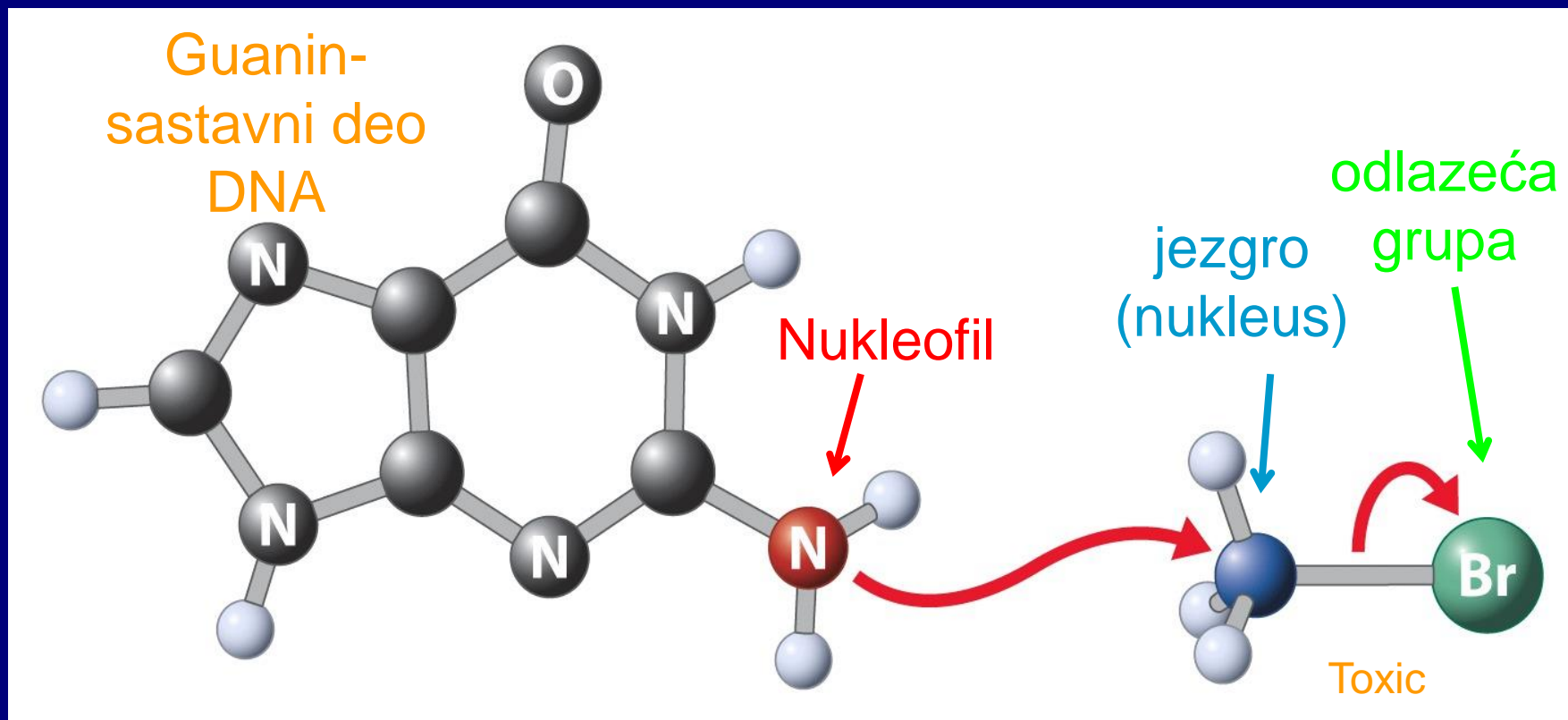
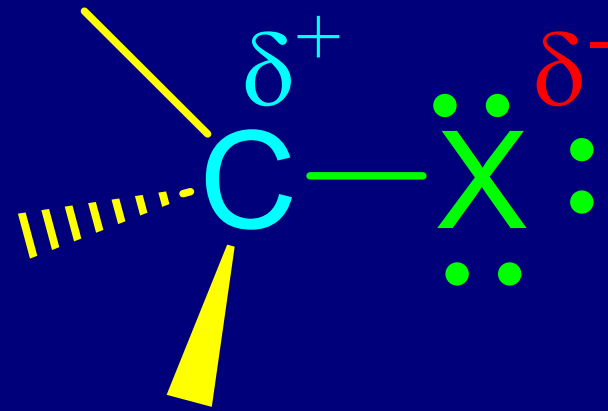


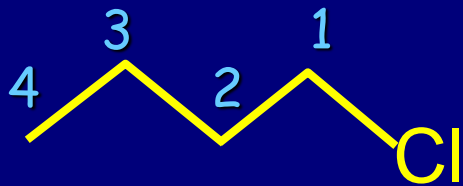
# Poglavlje 6: Halogenalkani- osobine i reakcije



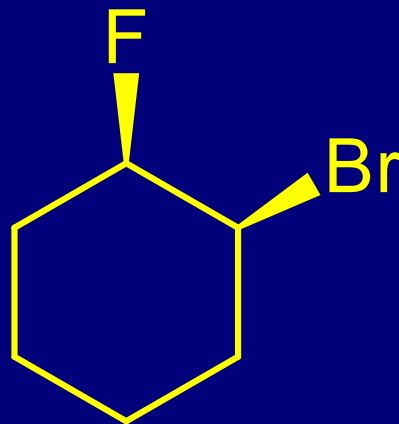
# Halogenalkani



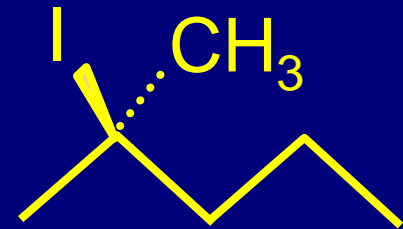
Imenovanje: Halogen-, kao supstituent



1-hlorbutan

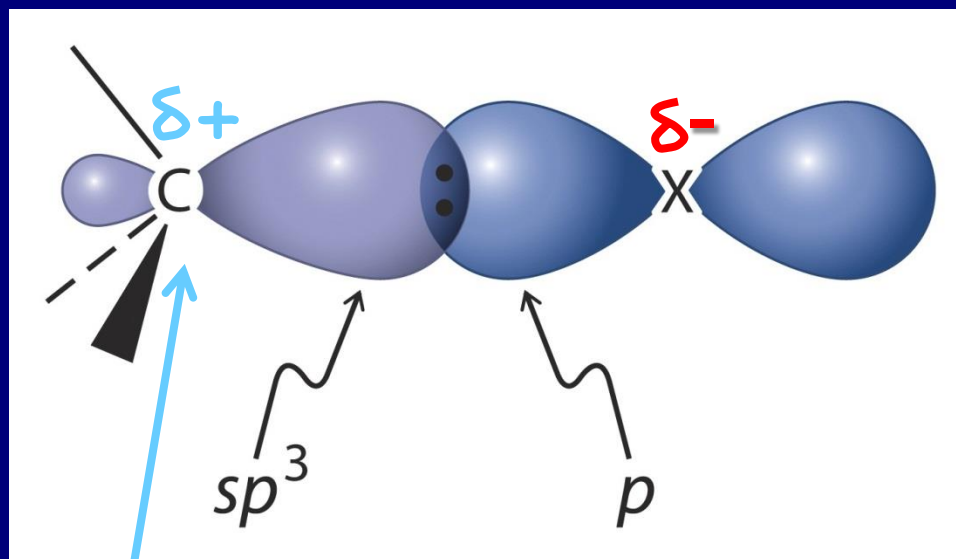


(1\_,2\_)-1-brom-2-  
fluorcikloheksan

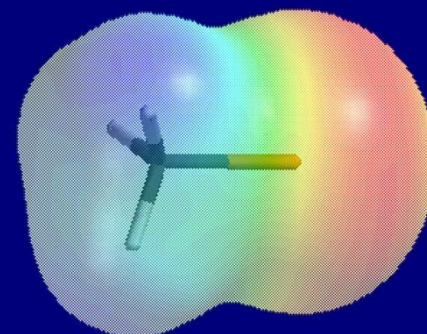


2-jod-2-metilbutan

# Veza C-X je polarizovana



elektrofilan  
ugljenik



**TABELA 6-1**

Dužina C-X veze i jačina veza kod CH<sub>3</sub>X

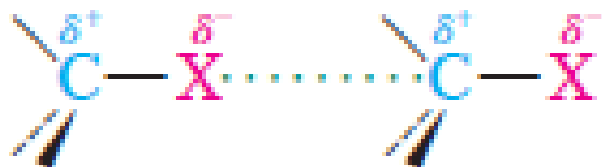
Halogen- metan	Dužina veze (Å)	Jačina veze (kcal mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> F	1,385	110
CH <sub>3</sub> Cl	1,784	85
CH <sub>3</sub> Br	1,929	70
CH <sub>3</sub> I	2,139	57

TABELA 6-2

## Tačke ključanja halogenalkana (R - X)

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

dipol-dipol  
privlačenje



na tačke ključanja utiču:

dipol-dipol interakcije + London-ove sile

# Nukleofilna supstitucija

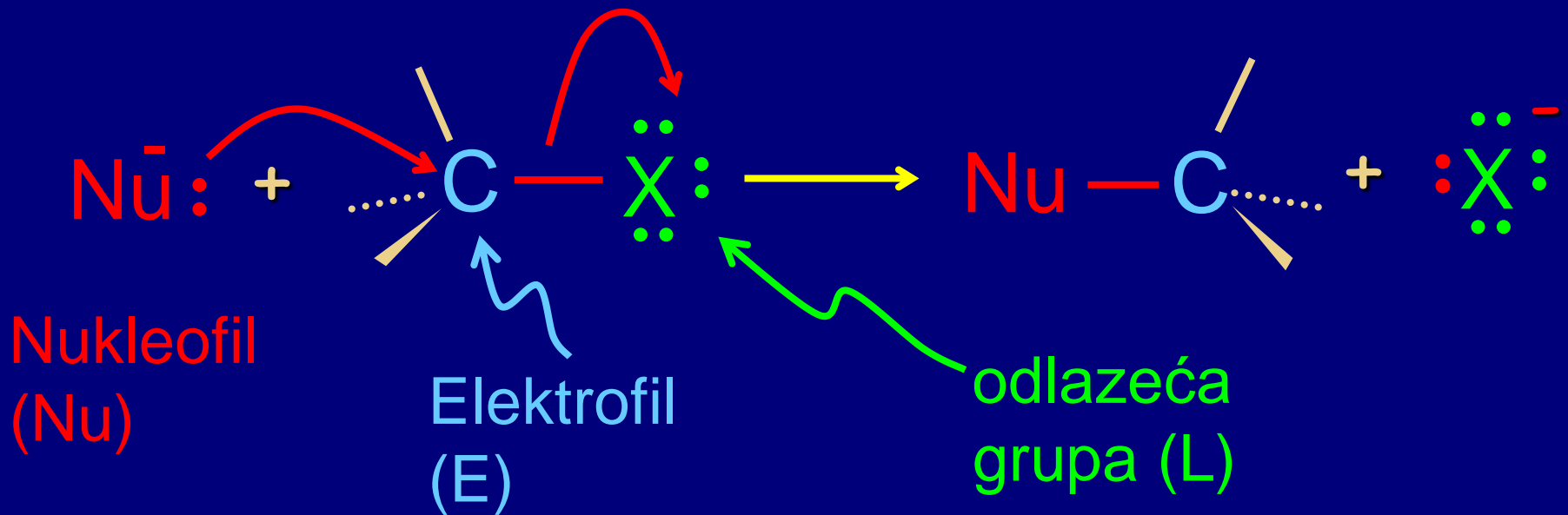
Obeležavanje bojama:

nukleofil-Nu;

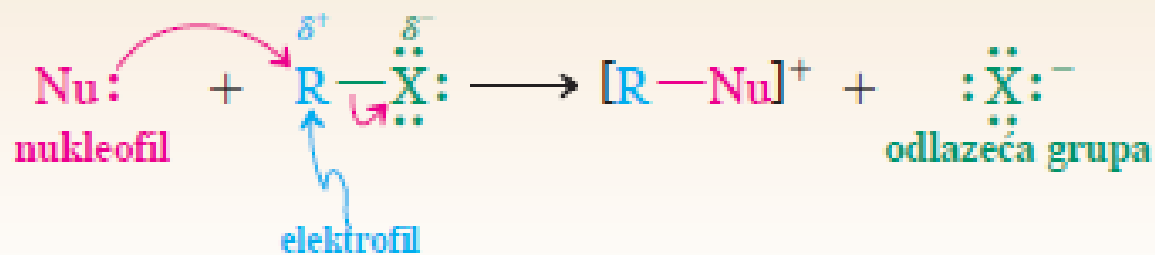
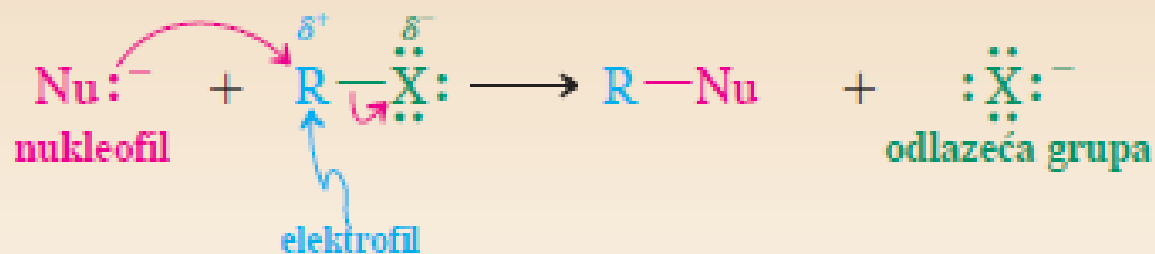
elektrofil-E,

odlazeća grupa-L,

zakrivljena strelica-pomeranje elektrona



## Nukleofilna supstitucija



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

TABELA 6-3

## Različite nukleofilne supstitucije

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


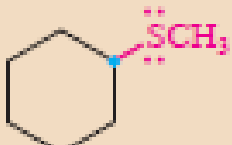
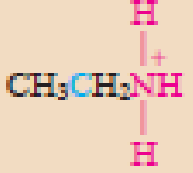
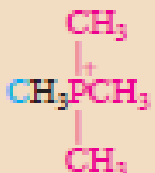


**važno**: nema (jednostavnih) proračuna  $\Delta H^\circ$  za jonske reakcije; jačina veze se odnosi na **homolitičku**, ne na **heterolitičku** disocijaciju



TABELA 6-3

## Različite nukleofilne supstitucije

Broj reakcije	Supstrat	Nukleofil	Proizvod	Odlazeća grupa
5.	 bromcikloheksan	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}:^-$	 metiltiocikloheksan	$:\ddot{\text{Br}}:^-$
6.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{I}}:$ jodetan	$:\text{NH}_3$	 etilamonijum- -jodid	$:\ddot{\text{I}}:^-$
7.	$\text{CH}_3\ddot{\text{Br}}:$ brommetan	$:\text{P}(\text{CH}_3)_3$	 tetrametilfosfonijum- -bromid	$:\ddot{\text{Br}}:^-$

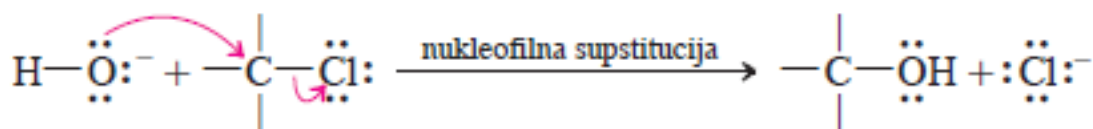
Napomena: podsetite se da su nukleofili crveni, elektrofilni plavi a odlazeće grupe zelene.

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

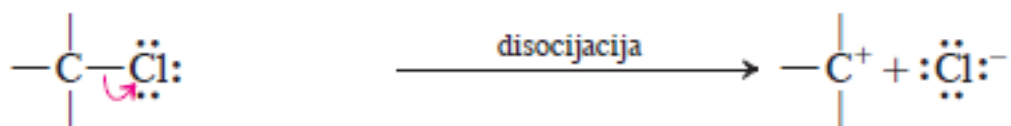
# Mehanizam

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

Nekoliko uobičajenih mehanizama prikazanih zakrivljenim strelicama



Uporedite sa Brønsted-ovom kiselobaznom reakcijom.



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



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



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

# podsećanje: kiselo-bazne reakcije



konjugovana  
kiselina

konjugovana  
baza



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

### Vežba 6-4

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

### Vežba 6-5

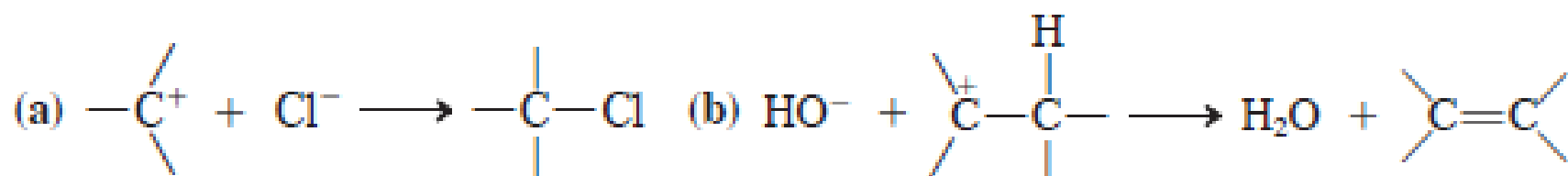
Napišite detaljnu jednačinu reakcije iz vežbe 6-2 koristeći zakrivljene strelice da označite pomeranje elektronskih parova.

### Vežba 6-6

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

### Vežba 6-7

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



# Mehanizam nukleofilne supstitucije

Pitanja:

1. Kinetika

2. Stereochemija

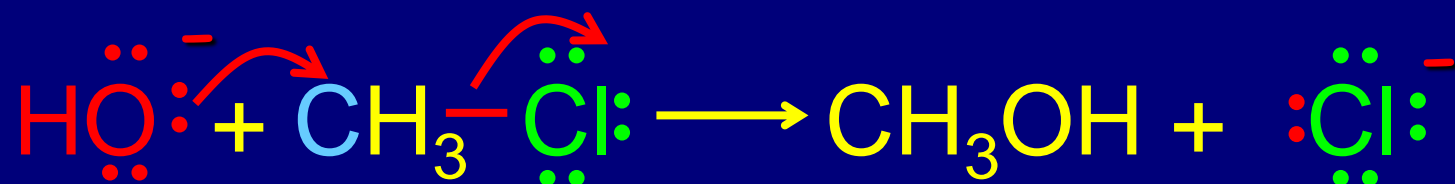
3. Uticaj supstituenata: elektronski i sterični efekti

4. Izotopski efekti: obično H/D



5. Uticaj reagenasa/supstrata: Nu, E, L, rastvarač

# Kinetika



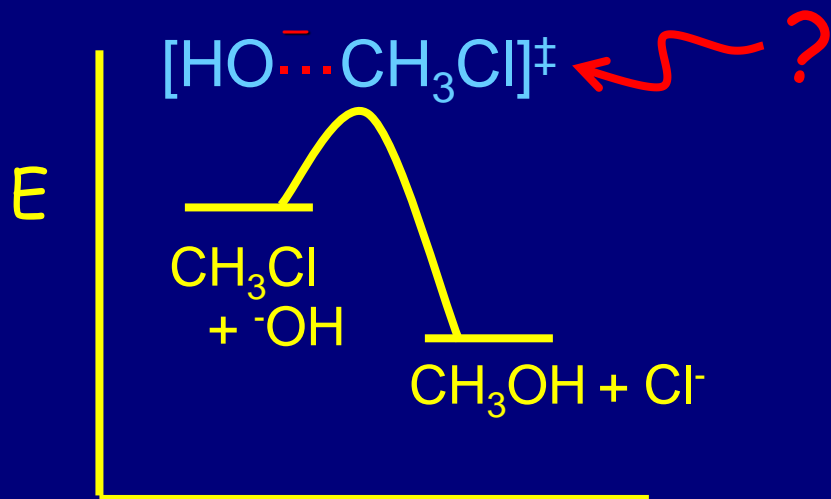
$$\text{brzina} = k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{HO}^-] \quad \text{reakcija drugog reda}$$

Brzina reakcije zavisi od koncentracija hidroksida i hlormetana

Zato naziv reakcije:  $\text{S}_{\text{N}}2$

supstitucija nukleofilna bimolekulska

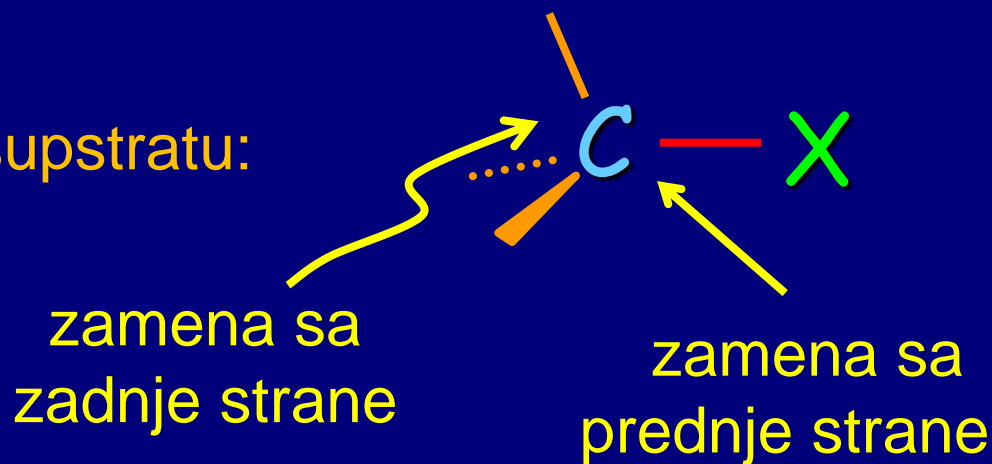
# Prelazno stanje



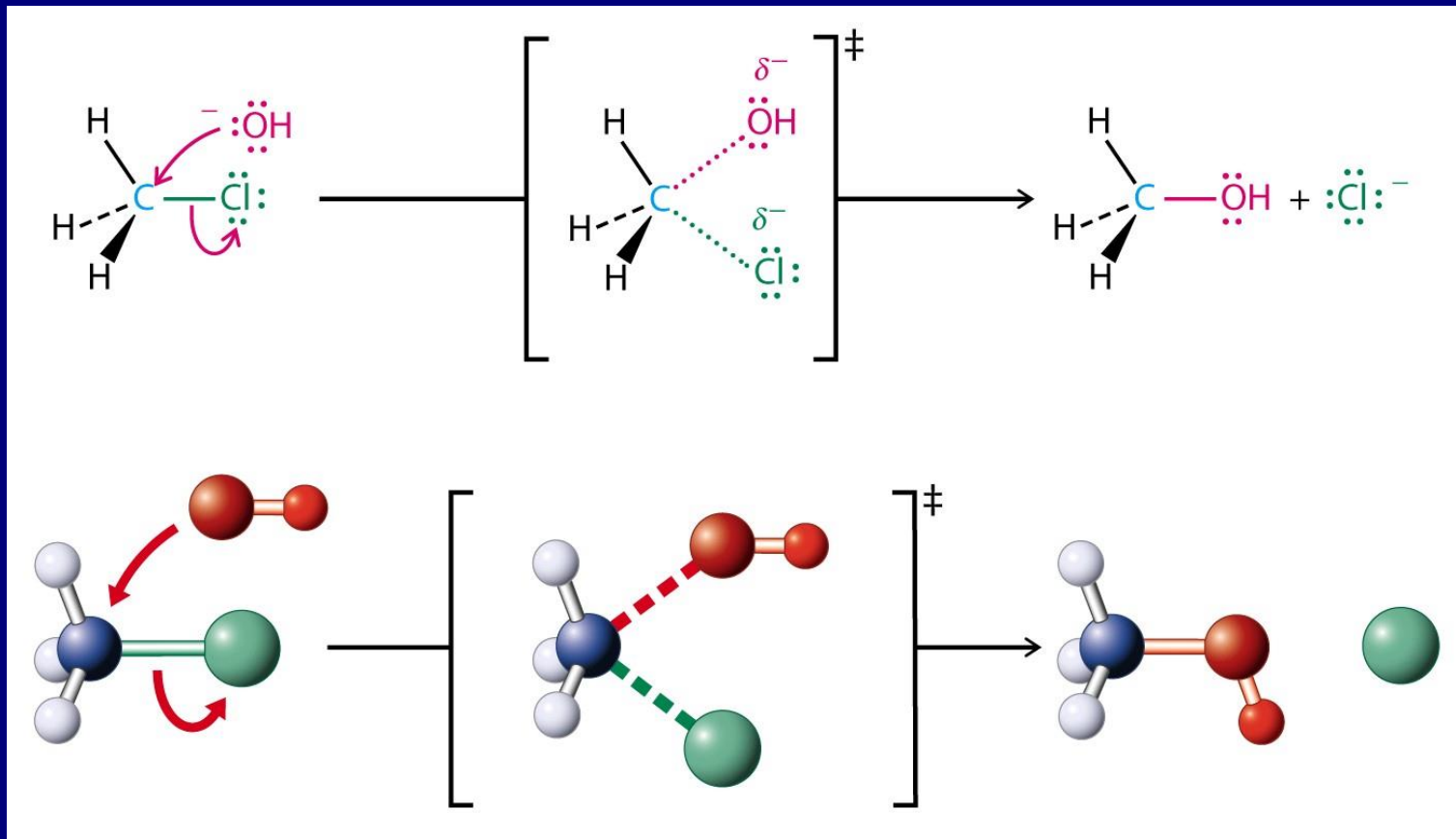
Kako izgleda prelazno stanje (TS)?

Razmotrimo stereochemiju!

Kako prilazi nukleofil supstratu:

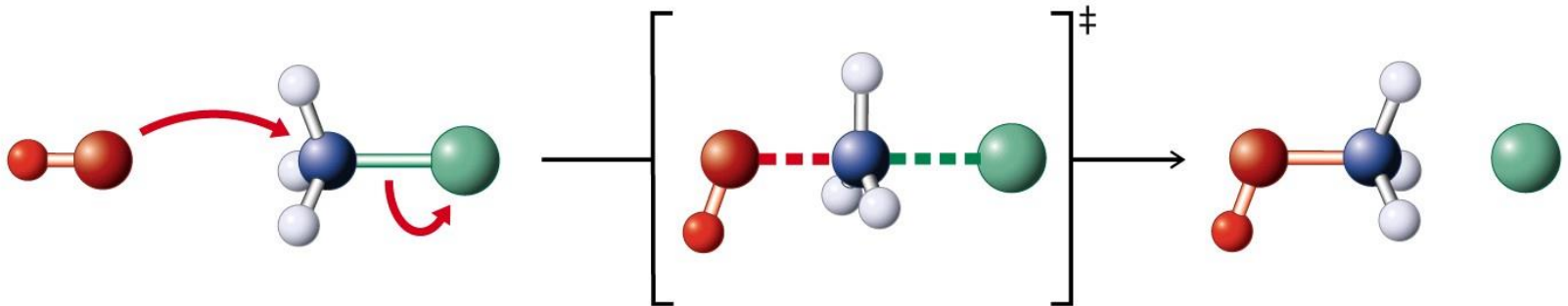
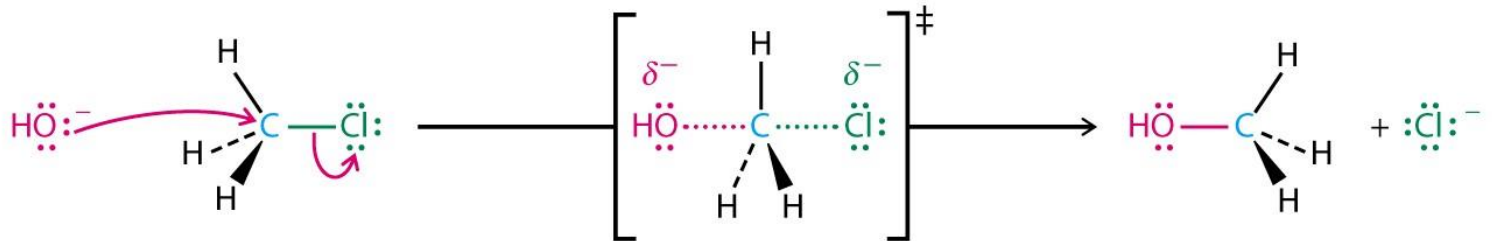


# Napad sa prednje strane





# Napad sa zadnje strane



# Reakcija sa hiralnim supstratima

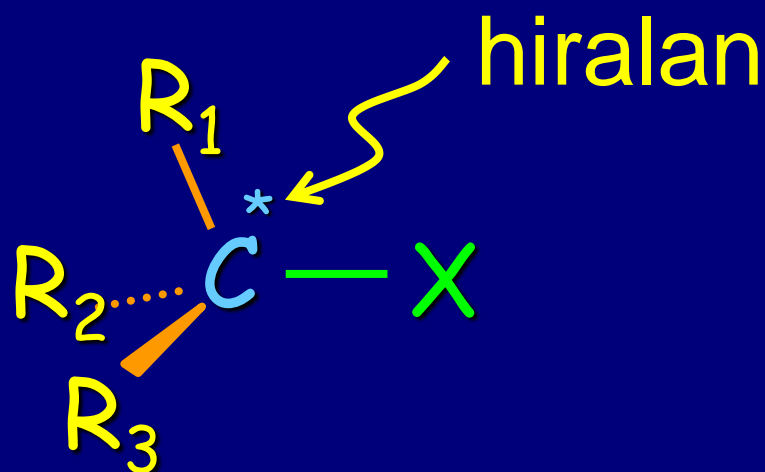
Napad sa prednje strane:

retencija konfiguracije

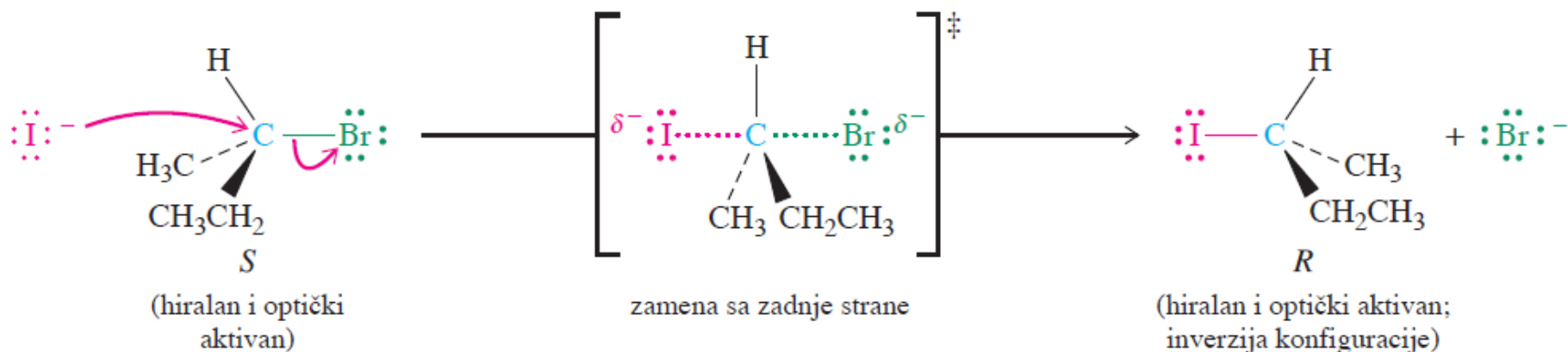
Napad sa zadnje strane:

inverzija konfiguracije

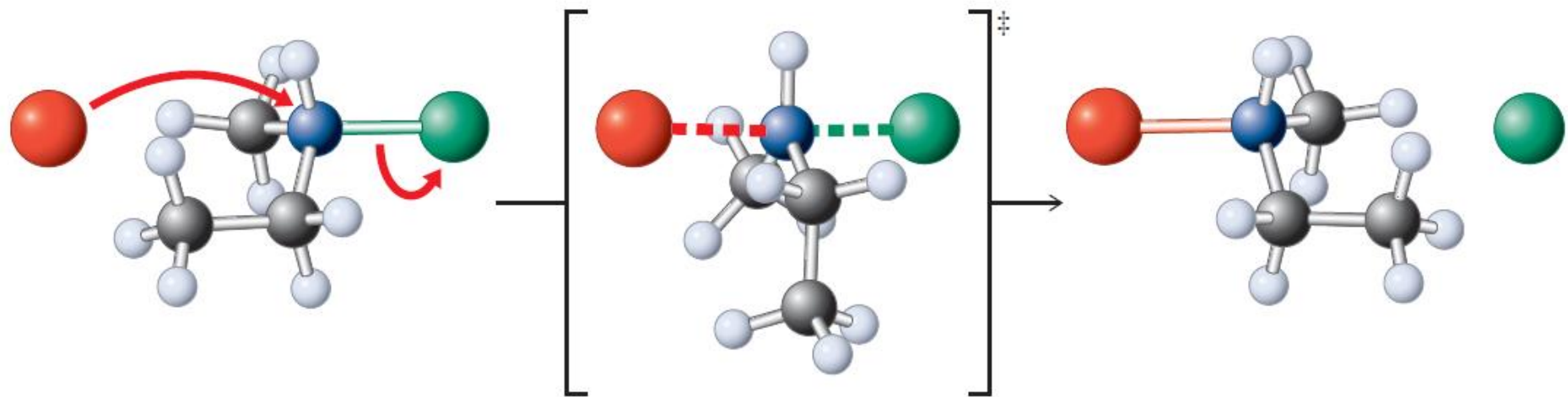
Šta se dešava?



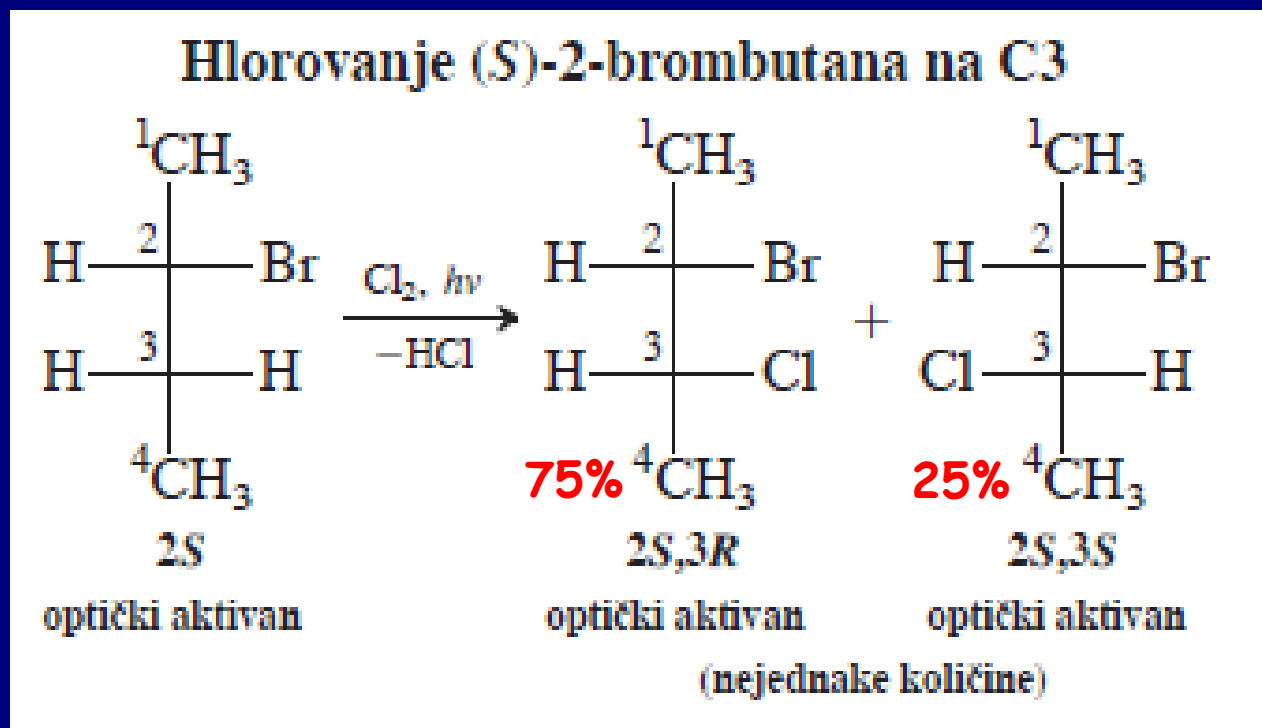
## Stereohemija mehanizma zamene sa zadnje strane u S<sub>N</sub>2-reakciji



SN2 reakcija je **stereospecifična**: za reakciju u kojoj se jedan stereoizomer supstrata prevodi u određeni stereoizomer proizvoda kaže se da je stereospecifična.

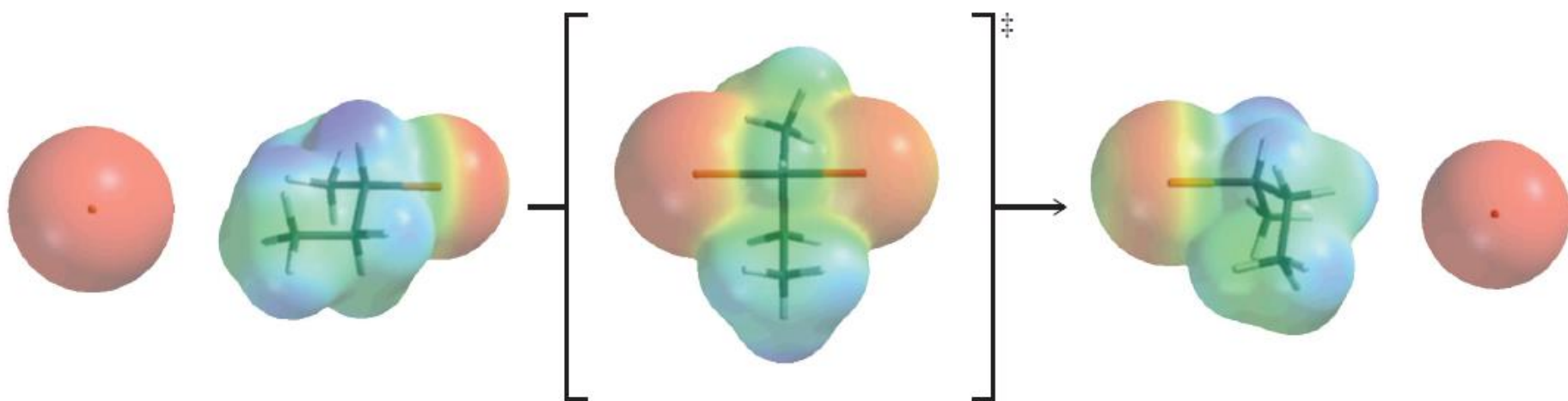


- ❖ Podsećanje: Reakcija koji vodi formiranju pretežno (ili isključivo) jednog od više mogućih stereoizomernih proizvoda je stereoselektivna.



- ❖ Hlorovanje na C2 nije stereoselektivno nastaje racemat (intermedijer ahiralan)

## Mapa elektrostatičkih potencijala:

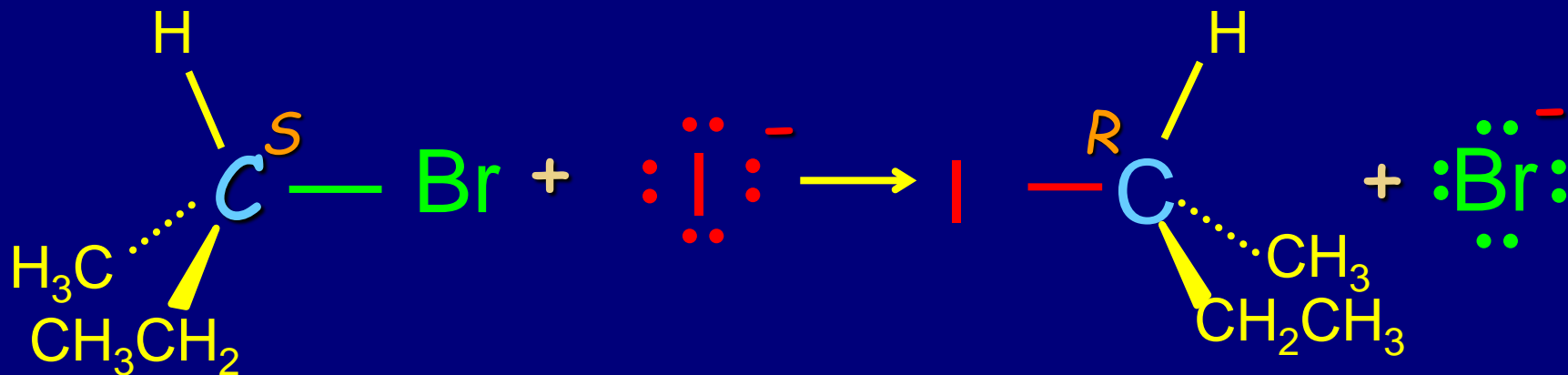


### Vežba 6-10

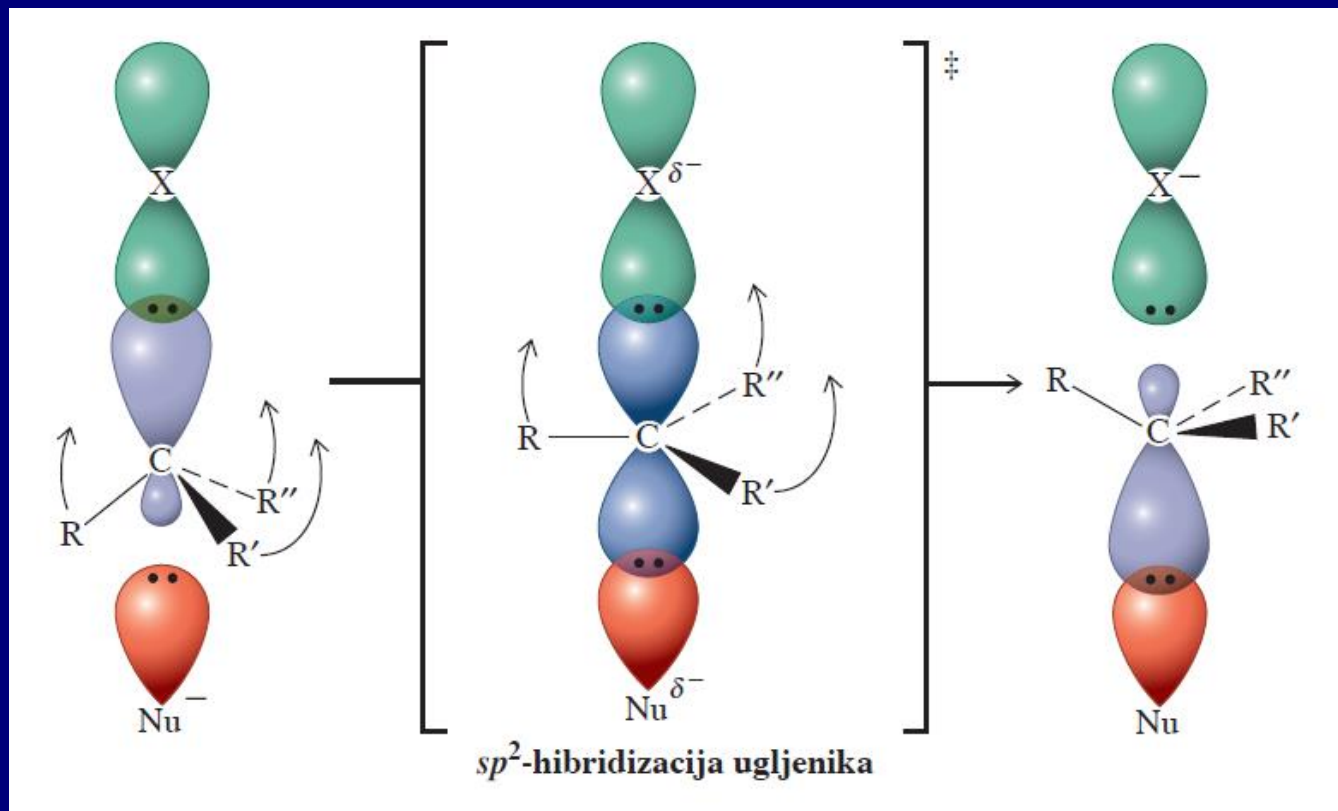
Napišite proizvode sledećih  $S_N2$ -reakcija. (a) (*R*)-3-hlorheptan +  $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{SH}$ ; (b) (*S*)-brom-oktan +  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ; (c) (*2R,4R*)-4-jod-3-metiloktan +  $\text{K}^+ \text{ } ^-\text{SeCH}_3$ .

### Vežba 6-11

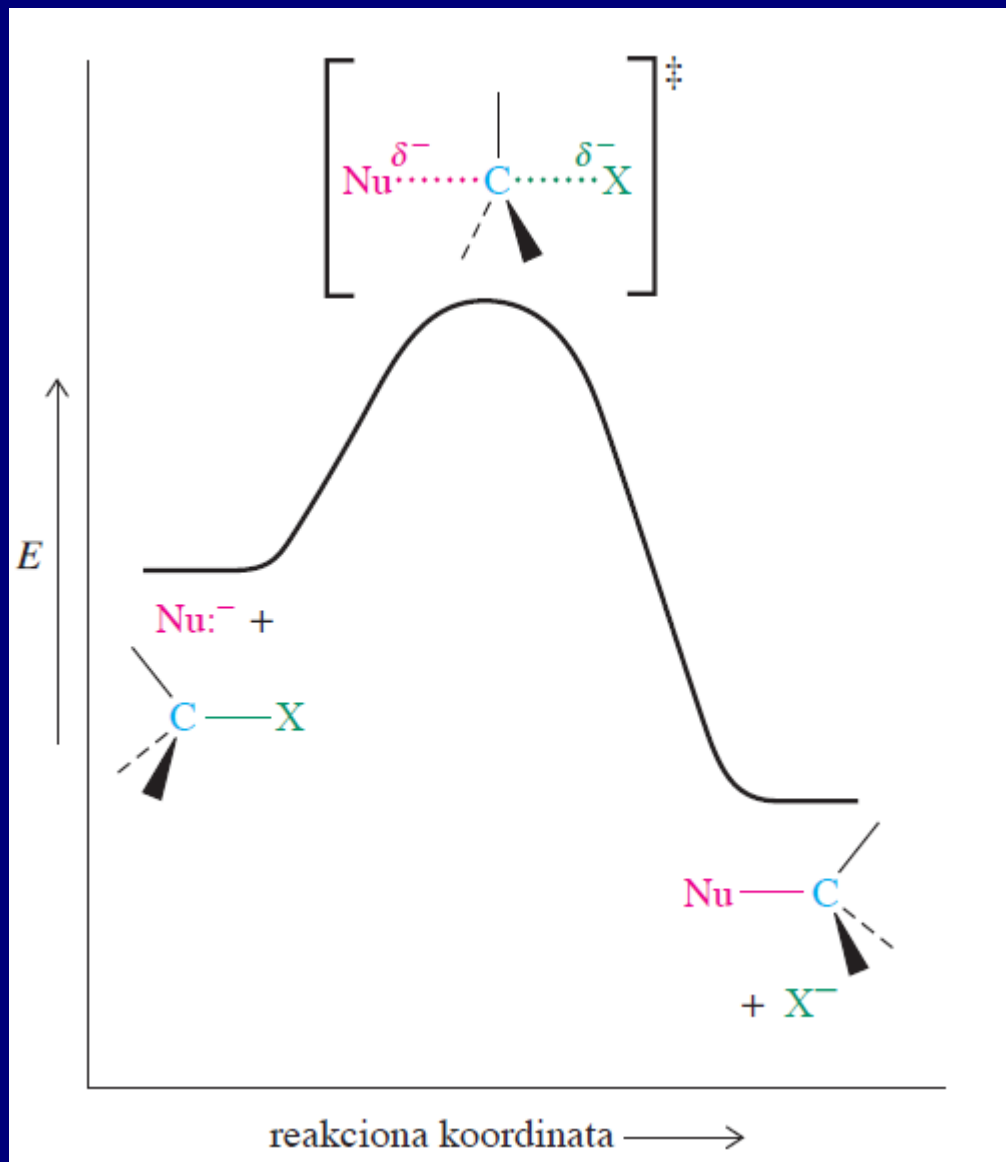
Napišite strukture proizvoda  $S_N2$ -reakcija cijanidnog jona sa (a) *mezo*-2,4-dibrompentanom (dvostruka  $S_N2$ -reakcija); (b) *trans*-1-jod-4-metilcikloheksanom.



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

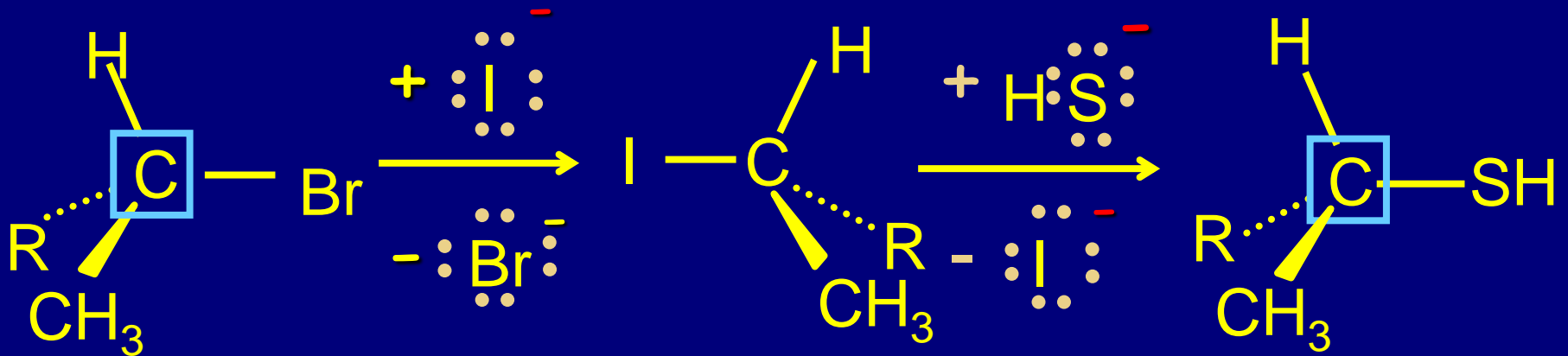


# Dijagram potencijalne energije S<sub>N</sub>2 reakcije

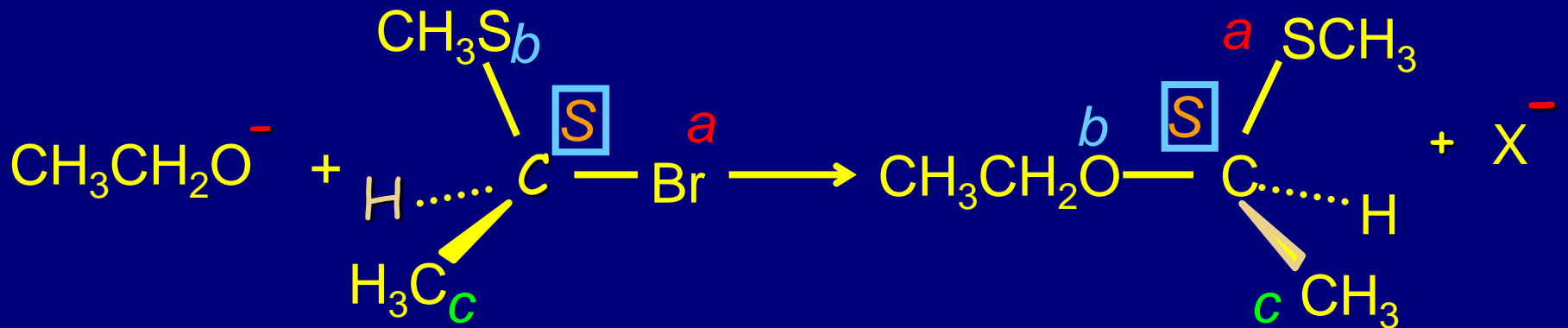


# Hemijske posledice inverzije kod $S_N2$ reakcija

## 1. Retencija: dvostruka inverzija

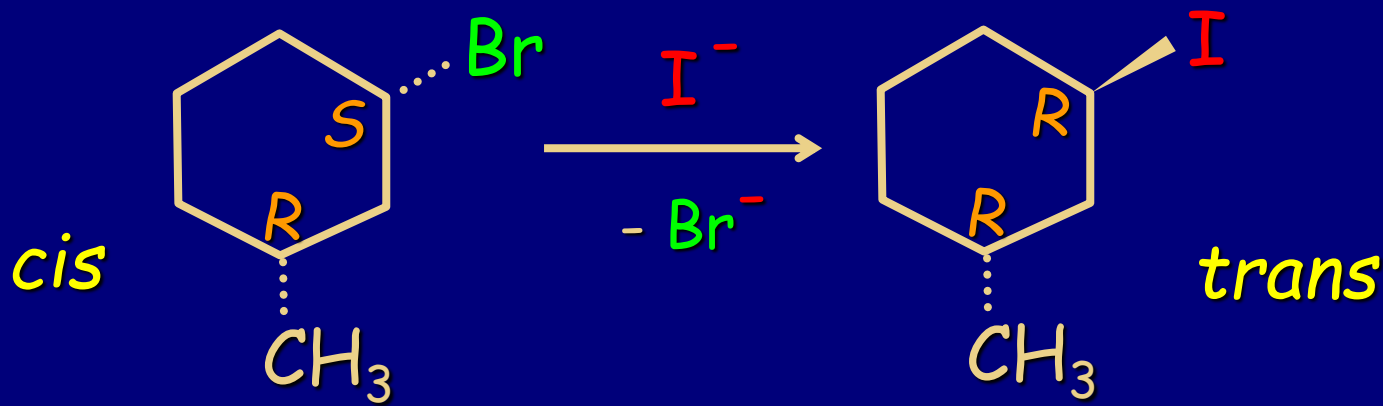
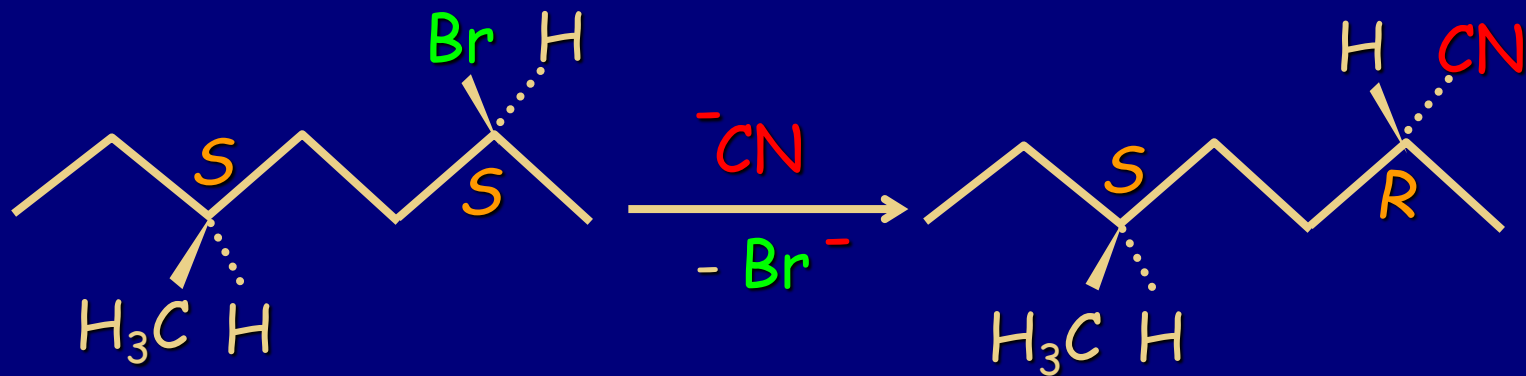
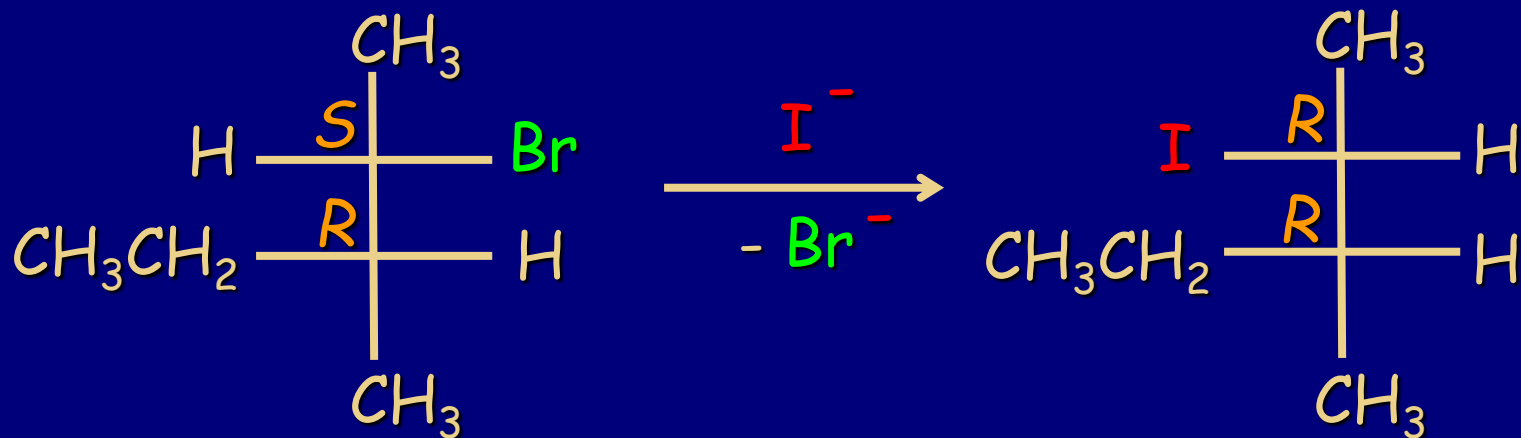


2. Inverzija ne znači da dolazi do promene :  $R \rightleftharpoons S$

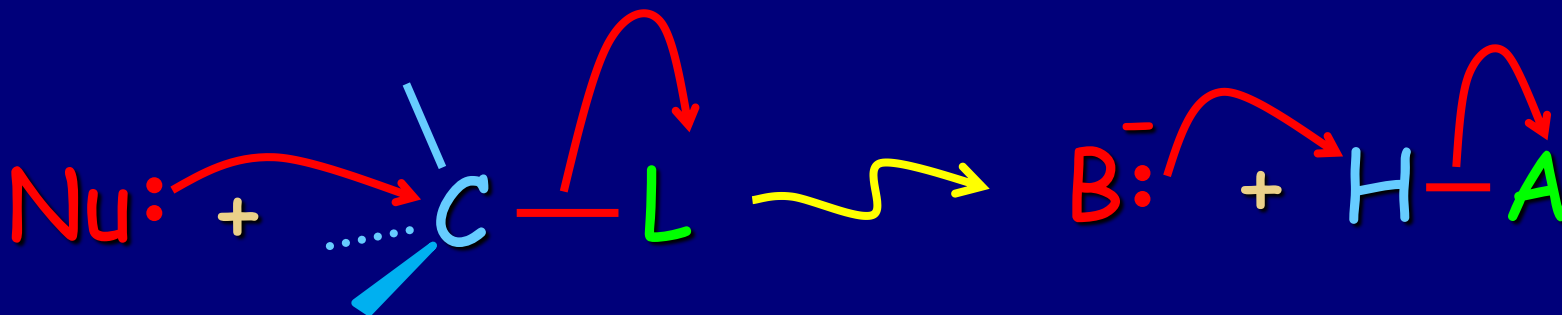




### 3. Diastereoizomerizacija



# Struktura i S<sub>N</sub>2 reaktivnost: odlazeća grupa



Šta je dobra odlazeća grupa L<sup>-</sup> (A<sup>-</sup>) ?

Prisetimo se diskusije o kiselosti:

1. Sposobnost prihvatanja naelektrisanja: elektronegativnost + rezonancija
2. Veličina orbitale u kojoj se nalazi e<sup>-</sup>/par.
3. Indirektno: Jačina veze C—L (H—A)

# Halogenidi kao odlazeće grupe (L)

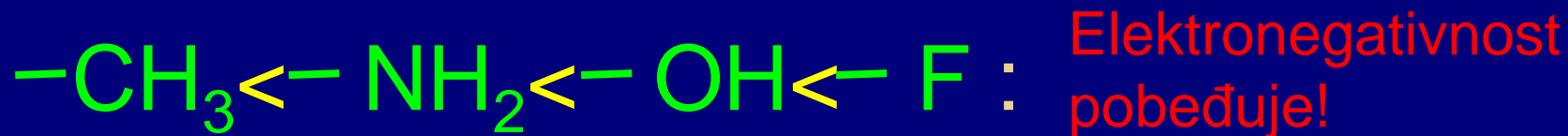
$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$  Isti trend kao i kiselost HX

	HF	HCl	HBr	HI	} Zašto?
$pK_a$	3.2	-2.2	-4.7	-5.2	
$DH^\circ$	135	103	87	71	

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

Ovaj trend je nasuprot očekivanom na osnovu elektronegativnosti.

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



$pK_a$	50	35	15.7	3.2	Pojačava se kiselost
$DH^\circ$	105	107	119	135	i jačina veze

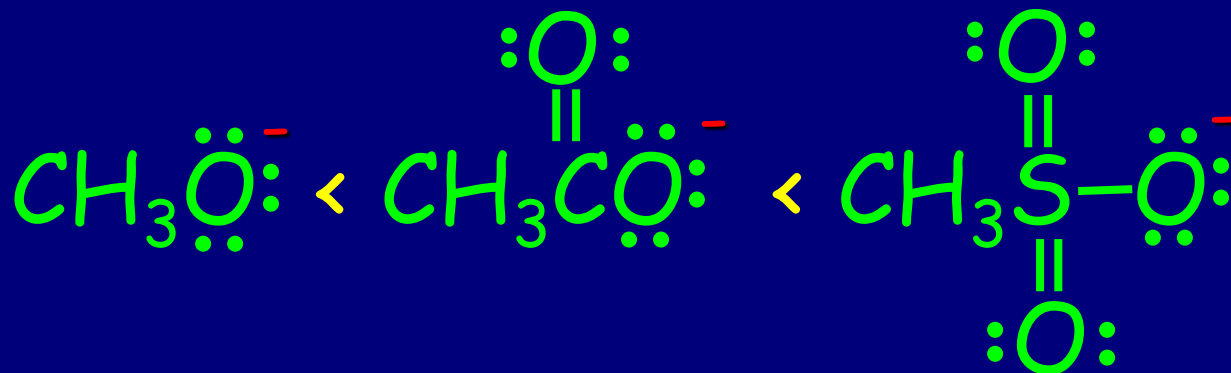
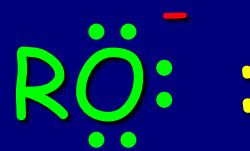
Smanjuje se veličina orbitala.

Praktično: samo je  $F^-$  odlazeća grupa u ovom redu, a  $OH^-$  samo u posebnim slučajevima

Generalno: L raste nadesno i nadole u periodnom sistemu

Rezonancija:

Na primer, za isti odlazeći atom



$\text{p}K_a$  :  
(kiselost)

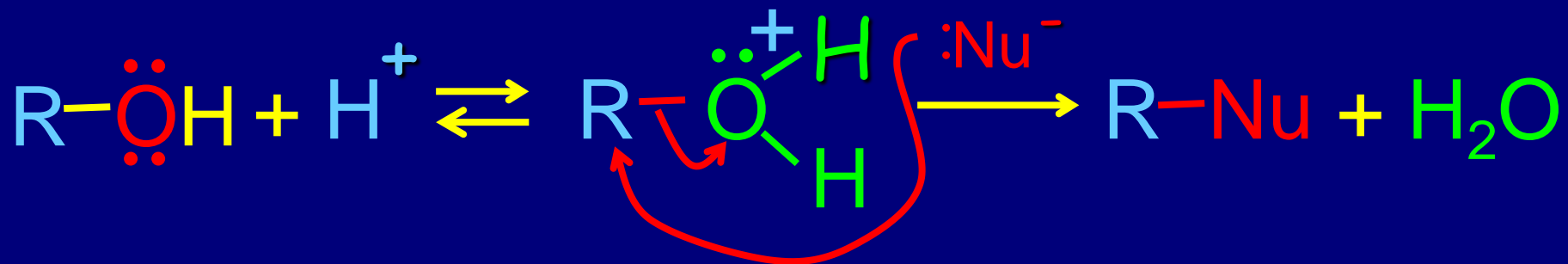
15.5

4.7

-1.2

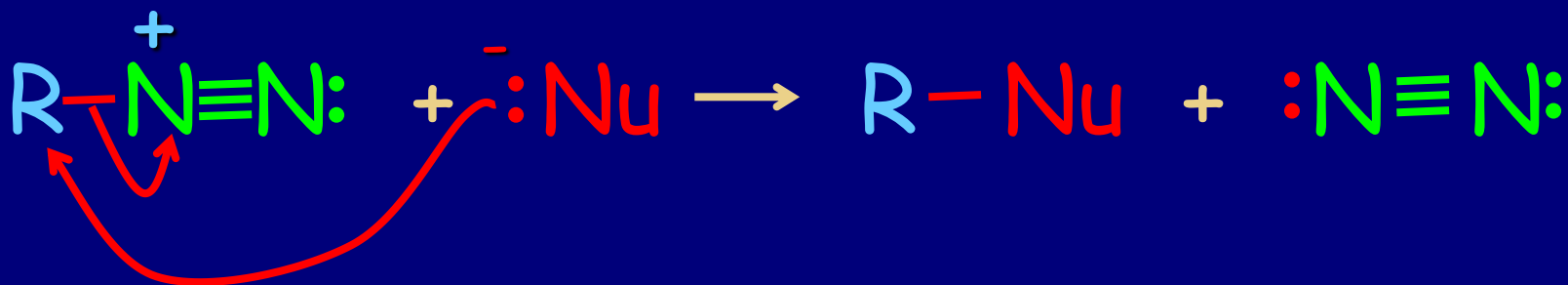
Neutralni L su dobre odlazeće grupe jer su realtivno slabe baze

1. Protonovani alkoholi:  $L = H_2O$



Koristi se ROH plus HBr, ili HI, ili  $H_2SO_4$

2. Diazonijum joni:  $L = N_2$ , superodlazeća grupa



# Konjugovane baze jakih kiselina su dobre odlazeće grupe!!!

TABELA 6-4

Jačine baza i odlazeće grupa

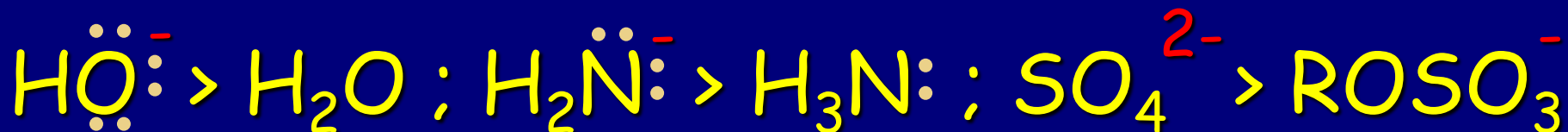
Konjugovane kiseline		Odlazeće grupe	Konjugovane kiseline		Odlazeće grupe
<i>jaka</i>	$pK_a$	<i>dobra</i>	<i>slaba</i>	$pK_a$	<i>loša</i>
HI (najjača)	-5,2	$I^-$ (najbolja)	HF	3,2	$F^-$
$H_2SO_4$	-5,0	$HSO_4^-$	$CH_3CO_2H$	4,7	$CH_3CO_2^-$
HBr	-4,7	$Br^-$	HCN	9,2	$NC^-$
HCl	-2,2	$Cl^-$	$CH_3SH$	10,0	$CH_3S^-$
$H_3O^+$	-1,7	$H_2O$	$CH_3OH$	15,5	$CH_3O^-$
$CH_3SO_3H$	-1,2	$CH_3SO_3^-$	$H_2O$	15,7	$HO^-$
			$NH_3$	35	$H_2N^-$
			$H_2$ (najslabija)	38	$H^-$ (najgora)

# Nukleofilnost "Nu"

(kinetički parametar)

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

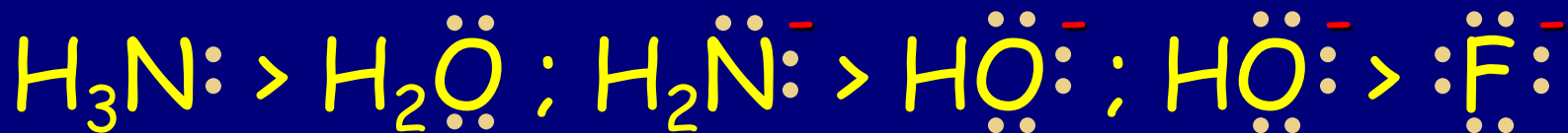
## 1. Naelektrisanje (za isti atom):



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



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



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



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

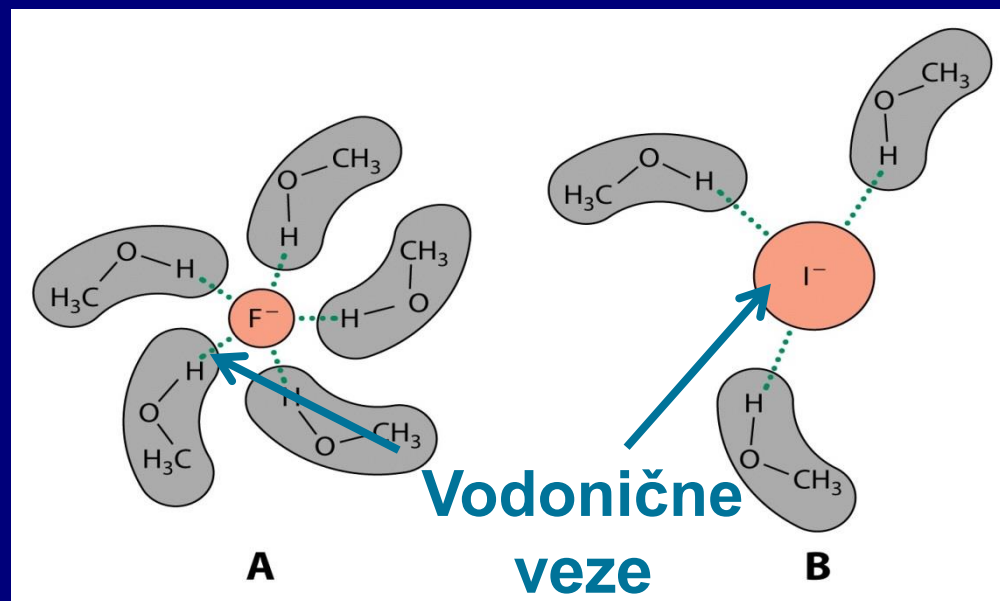
Ukoliko nukleofilnost zavisi od baznosti, trebalo bi da nukleofilnost elemenata opada polazeći od vrha prema dnu jedne grupe periodnog sistema. Ali nukleofilnost u grupi nadole raste! Razlozi za ovakvo ponašanje su solvatacija i polarizabilnost.



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

Protični rastvarači imaju vrlo polarizovanu H-X vezu, u kojoj vodonik ima karakteristike slične protonu i interaguje sa anjonski, nukleofilima (vodonično vezivanje)

U polarnim aprotičnim rastvaračima kao što su aceton ili DMF, manja je solvatisanost (raste Nu).



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

## Vežba 7-5

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

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

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

# Polarni aprotični rastvarači

- rastvaranje soli
- nema vodoničnih veza
- formiranje ogoljenog anjona



Povećanje nukleofilnosti  
povećanje baznosti

TABELA 6-5

## Polarni aprotični rastvarači

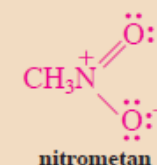
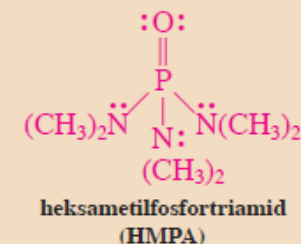
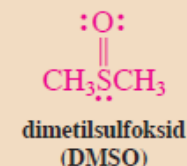
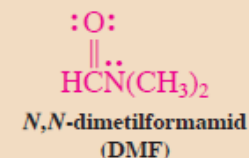
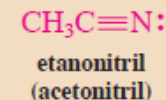
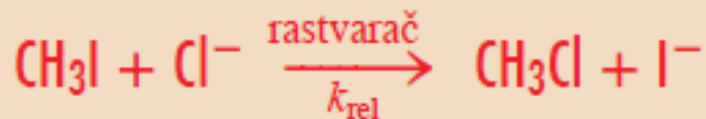


TABELA 6-6

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



## Rastvarač

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

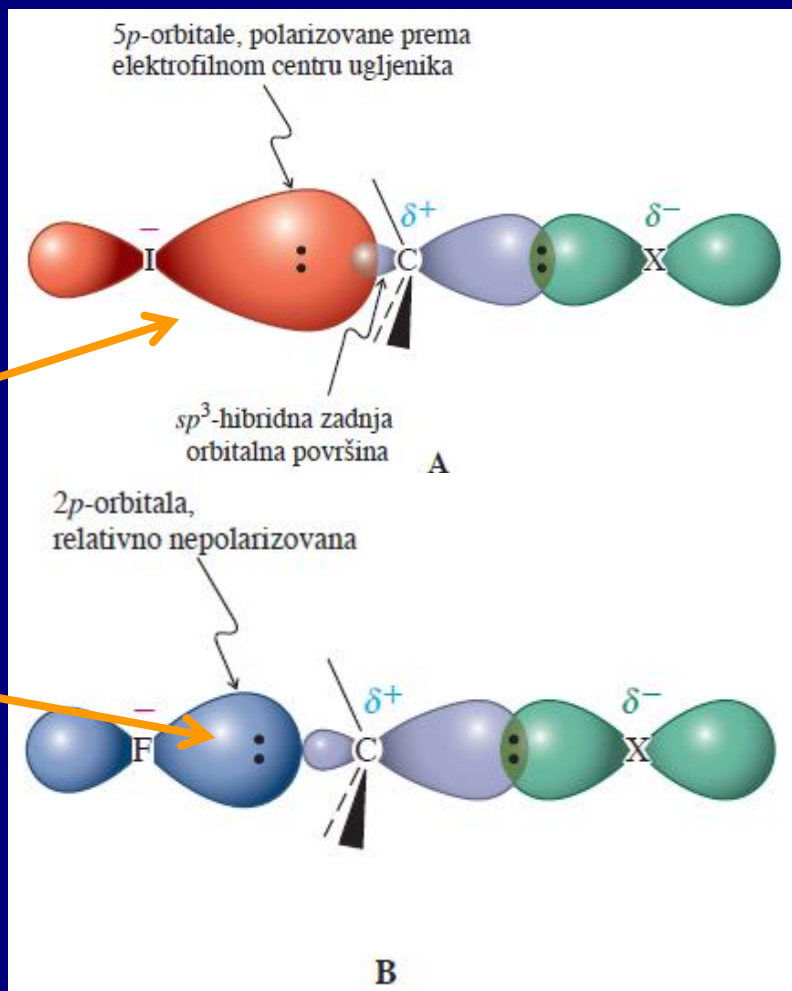
Za neutralne nukleofile isti je trend kao i za naelektrisane: nukleofilnost se povećava odozgo nadole u grupi periodnog sistema, ali uglavnom zbog polarizabilnosti



# Povećanje polarizabilnosti pojačava nukleofilnu moć i kod naelektrisanih nukleofila

Više polarizovano

Manje polarizovano



# Redosled nukleofilnosti zavisi od:

- naelektrisanja
- baznosti
- polarizabilnosti
- vodiknih veza

TABELA 6-7

Relativne brzine reakcija  
različnih nukleofila sa  
jodmetanom u metanolu

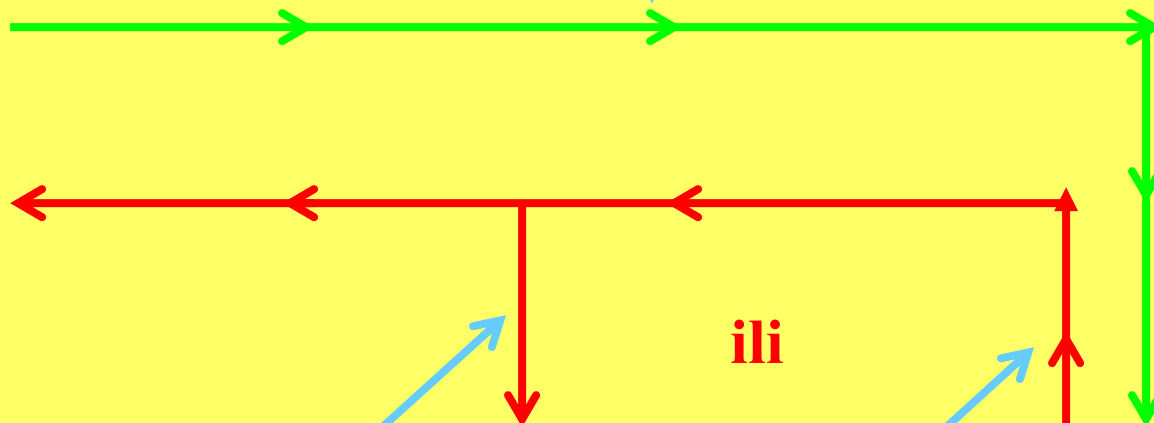
Nukleofil	Relativna brzina
CH <sub>3</sub> OH	1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	~32
F <sup>-</sup>	500
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CO}^- \end{array}$	20.000
Cl <sup>-</sup>	23.500
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	219.000
NH <sub>3</sub>	316.000
CH <sub>3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



# Ponašanje u periodnom sistemu:

elektronegativnost  $>$   $DH^{\circ}$  i veličina orbitala

L



e-negativnost  $<$   
 $DH^{\circ}$  i veličina  
orbitala

$Nu^{-}$

Protični rastvarači,  
polarizabilnost

“ogoljeni” anjoni,  
Aprotični rastvarači

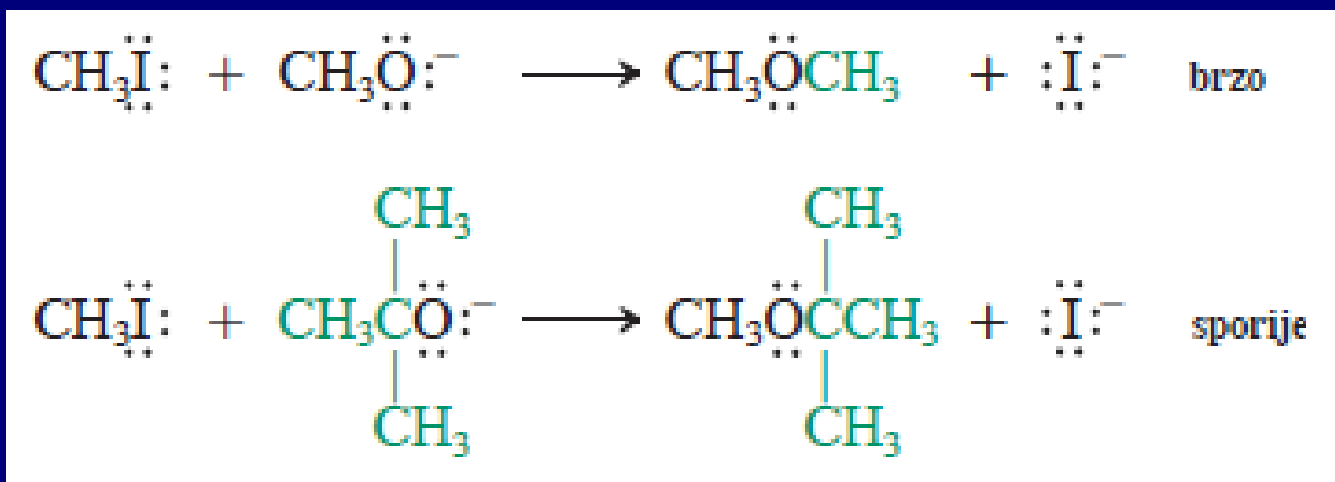
# Sterni efekti

sterno zaklonjeniji nukleofili su slabiji reagensi

Sterni efekat za L: veći = bolji

Sterni efekat za Nu: veći = lošiji,

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



Voluminozni nukleofili sporije reaguju

# Uticaj strukture supstrata na $S_N2$ reakcije:

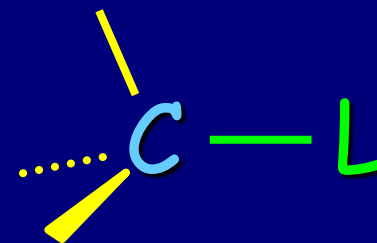
- račvanje u  $\alpha$ -položaju
- račvanje u  $\beta$ -položaju

TABELA 6-8

Relativne brzine  $S_N2$  reakcije račvastih bromalkana sa jodidnim jonom

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

# Sterni efekti oko elektrofila

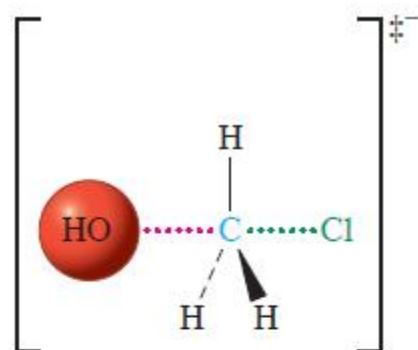


Alfa naspram beta račvanja:

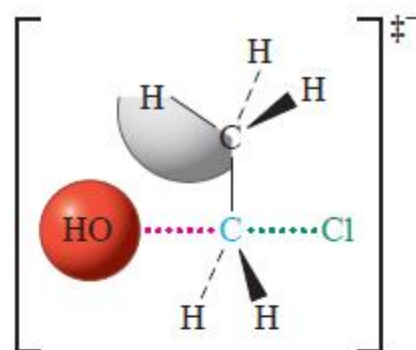
$\alpha$	$CH_3$	$CH_3CH_2$	$(CH_3)_2CH$	$(CH_3)_3C$
	145	1	0.078	0
				Drugi mehanizam
$\beta$	$CH_3CH_2$	$CH_3CH_2CH_2$	$(CH_3)_2CHCH_2$	$(CH_3)_3CCH_2$
	1	0.8	0.03	sporo! $10^{-5}$

# Relativna reaktivnost $S_N2$ -zamene halogenalkana

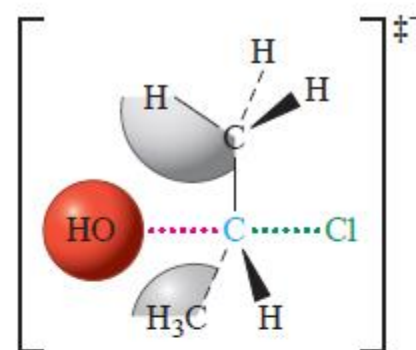
metil > primarni > sekundarni > tercijarni  
brzo                      sporije                      vrlo sporo                      ne reaguje



metil

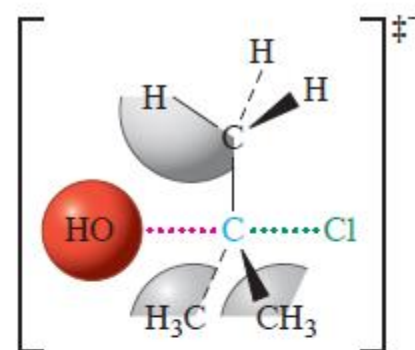


primarni



sekundarni

(spora reakcija: vodonikovi  
atomi ometaju nukleofil)



tercijarni

(nema  $S_N2$ -reakcije;  
previše steričnih smetnji)



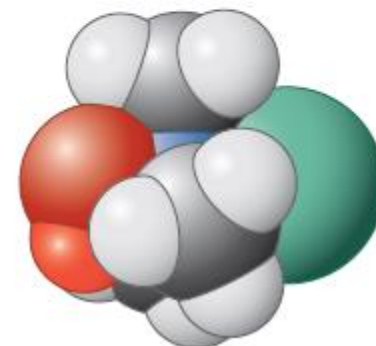
A



B

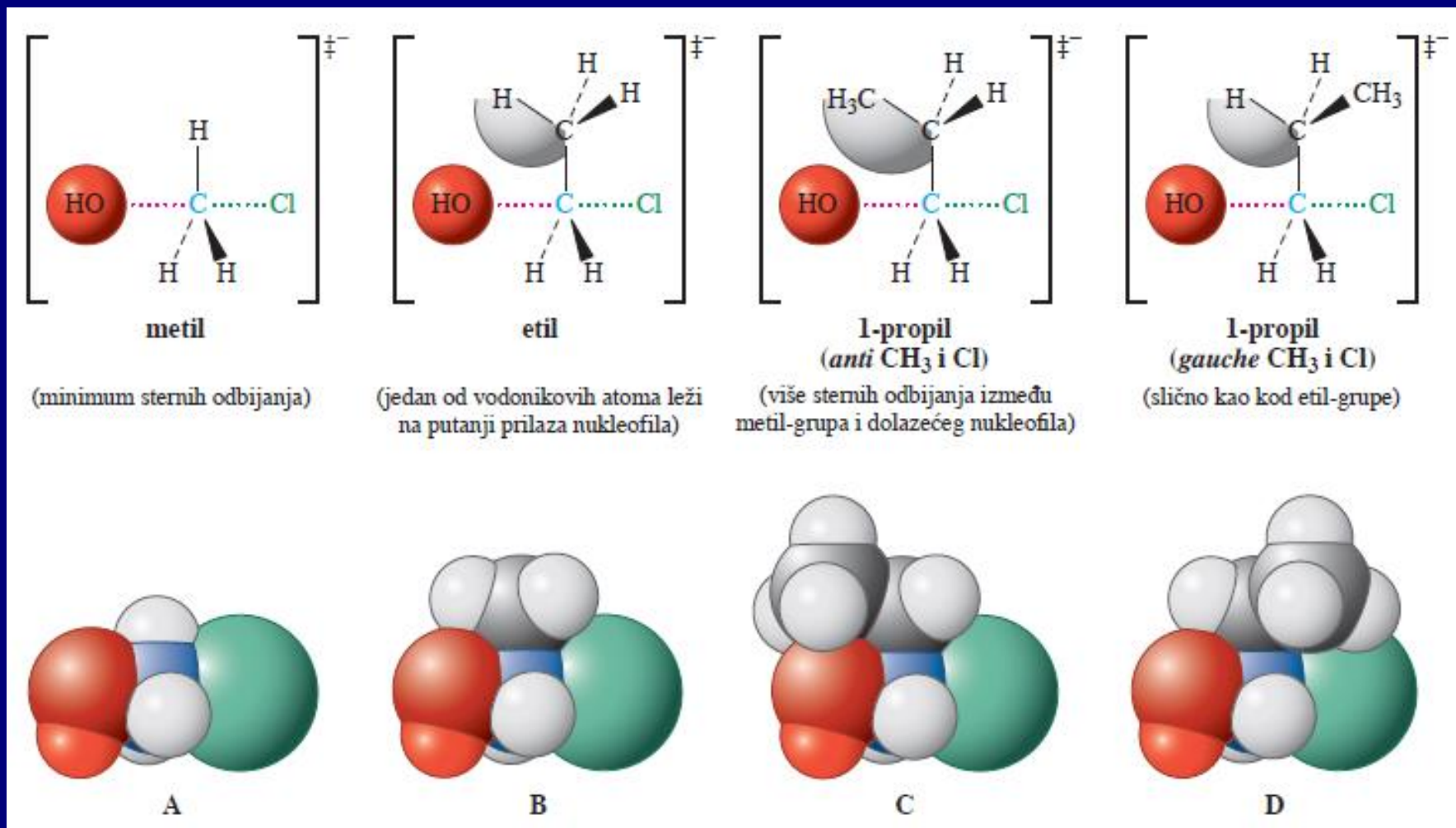


C



D

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



# Račvanje u susedstvu reagujućeg ugljenika usporava supstituciju.

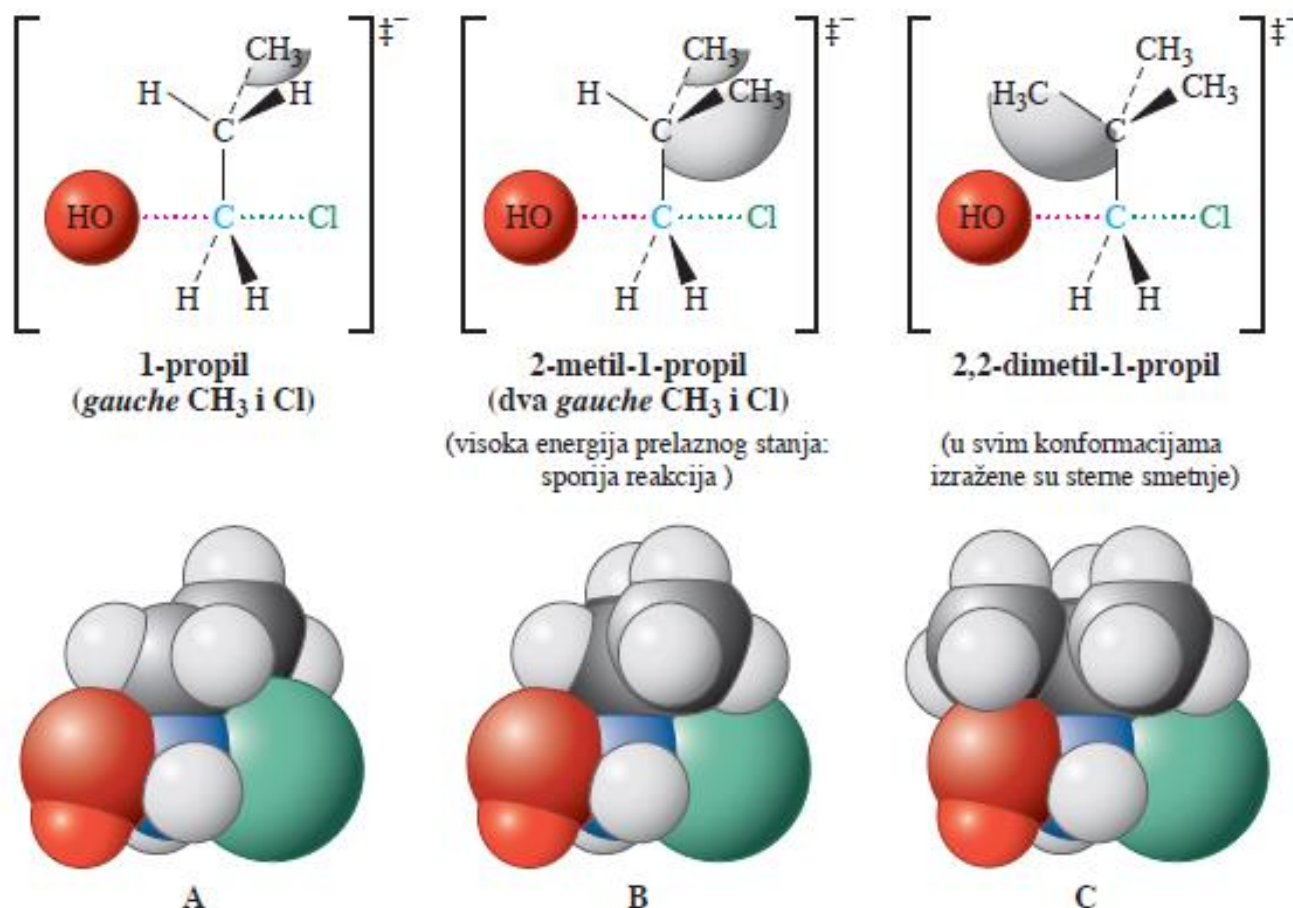


TABELA 6-9

Relativna reaktivnost  
račvastih bromalkana sa  
jodidnim jonom

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

### Vežba 6-13

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

### Vežba 6-15

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

### Vežba 6-16

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

### Vežba 6-17

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

### Vežba 6-18

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



### Vežba 6-19

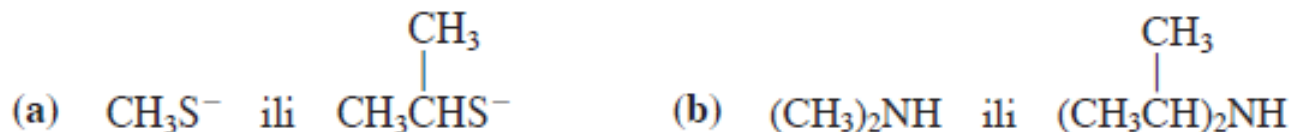
U svakom od sledećih parova molekula predvidite koji je molekul nukleofilniji: (a)  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  ili  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ; (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Se}^-$  ili  $\text{Br}^-$ ; (c)  $\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{HF}$ .

### Vežba 6-20

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

### Vežba 6-21

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

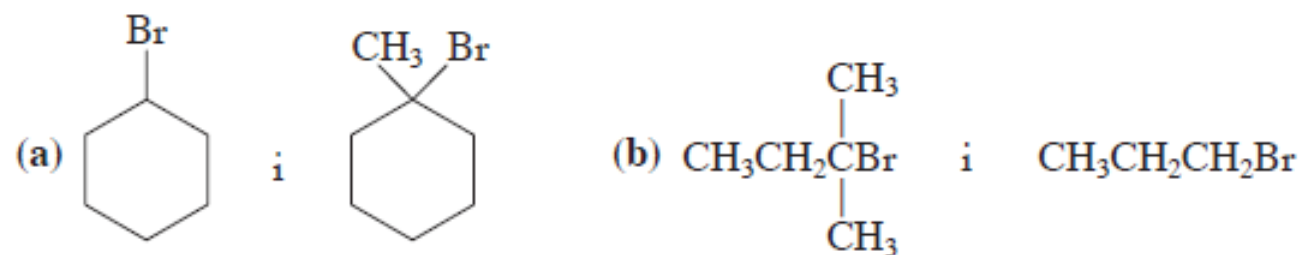


### Vežba 6-22

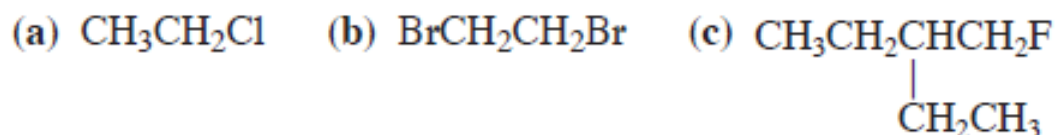
Dejstvom  $\text{NaOH}$  u  $\text{DMF}$ -u na 5-hlor-1-butanol,  $\text{:}\ddot{\text{C}}\text{lCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H}$ , brzo nastaje jedinjenje molekulske formule  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Predložite strukturu ovog proizvoda i mehanizam njegovog dobijanja.

### Vežba 6-23

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



27. Prikazane molekule imenujte prema IUPAC-vom sistemu.



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

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

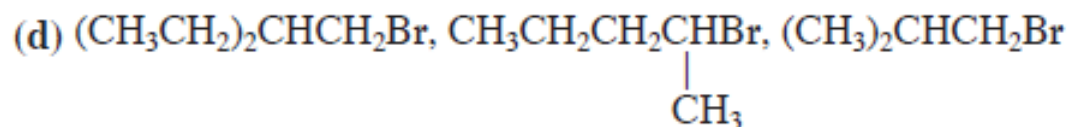
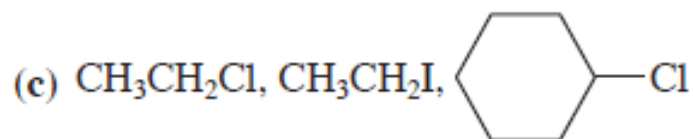
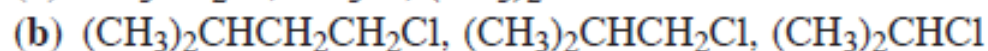
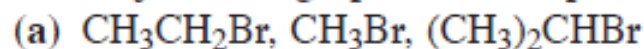
30. Nacrtajte i imenujte sva strukturno izomerna jedinjenja formule  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ .

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

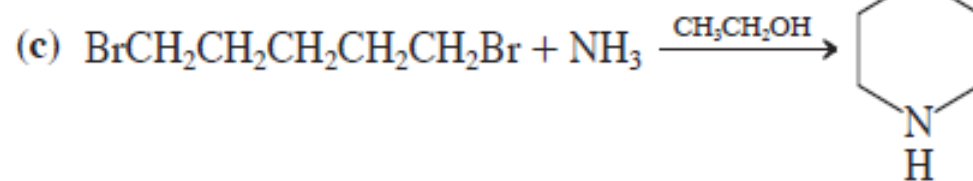
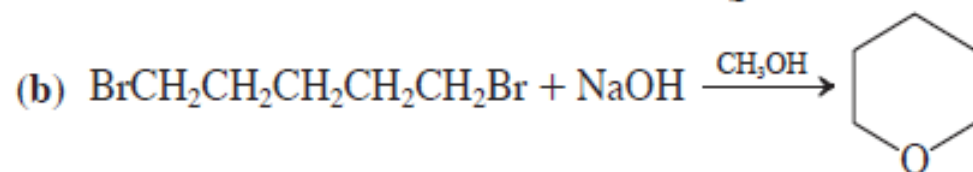
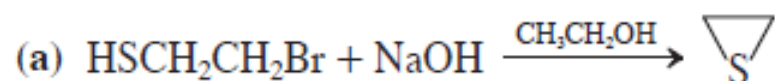
32. U svakoj reakciji iz tabele 6-3 identifikujte nukleofil, njegov nukleofilni atom (prvo nacrtajte Lewis-ove strukture), elektrofilni atom organskog supstrata i odlazeću grupu.

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

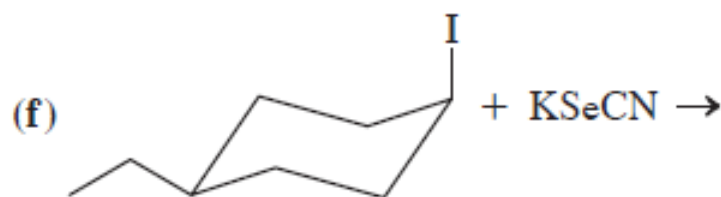
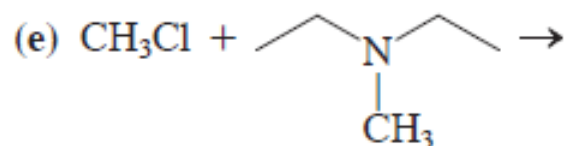
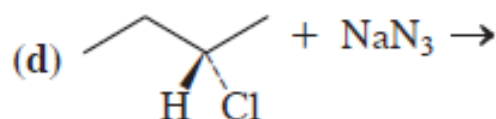
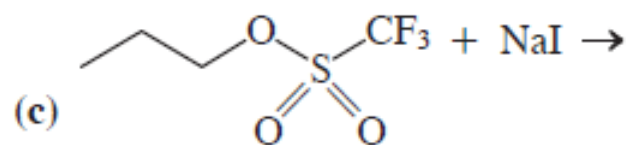
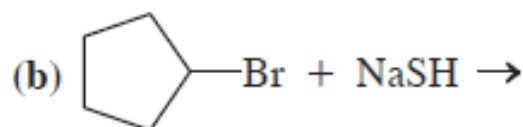
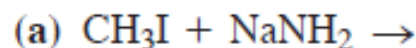
47. Poređajte svaku grupu molekula po redosledu povećanja  $S_N2$ -reaktivnosti.



50. Objasnite mehanistički rezultate prikazanih transformacija.



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



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

