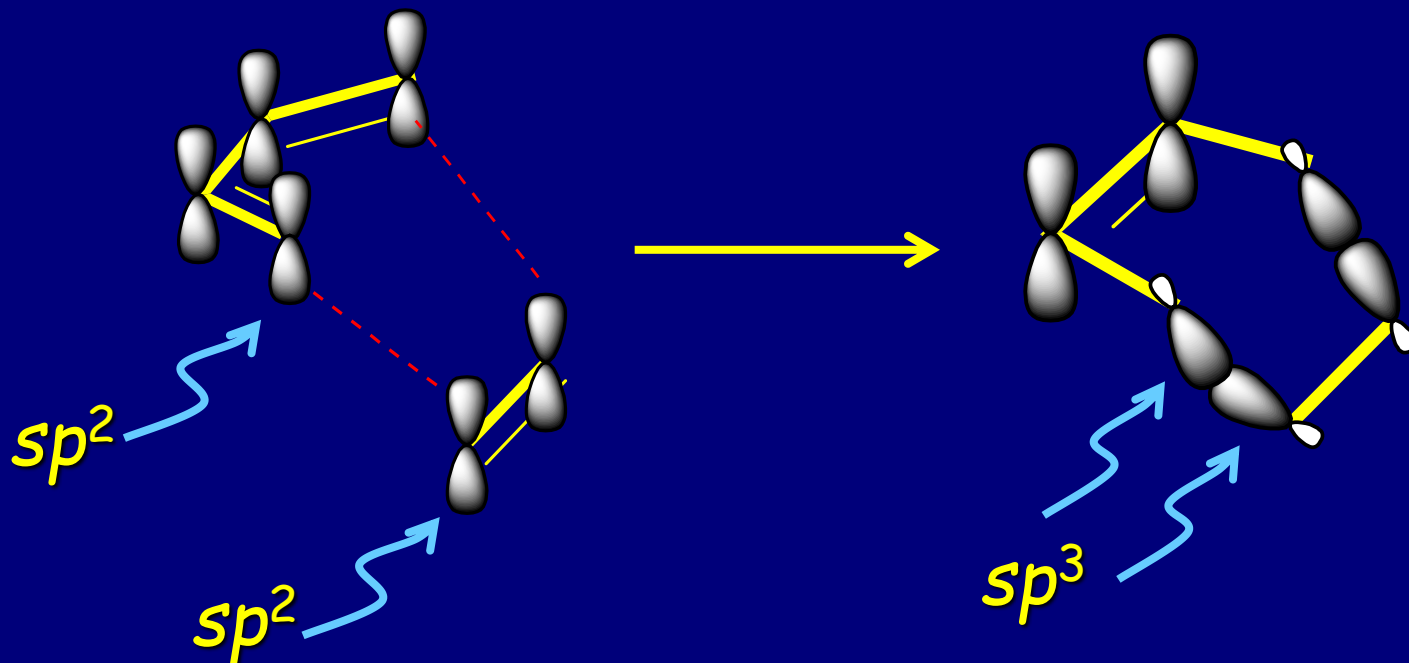


Ova dvostruka veza nije u konkurenciji za reakciju sa dienofilom

Mehanizam: koncertovan (usklađen)

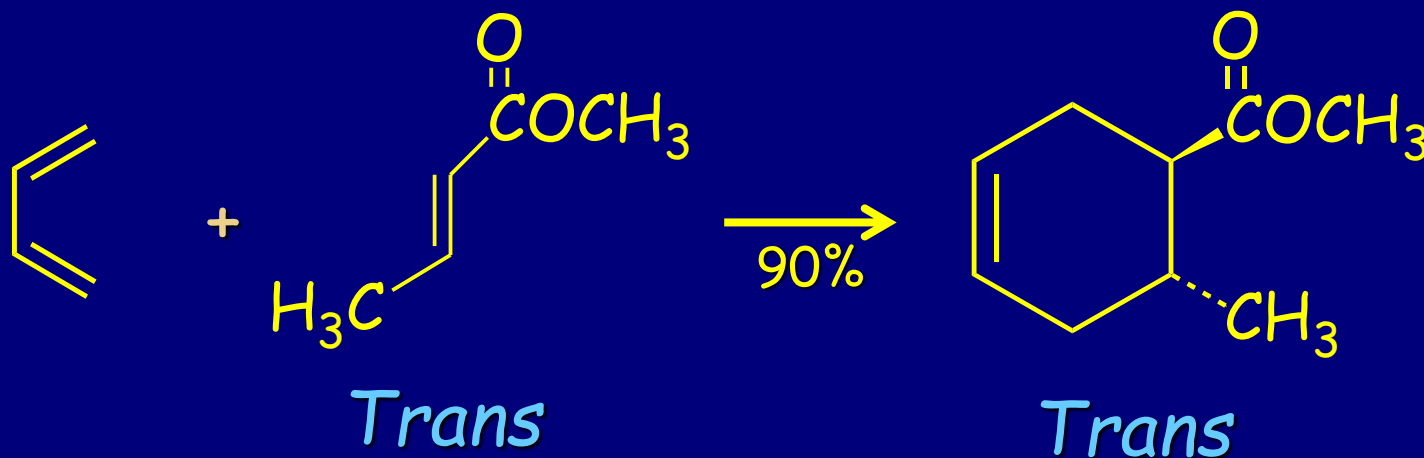
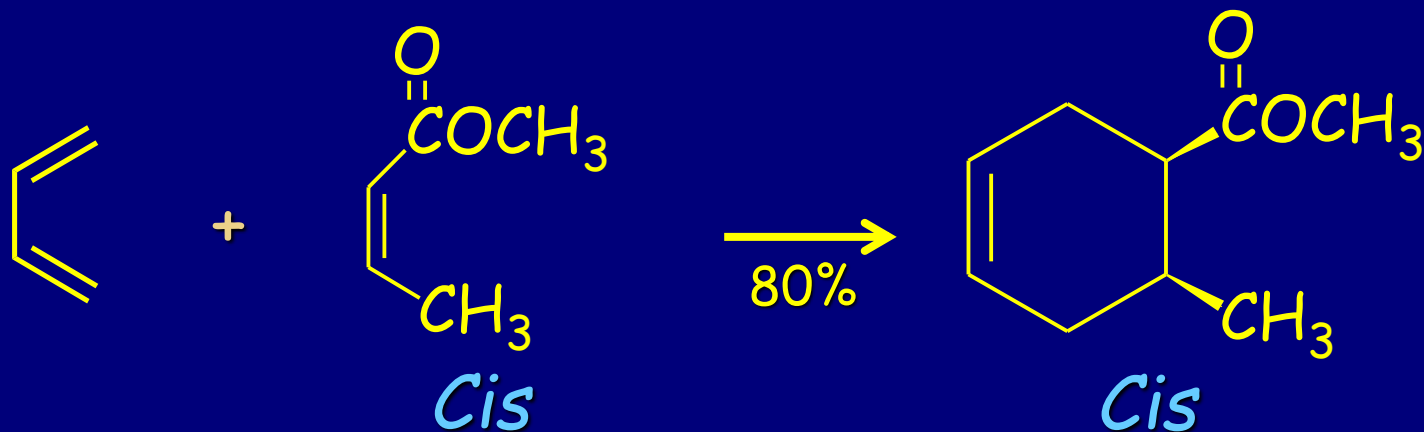


Objašnjenje na osnovu interakcije između orbitala:



Posledice:

Reakcija je stereospecifična, zadržava se stereochemija polaznih komponenti



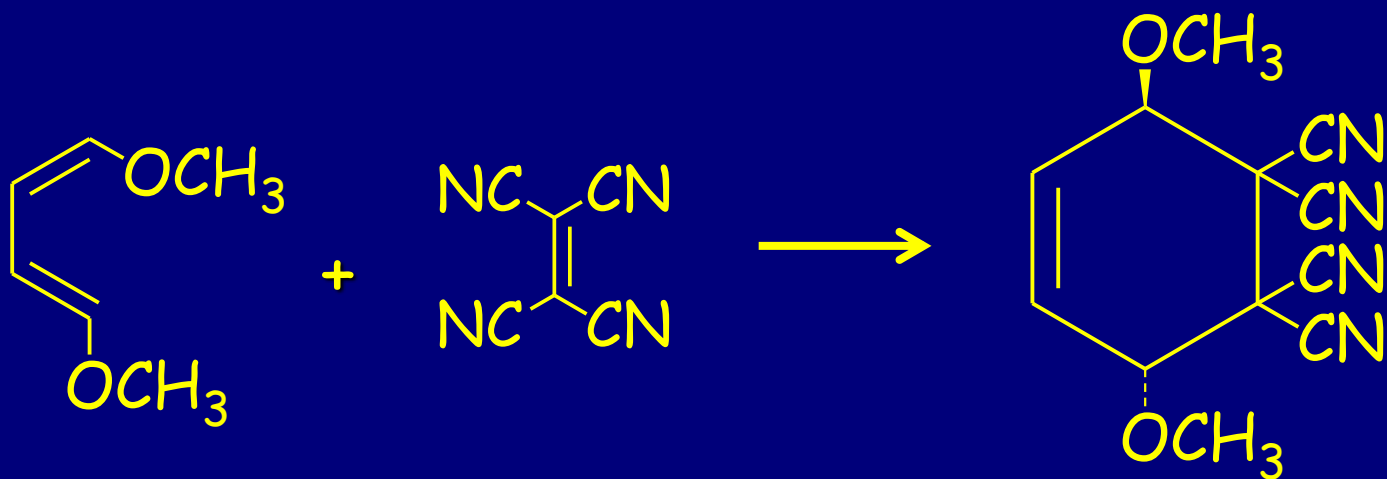
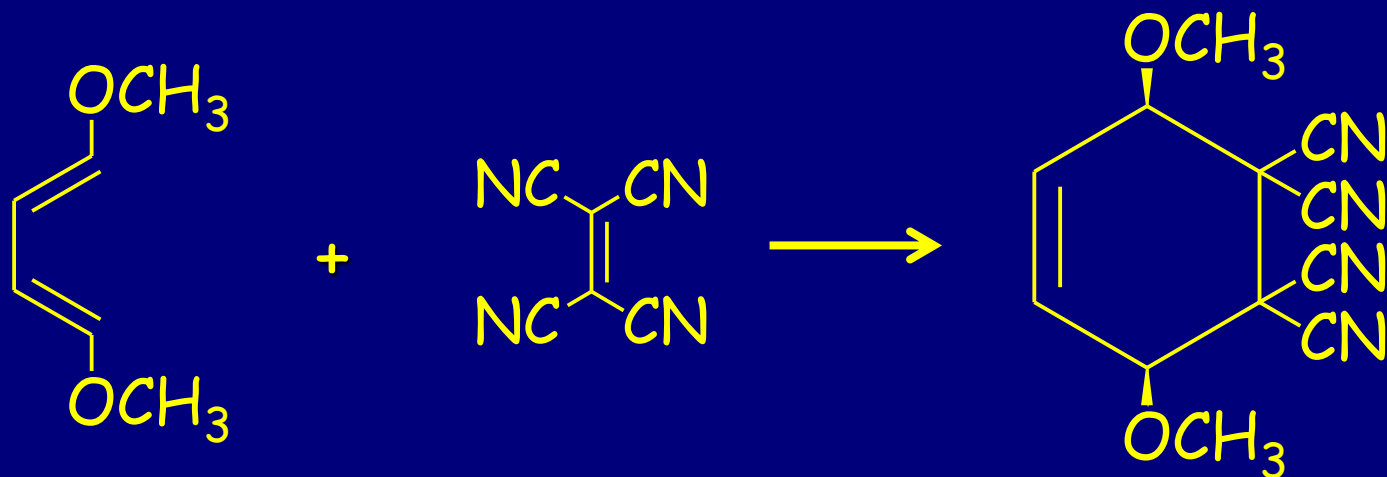


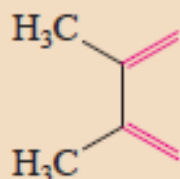
TABELA 14-1

Tipični dieni i dienofili u Diels-Alder-ovim reakcijama

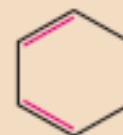
Dieni



1,3-butadien

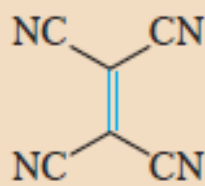
2,3-dimetil-
-1,3-butadien*trans,trans*-
-2,4-heksadien

1,3-ciklopentadien

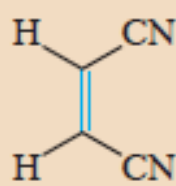
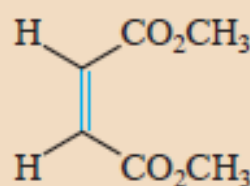
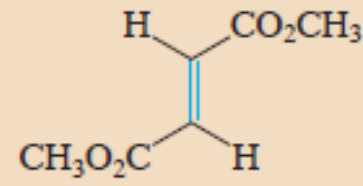
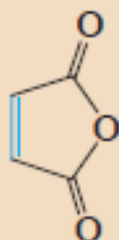
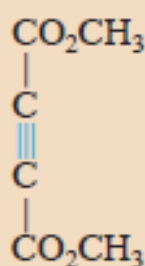
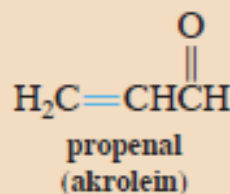
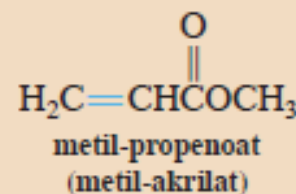


1,3-cikloheksadien

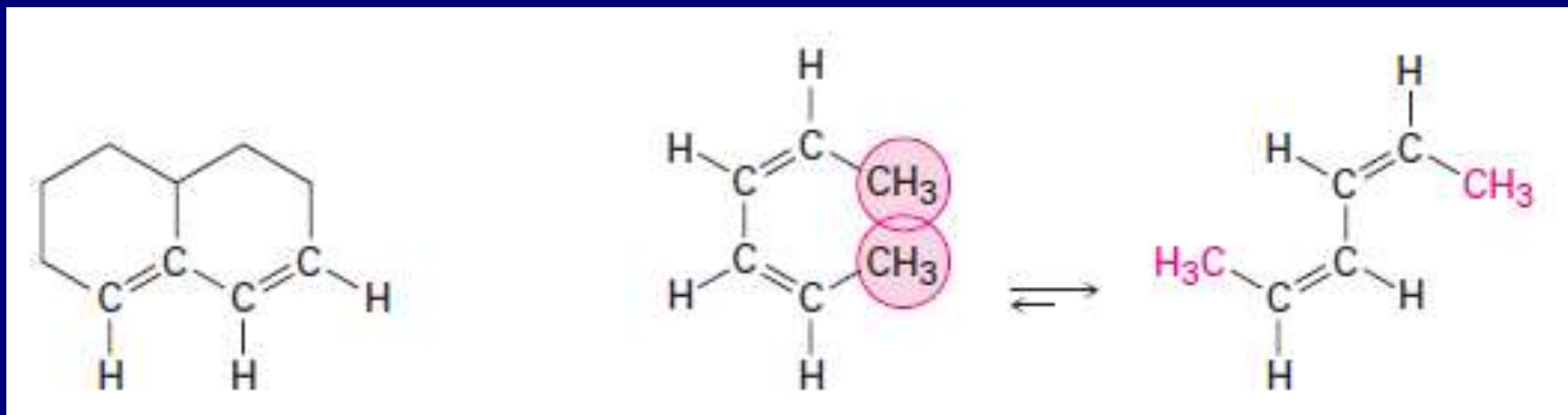
Dienofili



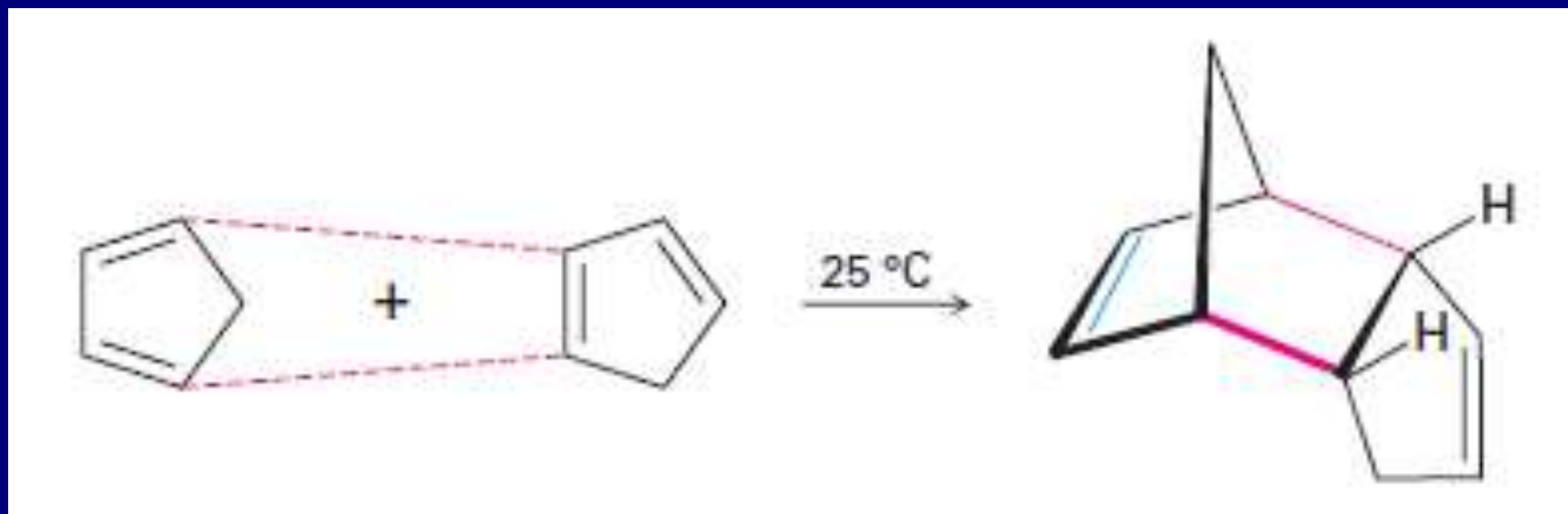
tetracijanoeten

*cis*-1,2-dicijanoetandimetil *cis*-2-butendioat
(dimetil-maleat)dimetil *trans*-2-butendioat
(dimetil-fumarat)anhidrid 2-butendikiselin
(anhidrid maleinske kiselin)dimetil-butindioat
(dimetil-acetilen-
-dikarboksilat)propenal
(akrolein)metil-propenoat
(metil-akrilat)

Nereaktivni dieni

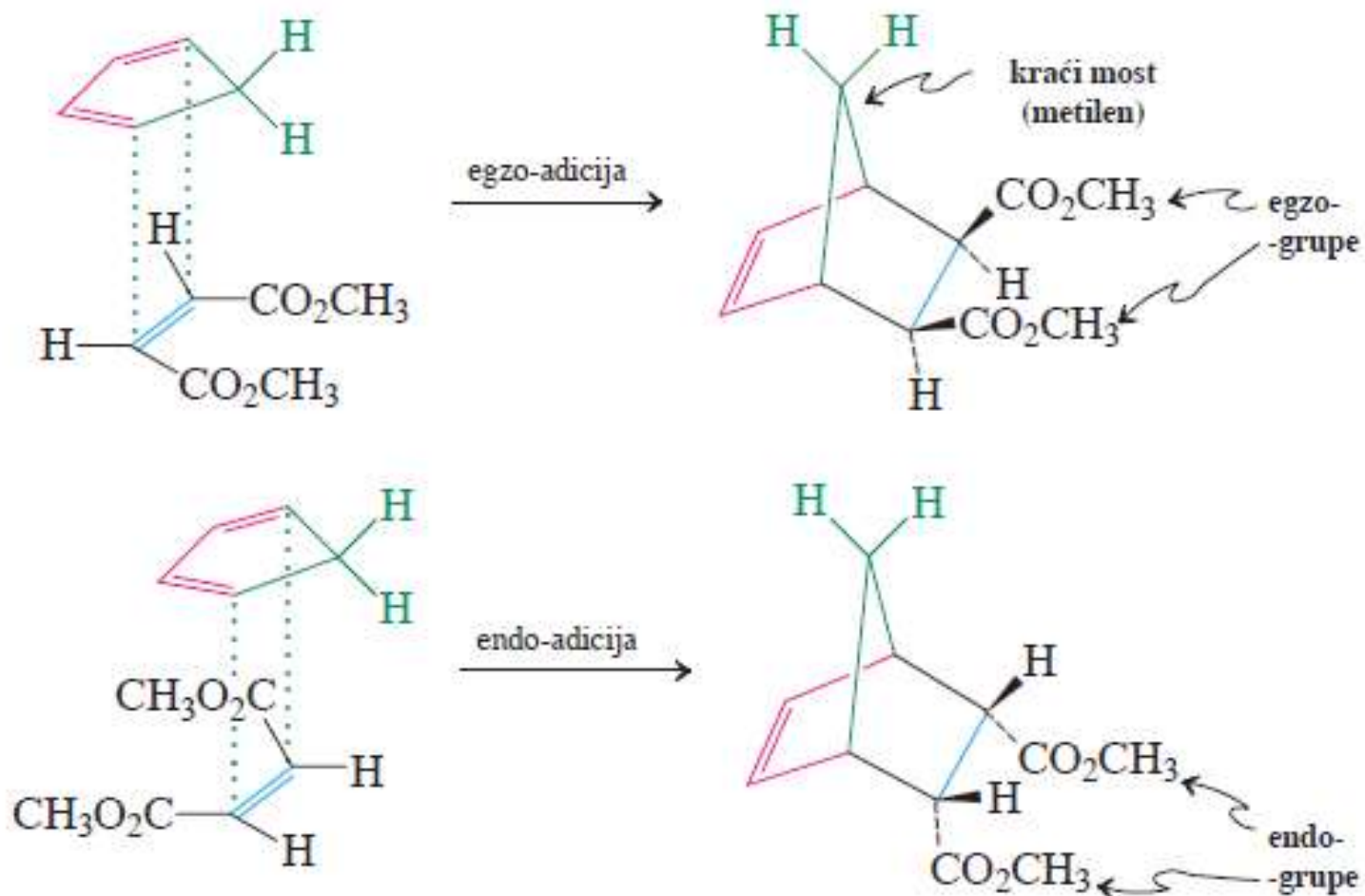


Dimerizacija ciklopentadiena

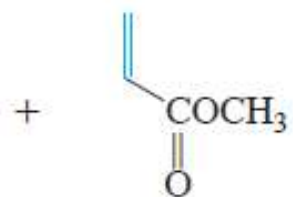


Endo i egzo cikloadicije na ciklopentadien

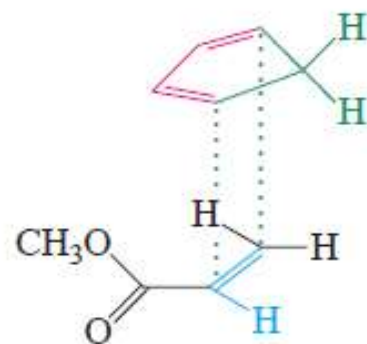
Egzo- i endo-cikloadicije na ciklopentadien



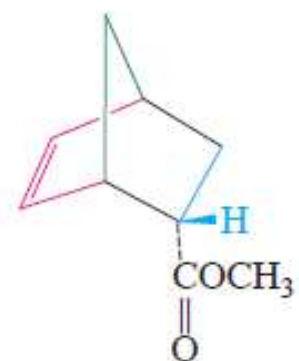
Endo-pravilo



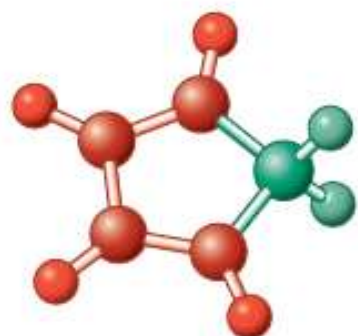
80°C



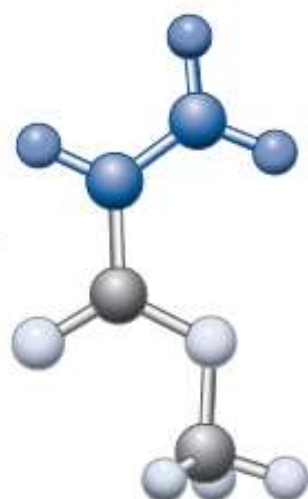
endo-
-adicija



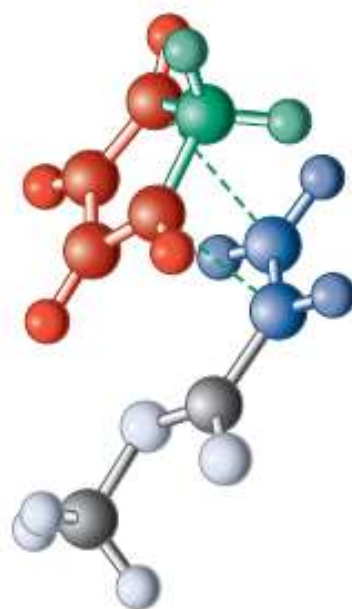
91%



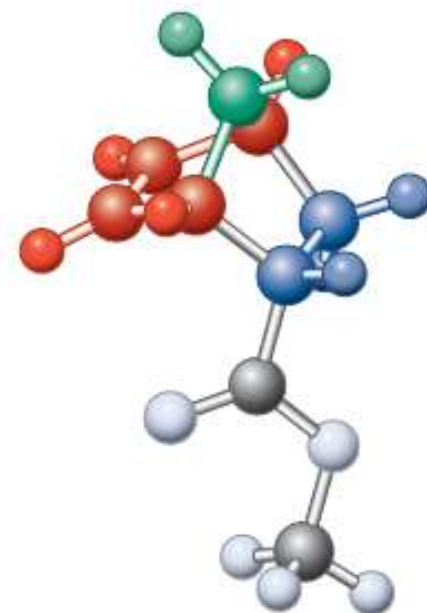
+



→



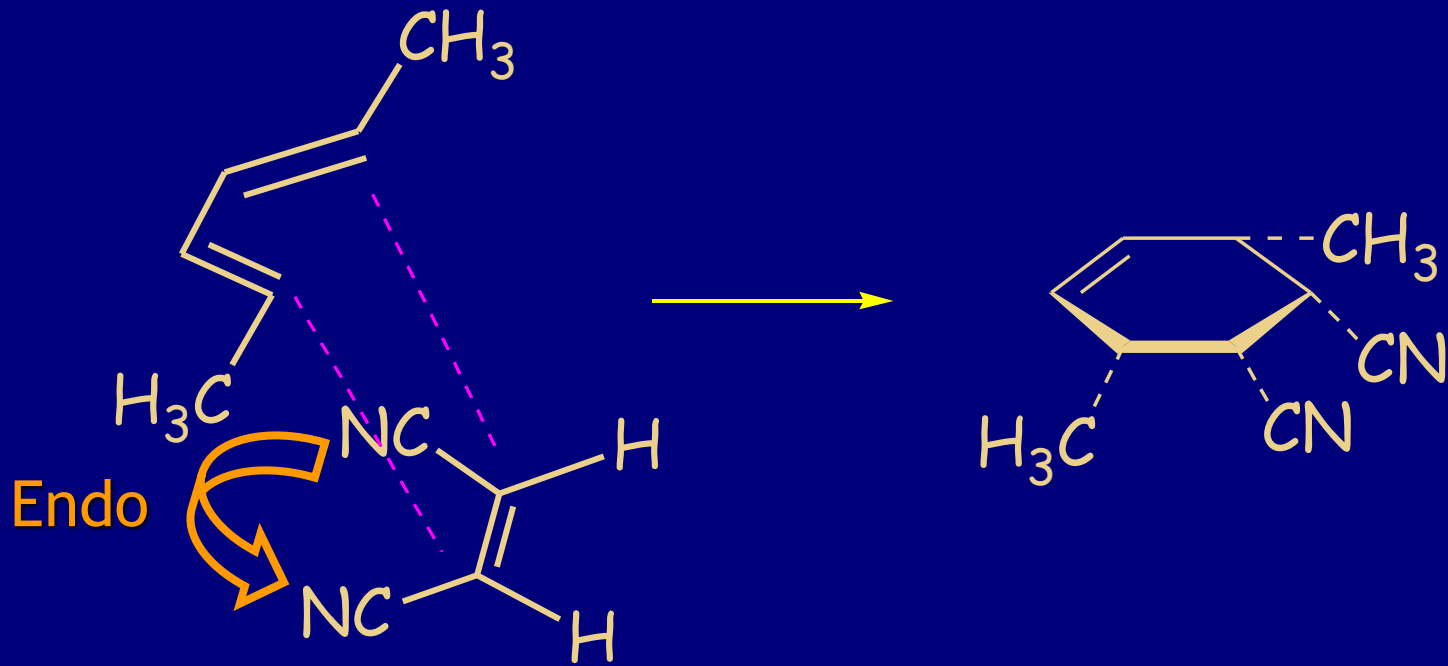
→



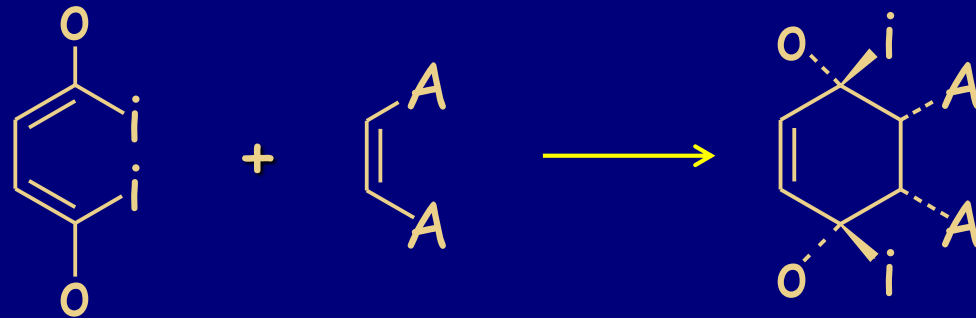
metil-propenoat

endo-proizvod

Primer:

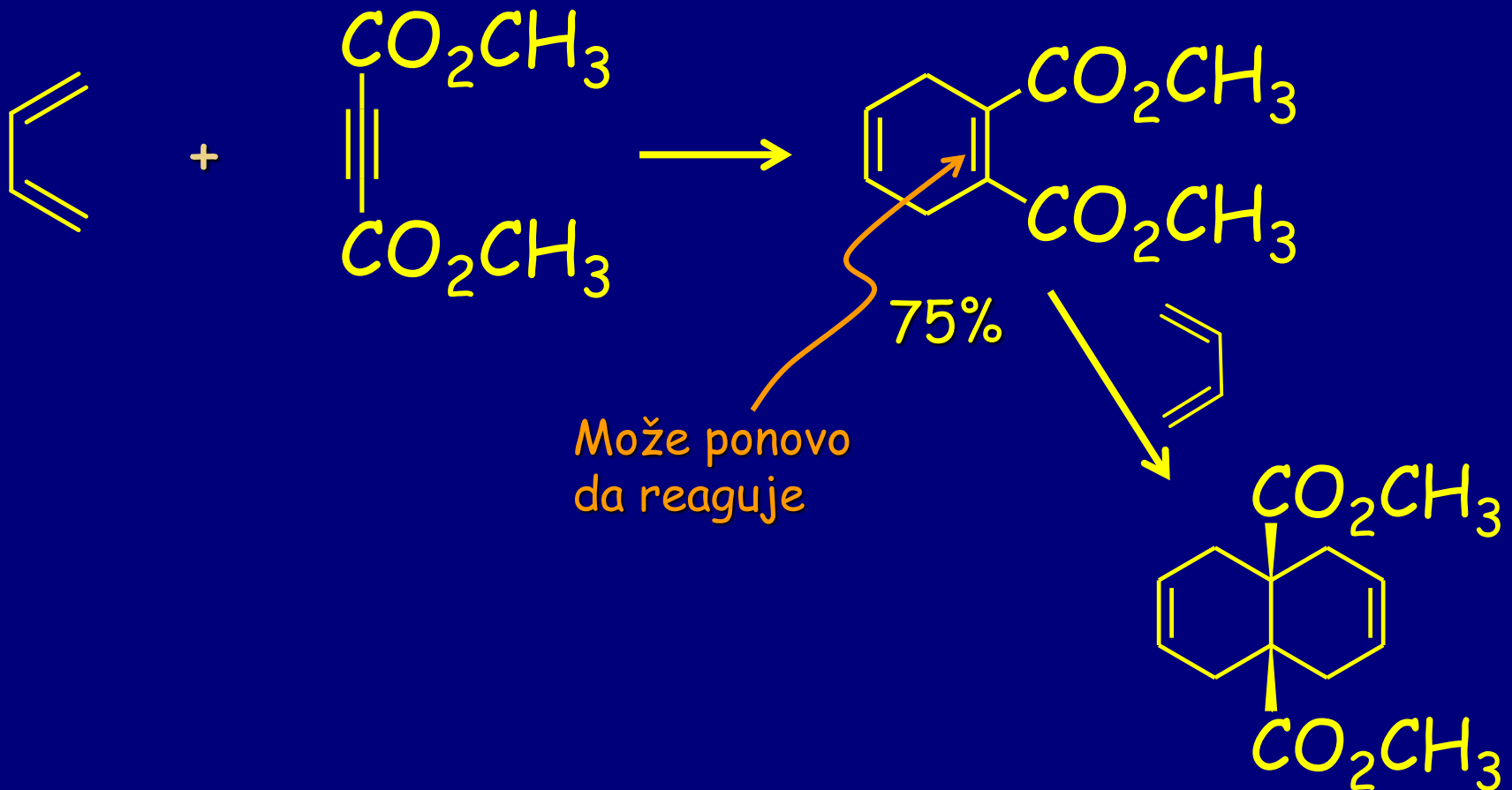


Generalno:



Alkini kao dienofili

Dobijanje 1,4-cikloheksadiena

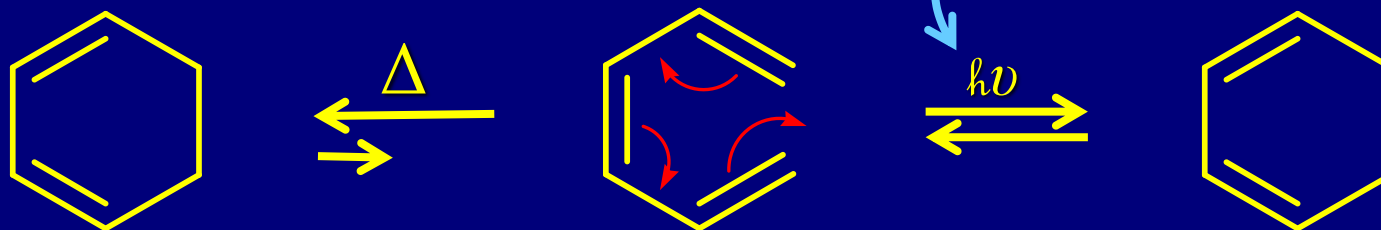


2. Elektrociklične reakcije: Intramolekulsko zatvaranje i otvaranje prstena



Egzotermno (prsten se oslobađa napona)

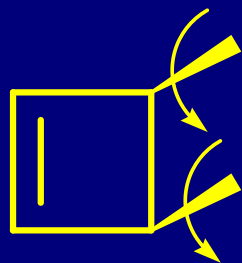
$$\Delta H^\circ = -9.7 \text{ kcal mol}^{-1}$$



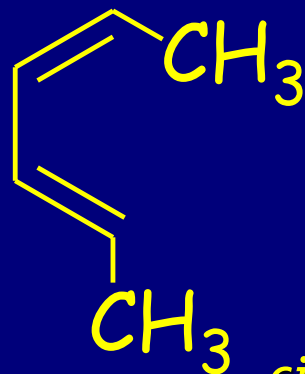
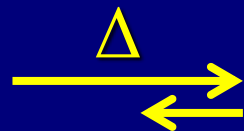
Egzotermno
(C–C bolje od C=C, manji napon u prstenu)

$$\Delta H^\circ = -14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Elektrociklične reakcije su streospecifične

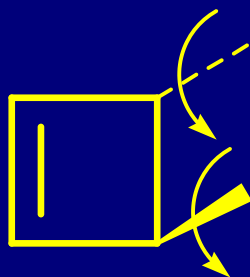


cis-3,4-Dimetilciklobuten

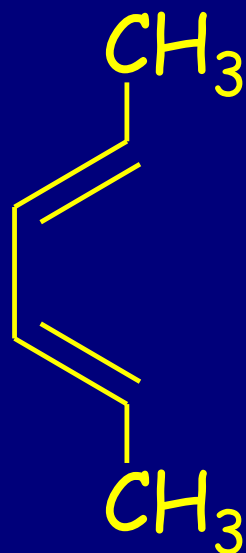
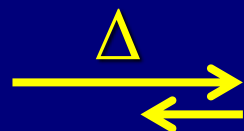


cis,trans-2,4-Heksadien

Samo!



Trans



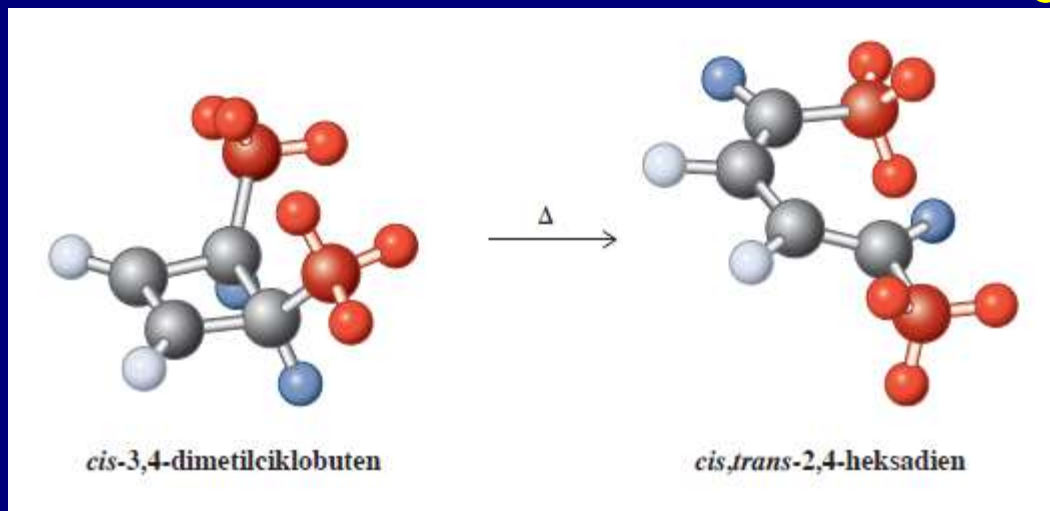
Trans,trans

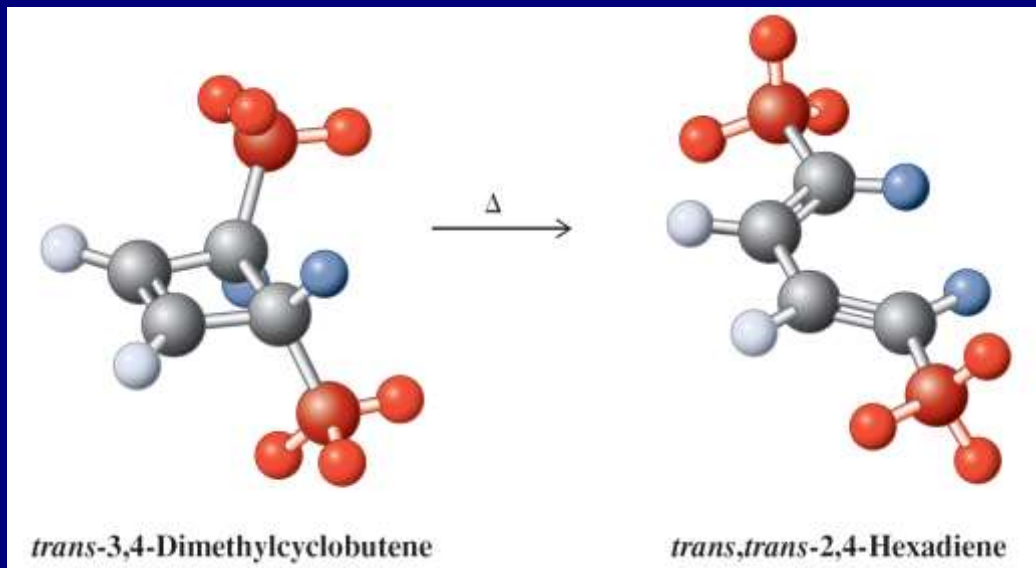
Samo!

„Pomeranje“ supstituenata

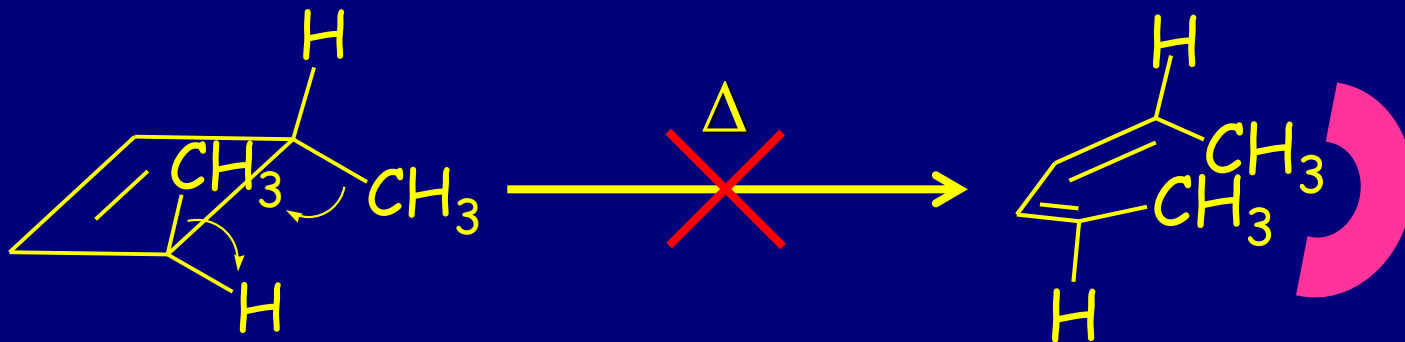
Konrotatorno:

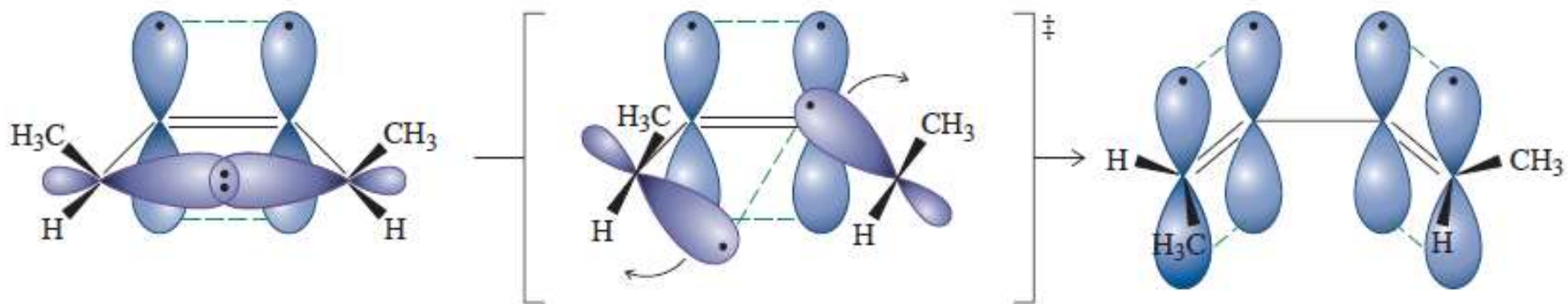
Rotiranje u istom smeru



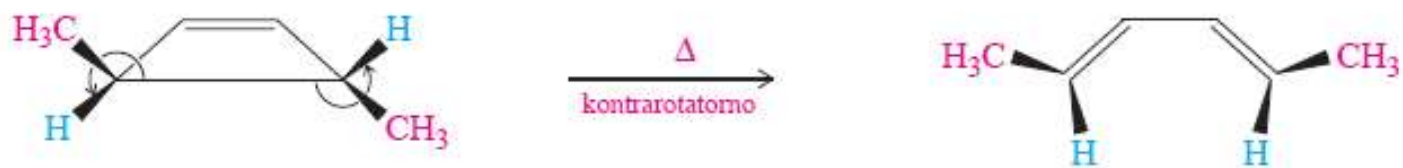


Rotacija u smeru kazaljke na satu je moguća ali. **Sterno odbijanje!!!**



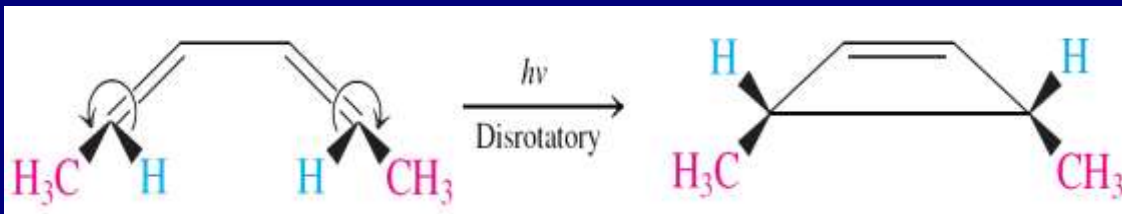
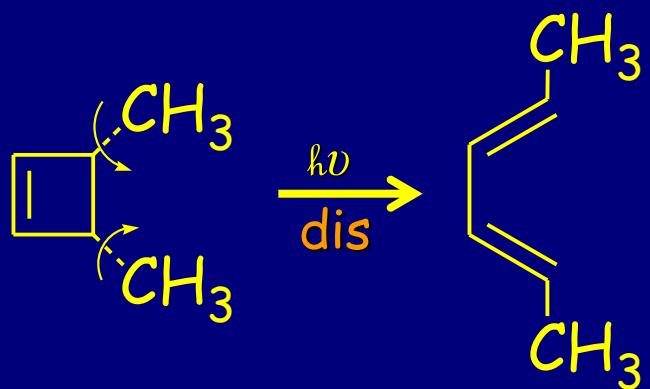
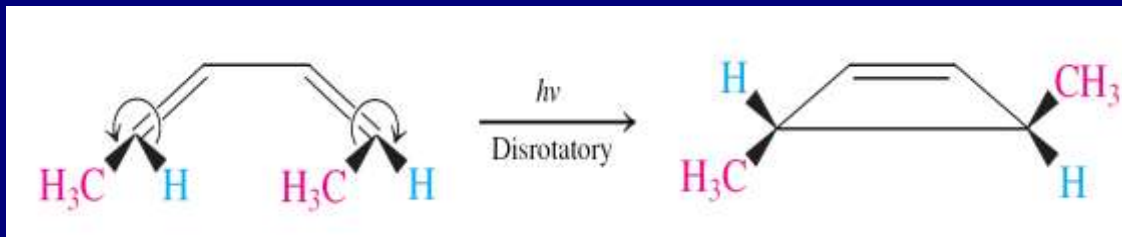
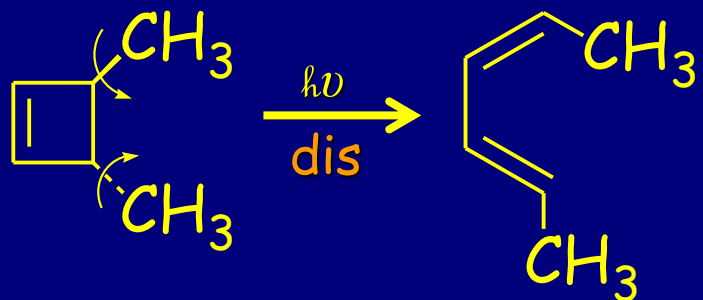


A



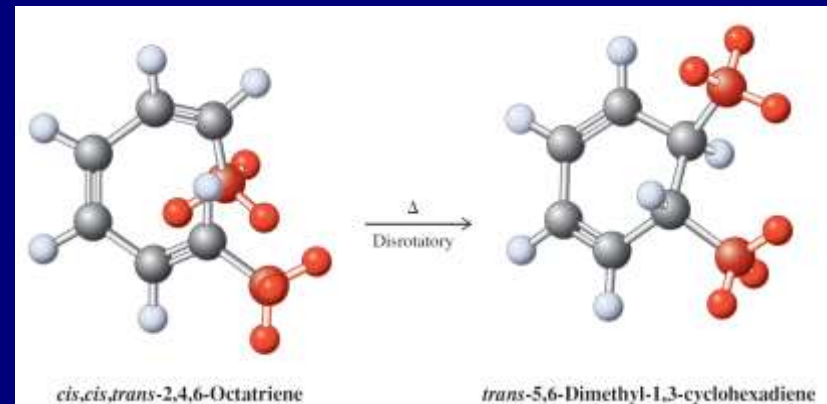
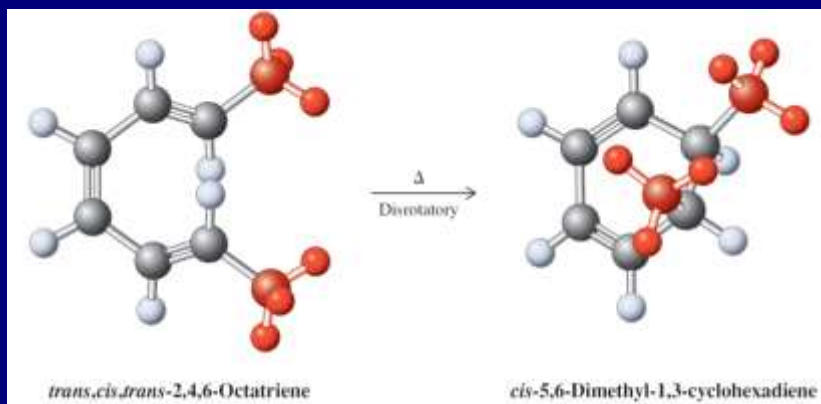
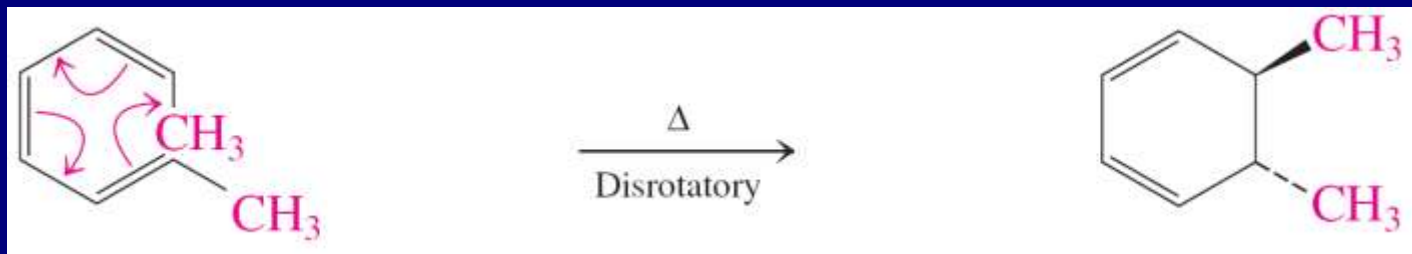
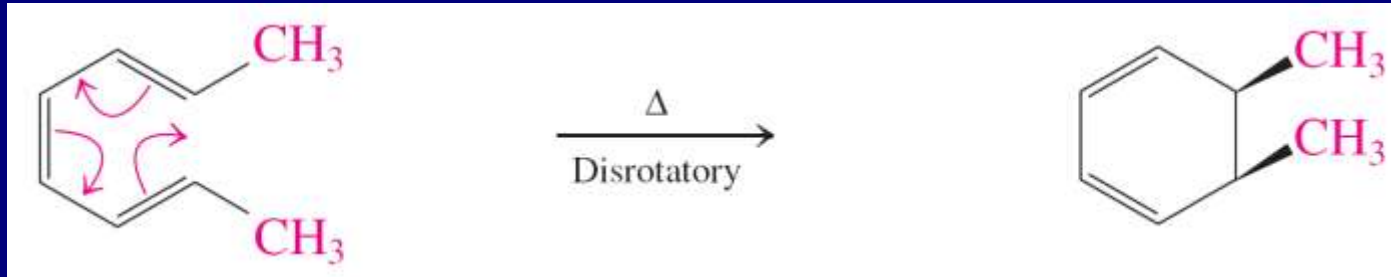
B

Fotohemijska reakcija ($h\nu$) disrotatorno (rotacija u suprotnim smerovima)



Interkonverzija heksatrien/cikloheksatrien je takođe stereospecifična

Δ = disrotatorno



$h\nu =$ konrotatorno

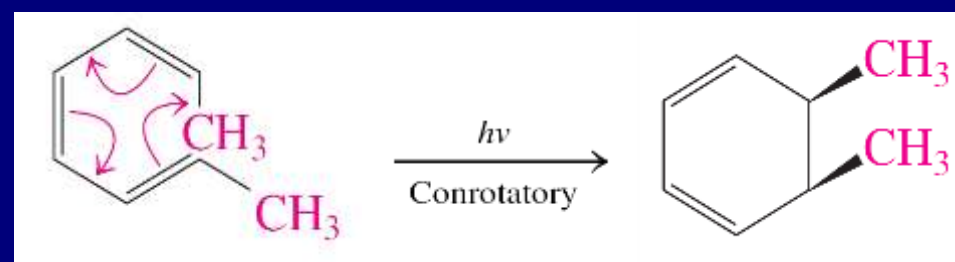
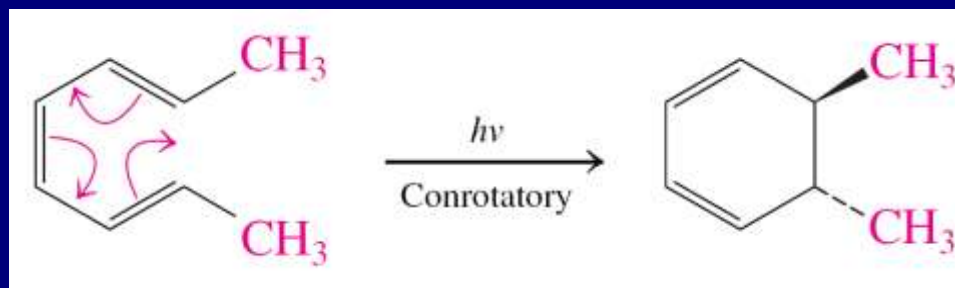
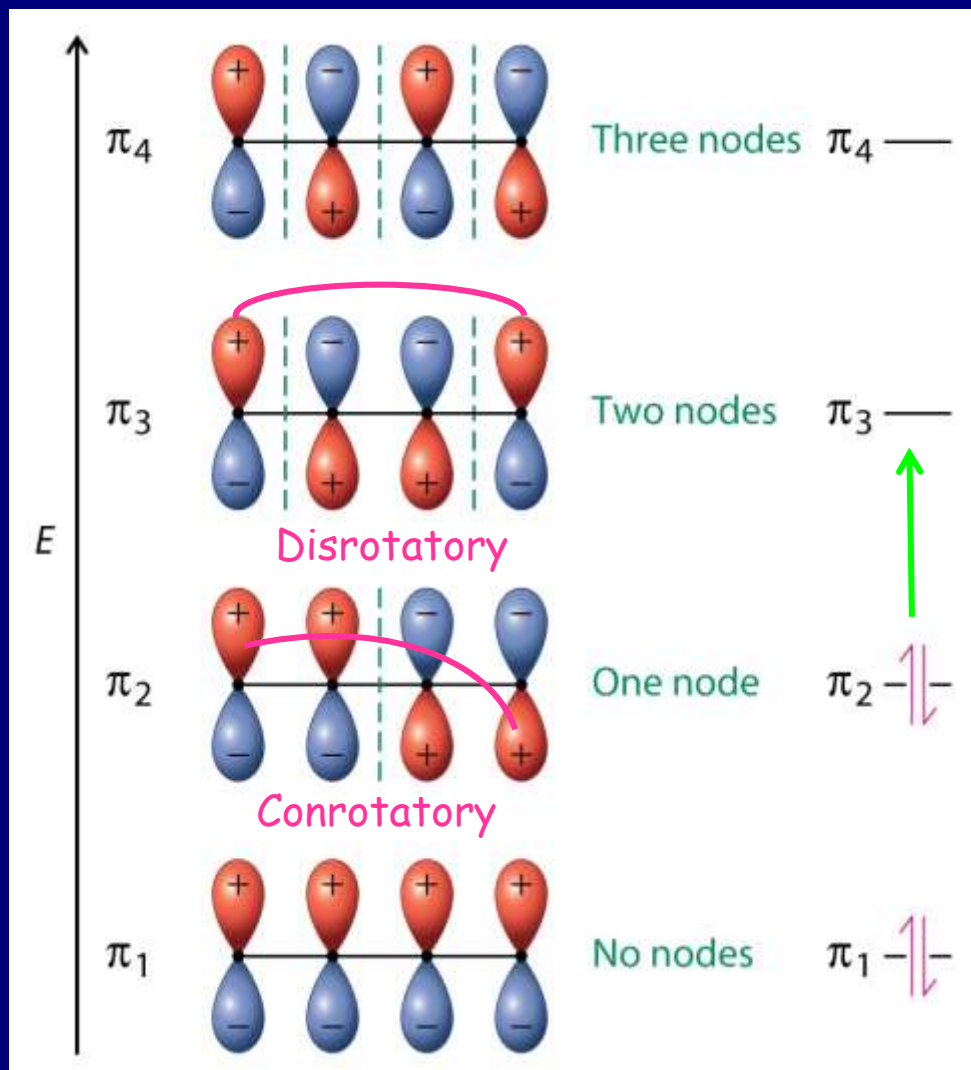


TABELA 14-2

Stereohemijski tok elektrocikličnih reakcija
(Woodward-Hoffman-ova pravila)

Broj dvostrukih veza	Termički proces	Fotohemijski proces
paran	kontrarotatorno	disrotatorno
neparan	disrotatorno	kontrarotatorno

Simetrija orbitala određuje mehanizam!!!

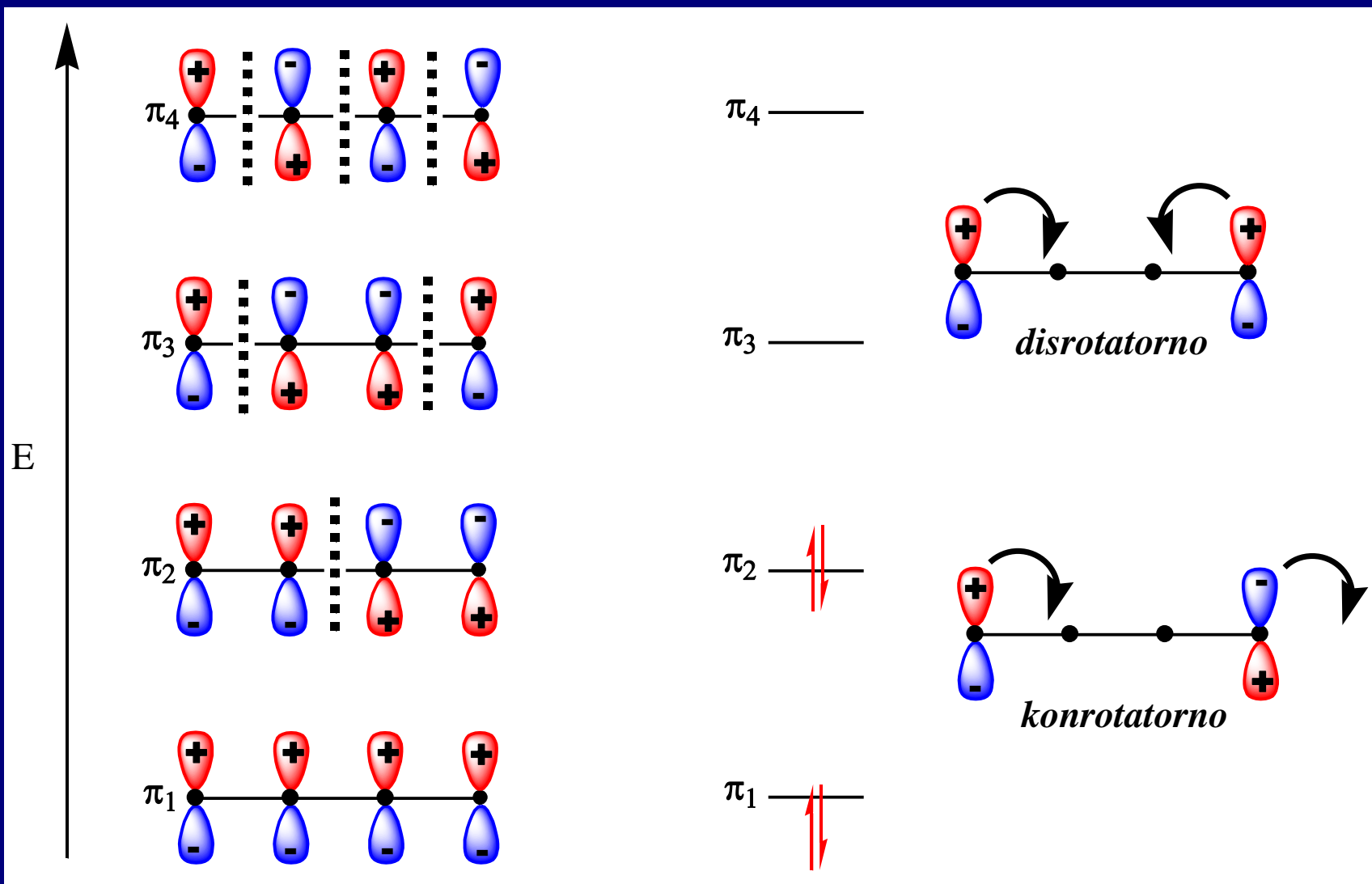
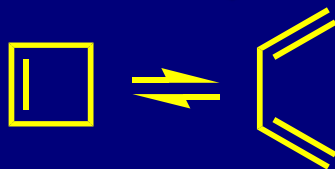


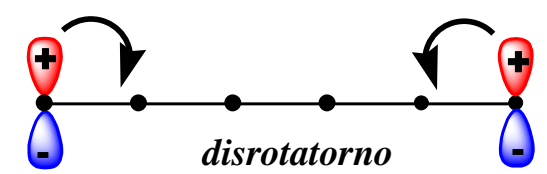
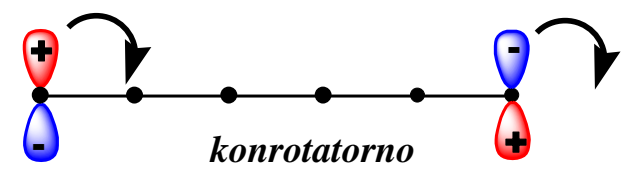
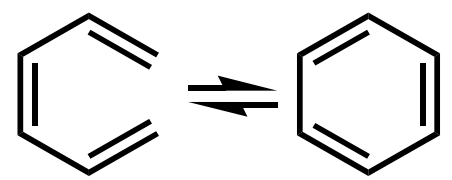
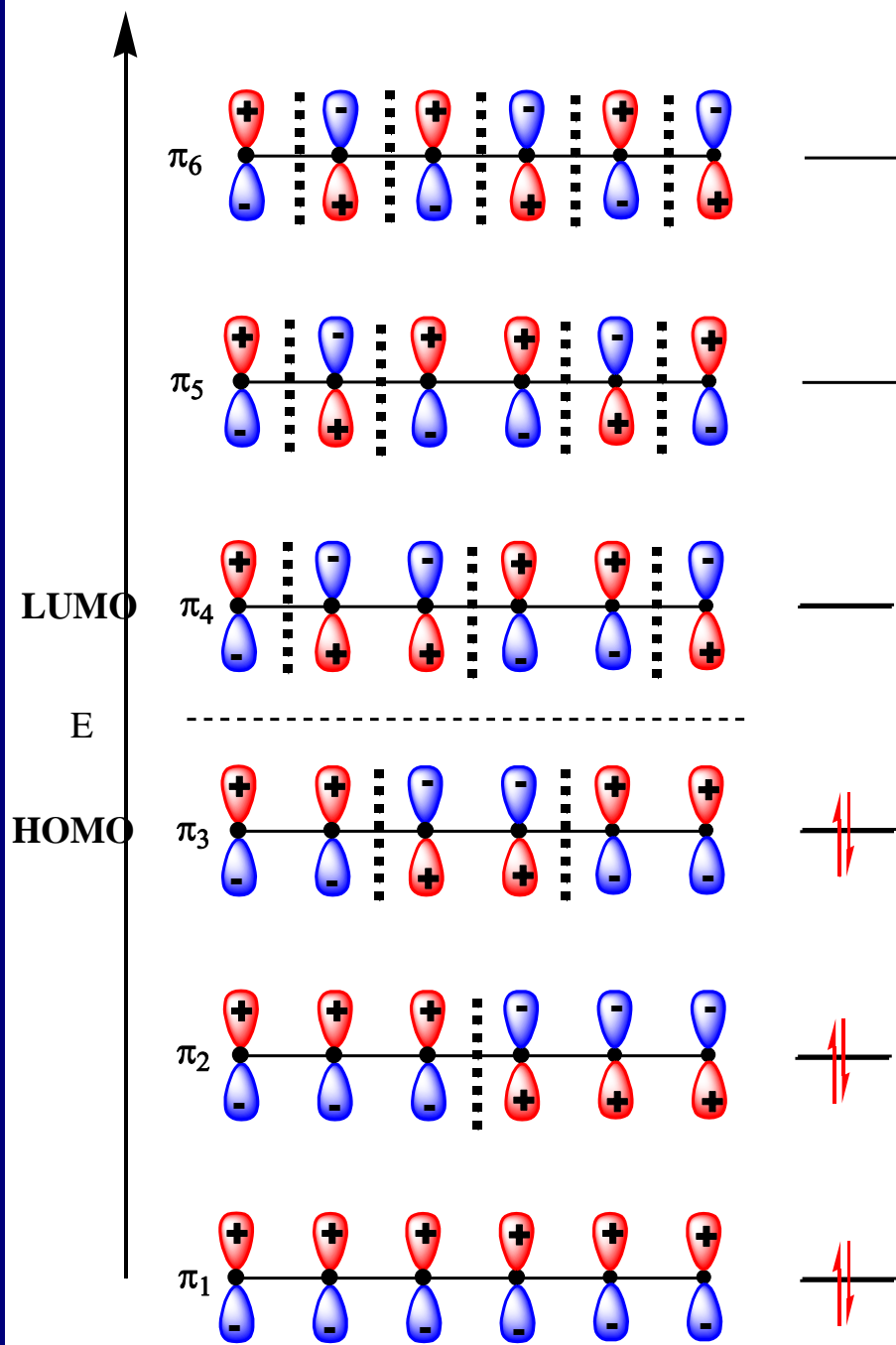
← Za fotohemijsko zatvaranje prstena

$h\nu$ -prelazak e u π_3

← Za termičko zatvaranje prstena

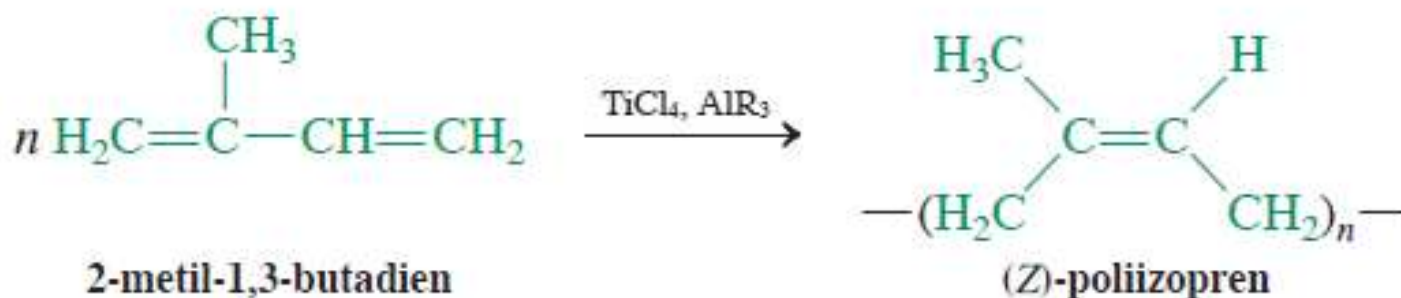
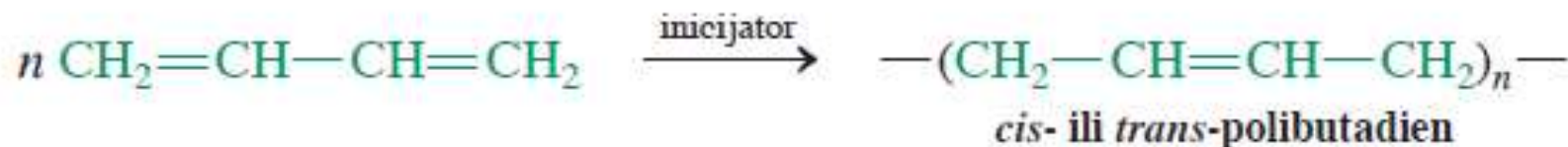
Intramolekulsko zatvaranje i otvaranje prstena



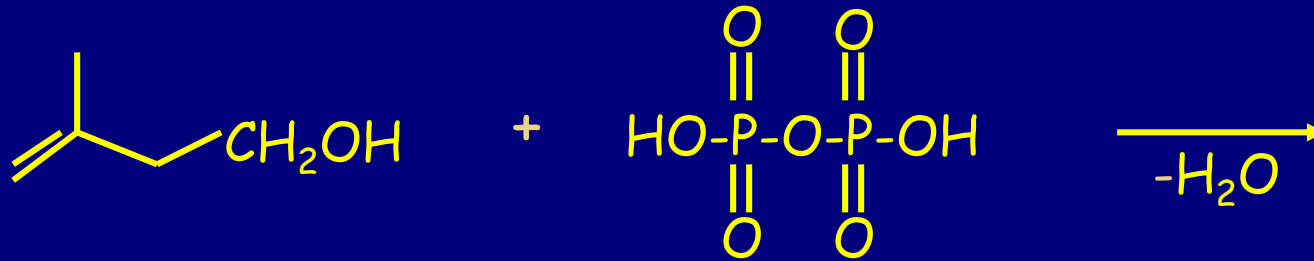


Polimerizacija konjugovanih diena

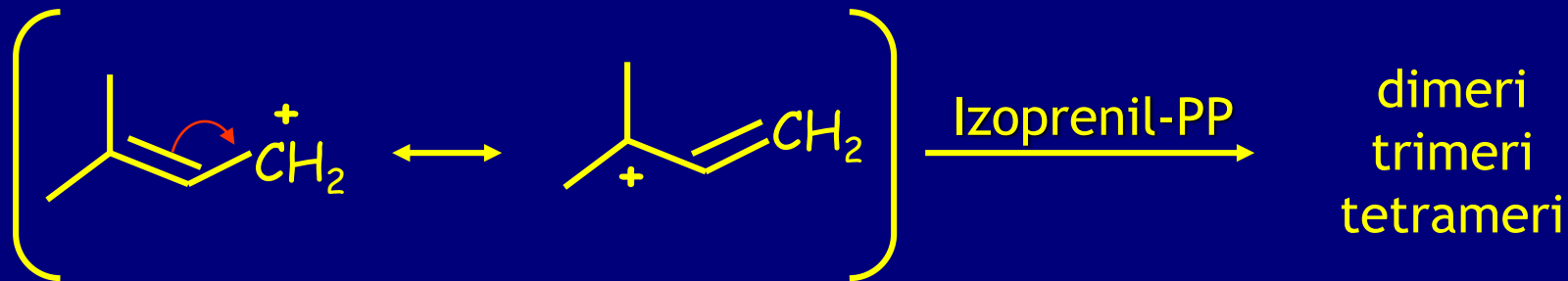
1,4-Polimerizacija 1,3-butadiena

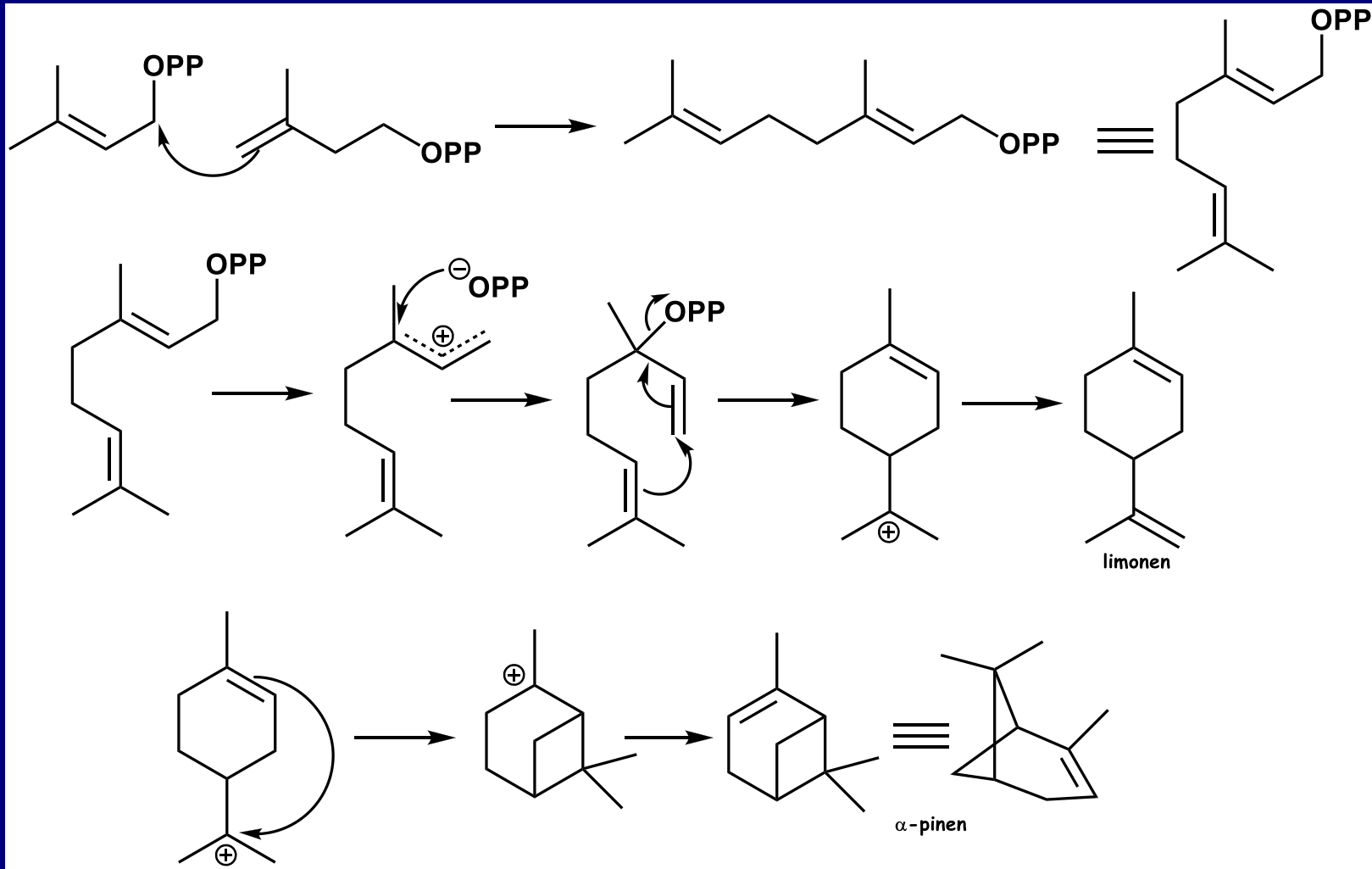
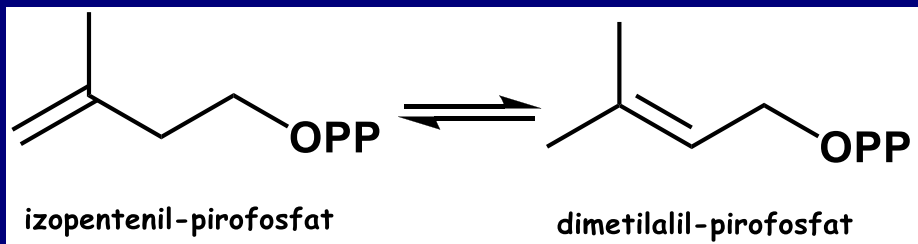


Polimerizacijom izoprena vrši se u biljkama preko izoprenil-pirofosfata

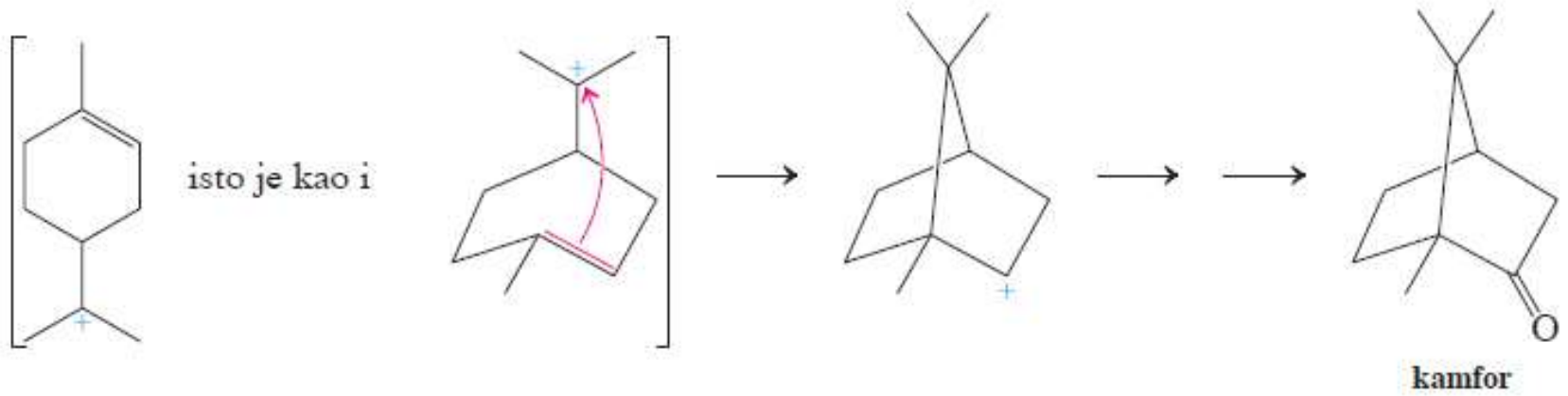
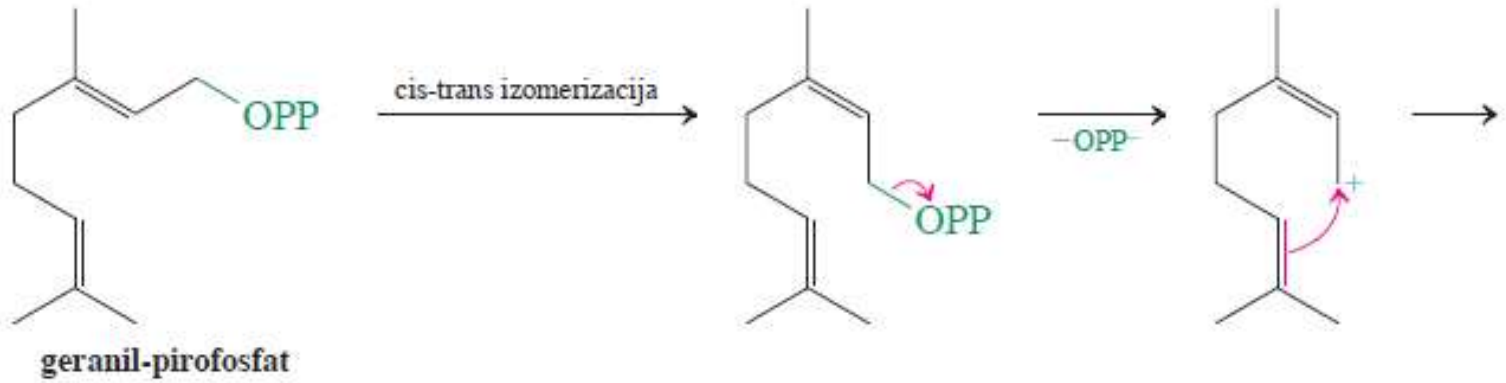


Pirofosforna kiselina (PP)





Biosinteza kamfora iz geranil-pirofosfata

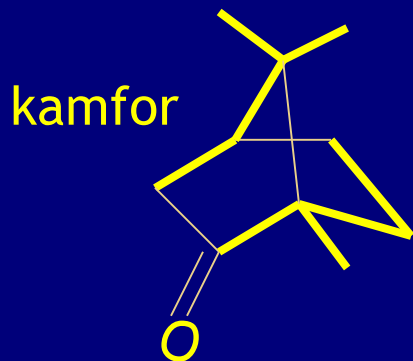
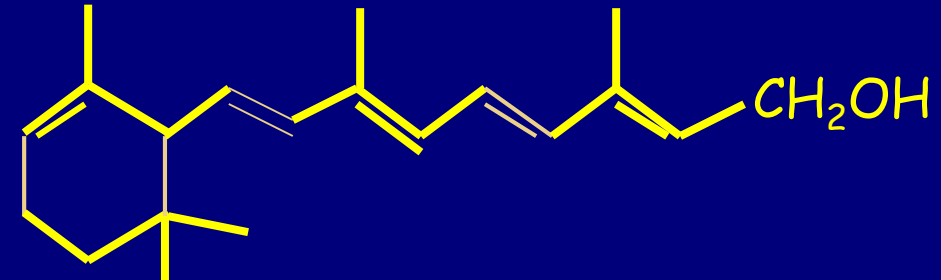
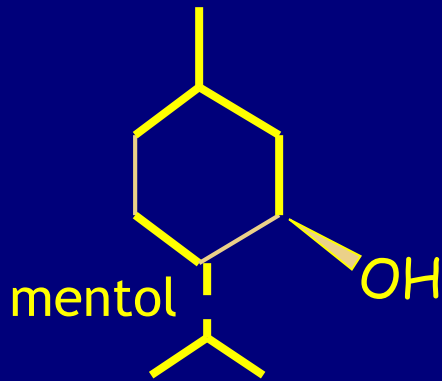


Terpeni prirodni polimeri izoprena sastoje se iz :

2 izoprenske jedinice (C-10) monoterpeni

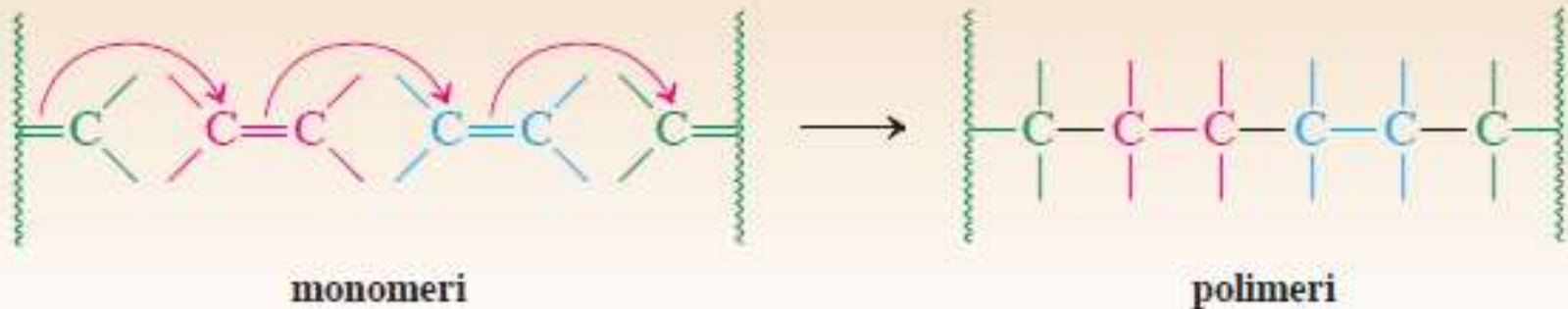
3 izoprenske jedinice (C-15) seskviterpeni

4 izoprenske jedinice (C-20) diterpeni

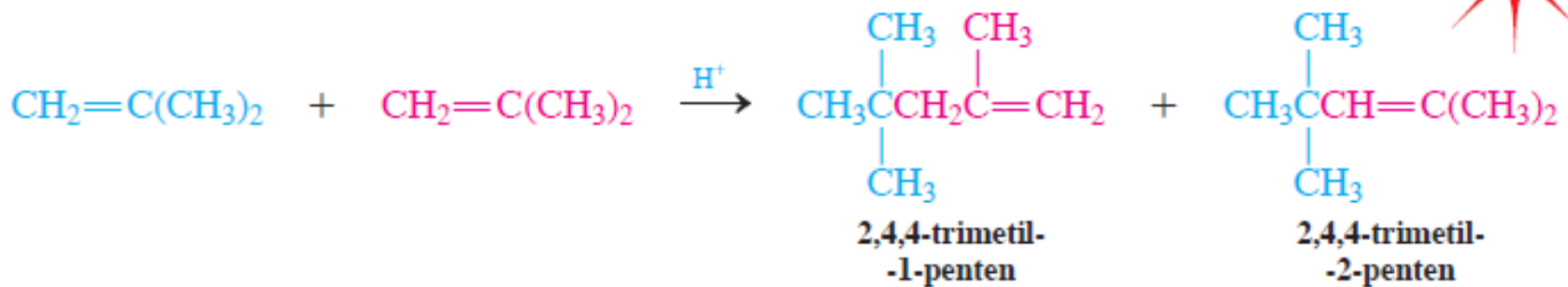


Polimerizacija alkena

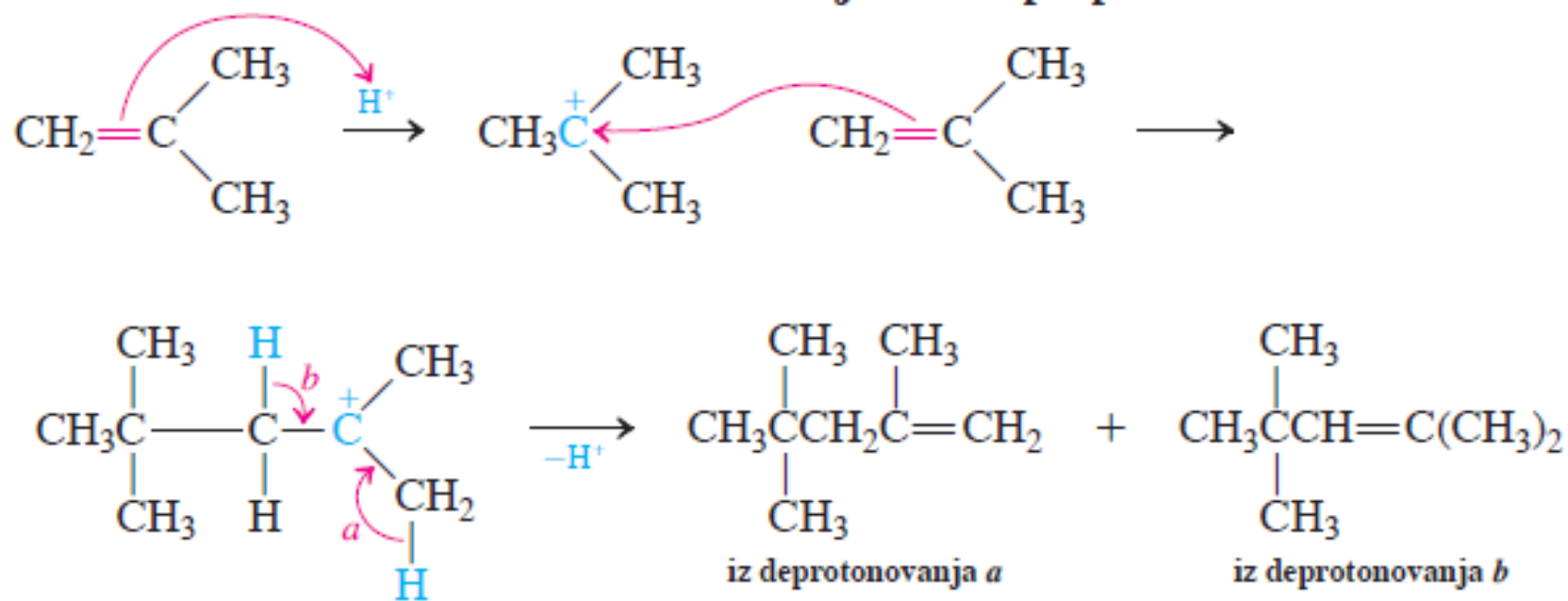
Polimerizacija



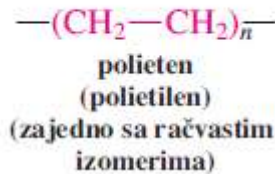
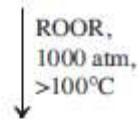
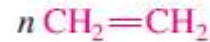
Kiselo katalizovana polimerizacija



Mehanizam dimerizacije 2-metilpropena

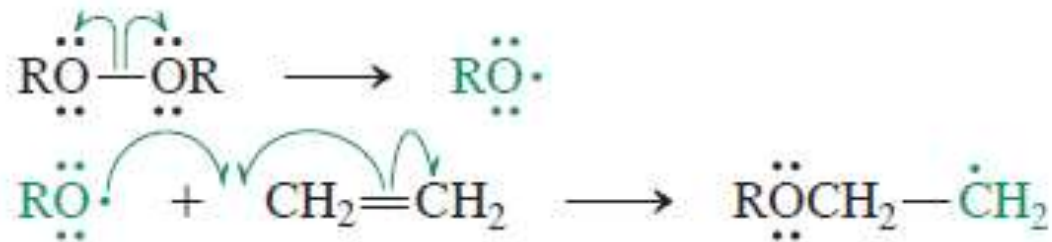


Radikalna
polimerizacija
etena

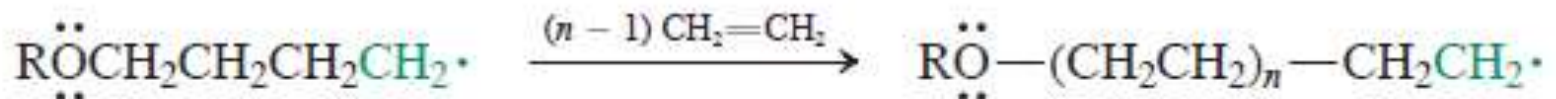
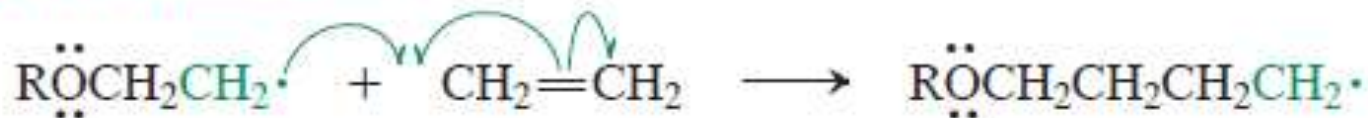


Mehanizam radikalne polimerizacije etena

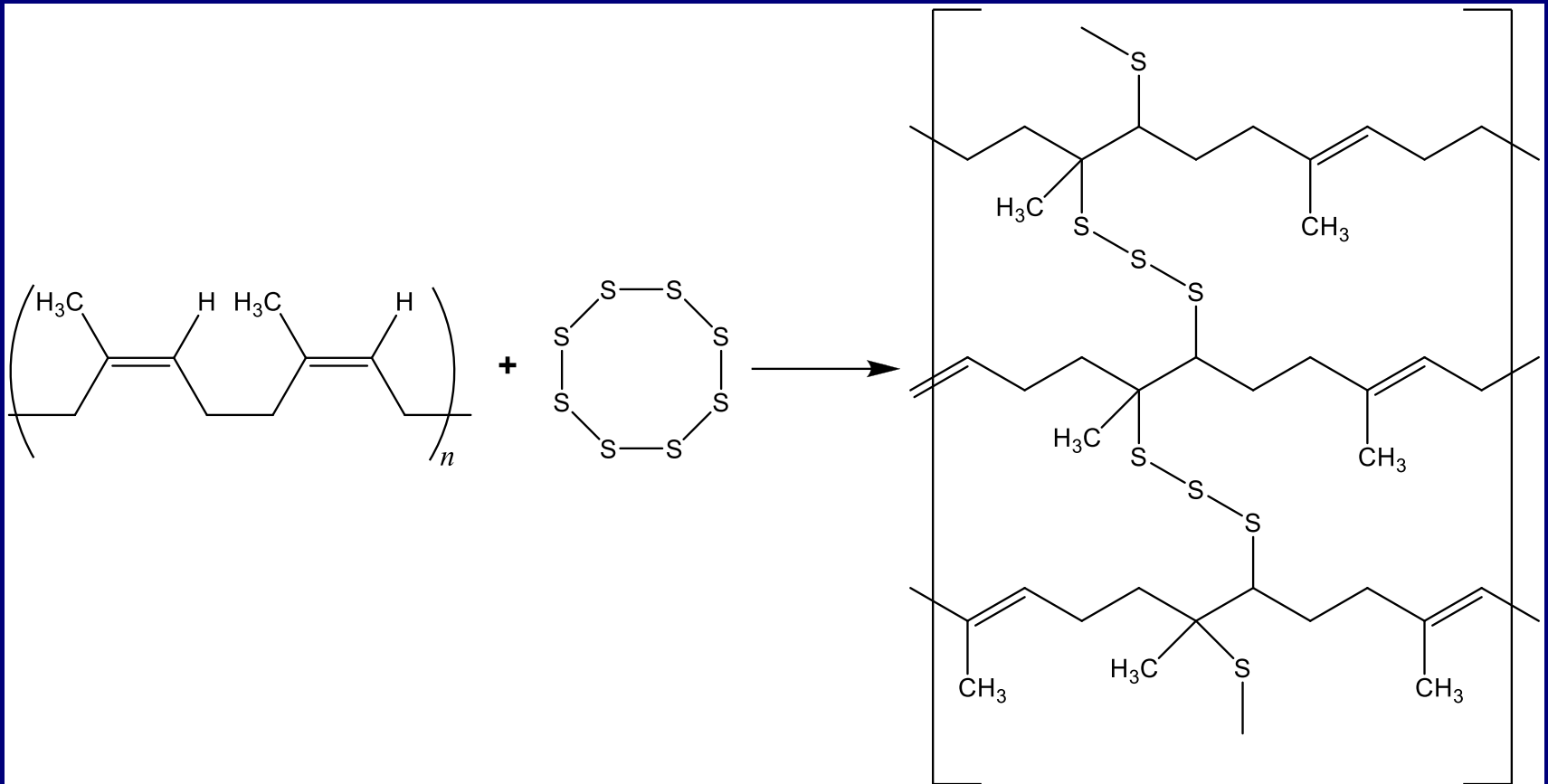
FAZA INICIRANJA



FAZA PROPAGACIJE

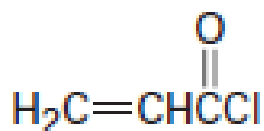


vulkanizacija gume

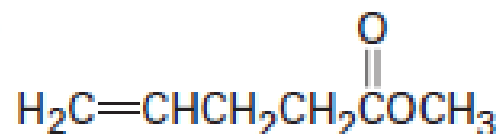


Koji alkeni su dobri dienofili?

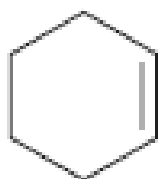
(a)



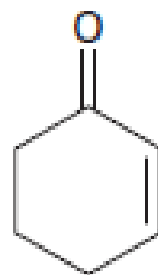
(b)



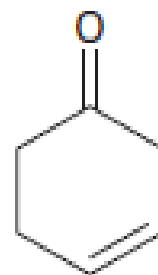
(c)



(d)

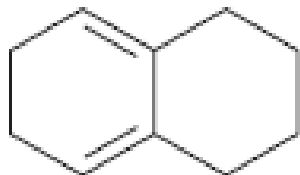


(e)

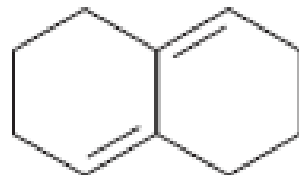


Koji dieni imaju s-cis konformaciju?

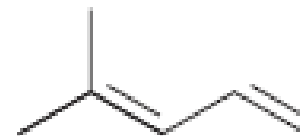
(a)



(b)



(c)



VEŽBANJA ZA KOLOKVIJUM

Vežba 14-1

Zanemarujući stereochemiju, napišite sve izomerne bromheptene koji su dobijeni dejstvom NBS na *trans*-2-hepten.

Vežba 14-2

Predvidite ishod alilnog bromovanja sledećih supstrata pomoću NBS (1 ekvivalent):

(a) cikloheksen

(b)



(c) 1-metilcikloheksen

Vežba 14-3

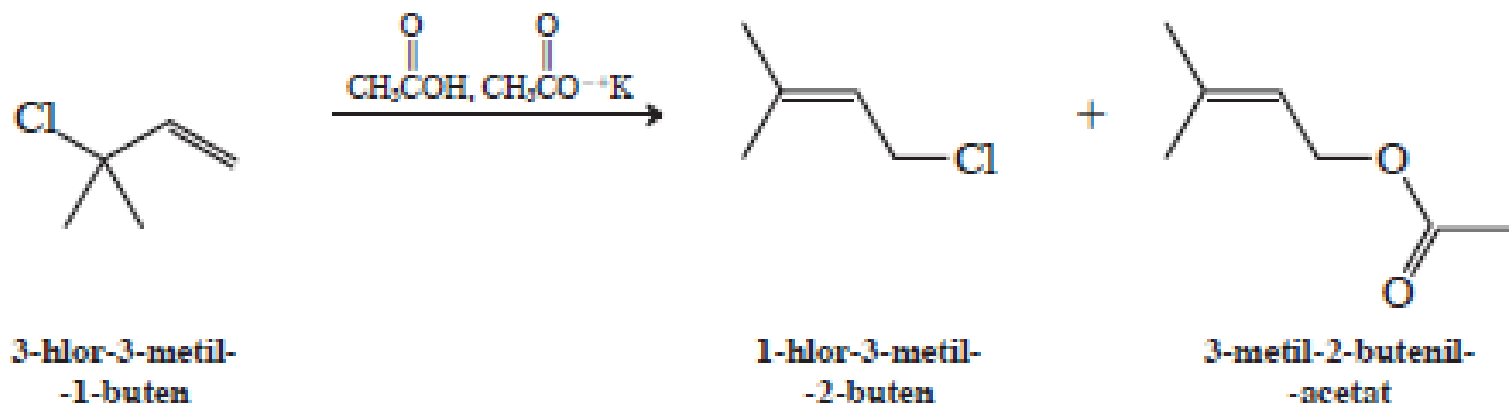
Hidrolizom (*R*)-3-hlor-1-butena isključivo se dobijaju racemski alkoholi. Objasnite. (Pomoć: pogledajte odeljak 7-3).

Vežba 14-4

Tretiranjem 3-buten-2-ol hladnim bromovodonikom dobijaju se 1-brom-2-buten i 3-brom-1-buten. Objasnite rezultat pomoću mehanizma.

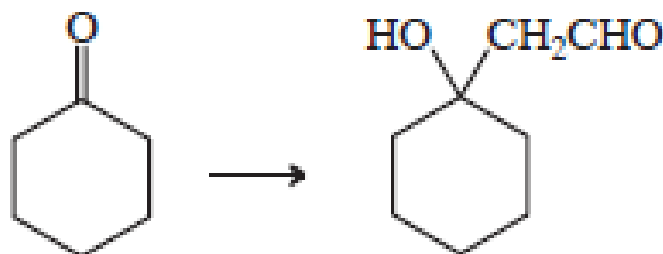
Vežba 14-5

Solvoliza 3-hlor-3-metil-1-butena u siréetnoj kiselim na 25°C daje u početku smesu koja se sastoji uglavnom iz struktumo izomernih hlorida, uz dodatak acetata. Posle dužeg vremena, nestaje alil-hlorid, i acetat je jedini proizvod. Objasnite rezultat.



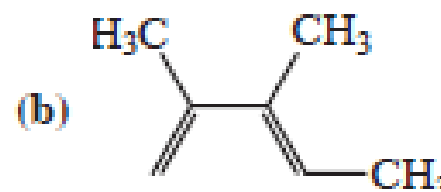
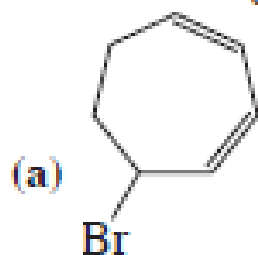
Vežba 14-6

Pokažite kako éete u što manje faza izvršiti naznačenu konverziju. (Pomoć: alilna organometalna jedinjenja reaguju sa ketonima na isti naćin kao i obićna organometalna jedinjenja.)



Vežba 14-7

Predložite odgovarajuća imena ili nacrtajte strukture sledećih jedinjenja:



(c) *cis*-3,6-dimetil-1,4-cikloheksadien

(d) *cis,cis*-1,4-dibrom-1,3-butadien

Vežba 14-8

Toplota hidrogenizacije *trans*-1,3-pentadiena je $-54,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $6,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ manja od toplote hidrogenizacije 1,4-pentadiena, i manja je nego što se očekuje iz rezonancione energije 1,3-butadiena. Objasnite. (Pomoć: videti odeljak 11-7.)

Vežba 14-9

Energija disocijacije središnje dvostruke C–H veze 1,4-pentadiena je samo 77 kcal mol^{-1} . Objasnite. (Pomoć: videti odeljke 14-1 i 14-2 i nacrtati proizvode apstrakcije H atoma.)

Vežba 14-10

Konjugovani dieni mogu se dobiti već primenjenim metodama za dobijanje običnih alkena. Predložite sinteze: (a) 2,3-dimetilbutadiena iz 2,3-dimetil-1,4-butandiola; (b) 1,3-cikloheksadiena iz cikloheksana.

Vežba 14-11

Napišite proizvode 1,2- i 1,4-adicije (a) HBr i (b) DBr na 1,3-cikloheksadien. Šta je neobično u 1,2- i 1,4-adicijama HX na jednostavne ciklične 1,3-diene?

Vežba 14-12

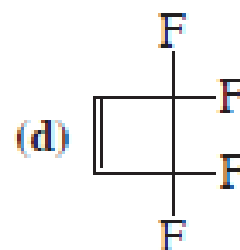
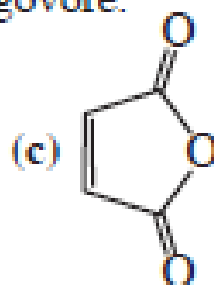
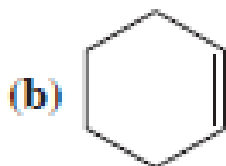
Bromovanjem 1,3-butadiena (videti stranu 582) na 60°C , dobijaju se 3,4-dibrom-1-buten i 1,4-dibrom-2-buten u odnosu 10:90, dok na -15°C odnos je 60:40. Objasnite rezultate mehanizmom.

Vežba 14-13

Nađeno je da je posle reakcije 1,3,5-heksatriena bromom dobijena i mala količina 1,2,5,6-tetrabrom-3-heksena. Napišite mehanizam nastajanja ovog proizvoda.

Vežba 14-14

Klasifikujte svako dole dato jedinjenje kao elektronima siromašni ili elektronima bogati alken, poredeći sa etenom. Objasnite vaše odgovore.



Vežba 14-15

Dvostruka veza nitroetena, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2$, siromašna je elektronima, a metoksietena, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$, je bogata elektronima. Objasnite koristeći rezonancione strukture.

Vežba 14-16

Formulišite proizvode [4+2]cikloadicije tetracijanoetena i

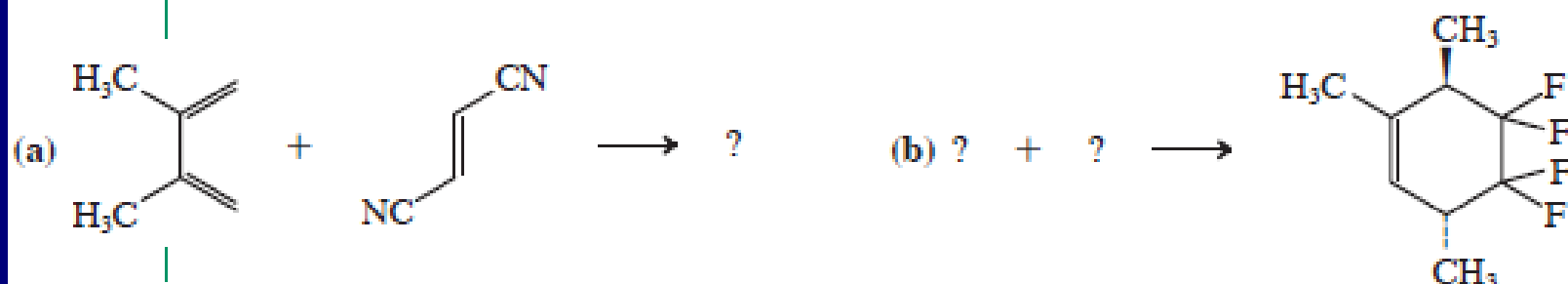
(a) 1,3-butadiena; (b) ciklopentadiena; (c) 1,2-dimetilencikloheksana (videti marginu).

Vežba 14-18

Cis,trans-2,4-heksadien reaguje vrlo sporo u [4+2]cikloadicijama; *trans,trans*-izomer mnogo brže. Objasnite. [Pomoć: za Diels-Alder-ovu reakciju neophodna je *s-cis* konformacija diena (slika 14-9, videti i sliku 14-6).]

Vežba 14-17

Dodajte proizvode ili polazne supstance koji nedostaju u datim shemama.

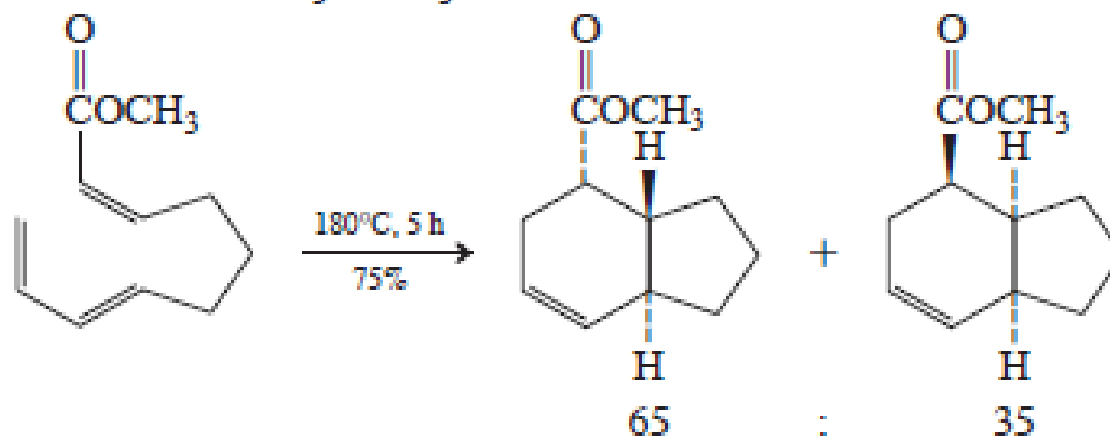


Vežba 14-19

Predvidite proizvode sledećih reakcija (naznačite jasno stereochemiju): (a) *trans,trans*-2,4-heksadiena i metil-propenoata; (b) *trans*-1,3-pentadiena i anhidrida 2-butendikiseline (anhidrida maleinske kiseline); (c) 1,3-ciklopentadiena i dimetil-*trans*-2-butendioata (dimetil-fumarata).

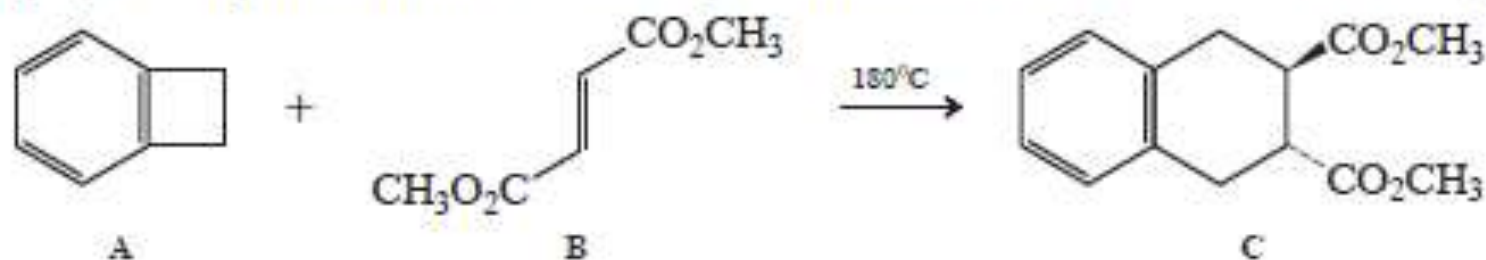
Vežba 14-20

Može doći i do intramolekulske Diels-Alder-ove reakcije. Nacrtajte dva prelazna stanja koja vode proizvodima u datoj reakciji.



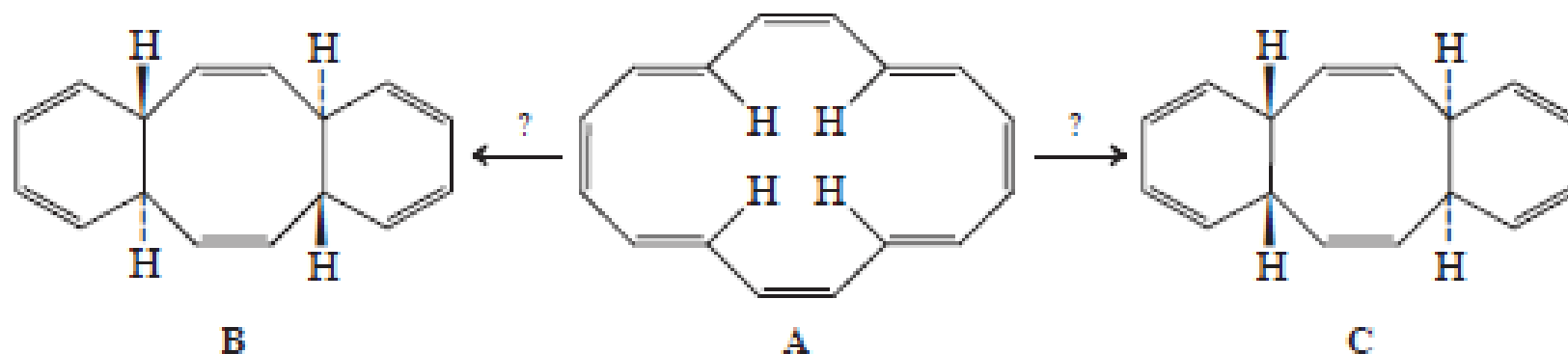
Vežba 14-21

Zagrevanjem benzociklobutena (A) u prisustvu dimetil-*trans*-2-butendioata (B) dobija se jedinjenje C. Objasnite. (Pomoć: kombinujte elektrocikličnu i Diels-Alder-ovu reakciju.)



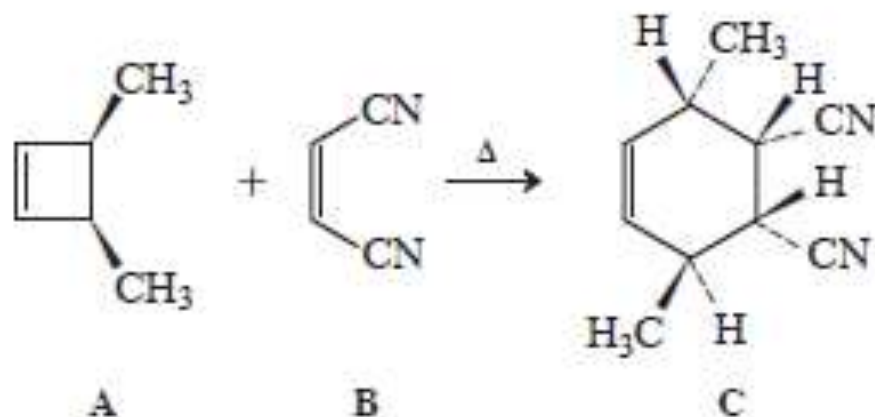
Vežba 14-22

Ciklični polien A („anulen“; videti odeljak 15-6) može biti preveden reakcijom elektrocikličnog zatvaranja prstena u molekul B ili C, u zavisnosti od toga da li se upotrebi svetlost ili toplota. Utvrdite kakvi uslovi su neophodni za njegovu transformaciju i da li se svaka faza odvija kon- ili disrotatorno.



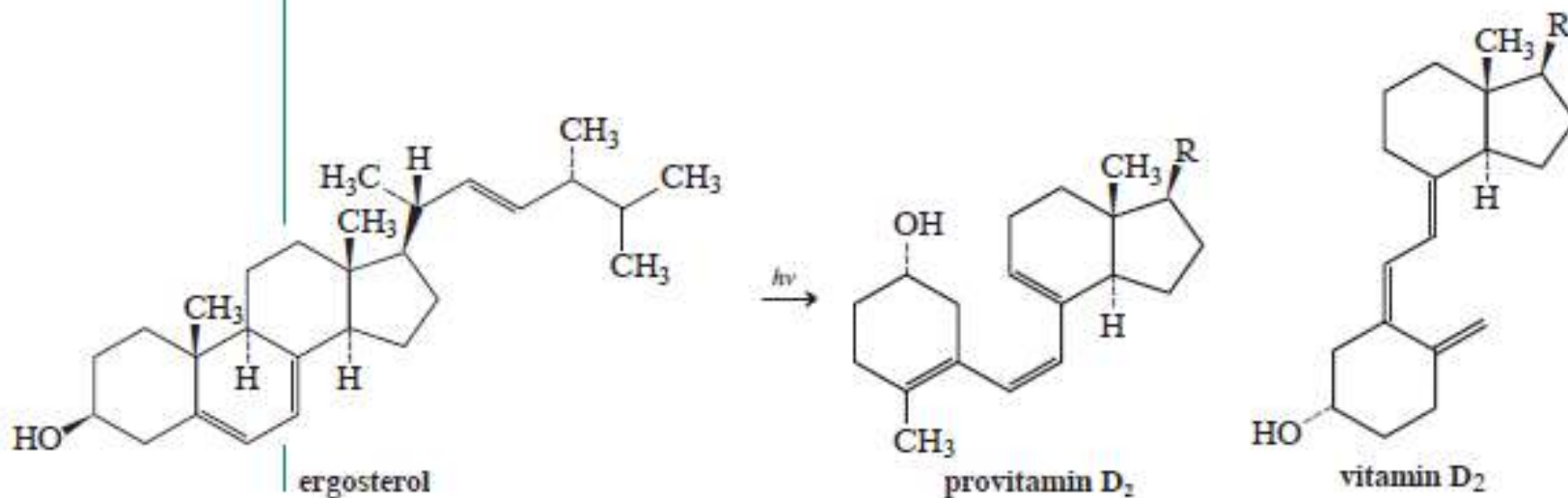
Vežba 14-23

Zagrevanjem *cis*-3,4-dimetilciklobutena, A, u prisustvu dienofila B kao jedini proizvod dobija se diastereomer C. Objasnite pomoću mehanizma.



Vežba 14-24

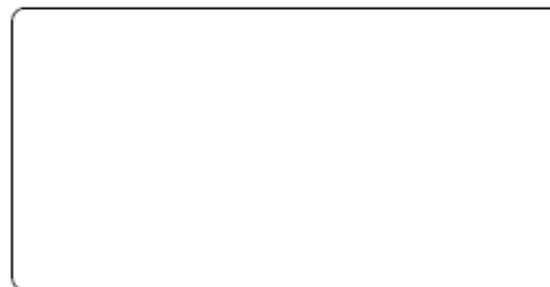
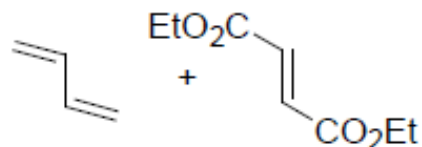
Fotoliza ergosterola daje provitamin D₂, prekursor vitamina D₂ (sredstvo protiv rahitisa). Da li je otvaranje prstena konrotatomo ili disrotatomo?



PRIMERI ZADATAKA SA IPITA

1. Diels-Alder-ova reakcija je stereospecifična reakcija što je posledica koncertovanog mehanizma. U proizvodu je zadržana stereochemija polazne dvostruke veze i dienofila. Imajući ovo u vidu dodajte proizvode ili polazne supstance koji nedostaju u datim shemama:

a)



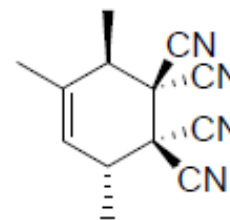
b)



+

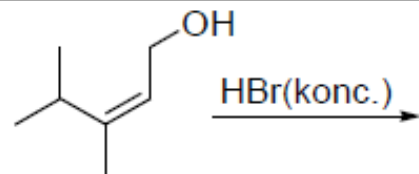


→

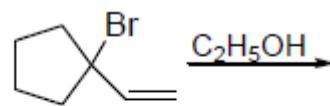


1. Napišite glavni(e) proizvod(e) svake od navedenih reakcija. Napišite detaljne mehanizme ovih reakcija:

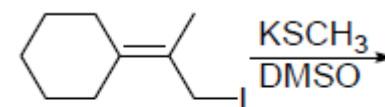
a)



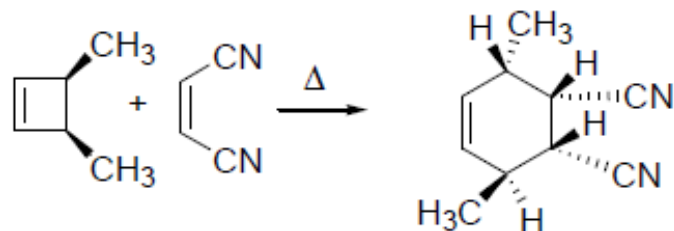
b)



c)



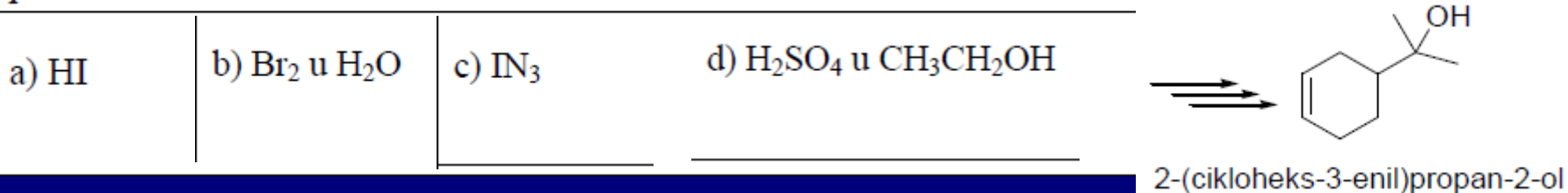
2. Zagrevanjem cis-3,4-dimetilciklobutena, A, u prisustvu dienofila B kao jedini proizvod dobija se diastereomer C. Objasnite pomoću mehanizma.



1. Konjugovani dieni mogu se dobiti već primenjenim metodama za dobijanje običnih alkena. Predložite sinteze: a) 2,3-dimetilbutadiena iz 2,3-dimetil-1,4-butandiola; b) 1,3-cikloheksadiena iz cikloheksena.

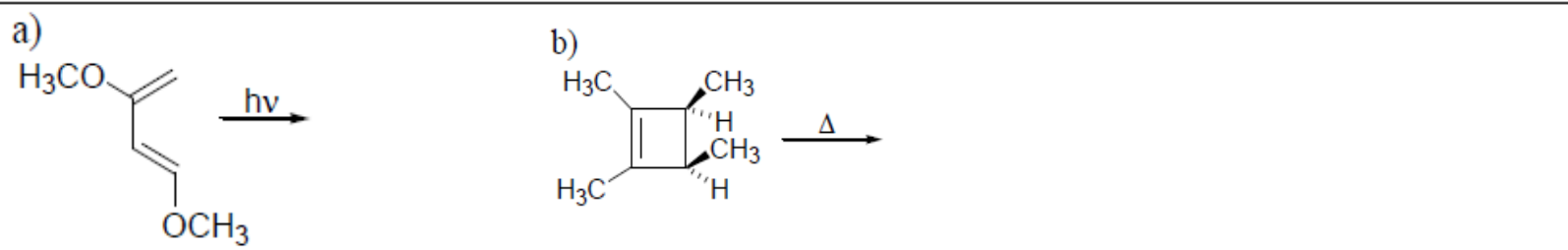
2. Prikažite dobijanje proizvoda elektrofilne adicije sledećih reagenasa na 1,3-cikloheptadien: a) HI; b) Br_2 u H_2O ; c) Br_2 u CCl_4 ;

1. Koje proizvode očekujete iz elektrofilne adicije svakog od navedenih reagenasa na trans-1,3-pentadien:

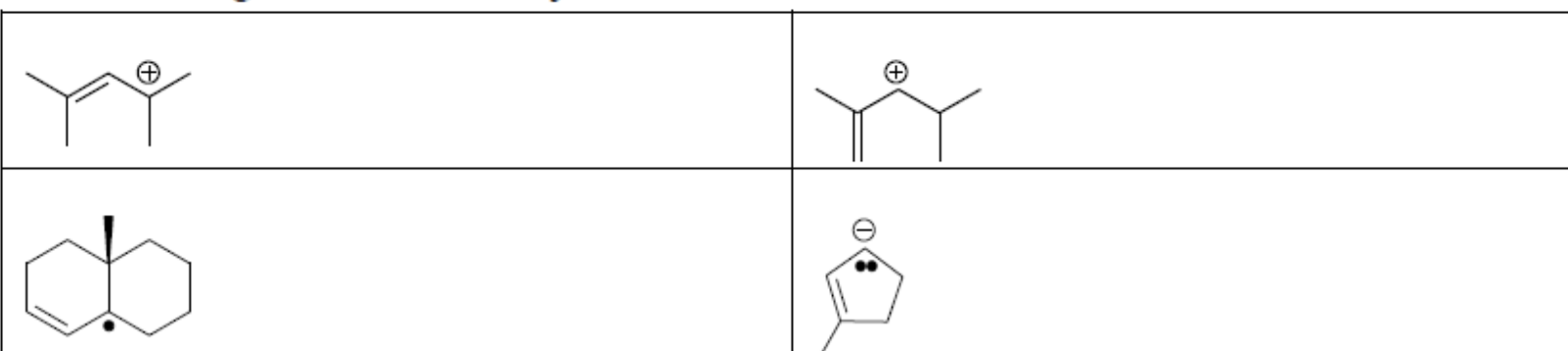


2. Predložite sintezu 2-(cikloheks-3-enil)propan-2-ola, polazeći isključivo od acikličnih reagenasa. Vodite računa o strukturnim osobinama diena i dienofila koji omogućavaju da Diels-Alder-ova reakcija da neophodan proizvod. Poslednji korak u sintezi je Grinjareva reakcija.

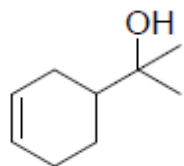
3. Napišite proizvode koncertovanih elektrocikličnih reakcija (voditi računa o stereochemiji proizvoda):



2. Nacrtajte sve rezonancione oblike i predstavite odgovarajuće rezonancione hibride zadatih reakcionih vrsta. Za svaku vrstu odredite koja rezonanciona struktura najviše doprinosi strukturi rezonancionog hibrida. Kratko objasnite vaš izbor.

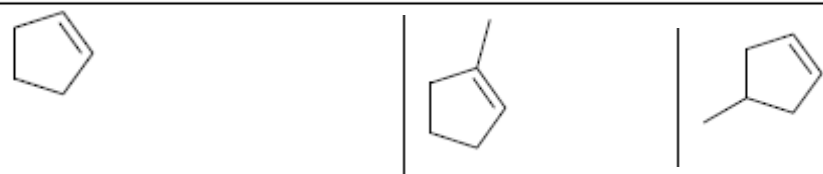


3. Predložite efikasnu sintezu 2-(cikloheks-3-enil)propan-2-ola polazeći isključivo od acikličnih reagenasa i koristeći strategiju retrosintetičke analize. Diels-Alder-ova reakcija može biti od koristi, ali vodite računa o strukturnim osobinama diena i dienofila koji omogućavaju da Diels-Alder-ova reakcija da neophodan proizvod.

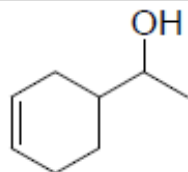


2-(cikloheks-3-enil)propan-2-ol

1. Predvideti ishod alilnog bromovanja sledećih supstrata pomoću NBS:



2. Predložite efikasnu sintezu 1-(cikloheks-3-enil)etanola polazeći isključivo od acikličnih reagenasa i koristeći strategiju retrosintetičke analize. Diels-Alder-ova reakcija može biti od koristi, ali vodite računa o strukturnim osobinama diena i dienofila koji omogućavaju da Diels-Alder-ova reakcija da neophodan proizvod.



1-(cikloheks-3-enil)etanol

3. Prikažite proizvode bromovanja 1,3-butadiena sa jednim ekvivalentom broma. Predložite mehanizam ove reakcije.

2. Predvidite proizvode sledećih reakcija (naznačite jasno stereochemiju):

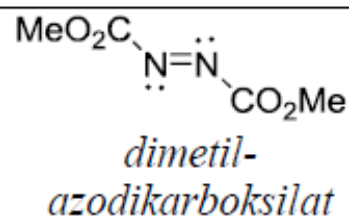
a) *trans,trans*-2,4-heksadiena i metil-propenoata

b) *trans*-1,3-pentadiena i anhidrida 2-butendikiseline (anhidrida maleinske kiseline)

2. Koje proizvode očekujete iz elektrofilne adicije svakog od navedenih reagenasa na 1,3-cikloheptadien?

a) HI	b) Br ₂ u H ₂ O	c) H ₂ SO ₄ u CH ₃ CH ₂ OH
-------	---------------------------------------	--

3. Dimetil-azodikarboksilat učestvuje u Diels-Alder-ovoj reakciji kao dienofil. Napišite strukturu proizvoda cikloadicije ovog molekula na svaki od datih diena:



a) adicija na 1,3-butadien

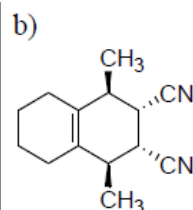
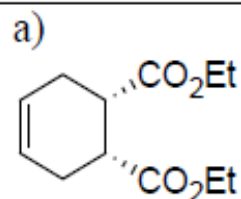
b) adicija na 1,2-dimetilencikloheksan

2. Predložite sintezu 1,3-cikloheptadiena polazeći od cikloheptena. Napišite proizvode 1,2 i 1,4 adicije broma na 1,3-cikloheptadien?

a) sinteza 1,3-cikloheptadiena

b) Br₂ + 1,3-cikloheptadien →

1. Predložite sintezu svakog od zadatah molekula Diels-Alder-ovom reakcijom.



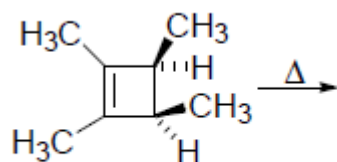
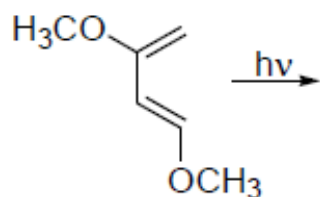
1. Napišite proizvode *cis*-1,3-heptadiena u reakcijama elektrofilne adicije sa sledećim reagensima:

a) Br₂ u H₂O

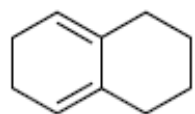
b) I_N3(jodazid)

c) H₂SO₄ u CH₃CH₂OH

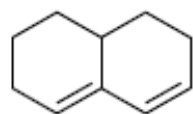
2. Napišite očekivane proizvode svake od datih reakcija:



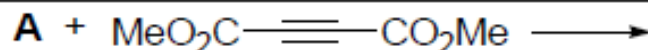
2. Biciklični dien **A** lako reaguje s odgovarajućim dienofilima u Diels-Alder-ovoj reakciji, dok je dien **B** sasvim nereaktivan. Objasnite! Prikažite proizvod Diles-Alder-ove reakcije diena **A** i dimetil-acetilen-dikarboksilata.



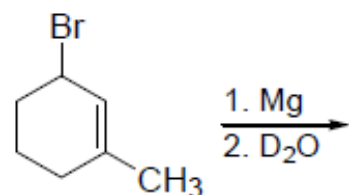
A



B

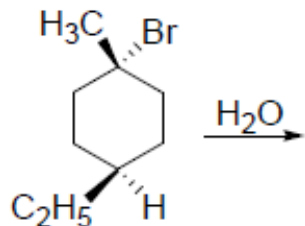


3. Navedeni redosled reakcija daje dva izomerna proizvoda. Koji su to proizvodi? Objasnite mehanizam njihovog nastajanja.

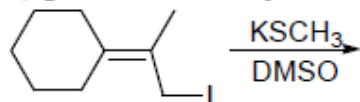


2. Napišite glavni(e) proizvod(e) sledećih reakcija:

a) vodite računa o mogućim alilnim izomerima i obratite pažnju na stereochemiju!



b) prikažite detaljan mehanizam ove reakcije.

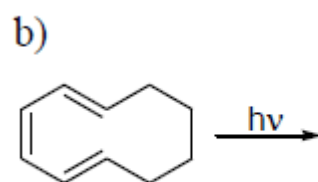
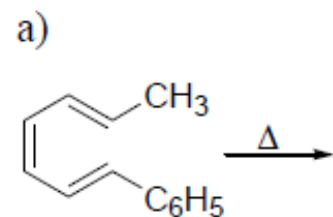


3. Dimetil-azodikarboksilat ($\text{MeO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{Me}$) učestvuje u Diels-Alder-ovoj reakciji kao dienofil. Napišite strukture proizvoda cikloadicije ovog molekula sa sledećim dienima:

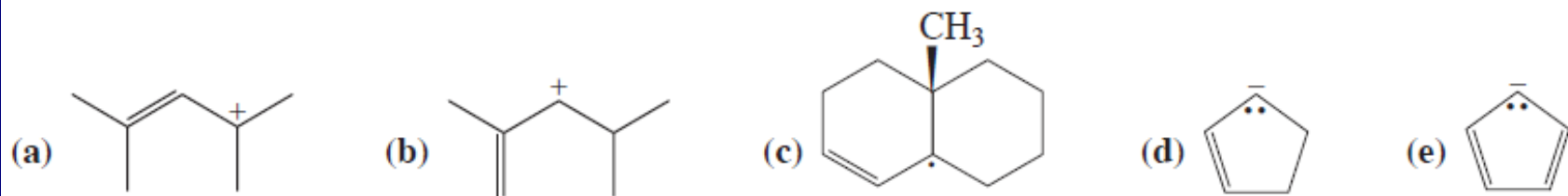
a) 1,3-butadien

b) 5,5-dimetilciklopenta-1,3-dien

2. Prikažite proizvode sledećih elektrocikličnih reakcija. Obratite pažnju na stereochemiju proizvoda!



28. Nacrtajte sve rezonancione oblike i predstavite odgovarajuće rezonancione hibride zadatih reakcionih vrsta.

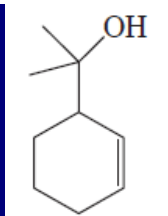


29. Za svaku vrstu iz zadatka 28 odredite koja rezonanciona struktura najviše doprinosi strukturi rezonancionog hibrida. Objasnite vaš izbor.

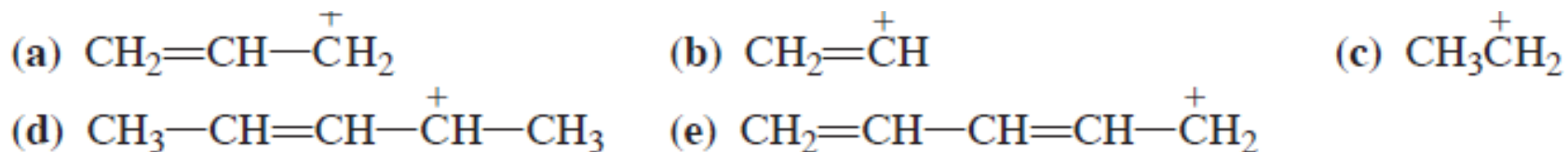
30. Ilustrirajte odgovarajućim strukturama (uključujući sve odgovarajuće rezonancione oblike) početne reakcione vrste nastale (a) raskidanjem najslabije C–H veze 1-butena; (b) tretiranjem 4-metilcikloheksena jakim bazom (npr., butillitijumom -TMEDA); (c) zagrevanjem rastvora 3-hlor-1-metilciklopentena u vodenom etanolu.

31. Poređajte primarne, sekundarne, tercijarne i alil-radikale po redosledu opadajuće stabilnosti. Uradite isto sa odgovarajućim karbokatjonima. Da li vam rezultati nešto govore o relativnoj sposobnosti hiperkonjugacije i rezonancije da stabilizuju radikalske i katjonske centre?

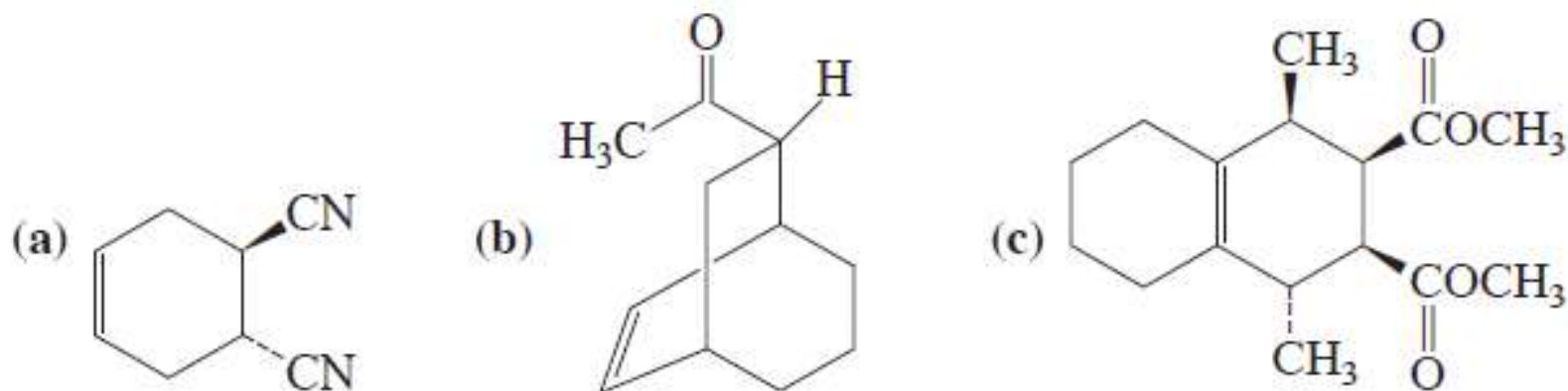
39. Polazeći od cikloheksena, predložite logičnu sintezu cikloheksenskog derivata predstavljenog na margini.



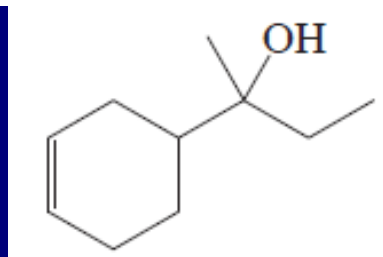
48. Poređajte date karbokatione po redosledu opadajuće stabilnosti. Nacrtajte sve druge rezonancione oblike svakog od njih.



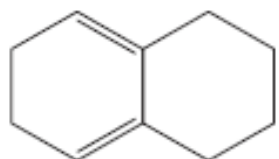
52. Predložite sintezu svakog od zadatih molekula Diels-Alder-ovom reakcijom.



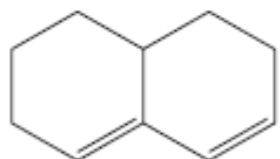
53. Predložite efikasnu sintezu cikloheksenola na margini, polazeći isključivo od acikličnih reagenasa i koristeći strategiju retrosintetičke analize. [Pomoć: Diels-Adler-ova reakcija može biti od koristi, ali vodite računa o strukturnim osobinama diena i dienofila koji omogućavaju da Diels-Alder-ova reakcija da neophodan proizvod (odjeljak 14-8).]



55. Biciklični dien A lako reaguje s odgovarajućim alkenom u Diels-Alder-ovoj reakciji, dok je dien B sasvim nereaktivan. Objasnite.



A



B