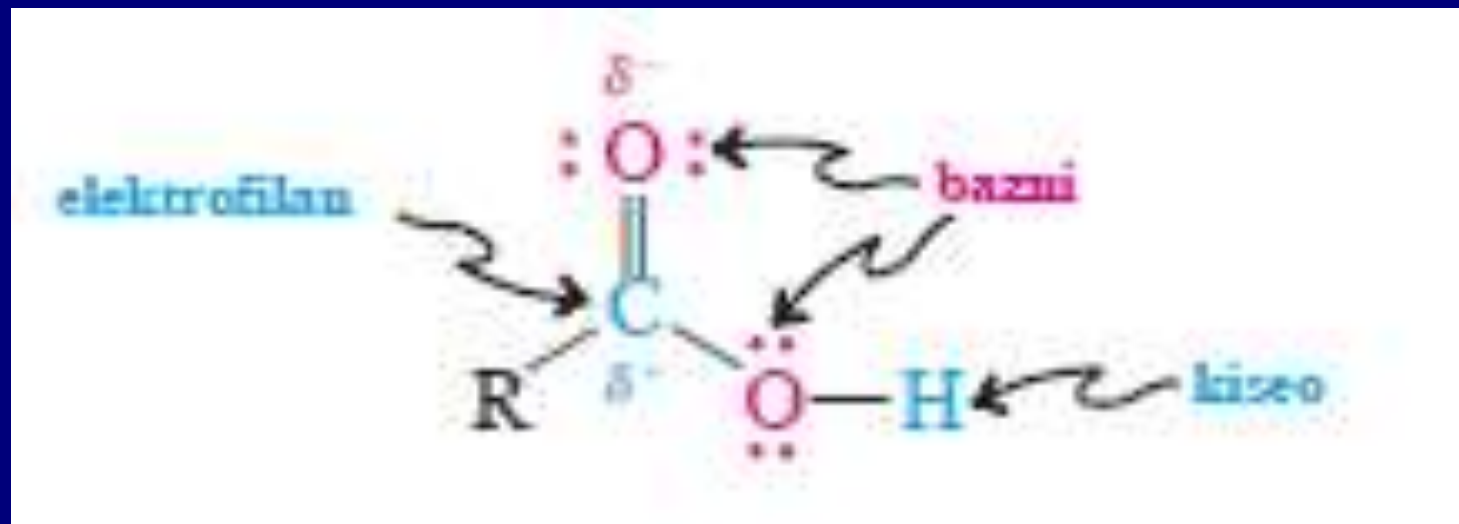
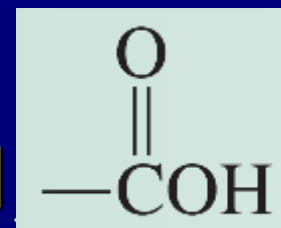


# Poglavlje 19: Karboksilne kiseline



Karboksilna grupa:  $-COOH$ ,  $-CO_2H$



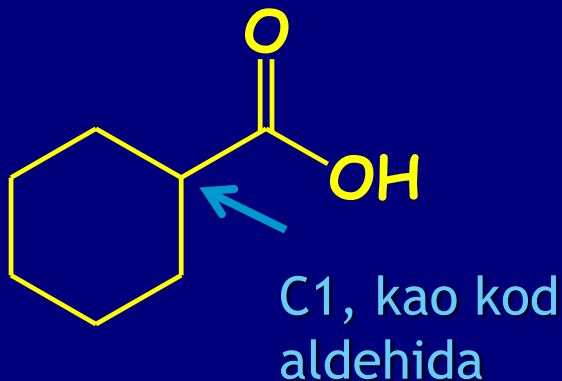
# Nomenklatura: Alkanske kiseline

IUPAC: dodavanje nastavka **-ska kiselina** imenu alkana

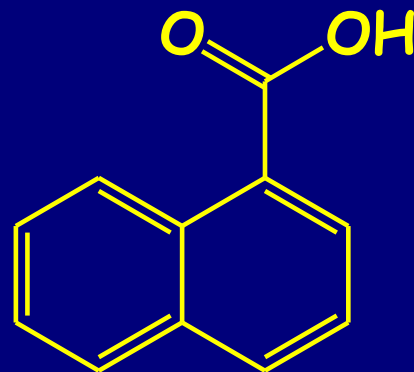


4-metilheksanska kiselina

## Ciklične: Cikloalkankarboksilne kiseline



Cikloheksankarboksilna kiselina






1-Naftalenkarboksilna kiselina

# Uobičajena imena

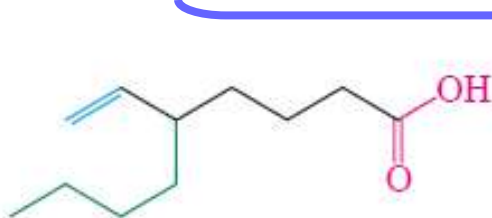
TABELA 19-1

Imena i prirodni izvori karboksilnih kiselina

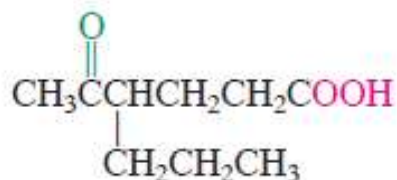
Struktura	IUPAC-ovo ime	Uobičajeno ime	Prirodni izvor	
	$\text{HCOOH}$	metanska kiselina	mravlja kiselina <sup>a</sup>	„destruktivnom destilacijom“ mrava ( <i>formica</i> , latinski, mrav)
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	etanska kiselina	sirćetna kiselina <sup>a</sup>	sirće ( <i>acetum</i> , latinski, sirće)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	propanska kiselina	propionska kiselina	mlečni proizvodi ( <i>pion</i> , grčki, mast)
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	butanska kiselina	buterna kiselina	buter (posebno užegli) ( <i>butyrum</i> , latinski, buter)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	pentanska kiselina	valerijanska kiselina	koren valerijane
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	heksanska kiselina	kapronska kiselina	miris ovaca ( <i>caper</i> , latinski, ovca)

<sup>a</sup>Upotrebljava *Chemical Abstract*

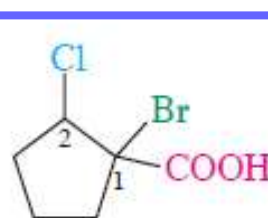
# Kod polifunkcionalnih kiselina biramo najduži niz koji uključuje najveći broj drugih funkcionalnih grupa



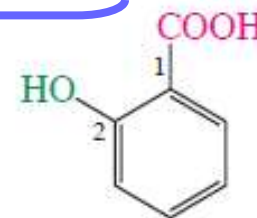
5-butil-6-heptenska kiselina  
(bolje nego 5-etenilnonanska kiselina)



5-okso-4-propilheksanska kiselina



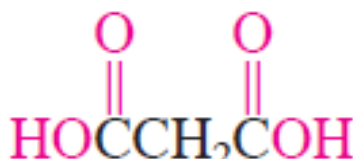
1-brom-2-hlorciklo-pentankarboksilna kiselina



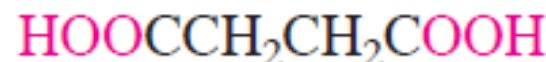
2-hidroksibenzoeva kiselina  
(*o*-hidroksibenzoeva kiselina, salicilna kiselina)



etan-dikiselina  
(oksalna kiselina)



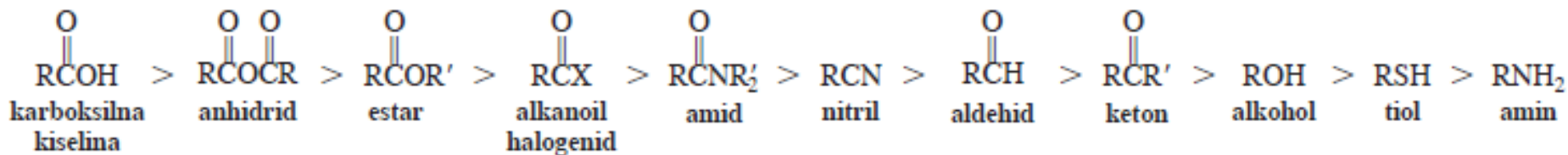
propan-dikiselina  
(malonska kiselina)



butan-dikiselina  
(ćilibarna kiselina)

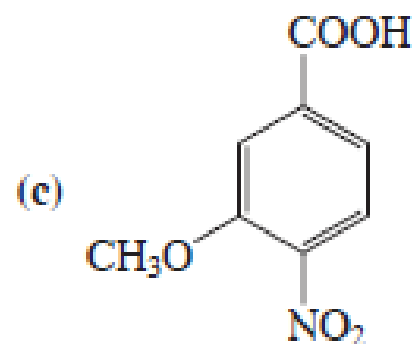
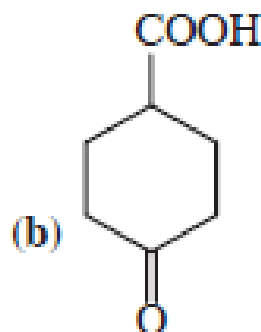
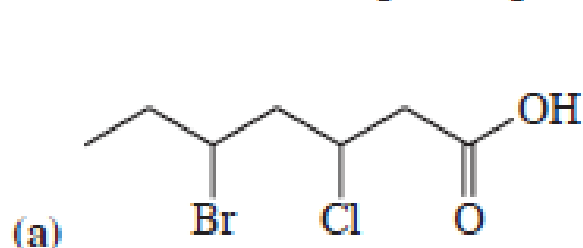
Karboksilna grupa ima prioritet u odnosu na sve do sada pomenute funkcionalne grupe:

## Redosled prioriteta funkcionalnih grupa



## Vežba 19-1

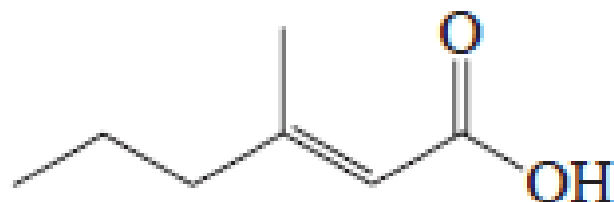
Navedite imena ili napišite ispravne strukture sledećih jedinjenja:



(d) 2,2-dibromheksan-dikiselina

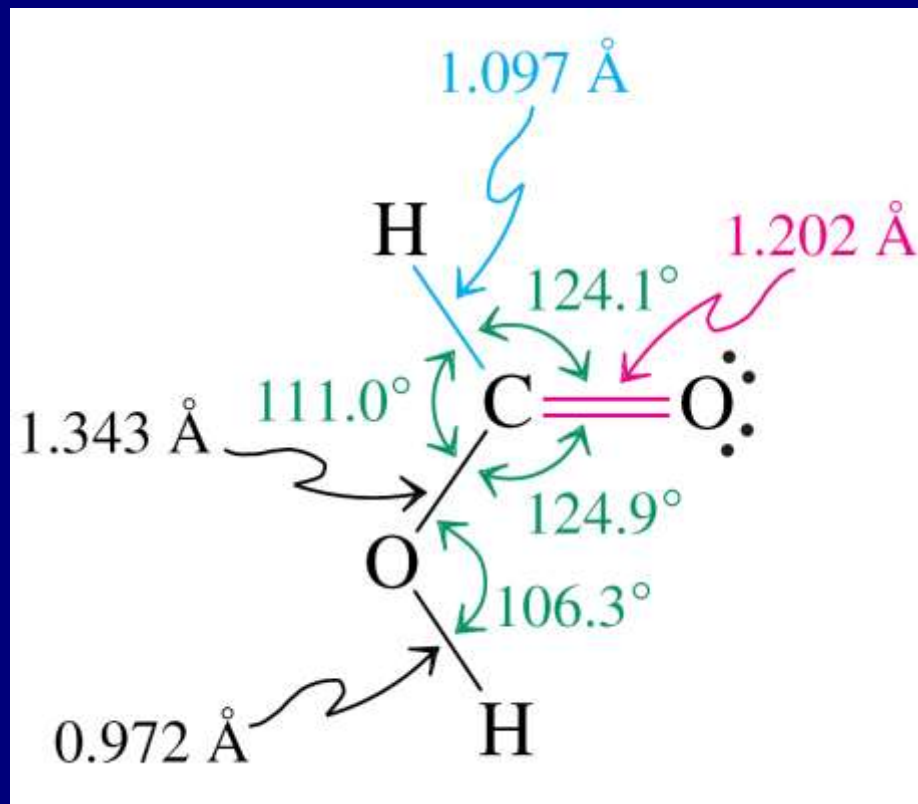
(e) 4-hidroksipentanska kiselina

(f) 4-(1,1-dimetil)benzoeva kiselina.



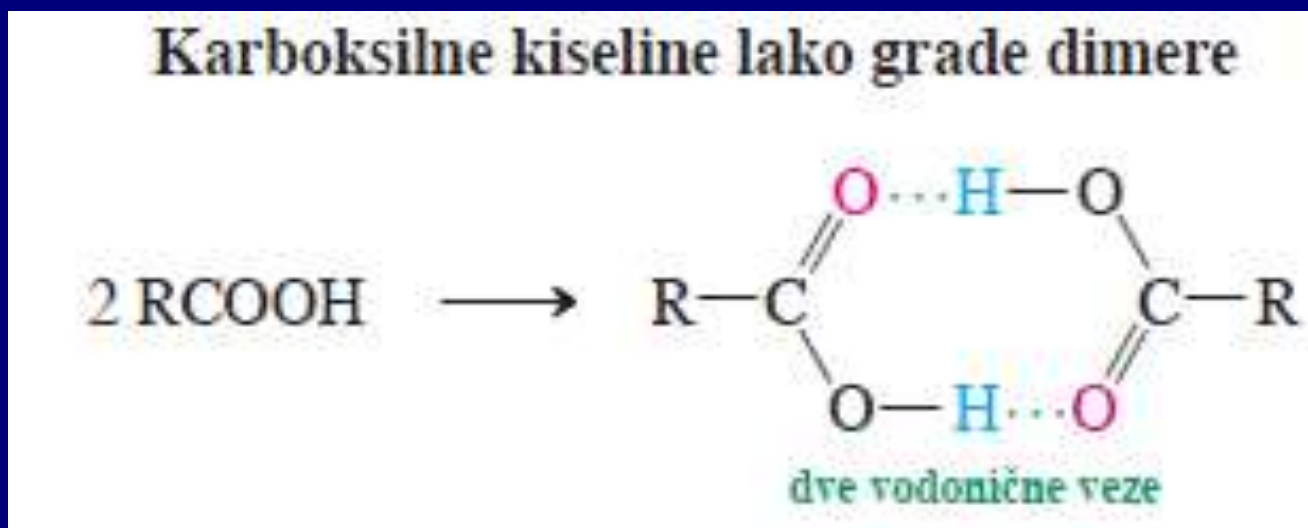
**(E)-3-metil-2-heksenska  
kiselina**

# Fizičke osobine



Planarna struktura,  
trigonalan karbonilni ugljenik

Karboksilna grupa je polarna, i gradi dimere vezane vodoničnim vezama:



Karboksilne kiseline imaju relativno visoke tačke ključanja i tačke topljenja što je posledica dimerizacije

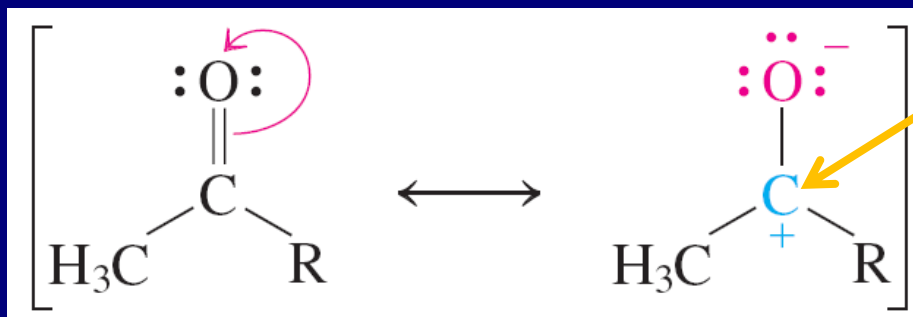
TABELA 19-2

## Tačke topljenja i ključanja funkcionalnih derivata alkana različite dužine niza

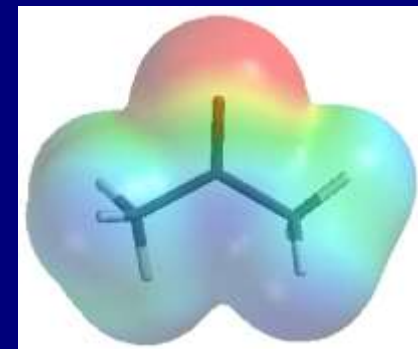
Derivat	Tačka topljenja (°C)	Tačka ključanja (°C)
CH <sub>4</sub>	-182,5	-161,7
CH <sub>3</sub> Cl	-97,7	-24,2
CH <sub>3</sub> OH	-97,8	65,0
HCHO	-92,0	-21,0
HCOOH	8,4	100,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-183,3	-88,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-136,4	12,3
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	-114,7	78,5
CH <sub>3</sub> CHO	-121,0	20,8
CH <sub>3</sub> COOH	16,7	118,2
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-187,7	-42,1
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	-122,8	46,6
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-126,5	97,4
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-95,0	56,5
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-81,0	48,8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-20,8	141,8



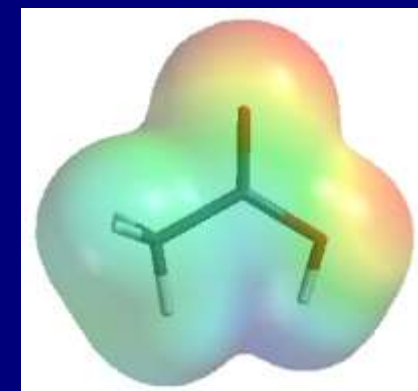
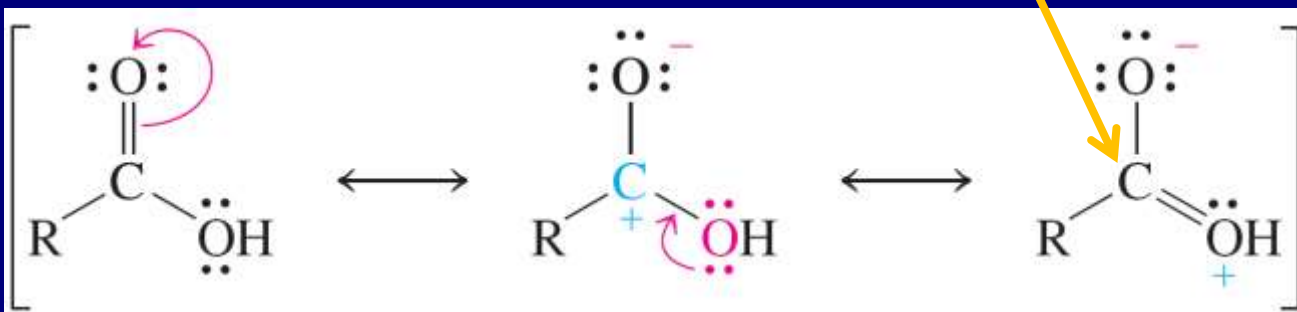
# Uticaj rezonancije na elektrofilitnost ugljenika iz karboksilne grupe



~200 ppm



**Smanjena elektrofilitnost!** ~180 ppm



# Kiselost

Karboksilna grupa je relativno kisela:



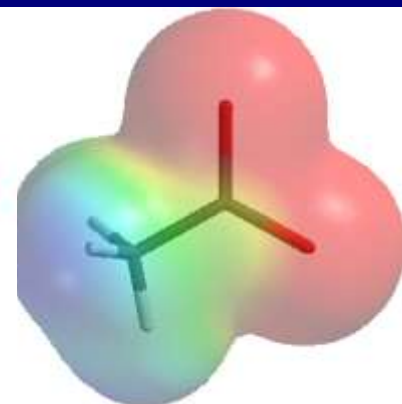
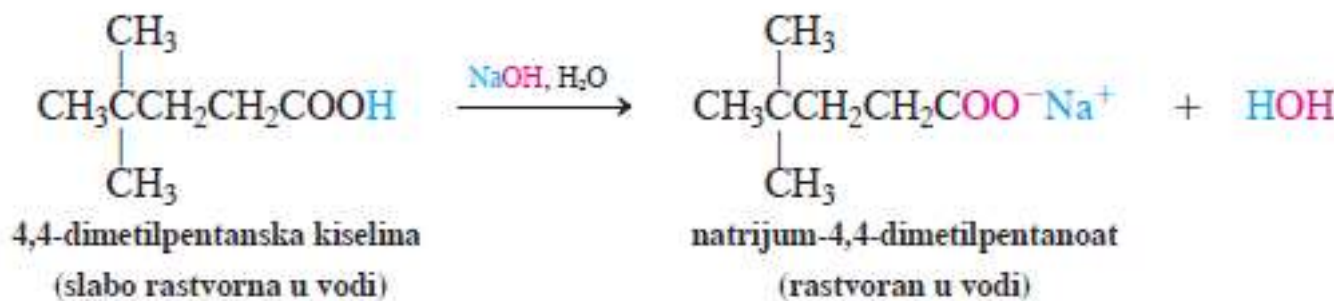
$$K_a \sim 10^{-4} - 10^{-5},$$
$$pK_a \sim 4-5$$

karboksilatni jon

Razlozi:

1. elektron-privlačne osobine karbonilne grupe,
2. karboksilatni jon stabilizovan rezonancijom

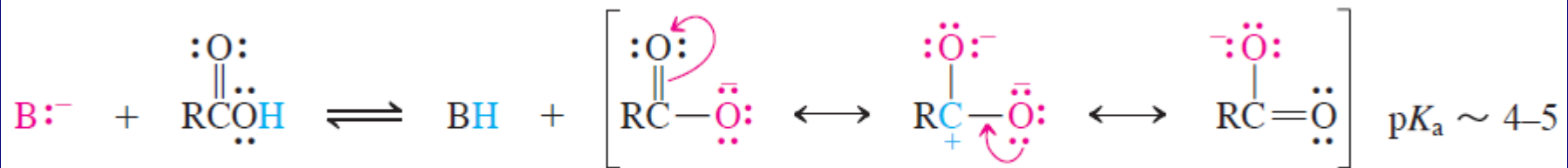
Nastajanje karboksilatnih soli



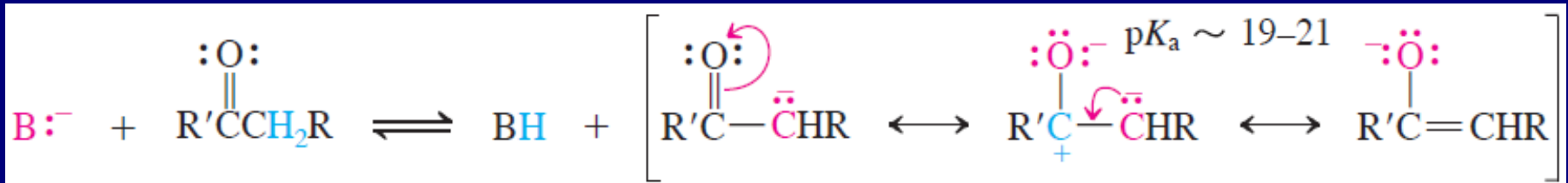
Acetat

# Poređenje ...

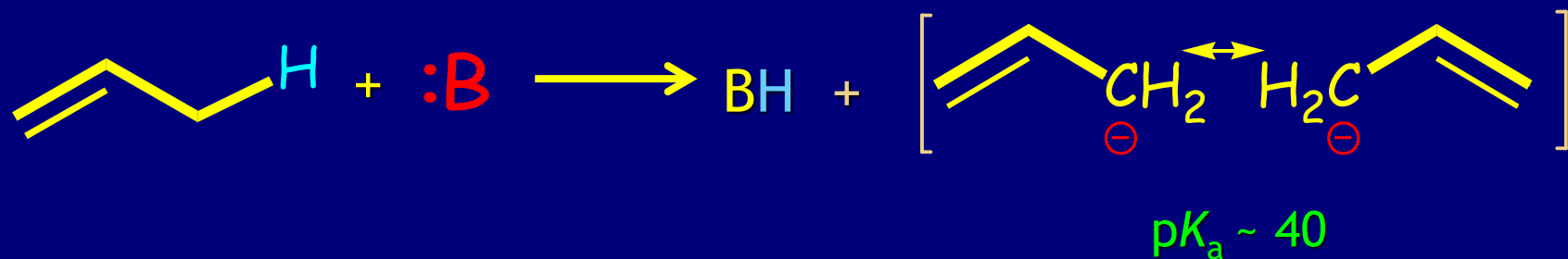
Rezonancija karboksilata:



Rezonancija enolata:



2-Propenil (alil)



Elektron privlačne grupe pojačavaju kiselost karboksilnih kiselina (smanjena  $pK_a$ ):


$$pK_a \sim 4.76$$

$$2.87$$

$$1.25$$

$$0.65$$

Uticaj udaljenosti supstituenta na kiselost:

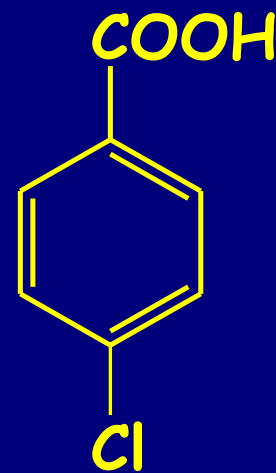
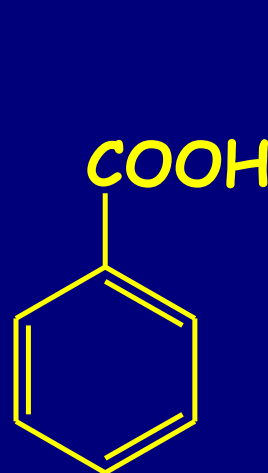
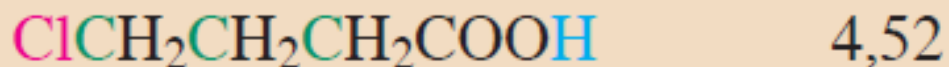
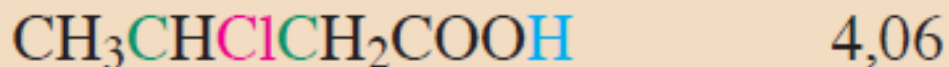
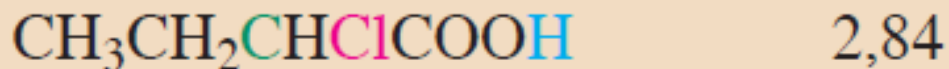


TABELA 19-3

p*K*<sub>a</sub> Vrednosti nekih karboksilnih i drugih kiselina

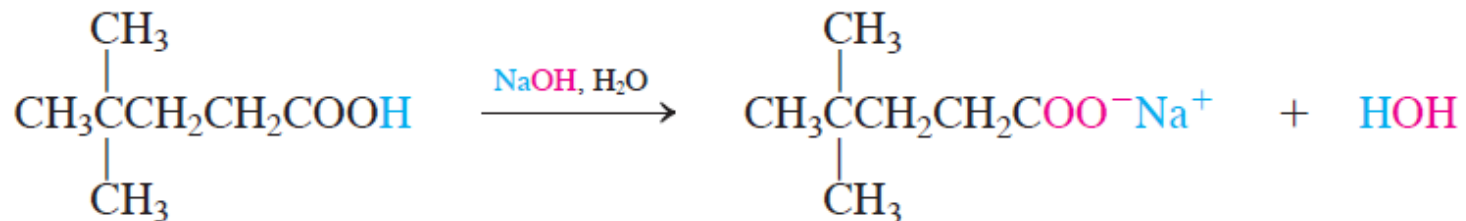
Jedinjenje	p <i>K</i> <sub>a</sub>	Jedinjenje	p <i>K</i> <sub>a</sub>
<b>Alkanske kiseline</b>		<b>Benzoeve kiseline</b>	
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	4,36
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,87	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4,20
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,25	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH	3,98
Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,65		
F <sub>3</sub> CCOOH	0,23	<b>Druge kiseline</b>	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,82	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,15 (prva p <i>K</i> <sub>a</sub> )
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHClCOOH	2,84	HNO <sub>3</sub>	-1,4
CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> COOH	4,06	HCl	-2,2
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,52	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5,0 (prva p <i>K</i> <sub>a</sub> )
<b>Dikiseline</b>		H <sub>2</sub> O	15,7
HOCCOOH	1,23, 4,19	CH <sub>3</sub> OH	15,5
HOOCCH <sub>2</sub> COOH	2,83, 5,69		
HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,16, 5,61		
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	4,43, 5,41		

# Uticaj supstituenata na kiselost p-supstituisanih benzoevih kiselina



	Y	$K_a \times 10^{-5}$	pK <sub>a</sub>	
Stronger acid ↑	-NO <sub>2</sub>	39	3.41	Deactivating groups
	-CN	28	3.55	
	-CHO	18	3.75	
	-Br	11	3.96	
	-Cl	10	4.0	
	-H	6.46	4.19	
Weaker acid	-CH <sub>3</sub>	4.3	4.34	Activating groups
	-OCH <sub>3</sub>	3.5	4.46	
	-OH	3.3	4.48	

## Nastajanje karboksilatnih soli

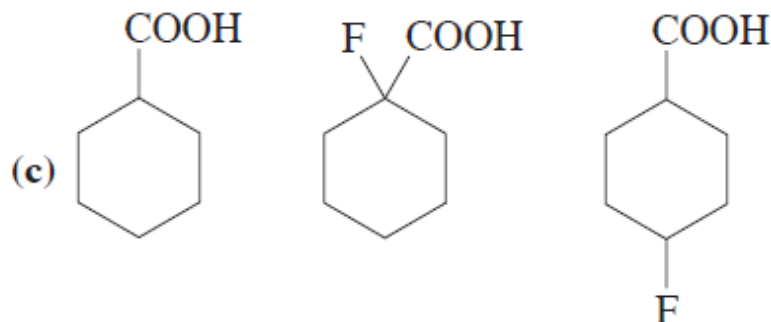
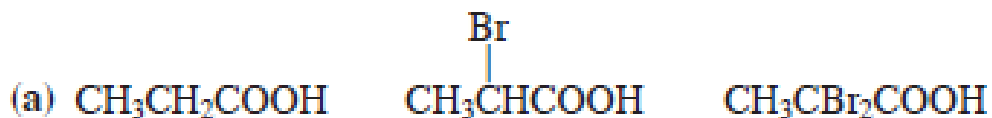


4,4-dimetilpentanska kiselina  
(slabo rastvorna u vodi)

natrijum-4,4-dimetilpentanoat  
(rastvoran u vodi)

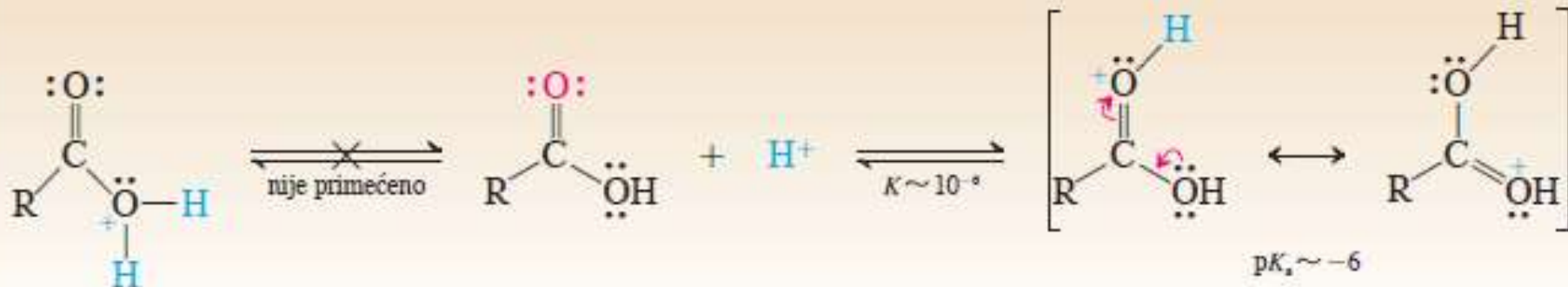
### Vežba 19-3

Poređajte karboksilne kiseline u datim grupama po redosledu *opadajuće* kiselosti:



# Baznost

## Protonovanje karboksilnih kiselina

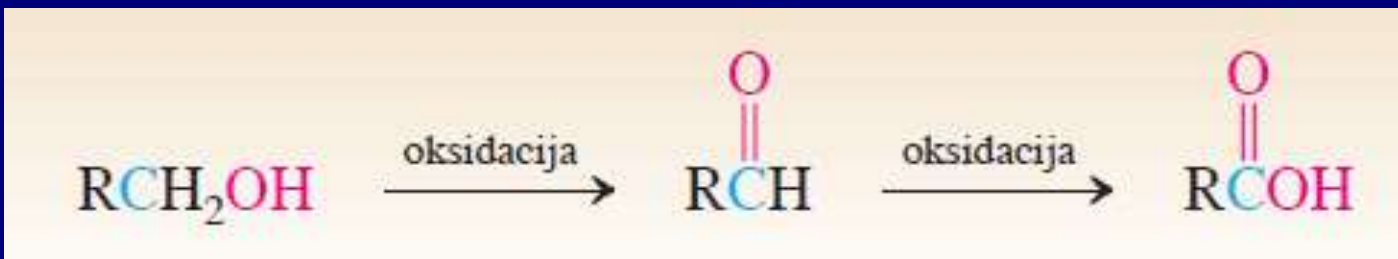


Protonovanje karbonilnog kiseonika: bazniji kiseonik od kiseonika iz alkohola jer nastaje vrsta stabilizovana rezonancijom

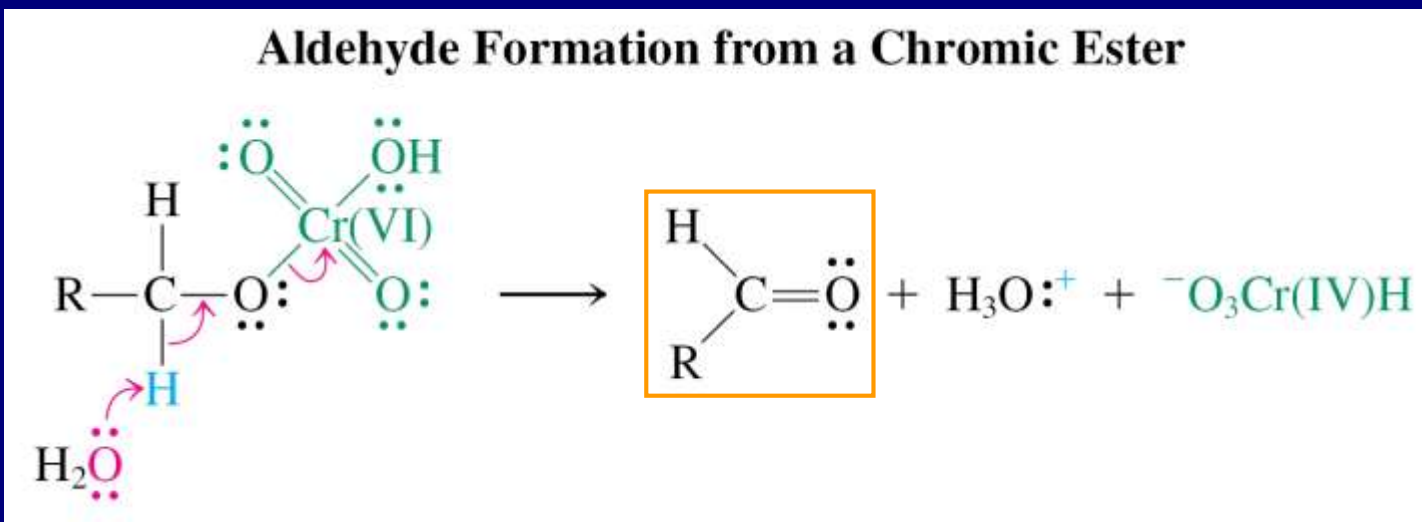


# Dobijanje karboksilnih kiselina

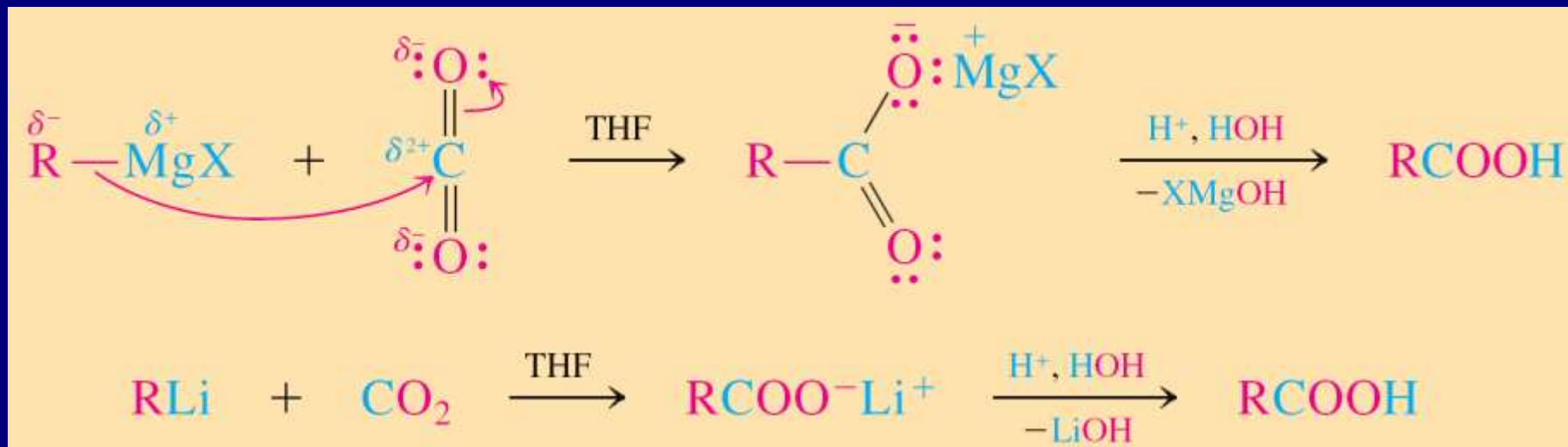
## 1. Oksidacija primarnih alkohola i aldehida



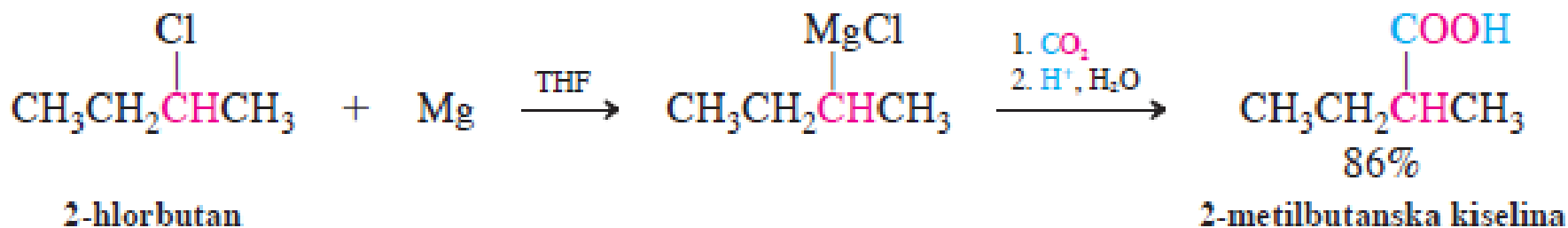
$\text{KMnO}_4$ ;  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+$ .



## 2. Karboksilovanje organometalnih reagenasa



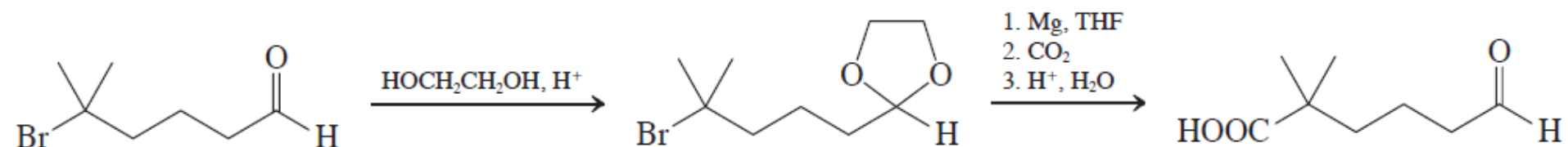
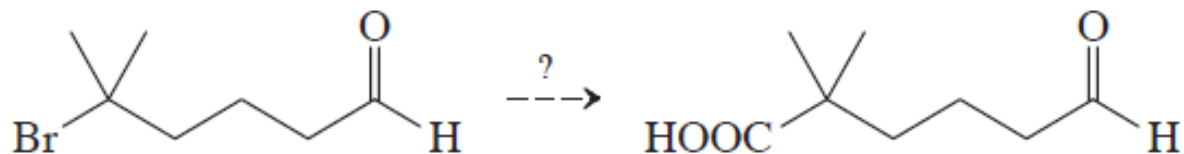
### Primer:



Strategija u sintezi:  $\text{RH} \rightarrow \text{RX} \rightarrow \text{RMgBr} \rightarrow \text{RCO}_2\text{H}$

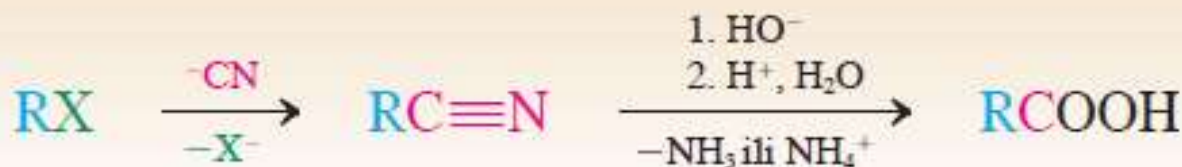
## Vežba 19-6

Predložite metod za datu konverziju. Možda je neophodno više faza.

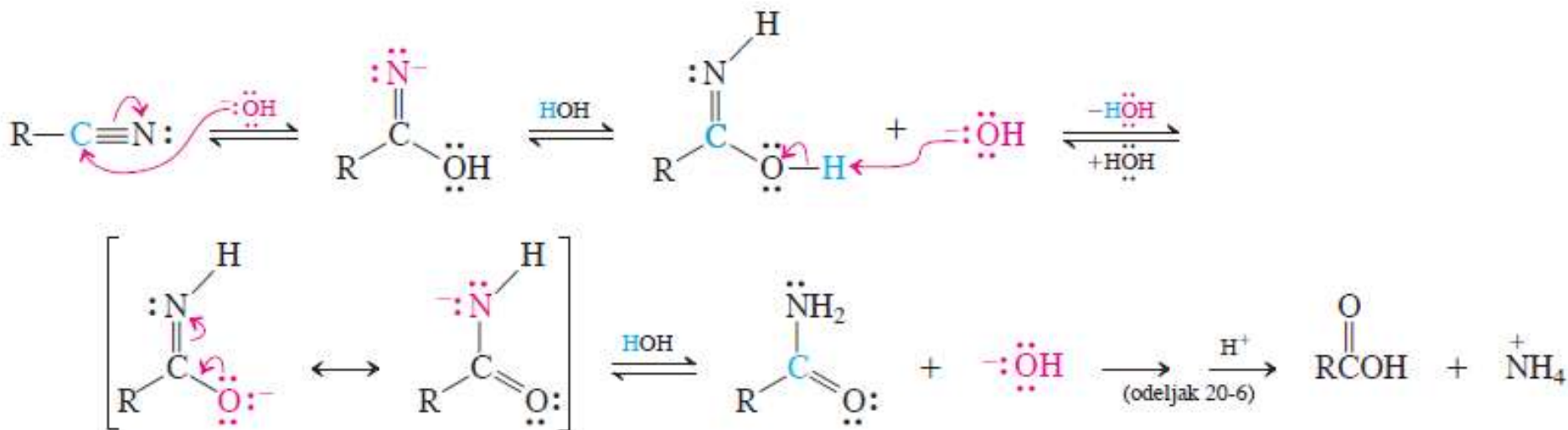


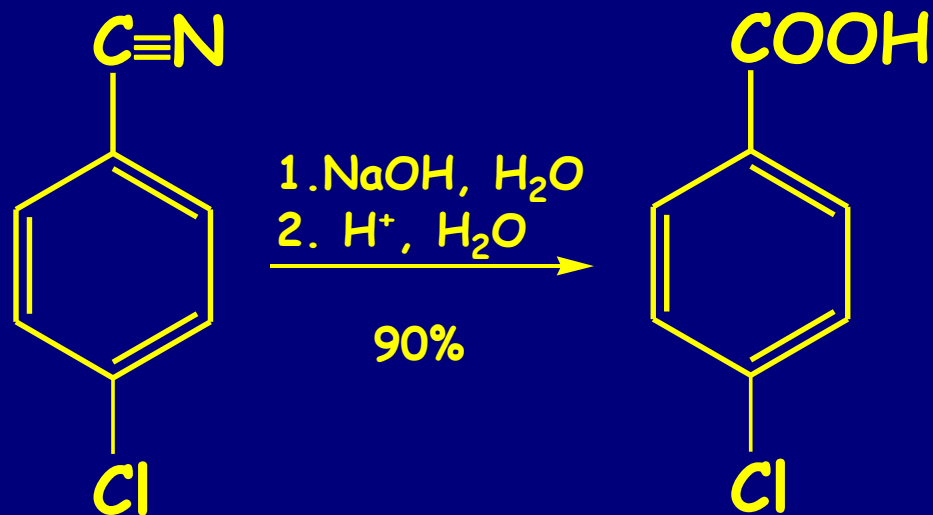
### 3. Hidroliza nitrila (kiselinom ili bazom)

Karboksilne kiseline iz halogenalkana preko nitrila

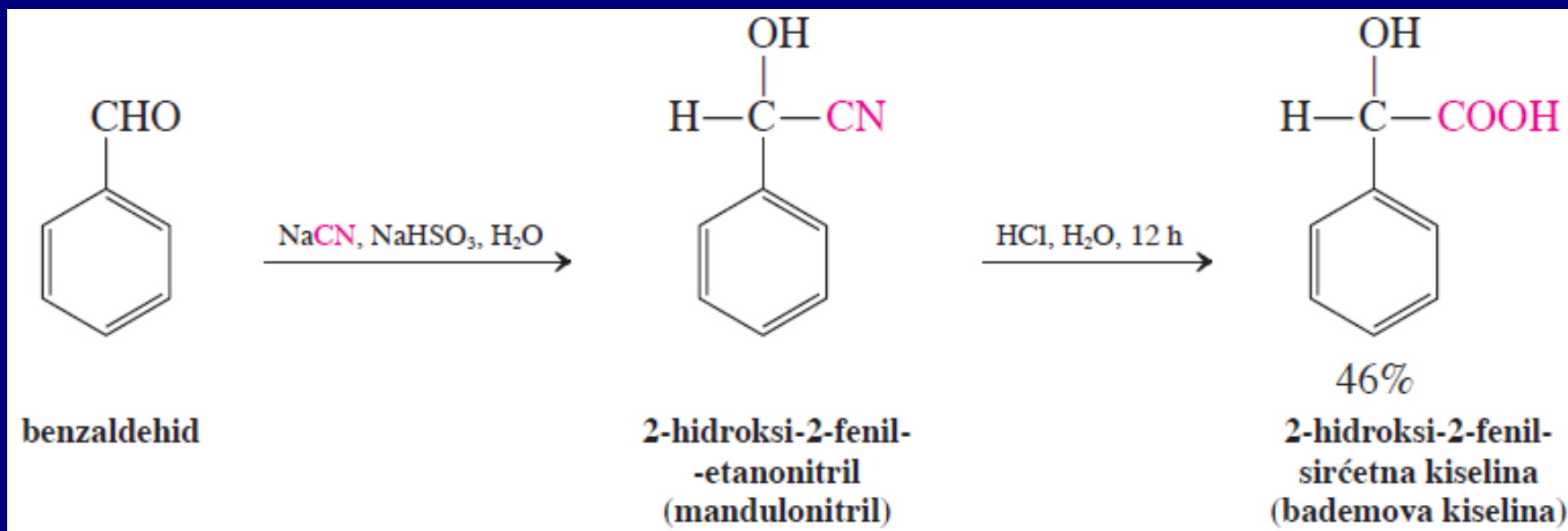


### Mehanizam bazno katalizovane hidrolize nitrila:



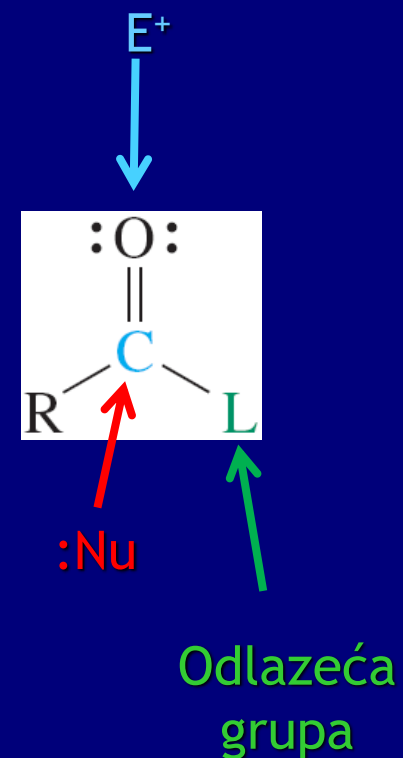
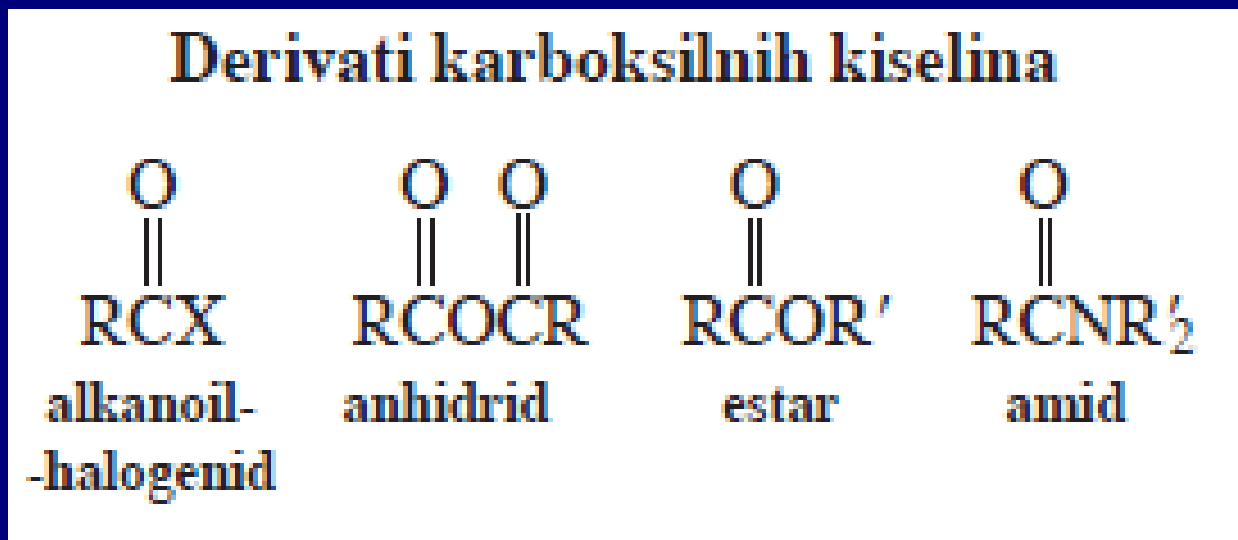


## Hidroliza cijanhidrina: $\alpha$ -Hidroksi kiseline



# Reakcije

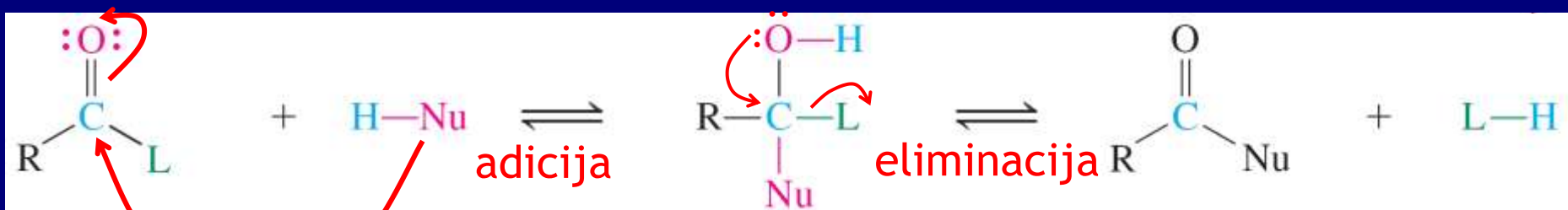
Dobijanje derivata kiselina:



Nukleofilna supstitucija  
mehanizam: adicija/eliminacija

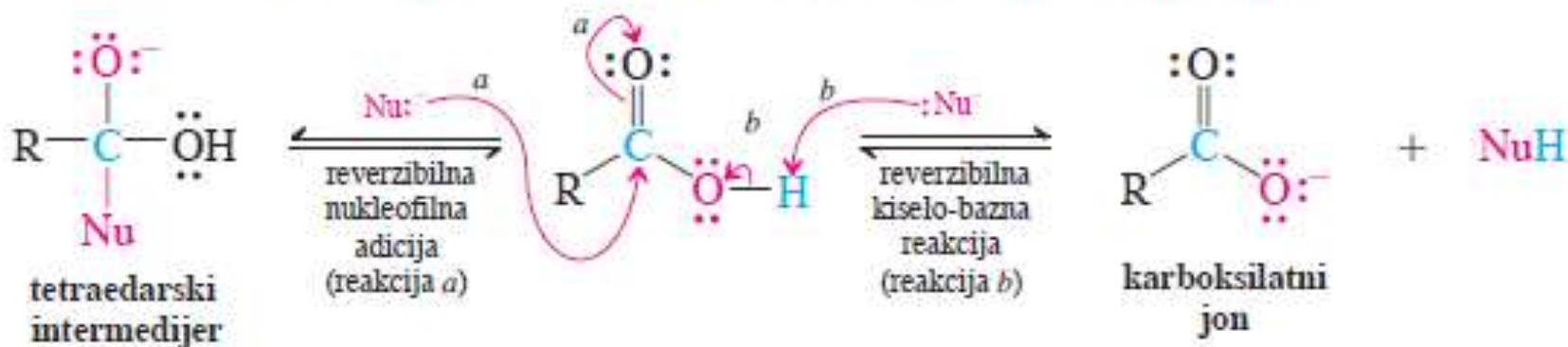
# Adicija-eliminacija

Katalizovana kiselinama ili bazama



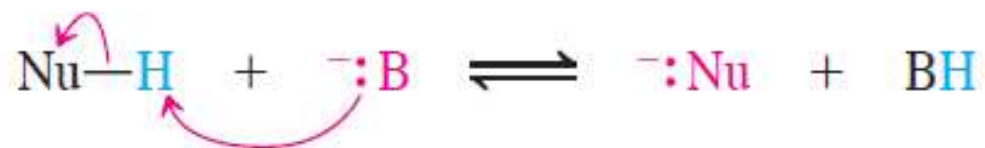
Tetraedarski  
intermedijer

Konkurentna reakcija karboksilnih kiselina sa nukleofilima



# Bazno-katalizovana reakcija

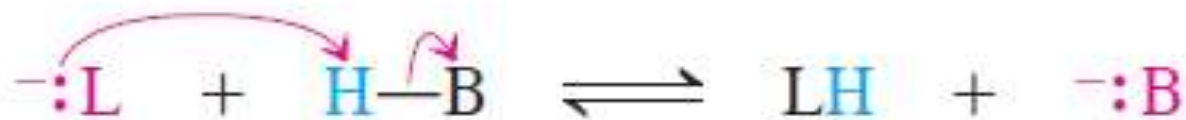
FAZA 1. Deprotonovanje NuH



FAZA 2. Adicija-eliminacija



FAZA 3. Regeneracija katalizatora

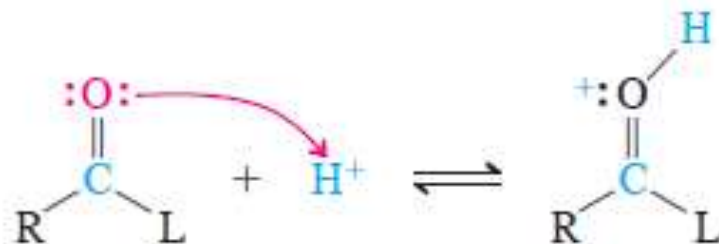


(Alternativno,  $\text{:L}^-$  može delovati kao baza u fazi 1)

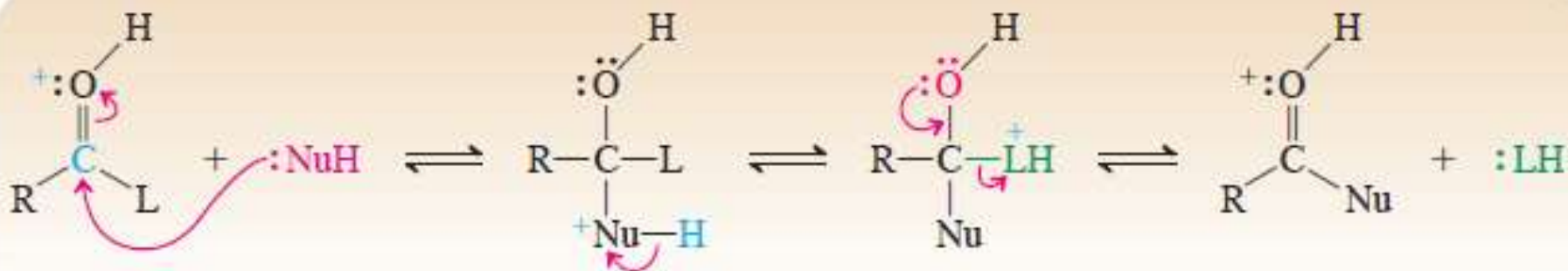


# Kiselo-katalizovana reakcija

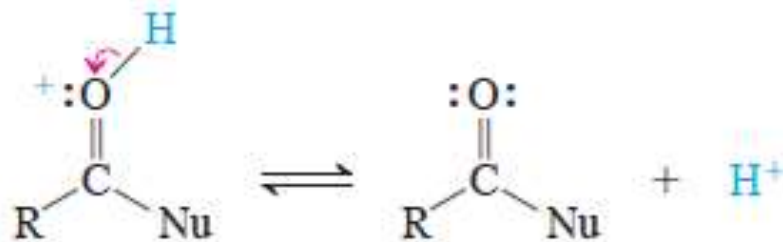
FAZA 1. Protonovanje



FAZA 2. Adicija-eliminacija

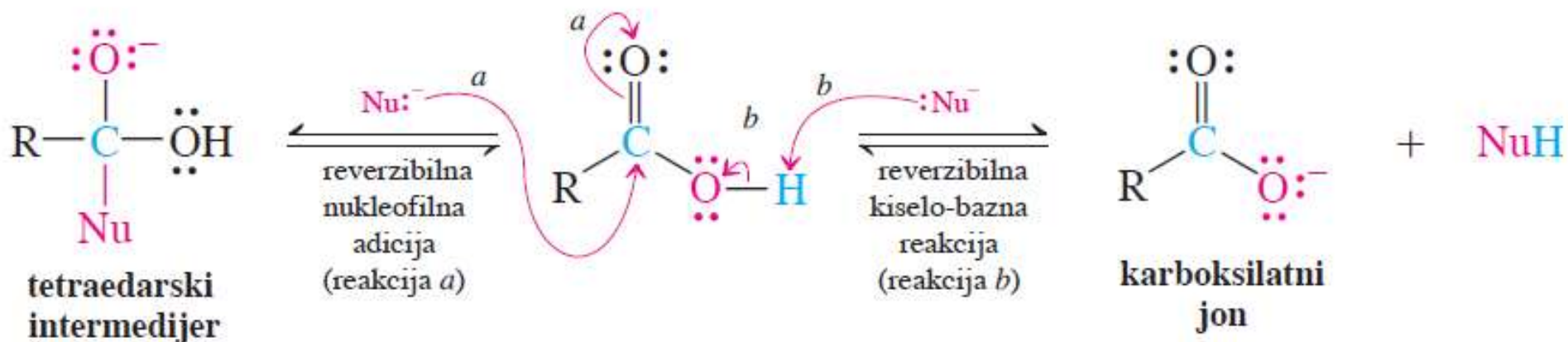


FAZA 3. Deprotonovanje



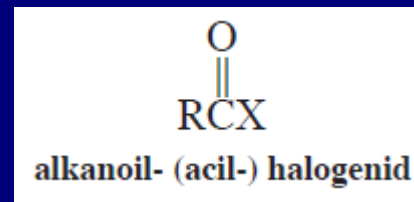
# Slaba odlazeća grupa i kiseli vodonikov atom inhibiraju supstituciju kod karboksilnih kiselina

## Konkurentna reakcija karboksilnih kiselina sa nukleofilima

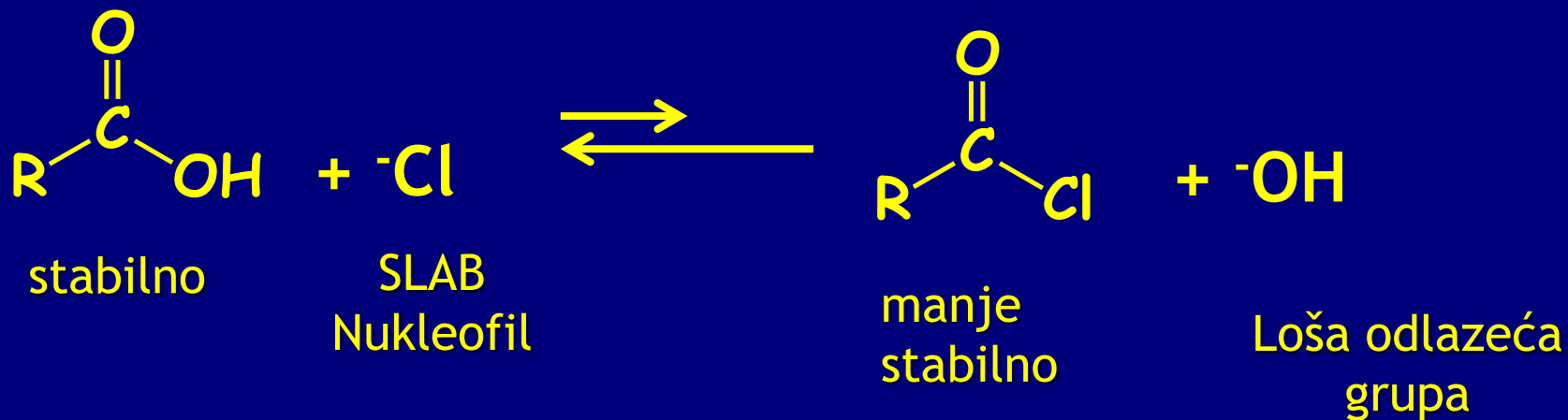


# Sinteza derivata kiselina

## A. Alkanoil Halogenidi

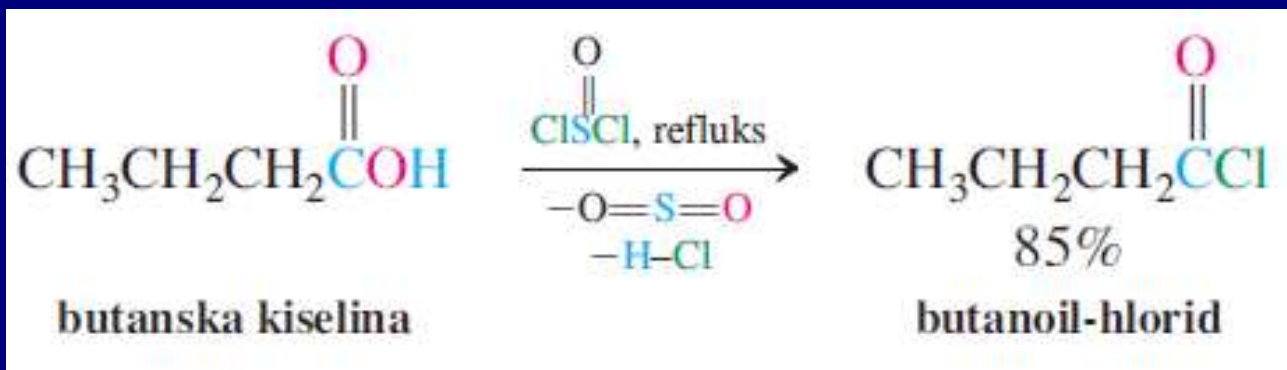


X= Cl, Br



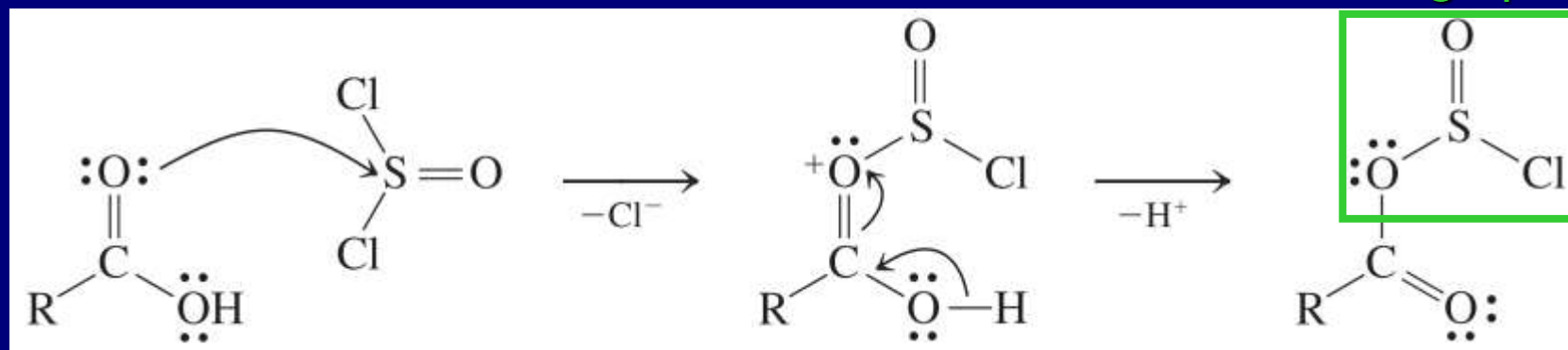
# Reagensi za halogenovanje: $\text{SOCl}_2$ , $\text{PCl}_5$ , $\text{PBr}_3$

$\text{SOCl}_2$ :



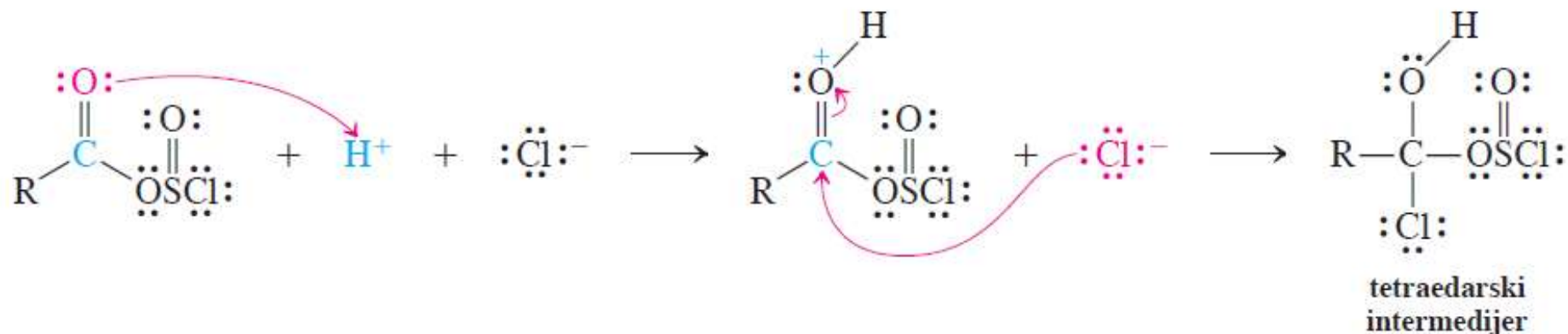
Mehanizam: prvi korak prevođenje OH u dobru odlazeću grupu

Dobra odlazeća grupa

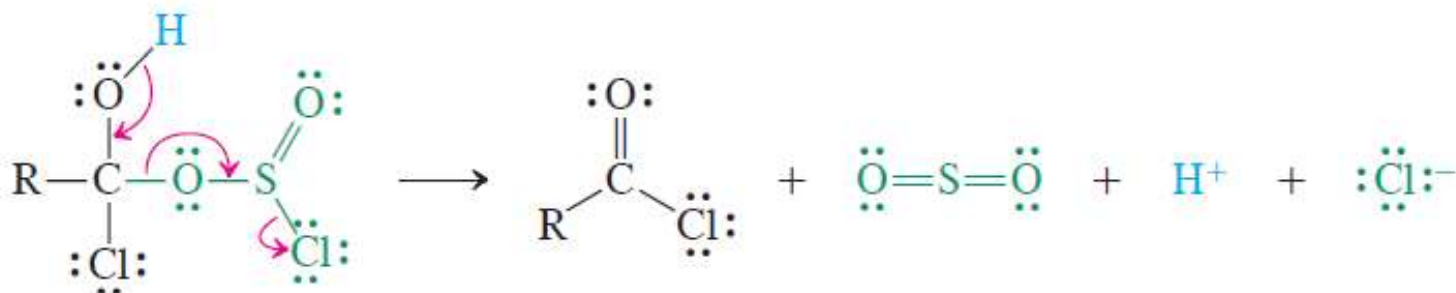


# Potom sledi adicija-eliminacija:

## FAZA 1. Adicija

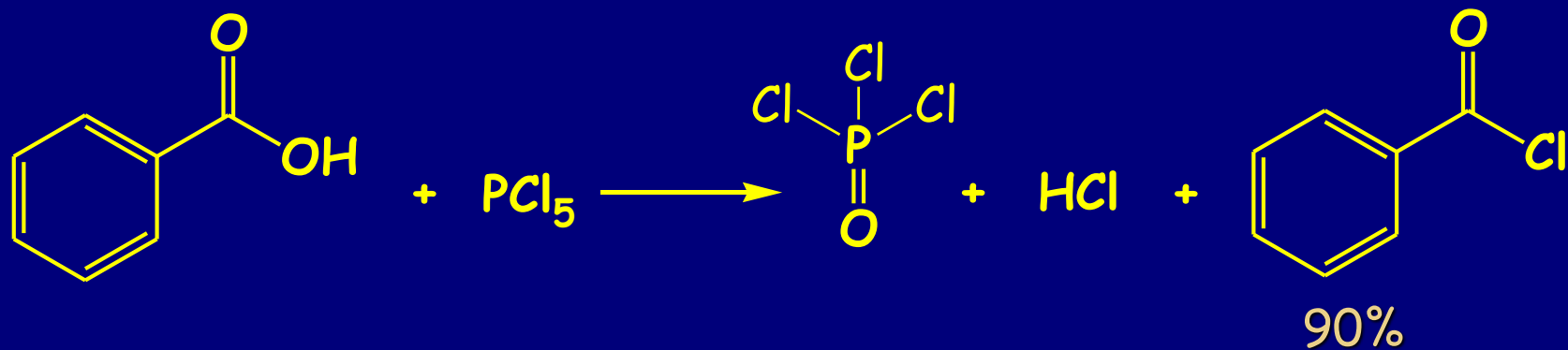


## FAZA 2. Eliminacija



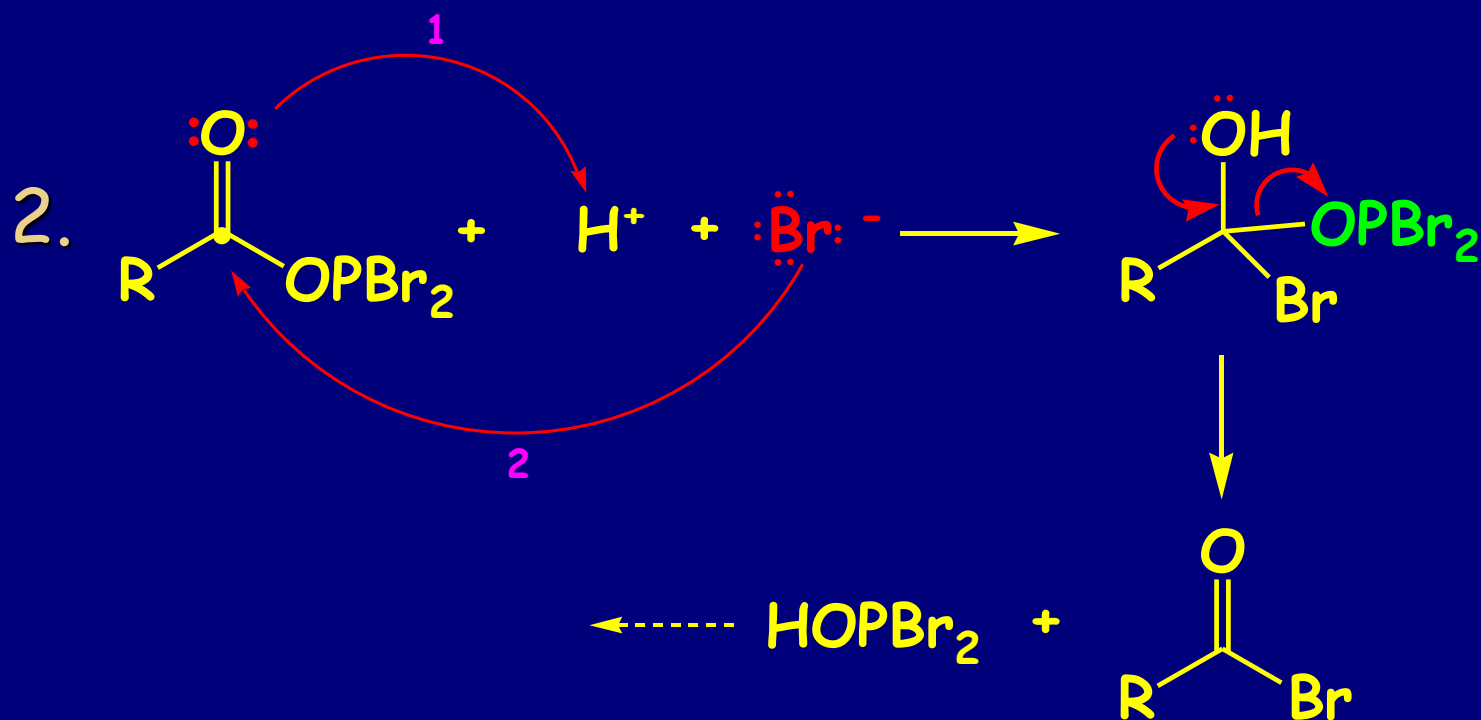
Slično kao ROH → RCl

$\text{PCl}_5$ :

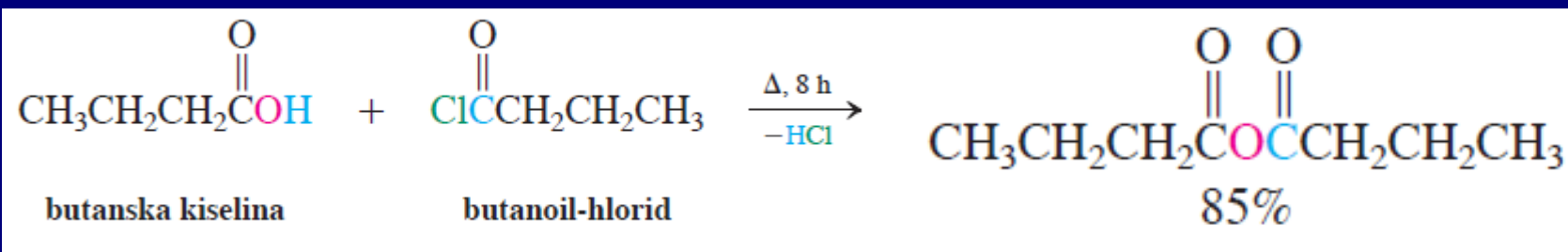
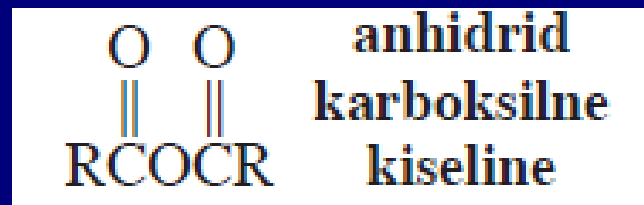


$\text{PBr}_3$ :

# Mehanizam sa $\text{PBr}_3$ :

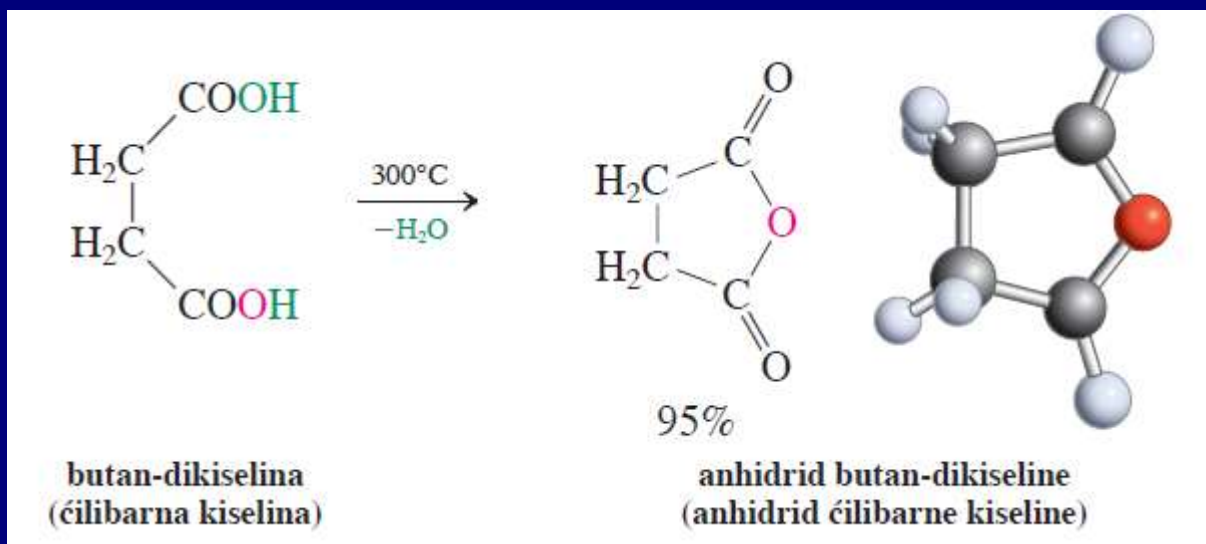


# B. Anhidridi



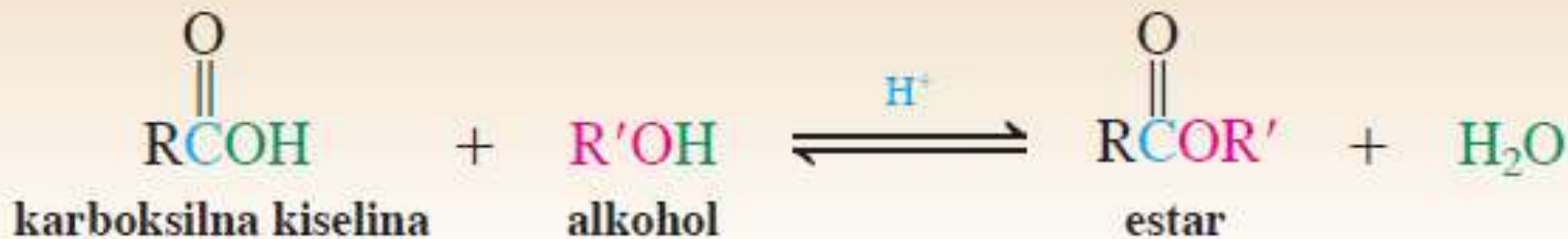
anhidrid butanske kiselina

Ciklični anhidridi: samo zagrevanje, ili reakcija sa  $\text{SOCl}_2$



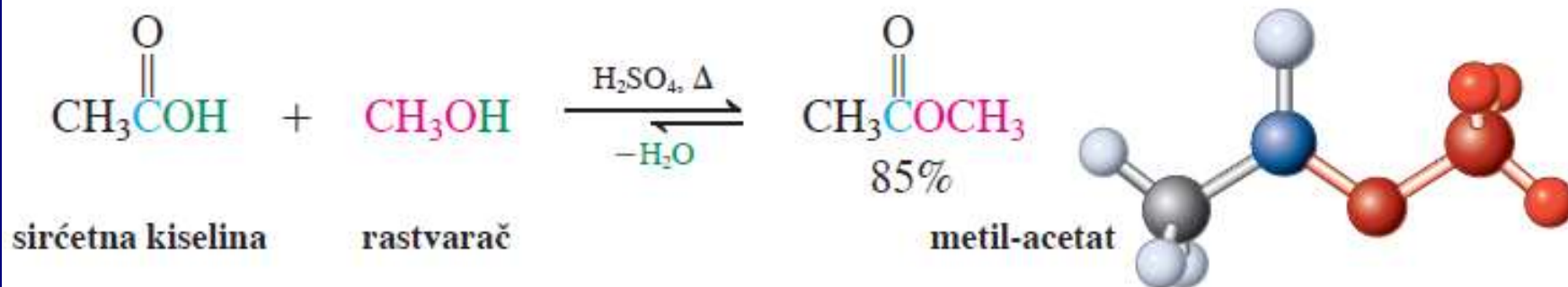


# C. Estri:



$$\Delta H^\circ \sim 0, \Delta S^\circ \sim 0, \Delta G^\circ \sim 0$$

primer:

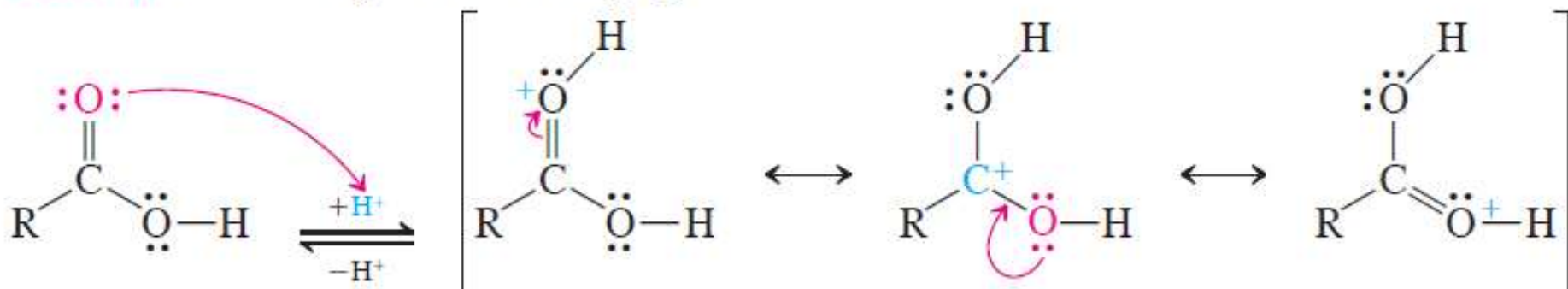


Povratna reakcija: hidroliza estara, sa viškom H<sub>2</sub>O.  
Moguća i bazna hidroliza.

## mehanizam:

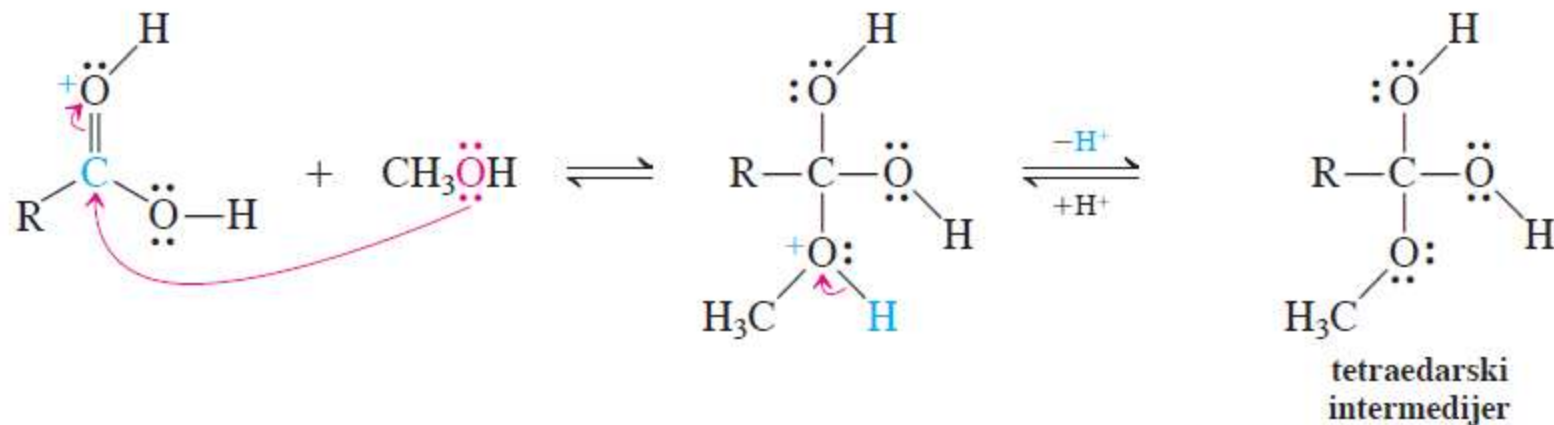
H<sup>+</sup> mineralne kiseline, npr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, iniciraju proces slično acetalizaciji aldehida i ketona

FAZA 1. Protonovanje karboksilne grupe



važno: karbonilni kiseonik je uvek bazniji od hidroksilnog, jer je protonovani oblik stabilizovan rezonancijom

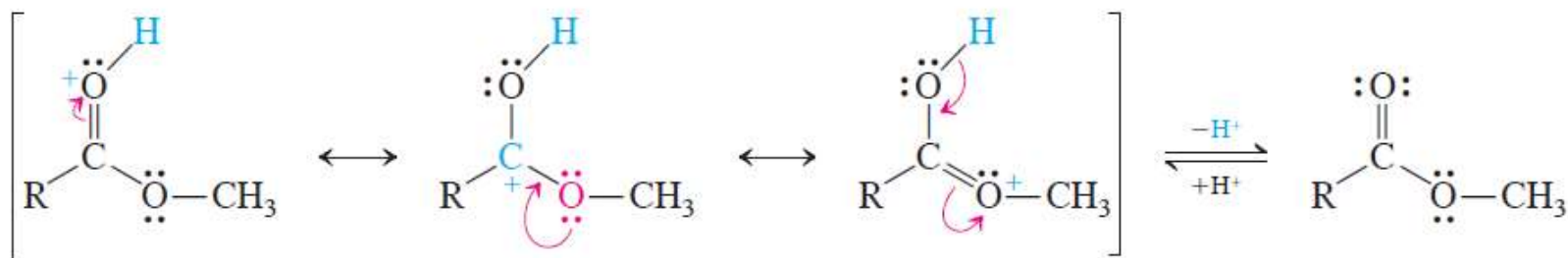
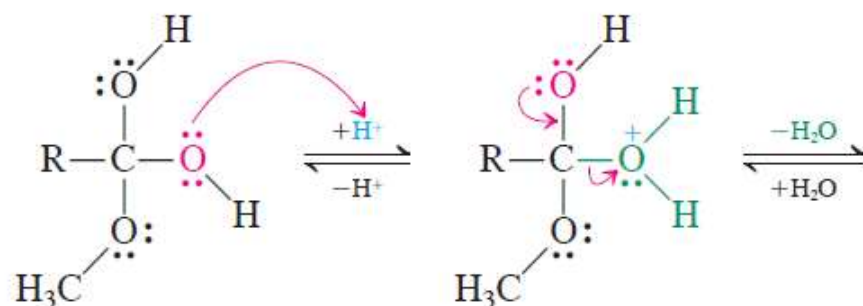
## FAZA 2. Napad metanola



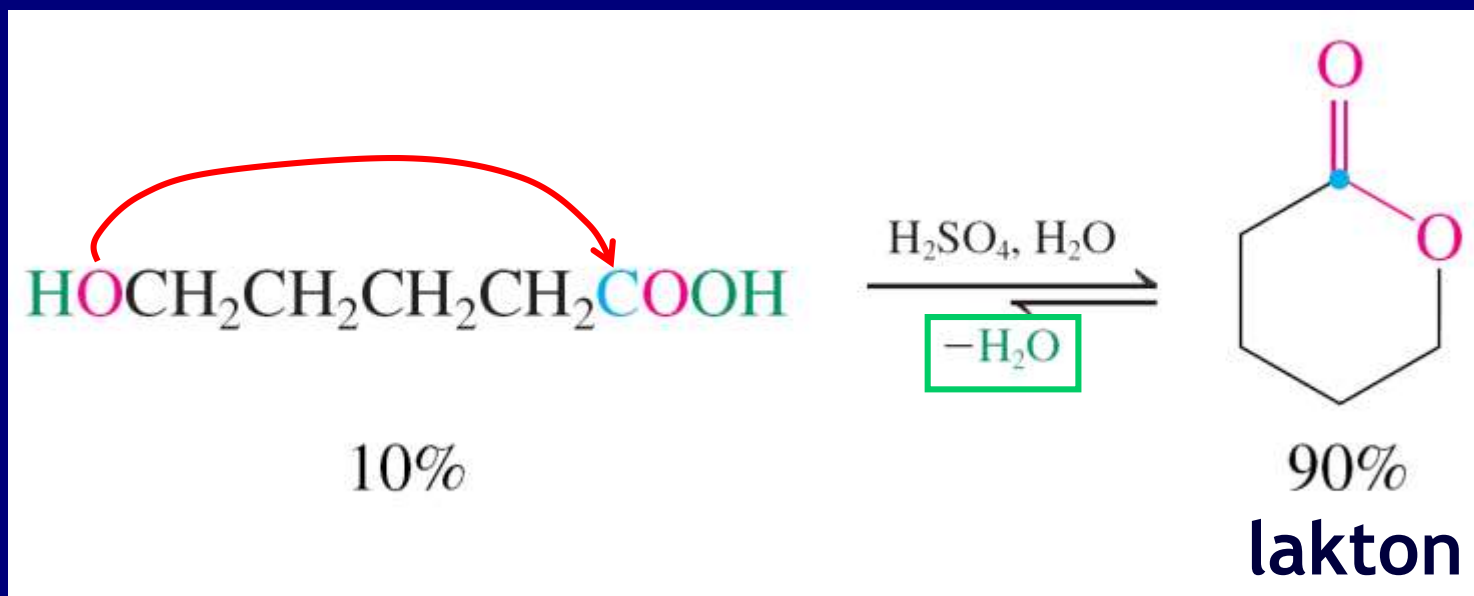
Prelomna tačka:

← može se transformisati u polazni materijal  
može se transformisati u proizvod→

## FAZA 3. Eliminacija vode

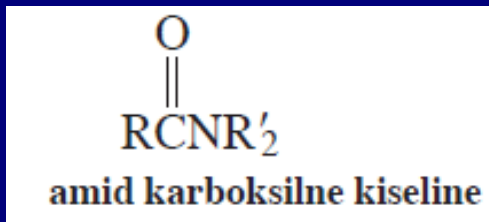


# Intramolekulska esterifikacija: Laktoni



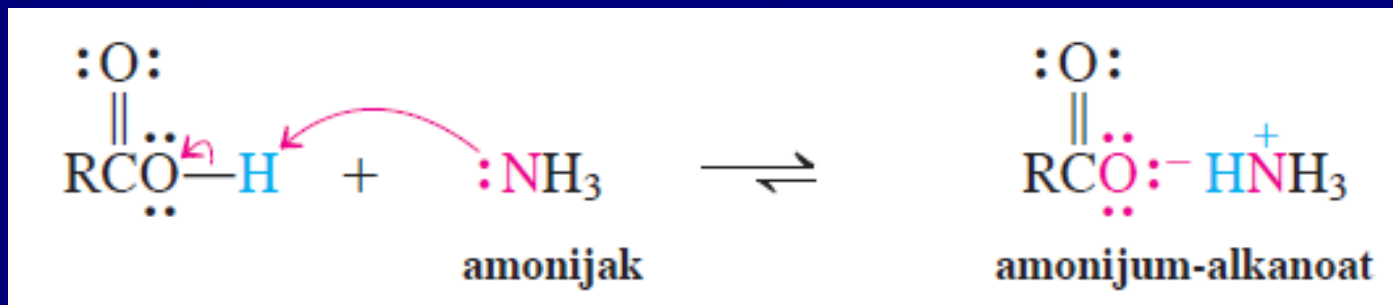
Čak i bez odvajanja vode ravnoteža pomerená prema laktonu zbog entropije. U termodinamički kontrolisanim reakcijama najpovoljnije je zatvaranje petočlanih i šestočlanih prstenova.

# D. Amidi

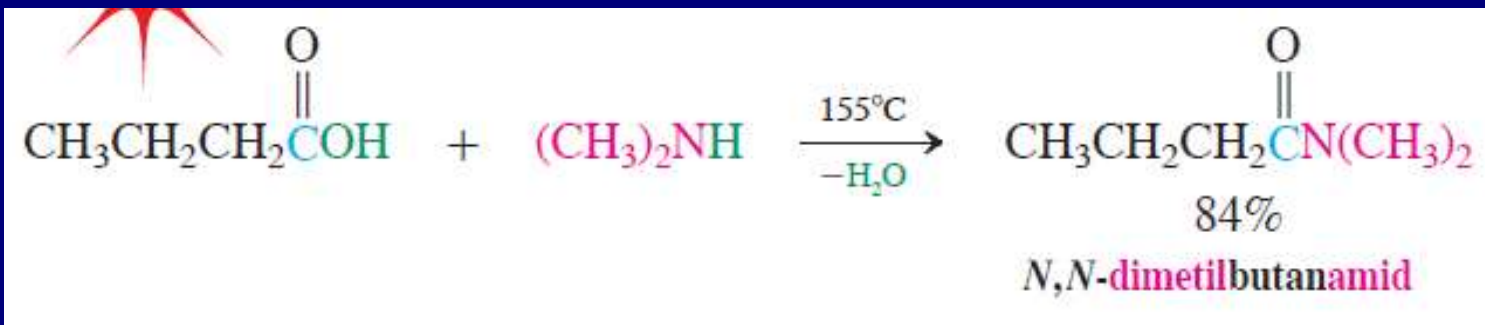


$M^+ \cdot \text{NH}_2$  se takođe nazivaju amidi!!!

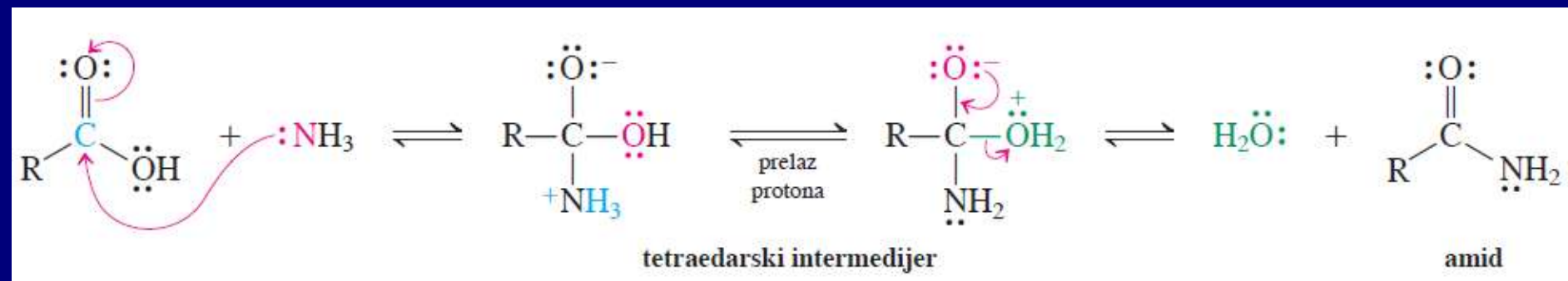
Zagrevanje kiselina sa amonijakom ili aminima:



Problem ove reakcije je nastanak amonijum soli!!!

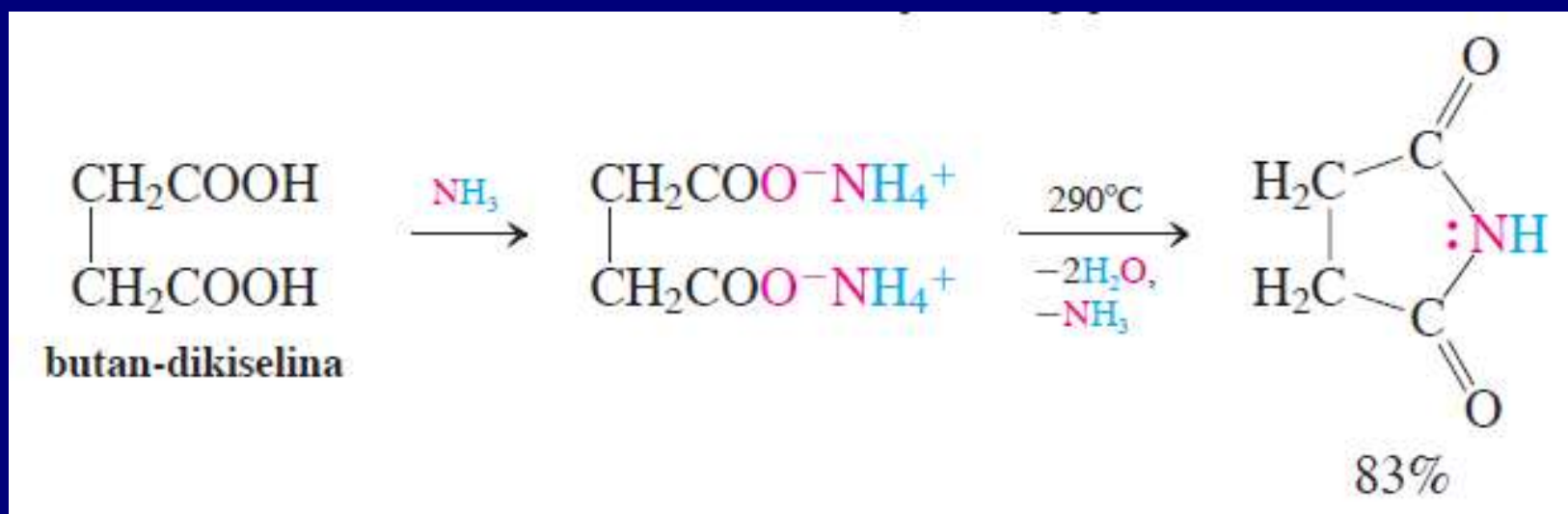


# Mehanizam:



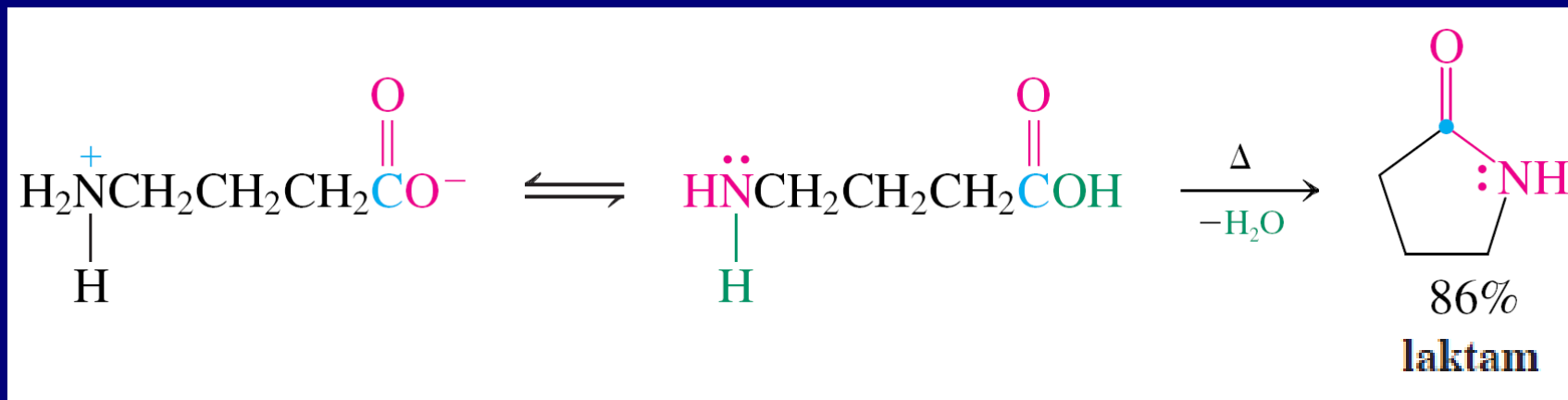
# Ciklični amidi: Imidi iz dikeselina ili laktami iz amino kiselina

## Formiranje imida:

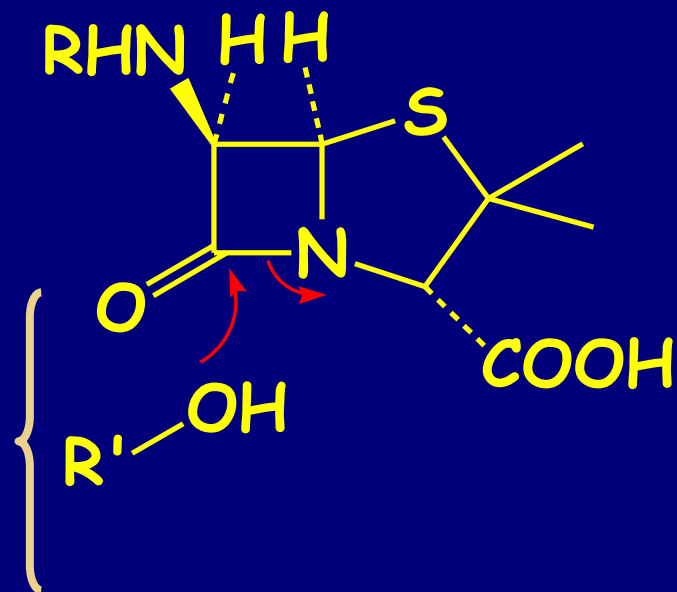


butanimid  
(sukcinimid)

## Formiranje laktama:



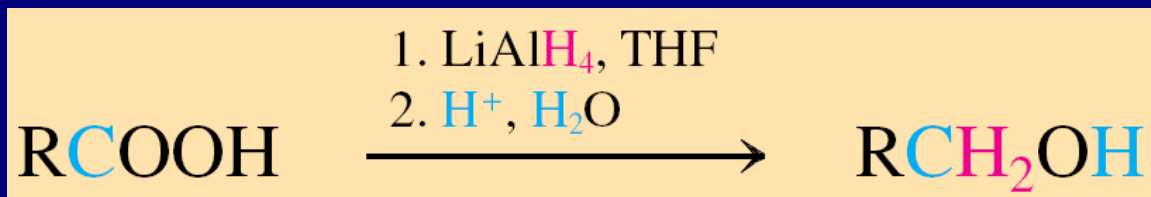
Penicilin je laktam:



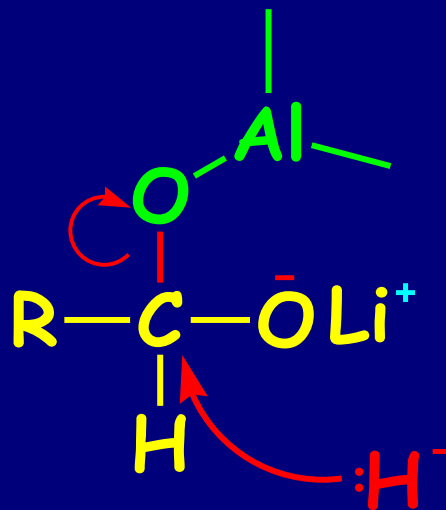


# Ostale reakcije karboksilnih kiselina

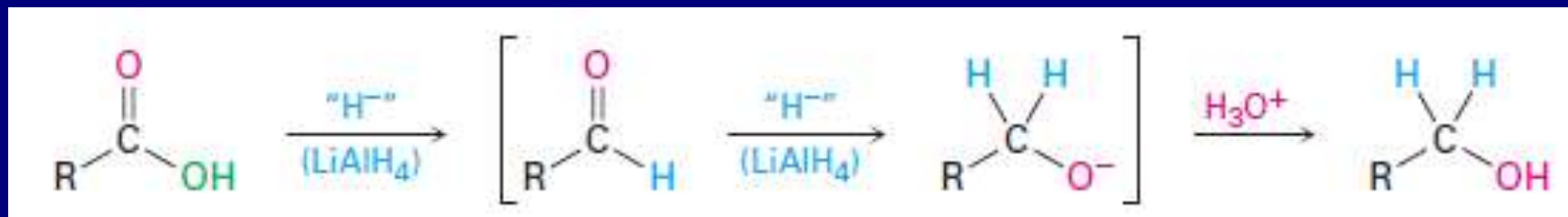
## 1. Redukcija pomoću $\text{LiAlH}_4$



Mehanizam nije potpuno razjašnjen, ali verovatno ide na sledeći način:

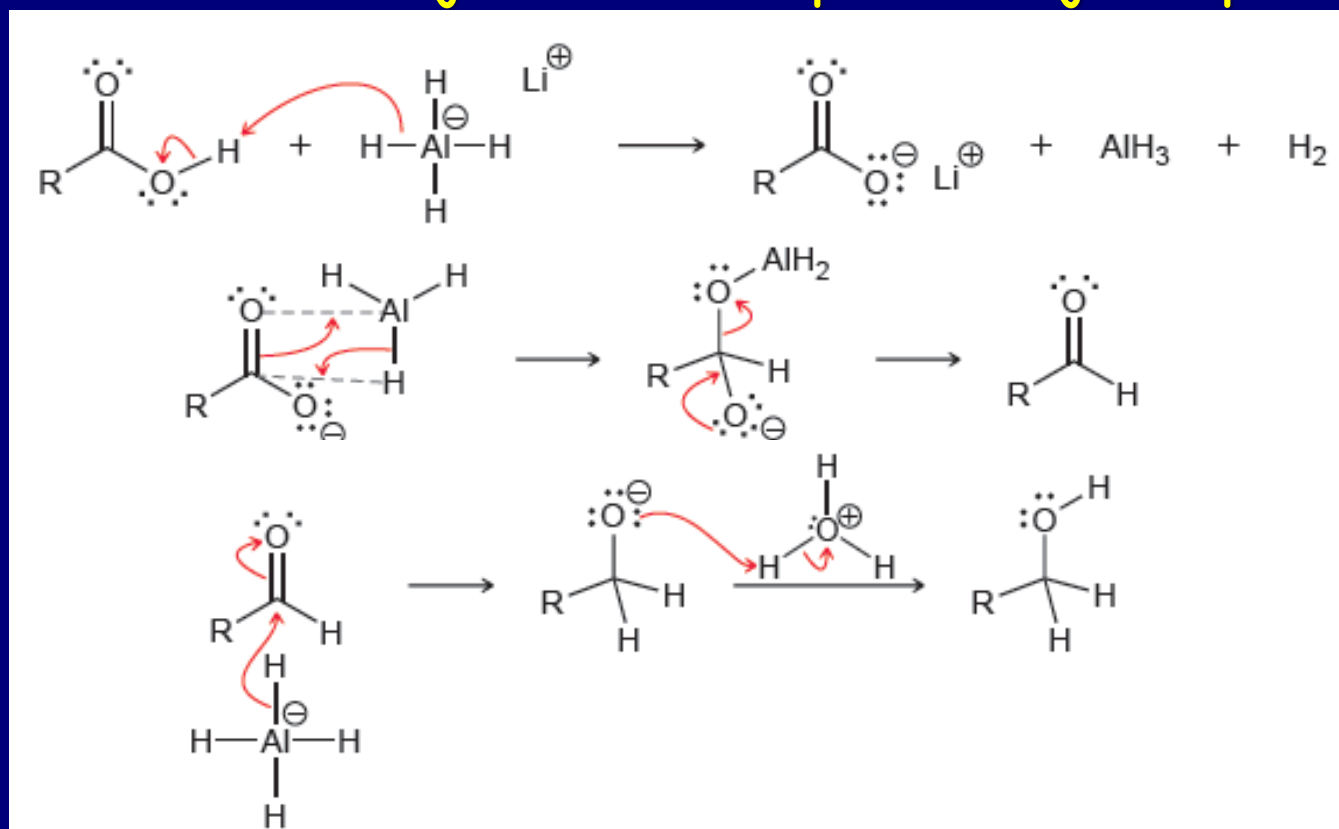


# Redukcija = Supstitucija + adicija



U reakciji nastaje nereaktivan dianjon

Zato se ove reakcije izvode na povišenoj temperaturi



## 2. Hell-Volhard-Zelinsky reakcija: dobijanje $\alpha$ -bromkarboksilnih kiselina



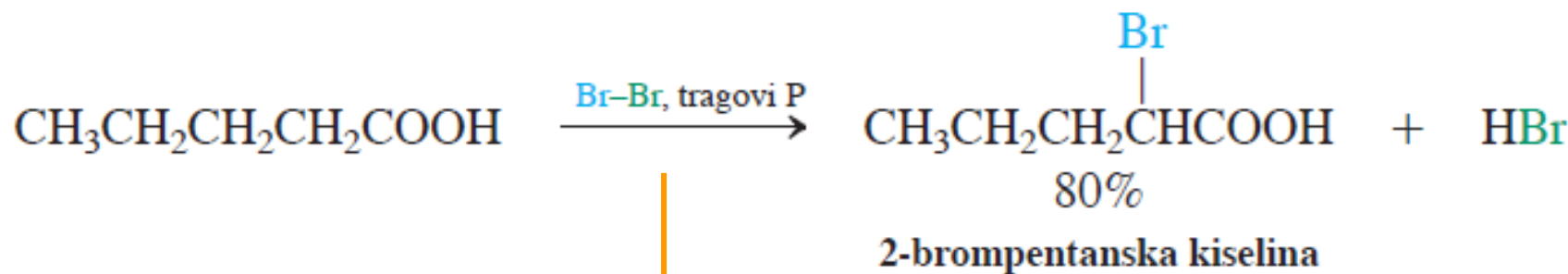
Carl Magnus von Hell  
(1849-1926)



Nikolaj Zelinski  
(1861-1953)



Jakob Volhard  
(1834-1910)

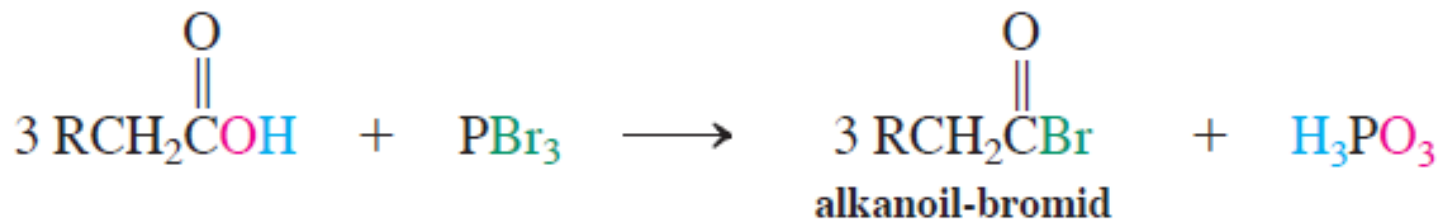


Veoma važna funkcionalizacija; može se iskoristiti za dobijanje aminokiselina. Mehanizam podseća na kiselokatalizovano halogenovanje aldehida i ketona.

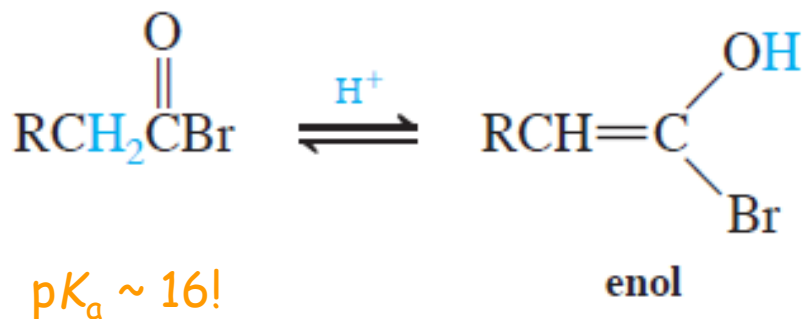
# Mehanizam:

Neophodna enolizacija  $\text{RCH}_2\text{COOH}$ . Međutim,  $\text{COOH}$  grupa se teško enolizuje pa je potrebna aktivacija preko  $\text{RCH}_2\text{C(O)Br}$ .

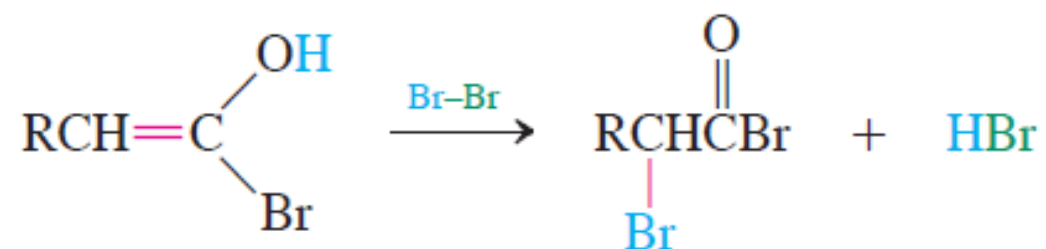
FAZA 1. Nastajanje alkanoil-bromida



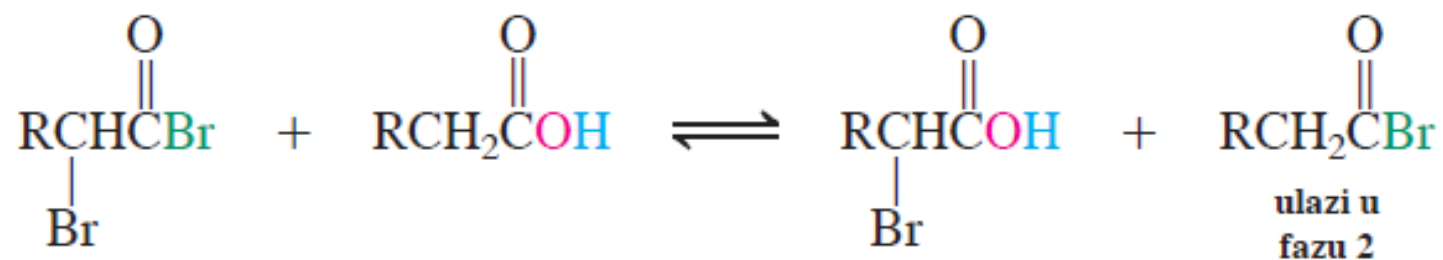
FAZA 2. Enolizacija



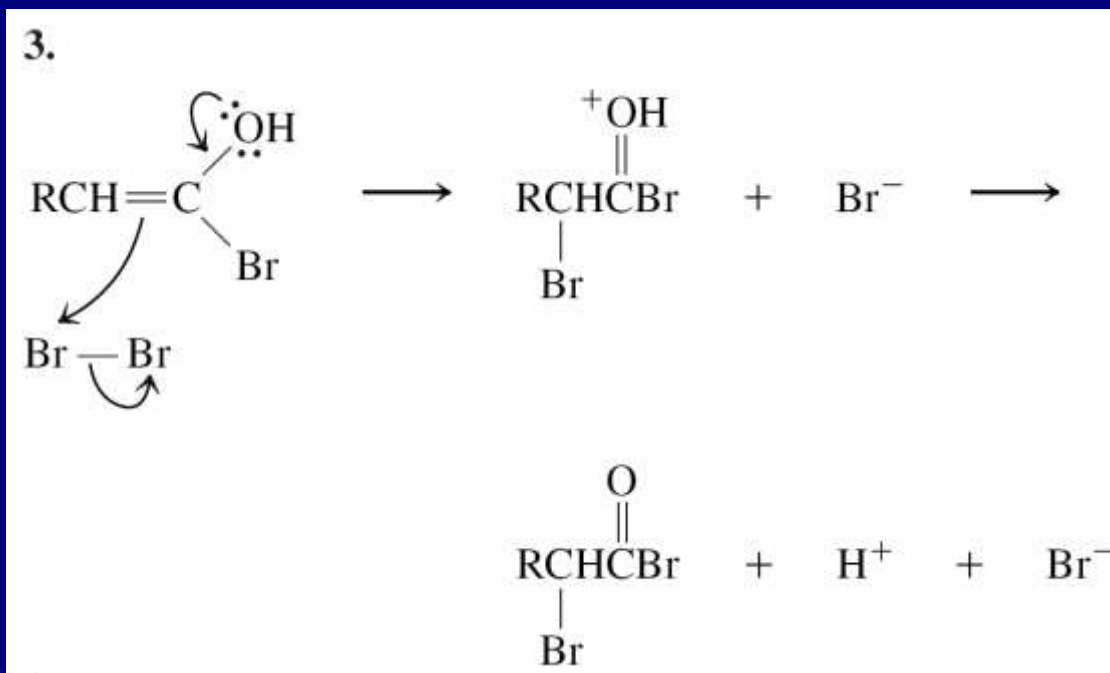
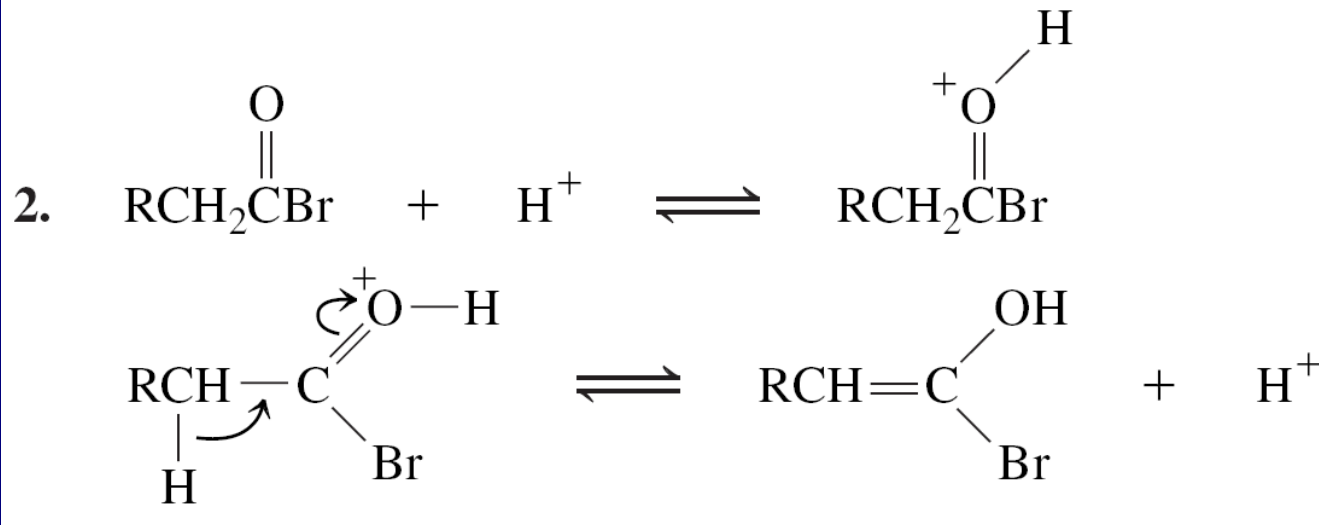
### FAZA 3. Bromovanje



### FAZA 4. Izmena



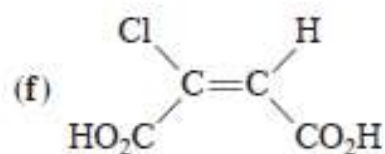
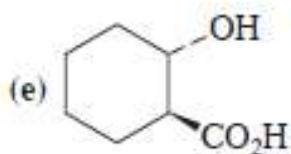
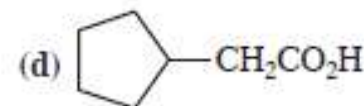
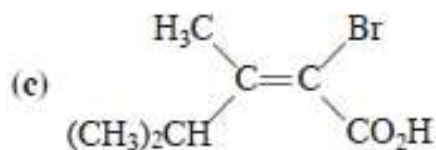
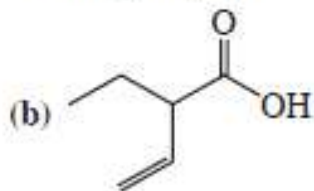
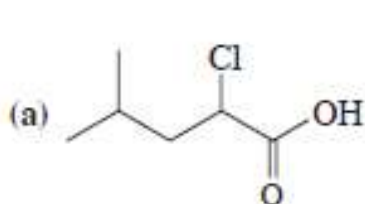
# Detaljan mehanizam za 2 i 3 korak:



# VEŽBANJA ZA KOLOKVIJUM

## Zadatak

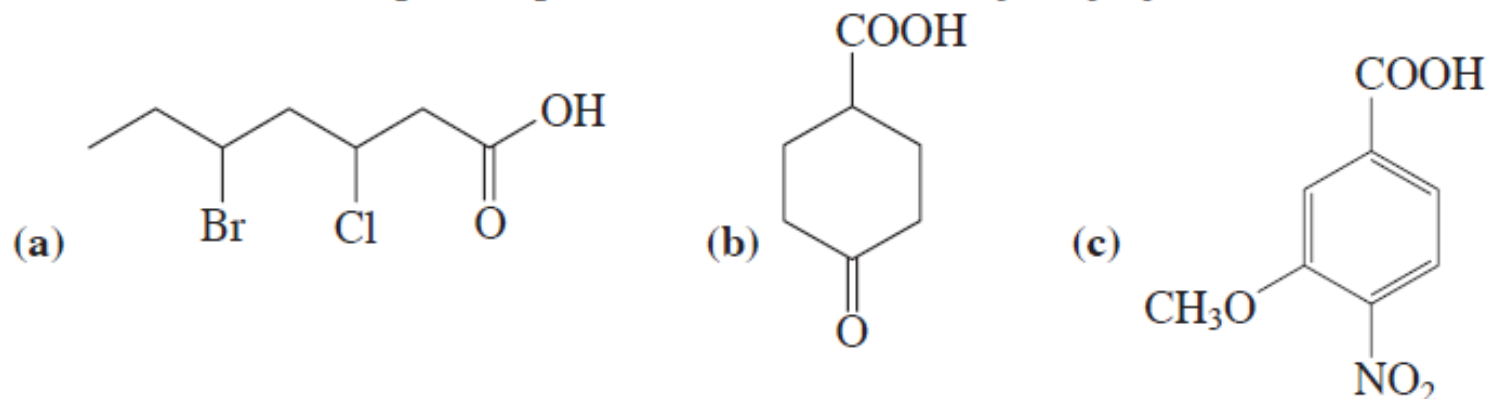
21. Imenujte (prema IUPAC-u ili *Chemical Abstract*-u) ili nacrtajte strukture svakog od navedenih jedinjenja.



(i) 4-aminobutansku kiselinu (poznatu kao GABA, važnog činioca biohemije mozga);  
(j) *mezo*-2,3-dimetilbutan-dikiselinu; (k) 2-oksopropansku kiselinu (pirogroždanu kiselinu);  
(l) *trans*-2-formilcikloheksankarboksilnu kiselinu; (m) (*Z*)-3-fenil-2-butensku kiselinu;  
(n) 1,8-naftalendikarboksilnu kiselinu.

## Vežba 19-1

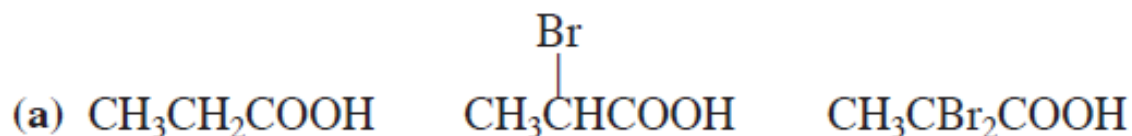
Navedite imena ili napišite ispravne strukture sledećih jedinjenja:



- (d) 2,2-dibromheksan-dikiselina      (e) 4-hidroksipentanska kiselina  
(f) 4-(1,1-dimetil)benzoeva kiselina.

## Vežba 19-3

Poređajte karboksilne kiseline u datim grupama po redosledu *opadajuće* kiselosti:



## Vežba 19-4

$pK_a$  protonovanog propanona (acetona) je  $-7.2$ , a protonovane sirćetne kiseline  $-6.1$ . Objasnite.

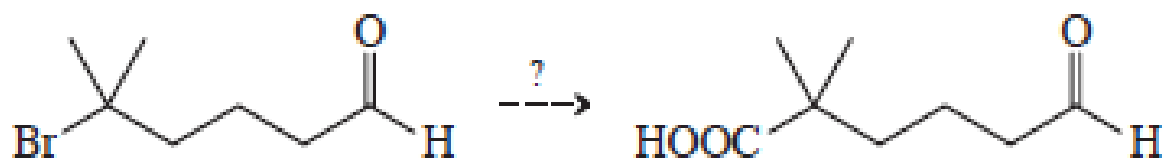


## Vežba 19-5

Napišite proizvode oksidacije (a) pentanala; (b) 1,6-heksandiola; (c) 4-(hidroksimetil)cikloheksankarbaldehida azotnom kiselinom.

## Vežba 19-6

Predložite metod za datu konverziju. Možda je neophodno više faza.

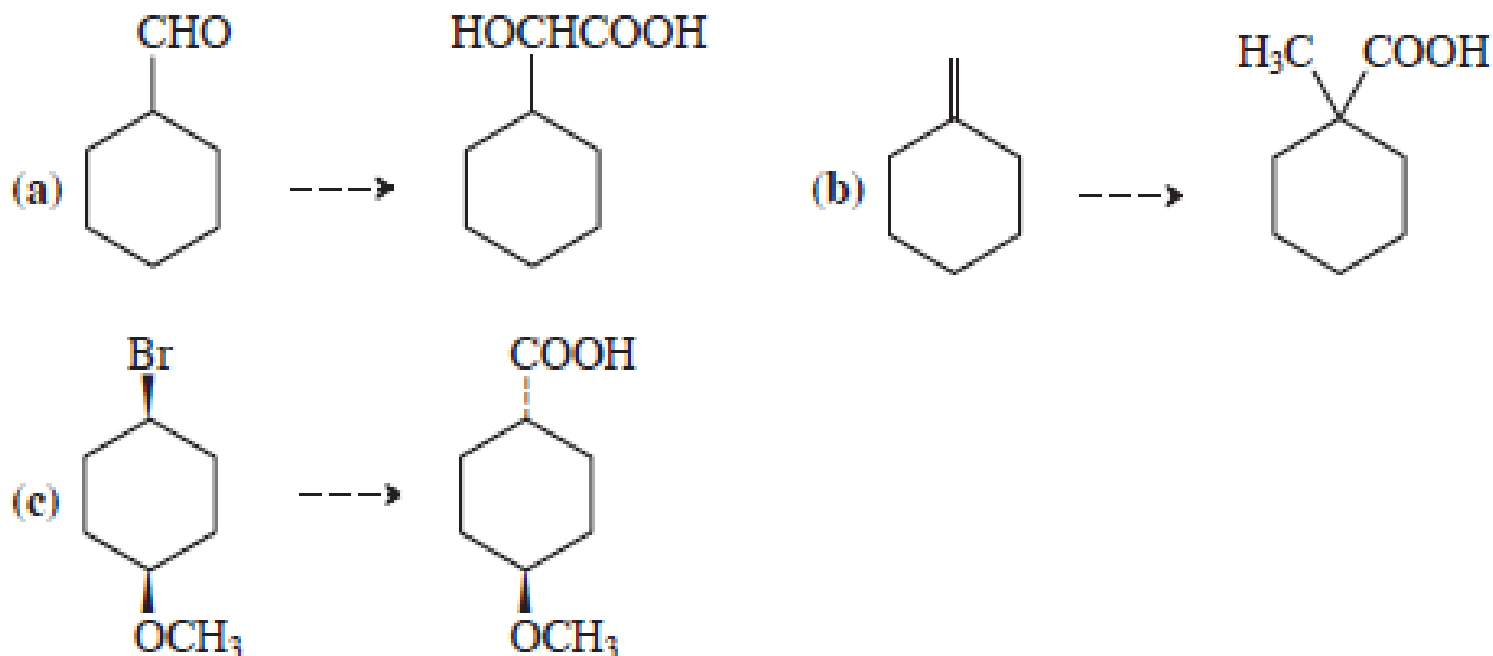


## Vežba 19-7

Hemijskim jednačinama predstavite kako biste svaki od datih supstrata preveli u karboksilnu kiselinu sa jednim ugljenikovim atomom više. Ako postoji više postupaka koji se mogu uspešno primeniti, predstavite ih sve. Ako ne, objasnite zbog čega. (a) 1-Hlorpentan; (b) jodciklopentan; (c) 4-brombutanska kiselina (pomoć: videti odeljke 8-7 i 8-9); (d) hloreten (**Pomoć:** videti odeljak 13-9); (e) bromcikloropan (**Pomoć:** videti zadatak 51 u poglavlju 6).

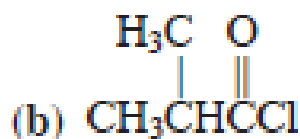
## Vežba 19-8

Predložite postupke kojima se mogu izvršiti sledeće konverzije (potrebno je više od jedne faze).



## Vežba 19-9

Predložite dva postupka za dobijanje navedenih jedinjenja, polazeći od karboksilnih kiselina ili njihovih derivata.



## Vežba 19-10

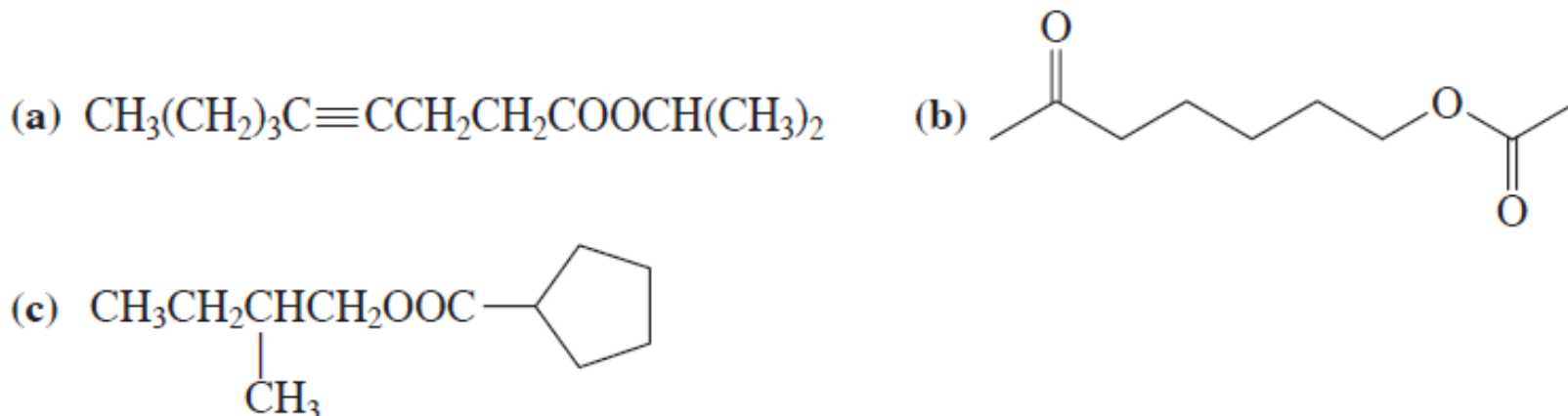
Predložite mehanizam termalnog nastajanja anhidrida butan-dikiseline iz dikiseline.

## Vežba 19-11

Napišite proizvode kiselo-katalizovane reakcije svakog od datih parova jedinjenja. (a) metanol + pentanska kiselina; (b) mravlja kiselina + 1-pentanol; (c) cikloheksanol + benzoeva kiselina; (d) 2-bromsirćetna kiselina + 3-metil-2-butanol.

## Vežba 19-12

Predstavite proizvode kiselo-katalizovane hidrolize svakog od sledećih estara.

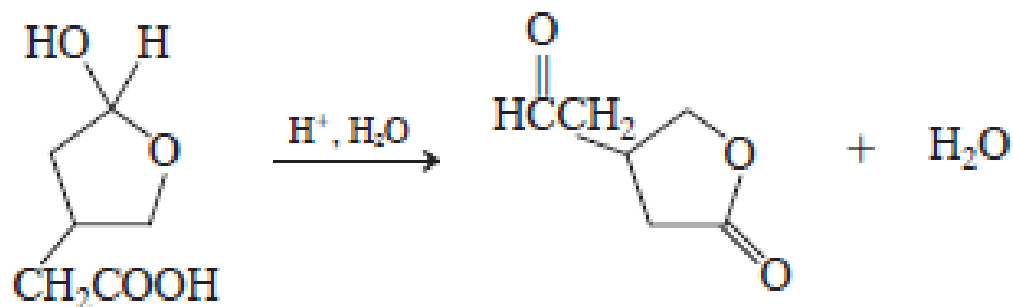


## Vežba 19-13

Napišite mehanizam esterifikacije karboksilne kiseline  $\text{RCOOH}$  pomoću metanola čiji je kiseonikov atom obeležen  $^{18}\text{O}$  izotopom ( $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ ). Da li se obeleženi kiseonik pojavljuje u estru ili u vodi?

## Vežba 19-14

Sledeći rezultat objasnite pomoću mehanizma.

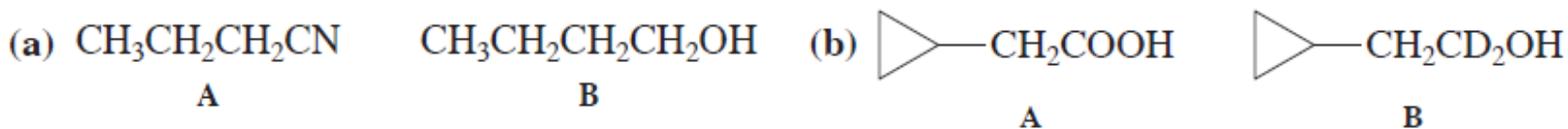


## Vežba 19-15

Detaljno formulišite mehanizam nastajanja butanimida iz butan-dikiseline i amonijaka.

## Vežba 19-16

Predložite sintetičku shemu sinteze jedinjenja B iz A:



## Vežba 19-17

Formulišite detaljan mehanizam faze 2 i 3 Hell-Volhard-Zelinsky reakcije. (Pomoć: podsetite se odeljka 18-2 za fazu 2, i odeljka 18-3 za fazu 3.)

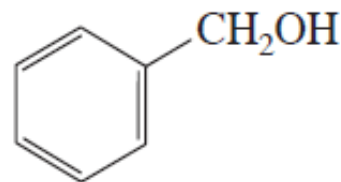
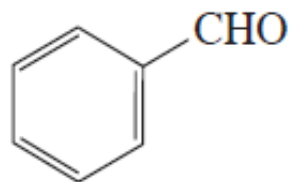
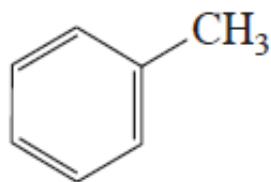
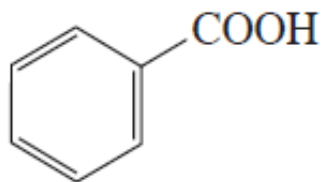
## Rešeni zadaci:

**19-19.** U reakciji tionil-hlorida ( $\text{SOCl}_2$ ) i karboksilnih kiselina, kojom nastaju alkanoil-hloridi, prvo dolazi do građenja neorganskog derivata. Predložite mehanizam njegovog nastanka (odjeljak 19-8):

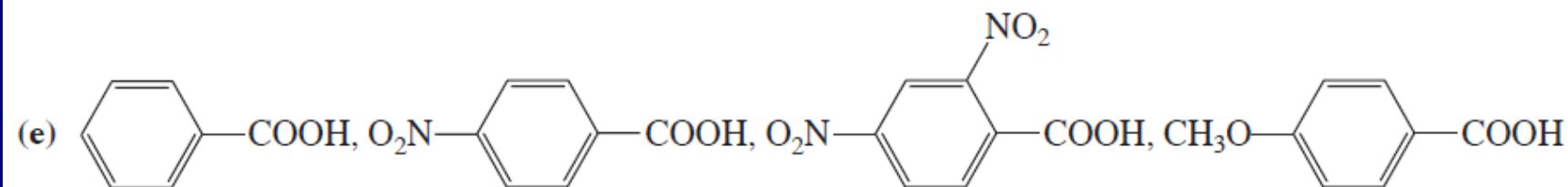
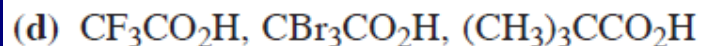
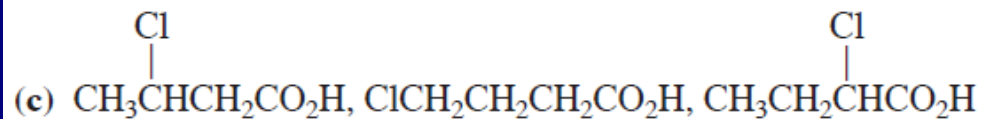
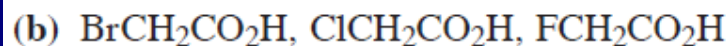
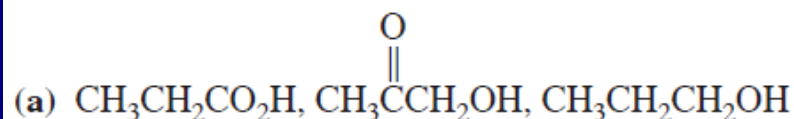


# ZADACI ZA ISPIT

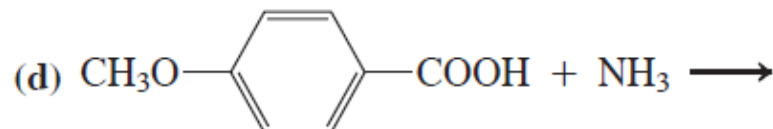
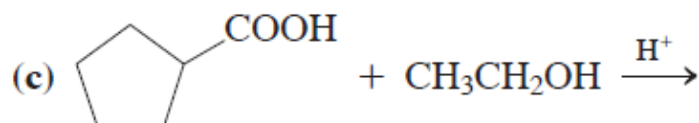
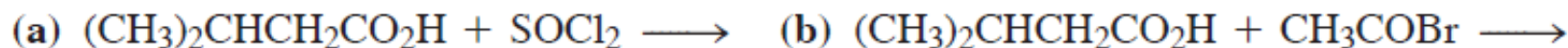
22. Poređajte dole prikazane molekule po opadajućem redosledu tački ključanja i rastvorljivosti u vodi. Objasnite svoje odgovore.



23. U svakoj grupi organskih jedinjenja poređajte molekule po opadajućoj kiselosti.



25. Navedite proizvode dole prikazanih reakcija.

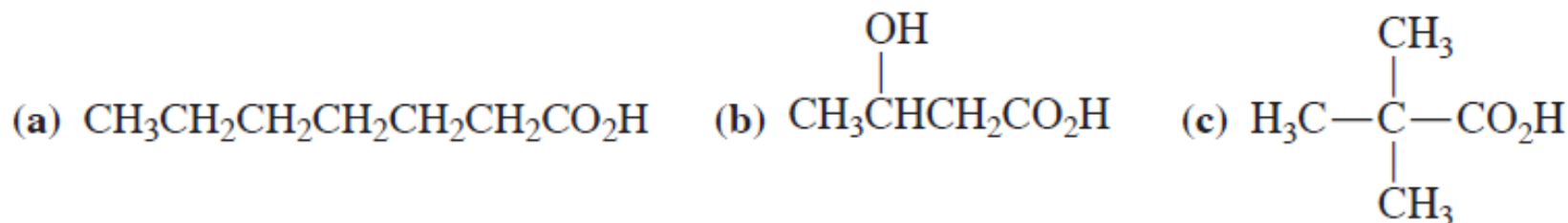


(e) Jako zagrevanje proizvoda iz (d)

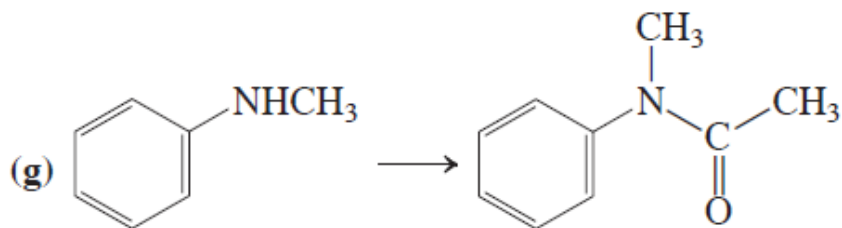
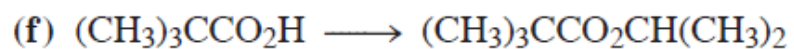
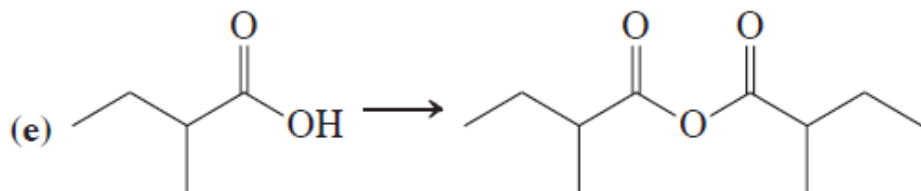
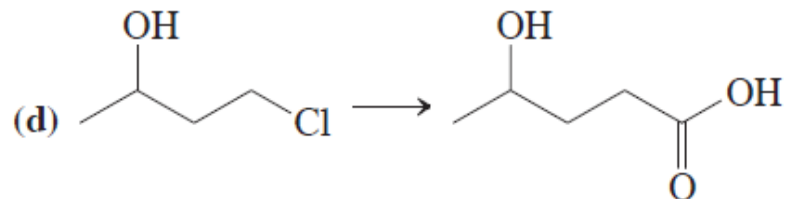
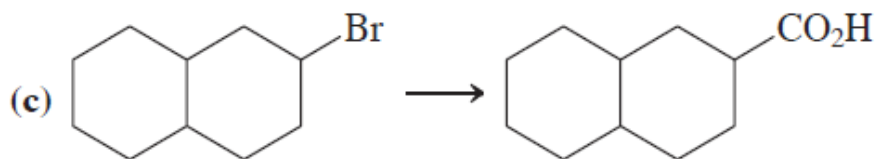
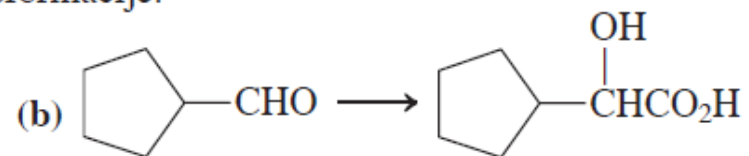
(f) Jako zagrevanje ftalne kiseline [zadatak 21(h)]

26. Kada se 1,4- i 1,5-dikarboksilne kiseline, kao što je butan-dikiselina (ćilibarna kiselina) tretiraju pomoću  $\text{SOCl}_2$  ili  $\text{PBr}_3$ , umesto dialkanoil-hlorida nastaju ciklični anhidridi. Objasnite pomoću mehanizma.

28. Predložite sinteze navedenih karboksilnih kiselina koristeći najmanje jednu reakciju za formiranje veze ugljenik-ugljenik.

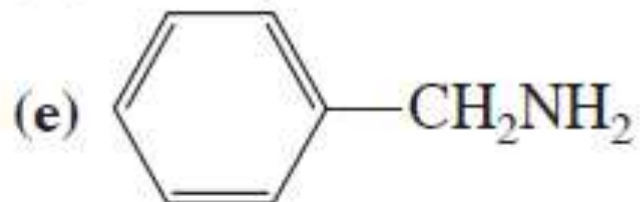
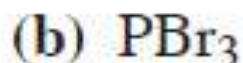
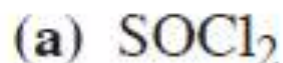


27. Popunite prazna mesta reagensima kojima se izvode navedene transformacije.





30. Napišite proizvode reakcije propanske kiseline sa svakim od navedenih reagenasa.



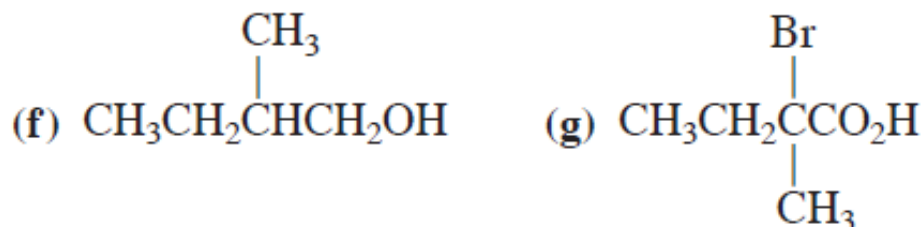
(f) proizvod iz (e), jako zagrevan



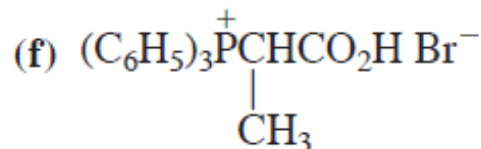
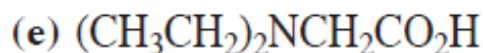
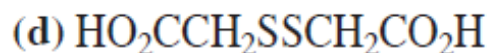
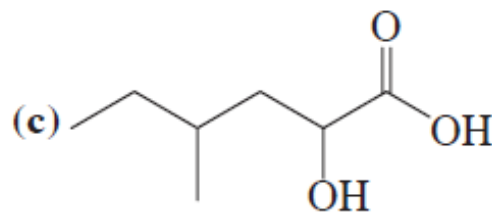
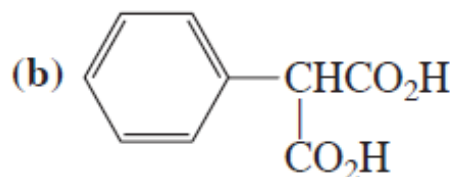
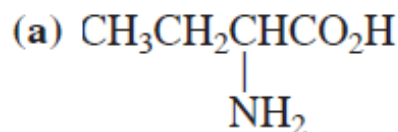
31. Navedite proizvode reakcija ciklopentankarboksilne kiseline sa svakim reagensom iz zadatka 30.

32. Predložite sintezu heksanske kiseline iz pentanske.

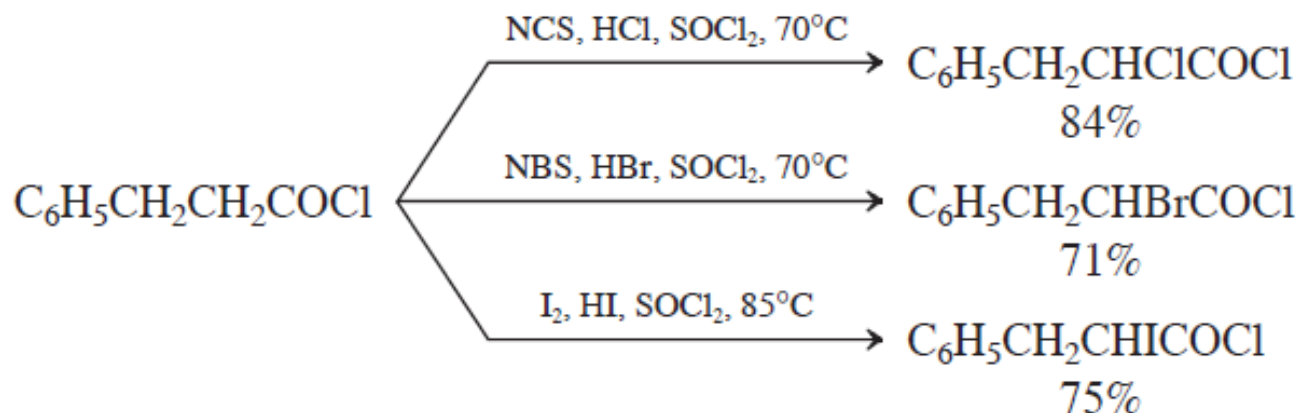
33. Navedite reagense i reakcione uslove koji omogućavaju efikasnu konverziju 2-metilbutanske kiseline u (a) odgovarajući alkanoil-hlorid; (b) odgovarajući metil-estar; (c) odgovarajući estar pomoću 2-butanola; (d) anhidrid; (e) *N*-metilamid;



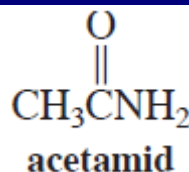
34. Tretiranjem 4-pentenske kiseline (prikazane na margini) pomoću  $\text{Br}_2$ , u prisustvu razblažene baze, dobijeno je jedinjenje molekulske formule  $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_2$ , koje nije kiselina. (a) predložite strukturu i mehanizam njegovog nastanka. (b) Možete li da predložite drugi, izomerni proizvod koji bi shodno mehanizmu, takođe mogao da nastane? (c) Na osnovu čega zaključujete koji izomer će biti glavni proizvod? (**Pomoć:** podsetite se poglavlja 12-6.)
35. Pokažite kako se Hell-Volhard-Zelinsky reakcija može iskoristiti za sintezu datih jedinjenja, svaki put polazeći od jednostavne monokarboksilne kiseline. Napišite detaljne mehanizme svih reakcija iz *jedne* od vaših sinteza.



36. Iako je originalna Hell-Volhard-Zelinsky reakcija ograničena na sintezu bromkarboksilnih kiselina, modifikovanim postupcima mogu se sintetizovati hlorni i jodni analozi. Tako se alkanoil-hloridi mogu transformisati u svoje  $\alpha$ -hlor- i  $\alpha$ -brom-derivate reakcijom sa *N*-hlor- i *N*-brombutanimidom (*N*-hlor- i *N*-bromsukcinimidom, NCS i NBS: odeljak 14-2). Reakcijom s  $I_2$  dobijaju se  $\alpha$ -jod jedinjenja. Predložite mehanizme svakog od navedenih procesa.

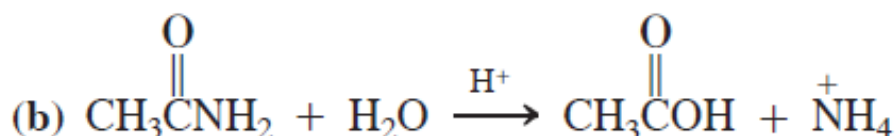
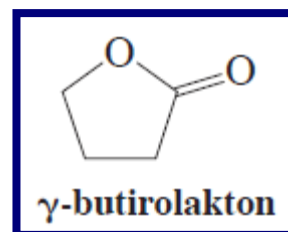
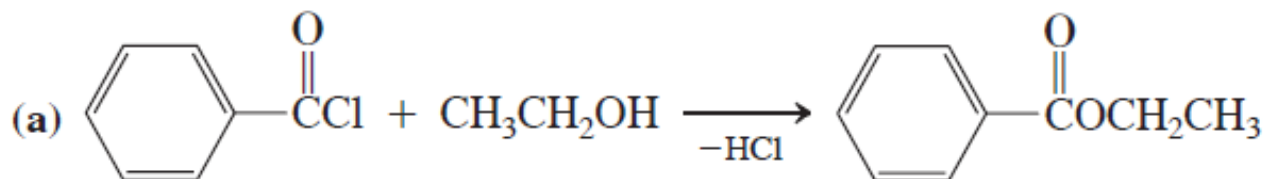


37. Predložite mehanizam izmene alkanoil-bromida za karboksilnu kiselinu, do koje dolazi u fazi 4 Hell-Volhard-Zelinsky reakcije. (**Pomoć:** podsetite se mehanizma datog u odeljku 19-8.)
38. Kakvu biste kiselost acetamida očekivali u poređenju s kiselošću sirćetne kiseline? Kakvu u poređenju sa propanonom (acetonom)? Koji su protoni acetamida najkiseliji? Na kom atomu biste očekivali da se protonuje acetamid vrlo jakim kiselinom?

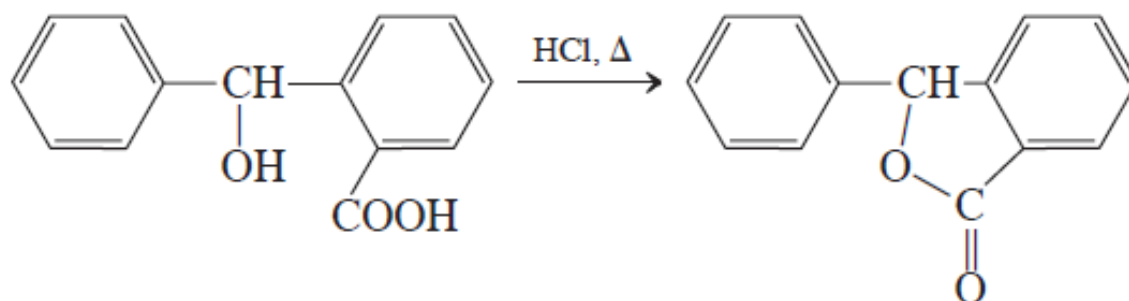


39. Pokušaj oksidacije 1,4-butandiola pomoću  $\text{CrO}_3$  daje приметne količine „ $\gamma$ -butirolaktona“. Objasnite to mehanizmom reakcije.

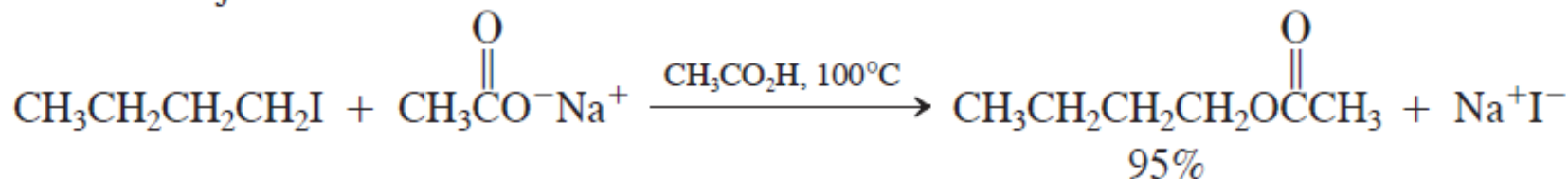
40. Napišite detaljan mehanizam navedenih supstitucionih reakcija prema opštim mehanističkim shemama datim u odeljku 19-7. (Pažnja: ove reakcije detaljno ćemo razmotriti u glavi 20, ali bi trebalo da ste sposobni da ih rešite bez gledanja unapred.)



44. Predložite *dva* moguća mehanizma sledeće reakcije. (**Pomoć:** razmislite o mogućim mestima u molekulu koja se mogu protonovati i mehanističke konsekvence svakog od njih.) Zamislite izotopni eksperiment kojim bi se razlikovala vaša dva mehanizma.



45. Predložite kratku sintezu 2-butinske kiseline,  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{H}$ , polazeći iz propina. (**Pomoć:** podsetite se odeljka 13-5.)
42.  $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakcije jednostavnih karboksilatnih jonova s halogenalkanima (odjeljak 8-5) u vodenom rastvoru obično ne daju dobre prinose estara. (a) Objasnite zašto je to tako. (b) Reakcijom 1-jodbutana i natrijum-acetata u sirćetnoj kiselinu kao rastvaraču, dobija se estar u odličnom prinosu (dalje u tekstu). Zašto je sirćetna kiselina bolji rastvarač za ove reakcije od vode?

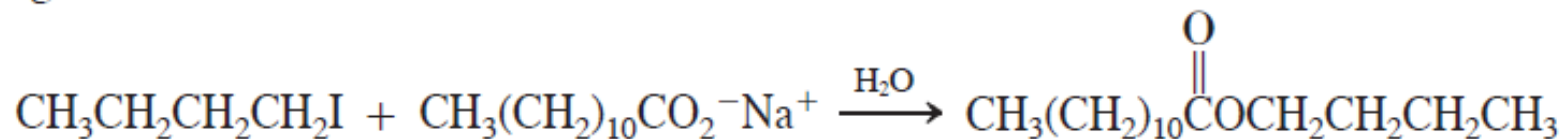


1-jodbutan

natrijum-acetat

butil-acetat

(c) Reakcija 1-jodbutana i natrijum-dodekanoata vrši se iznenađujuće dobro u vodenom rastvoru, mnogo bolje od reakcije sa natrijum-acetatom (videti narednu jednačinu). Objasnite ovo zapažanje. (**Pomoć:** natrijum-dodekanoat je sapun, i gradi micide u vodi. Videti naglasak 19-2.)



41. Predložite strukture proizvoda svake navedene reakcije.

