



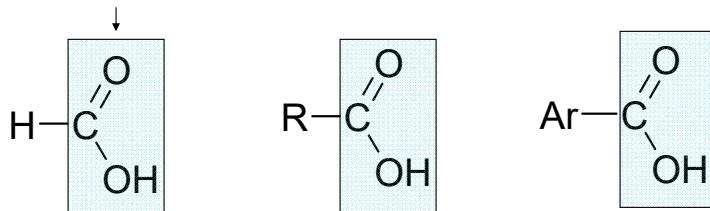
Karboksilne kiseline

Značaj

- Sinteza polimera
 - akrilna i metakrilna k., adipinska k., maleinska k., tereftalna k.
- Sinteza rastvarača
 - estri
- Industrija tekstila, kože, graf. boja ...
 - mravlja k.
- Aditivi hrane
 - propionska k., limunska k., sirćetna k.
- Farmaceutska industrija
- Masti i ulja

Struktura

Karboksilna grupa

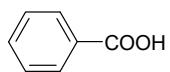


Naziv karboksilna grupa nastaje sažimanjem naziva **karbonil** i **hidroksil**.

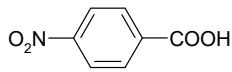
Podela

- Na osnovu ugljovodoničnog ostatka:
 - alifatične k.k. opšte formule RCOOH
 - aromatične k.k. opšte formule ArCOOH
 - heterociklične k.k.
- Prema broju karboksilnih grupa:
 - monokarboksilne k. (monokiseline)
 - dikarboksilne k. (dikiseline)
 - polikarboksilne k. (polikiseline).

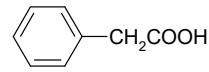
HCOOH CH₃COOH CH₃(CH₂)₁₀COOH CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH
mravlja k. sirćetna k. laurinska k. oleinska kiselina
(metanska) (etanska k.) (dodekanska k.) (cis-9-oktadekanska k.)



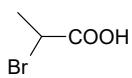
benzoeva k.



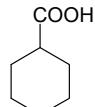
p-nitrobenzoeva k.



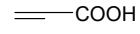
fenilsirćetna k.



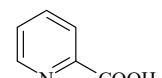
α-brompropionska k.
(2-bromopropska k.)



cikloheksan-
karboksilna k.



akrilna k.



pikolinska k.
(piridin-2-karboksilna k.)

Nomenklatura

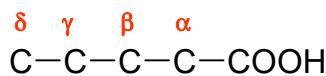
- trivijalni nazivi
- IUPAC nomenklatura

Trivijalni nazivi

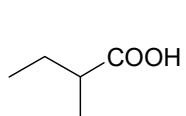
Ime	Formula
mrvljka	HCOOH
sirćetna	CH ₃ COOH
propionska	CH ₃ CH ₂ COOH
buterna	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
palmitinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
stearinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
oleinska	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
benzoeva	C ₆ H ₅ COOH

Trivijalni nazivi

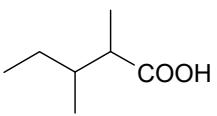
- Razgranate i supstituisane kiseline dobijaju imena kao derivati kiselina sa ravnim nizom.
- Za obeležavanje položaja supstituenta koriste se Grčka slova α-, β-, γ-, δ-...



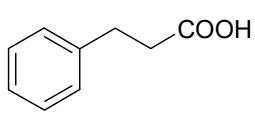
Trivijalni nazivi



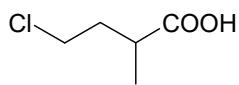
α -metilbuterna k.



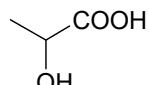
α,β -dimetilvalerijanska k.



β -fenilpropionska k.



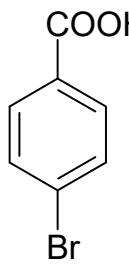
γ -hlor- α -metilbuterna k.



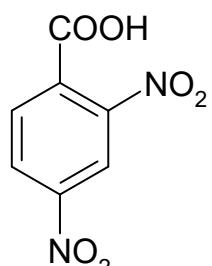
α -hidroksipropionska k.
mlečna k.

Trivijalni nazivi

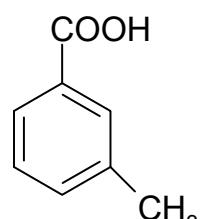
- Aromatične kiseline, ArCOOH, se obično imenuju kao derivati osnovne kiseline, **benzoeve**:



p-brombenzoeva k.



2,4-dinitrobenzoeva k.



m-metilbenzoeva k.

IUPAC nazivi

- Imena k.k. izvode se dodavanjem sufiksa **-ska kiselina** imenu ugljovodonika sa istim brojem C-atoma uključujući i –COOH grupu (najduži niz C-atoma u kome se nalazi –COOH grupa, a koji uključuje najveći broj drugih funkcionalnih grupa).
- Položaj supstituenata u odnosu na –COOH grupu se označava brojevima.
 - **Karboksilni C-atom je uvek C-1!**

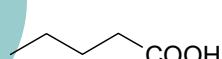
IUPAC nazivi

- **–COOH grupa je funkcionalna grupa najvišeg prioriteta!**
- Zasićene ciklične kiseline imenuju se kao **cikloalkan**karboksilne kiseline.
 - U ovim jedinjenjima i aromatičnim k.k. C-atom vezan za –COOH grupu je C-1!
- Dikarboksilne kiseline se imenuju kao dikiseline.

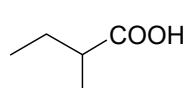
Nomenklatura - prioriteti f.g.

Klasa jedinjenja	Sufiks	Prefiks	Primer
Karboksilne kiseline	-ska kiselina	karboksi-	propanska kiselina
Anhidridi karb.k.	anhidrid -ske k.	-----	anhidrid propanske k.
Estri	alkil- -oat	alkoksikarbonil-	metil-propanoat
Acil-halogenidi (Alkanoil-halogenidi)	-oil-halogenid	halogenkarbonil-	propanoil-hlorid
Amidi	-amid	karbamoil-	etanamid
Nitrili	-onitril	cijano-	propanonitril
Aldehidi	-al	formil-	propanal
Ketoni	-on	okso-	propanon

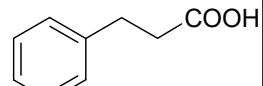
IUPAC nazivi



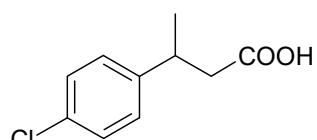
pentanska k.



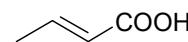
2-metilbutanska k.



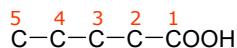
3-fenilpropanska k.



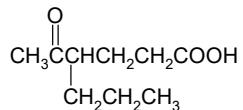
3-(4-hlorfenil)butanska k.



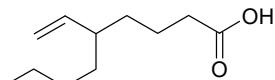
2-butenska k.



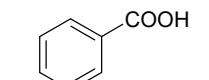
IUPAC nazivi



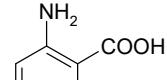
5-okso-4-propilheksanska kiselina



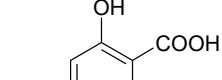
5-butil-6-heptenska kiselina
(ne 5-etenilonaniska kis.)



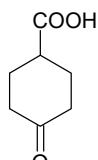
benzenkarboksilna kiselina



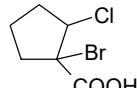
2-aminobenzenkarboksilna kiselina
(o-aminobenzoeva kiselina,
antranilna kiselina)



4-amino-2-hidroksibenzenkarboksilna kiselina

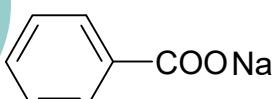


4-oksocikloheksan-karboksilna kiselina



1-brom-2-hlorciklopentan-karboksilna kiselina

Nazivi soli karboksilnih kiselina



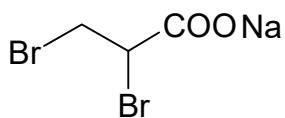
natrijum-benzoat



kalcijum-acetat
(kalcijum-etanoat)



amonijum-formijat
(amonijum-metanoat)



natrijum- α,β -dibrompropionat
(natrijum-2,3-dibromopropanoat)

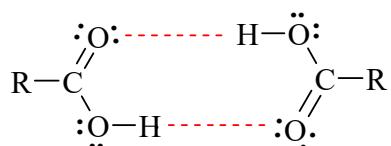
sufiks oat

Fizička svojstva

- k.k. su polarna jedinjenja (polarizovana karbonilna i hidroksilna grupa) i grade vodonične veze
- po rastvorljivosti u vodi su slične alkoholima - vod. veze
 - prve četiri su rastvorne u vodi
 - peta je delimično
 - više k.k. su nerastvorne
- k.k. su rastvorne u manje polarnim rastvaračima kao što su etri, alkoholi, benzen

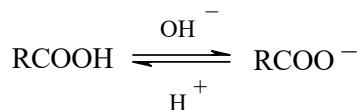
Fizička svojstva

- karakterističan miris
- k.k. imaju više t.k. od odgovarajućih alkohola
 - propionska – t.k. 141 °C
 - n-butanol – t.k. 118 °C (ista M.M.)
- razlog – vodonične veze - intermolekulske vodonične veze - dimeri



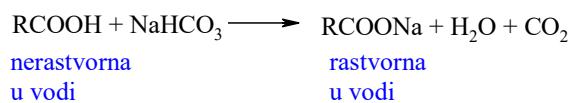
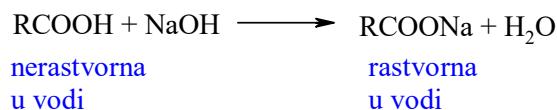
Soli karboksilnih kiselina

- slabije kiseline od jakih mineralnih kiselina (sulfatne, hlorovodonične, nitratne)
- jače k. od alkohola, acetilena, vode
- sa vodenim rastvorima hidroksida lako grade soli
 - dejstvom min.kiselina ponovo se dobijaju k.k.

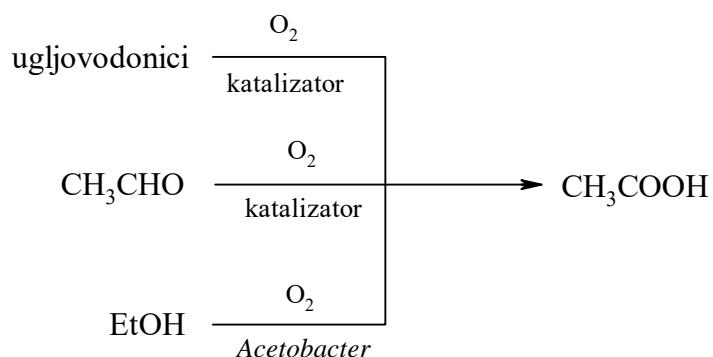


Soli karboksilnih kiselina

- k.k. i njihove soli imaju suprotna svojstva u pogledu rastvorljivosti
- soli k.k. - za identifikaciju i razdvajanje



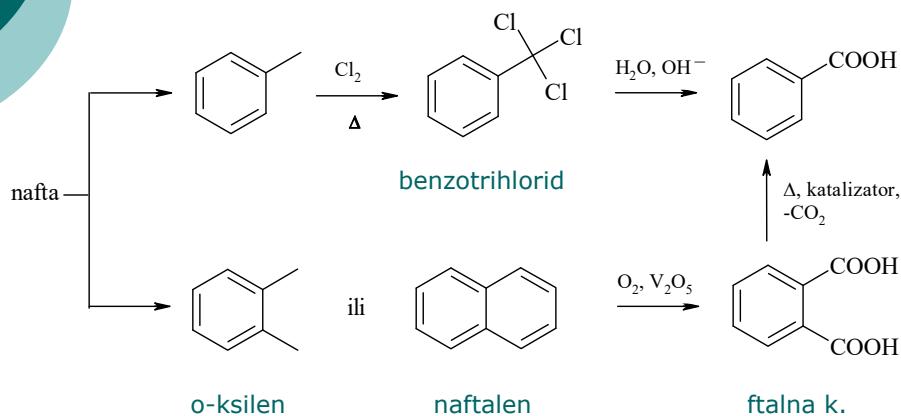
Industrijsko dobijanje



Industrijsko dobijanje

- najvažniji izvor alifatičnih k.k. su životinjske masti i biljna ulja
 - k.k. od C₆ do C₁₈ i više
- aromatične k.k. se dobijaju oksidacijom alkilbenzena
 - alkilbenzeni iz nafte i katrana kamenog uglja

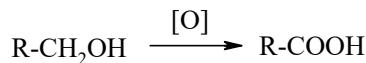
Industrijsko dobijanje



Laboratorijsko dobijanje

- Oksidacija
 - primarnih alkohola
 - nezasićenih ugljovodonika
 - alkilbenzena
- Preko Grignard-ovog reagensa i CO₂
- Hidroliza nitrila
- Hidroliza trihalogenskih derivata
- Hidroliza derivata karboksilnih kiselina

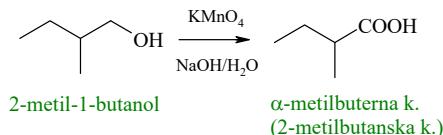
Oksidacija primarnih alkohola



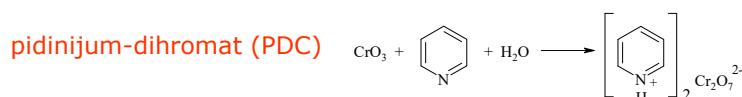
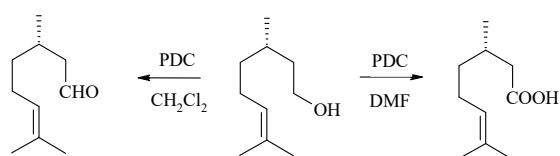
1° alkohol

k.k.

- [O]
- a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
 - b) $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
 - c) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ili $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
(kisela ili bazna sredina)
 - d) HNO_3
 - e) CrO_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, DMF

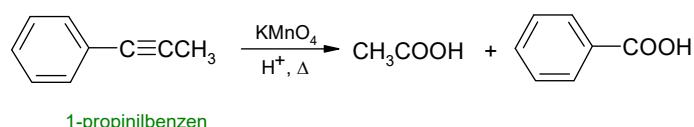
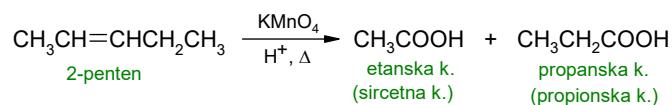


Oksidacija primarnih alkohola



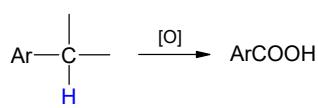
- o Vrsta rastvarača utiče na reakcioni proizvod
 - CH_2Cl_2 daje CHO
 - DMF daje COOH
 - o Aljni alkohol daje CHO

Oksidacija nezasićenih ugljovodonika



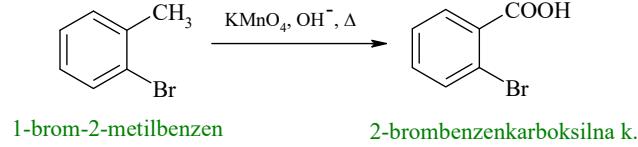
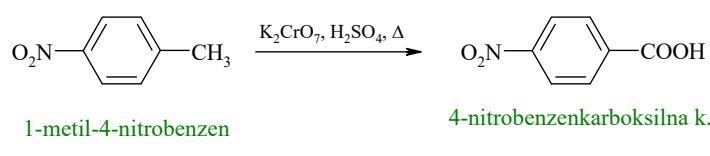
Videti alkene i alkine!

Oksidacija alkilbenzena



Benzilni položaj!!!

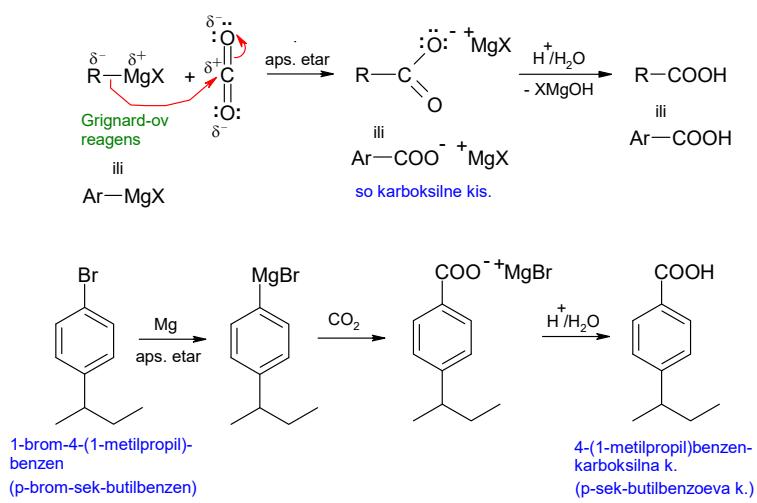
Videti alkilbenzenel



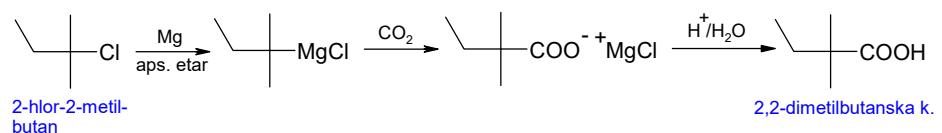
Reakcija Grignard–ovog reagensa i CO₂

- Grignard–ovi reagensi reaguju sa ugljen-dioksidom (CO₂) veoma slično kao sa karbonilnim jedinjenjima.
- Reakcija se izvodi:
 - uvođenjem gasovitog CO₂ u etarski rastvor Grignard–ovog reagensa ili
 - izlivanjem Grignard–ovog reagensa na "suvi led" (čvrst CO₂).
- Nastaje so k.k. koja protonovanjem sa razbl. mineralnom kiselinom daje k.k.

Reakcija Grignard–ovog reagensa i CO₂

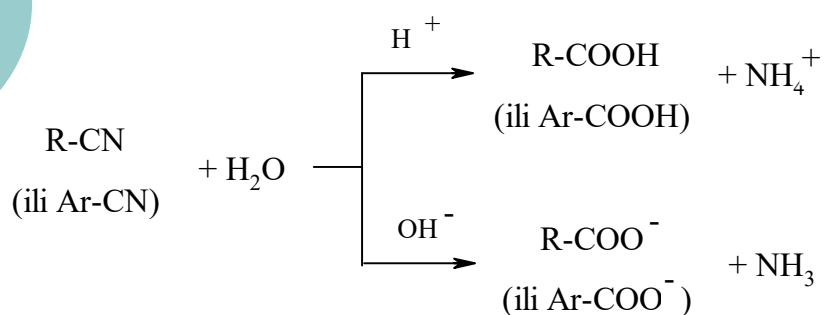


Reakcija Grignard–ovog reagensa i CO_2

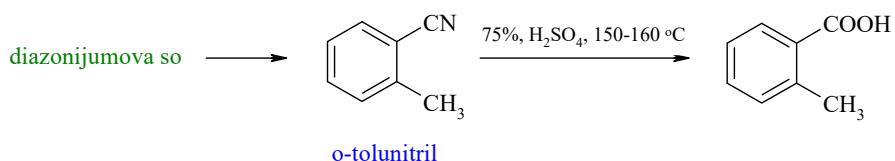
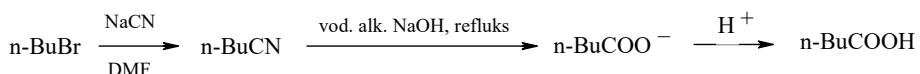
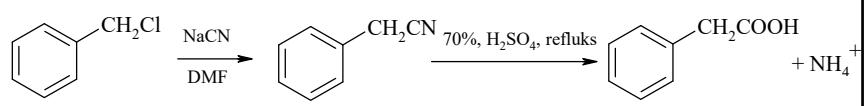


RX može biti 1°, 2° ili 3° alkil-halogenid!

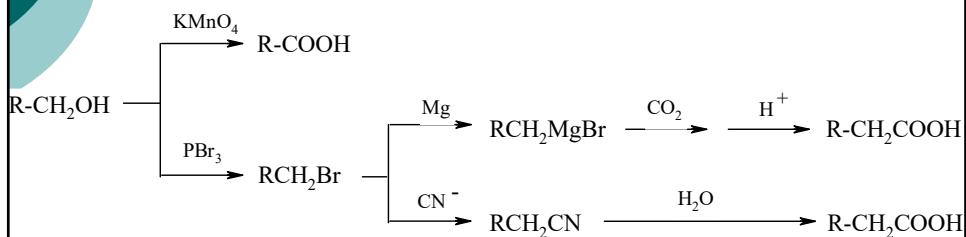
Hidroliza nitrila



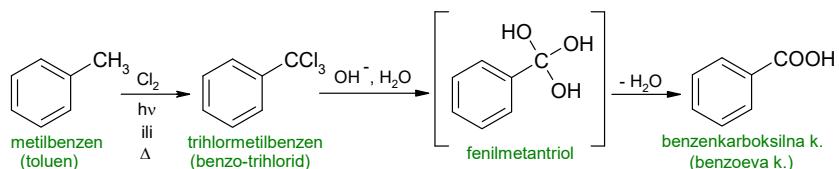
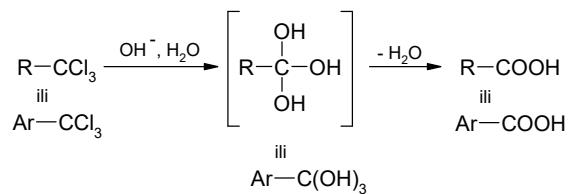
Hidroliza nitrila



Produženje niza



Hidroliza trihalogenskih derivata

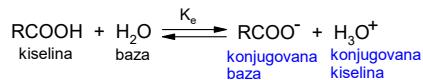


Reakcije k.k.

- Kiselost. Stvaranje soli
- Redukcija
- Dekarboksilacija
- Prevođenje u derivate k.k.
- Supstitucija na alkil- ili aril-grupi

Kiselost. Konstanta kiselosti

Jonizacija k.k. u vodenom rastvoru



U stanju ravnoteže, izraz za **Ke** je

$$K_e = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[H_2O][RCOOH]}$$

Izraz za konstantu kiselosti, Ka je

$$K_a = [H_2O]K_e = \frac{[RCOO^-][H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

- Za k.k. $K_a \approx 10^{-4}-10^{-5}$ ($pK_a \approx 4-5$)

Merilo za jačinu kiselosti:

- Ka** (što je vrednost Ka veća, kiselost je veća),
 - pKa = -logKa** (što je vrednost pKa manja, kiselost je veća)

Kiselost

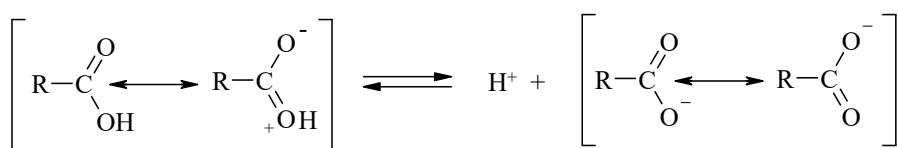
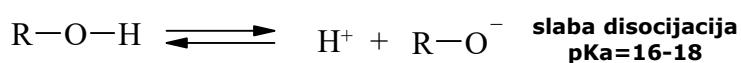
- K.k. su kiselije od ostalih organskih jedinjenja koja imaju kiseli H-atom:
 - $\text{RCOOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{RH}$
 - **Važno:**
 - K.k. su kisele – daju H^+ .
 - K.k. su kiselije od ostalih organskih jedinjenja koja imaju kiseli H-atom
 - u $-\text{COOH}$ grupi polarizacija $\text{C}=\text{O}$ u neposrednoj blizini $-\text{OH}$ grupe olakšava disocijaciju!
 - Vrednosti Ka k.k. se razlikuju
 - na ravnotežu, koja je kvantitativno izražena vrednošću K_a . utiče struktura kiseline.

Kiselost

- Stabilnost molekula i jona zavisi od **strukture i elektronskih efekata!**
- Stanje ravnoteže zavisi od **razlika u relativnoj stabilnosti** nejonizovane k.k. i karboksilatnog jona.
- Ravnoteže će biti pomerena u desno (u pravcu jonizacije kiseline) utoliko više ukoliko je:
 - stabilnost k.k. u nejonizovanom stanju manja (njena sposobnost da ionizuje veća),
 - stabilnost nastalog karboksilatnog jona veća (njegova težnja za primanjem H^+ manja).

Kiselost

Kiselost određena razlikom u stabilnosti kiseline i njenog anjona!

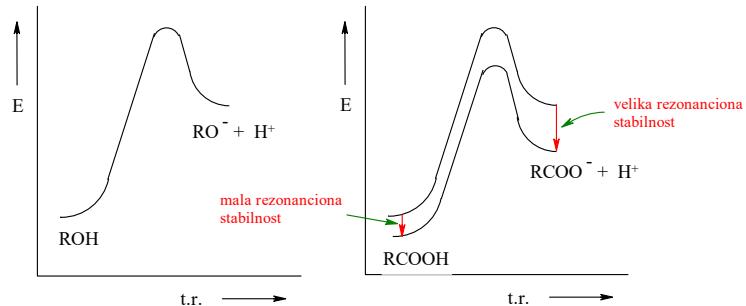


neekvivalentne:
rezonancija od manjeg značaja

ekvivalentne:
rezonancija od većeg značaja

$pK_a = 4-5$

Kiselost

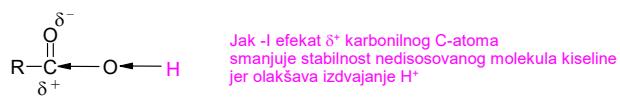


Kiselost k.k. je posledica rezonancione stabilizacije anjona.
Stabilizacija i kiselost - zbog prisustva karboksilne grupe.

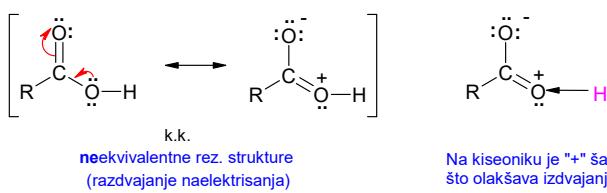
Kiselost

- U nedisosovanom molekulu k.k. deluju 2 elektronska efekta:

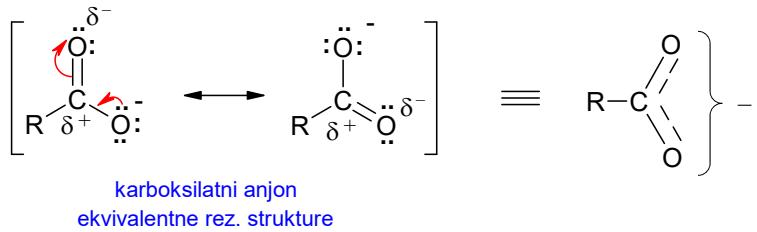
- induktivni efekat (-I) – značajan (destabilizuje molekul k.k.)



- rezonancioni efekat (el. par sa O se pomera duž π-veze) – manje značajan (ide na ruku -I efektu jer omogućava lakše izdvajanje H⁺)

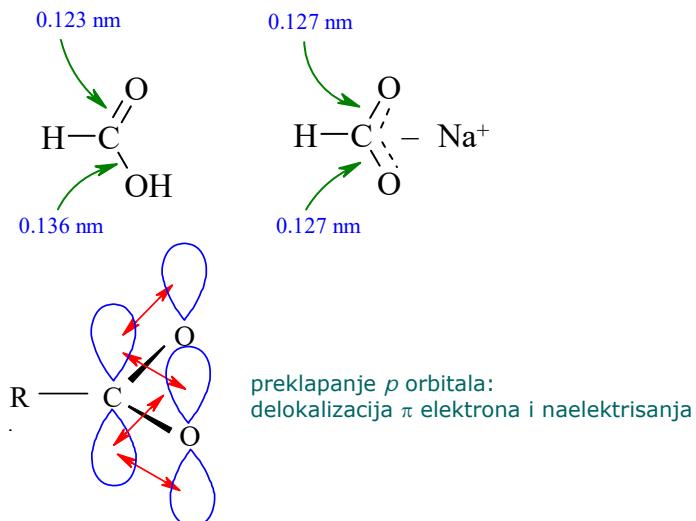


Struktura karboksilatnog anjona



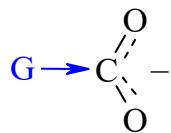
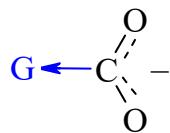
- Stabilnost karboksilatnog anjona jako povećana – stabilizacija rezonancijom (oslobađa se E).
 - "–" šarža je ravnomerno raspoređena (delokalizovana) na oba O-atoma.
 - Da bi se H^+ ponovo asocirao treba dovesti E ekvivalentnu E rezonancije!

Struktura karboksilatnog anjona



Uticaj supstituenata na kiselost

- svaki faktor koji povećava stabilnost anjona u odnosu na kiselinu povećaće kiselost
- svaki faktor koji smanjuje stabilnost anjona u odnosu na kiselinu smanjiće kiselost



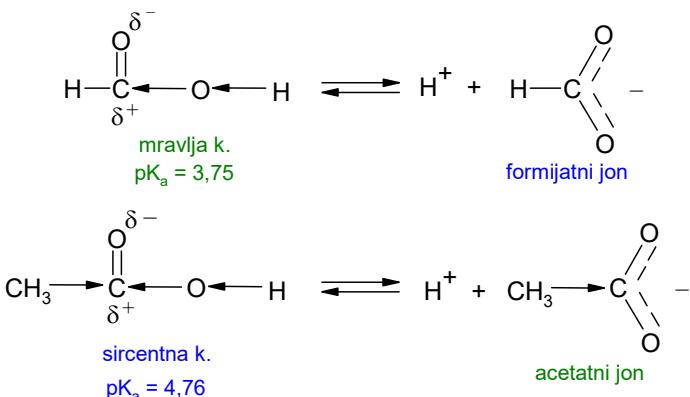
G povlači elektrone:
stabilizuje anjon,
povećava kiselost

G otpušta elektrone:
destabilizuje anjon,
smanjuje kiselost

Uticaj supstituenata na kiselost

Kiselina		pK _a
HCOOH	mrvljka	3,75
CH ₃ COOH	sirćetna	4,76
CICH ₂ COOH	hlorsirćetna	2,87
Cl ₂ CHCOOH	dihlorsirćetna	1,25
Cl ₃ CCOOH	trihlorsirćetna	0,65
O ₂ N-CH ₂ COOH	nitrosirćetna	1,68
HO-CH ₂ COOH	hidroksisirćetna (glikolna)	3,83

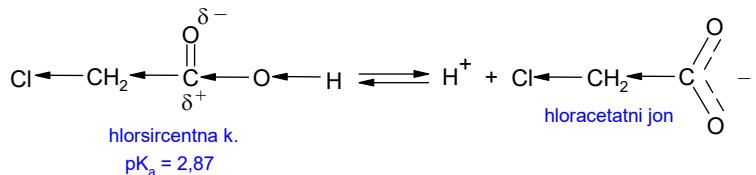
Uticaj supsttuenata na kiselost



Uticaj supsttuenata na kiselost

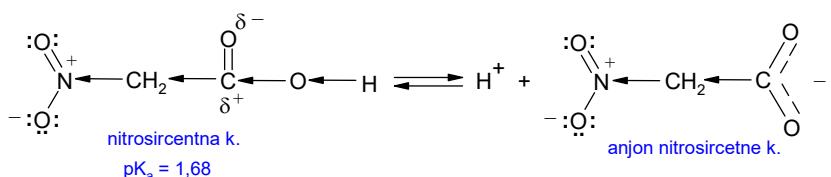
- Molekul sircetne k. je stabilniji od molekula mrvlje: prisutna CH_3 grupa svojim +I efektom smanjuje δ^+ na karbonilnom C (on slabije povlači e- duž σ -veze).
- Stabilnost acetatnog jona je smanjena (povećana je njegova baznost) u odnosu na formijatni: prisutna CH_3 grupa svojim +I efektom povećava $"-"$ šaržu na karbonilnom C (ceo anjon je destabilizovan i olakšano je vezivanje H^+).
- CH_3COO^- je jača baza od HCOO^- , pa je HCOOH jača kiselina od CH_3COOH !**

Uticaj supstituenata na kiselost



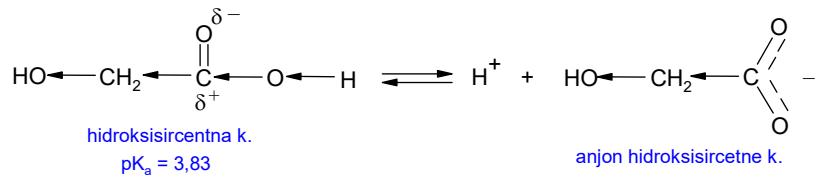
- Molekul hlorsirčetne k. je manje stabilan od molekula mravlje: prisutni Cl svojim $-I$ efektom povećava δ^+ na karbonilnom C (on jače povlači e- duž σ -veze).
- Stabilnost hloracetatnog jona je povećana (smanjena je njegova baznost) u odnosu na formijatni: usled $-I$ efekta Cl $"-"$ šarža nije skoncentrisana samo na atomima O nego je delimično raspršena i na ostale atome u nizu.
- $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ je slabija baza od HCOO^- , pa je ClCH_2COOH jača kiselina od HCOOH !**

Uticaj supstituenata na kiselost



- Anjon nitrosirčetne k. je stabilniji (slabija baza) od anjona hlorsirčetne k.: $-\text{NO}_2$ grupa je zbog " $+$ " šarže na N elektronegativnija (jači $-I$) i jače privlači e- od Cl.
- $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ je slabija baza od $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$, pa je $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ jača kiselina od ClCH_2COOH !**

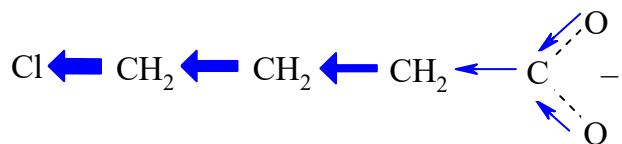
Uticaj supstituenata na kiselost



- Anjon hidroksisircetne k. je stabilniji (slabija baza) od anjona sircetne k.: usled $-I$ efekta $-OH$ grupe $"-"$ šarža nije skoncentrisana samo na atomima O nego je delimično raspršena i na ostale atome u nizu.
- **HOCH₂COO⁻ je slabija baza od CH₃COO⁻, pa je HOCH₂COOH jača kiselina od CH₃COOH!**

Induktivni efekat

- Induktivni efekat opada sa rastojanjem i zanemarljiv je ako se njegov uticaj posmatra preko više od 4 C atoma



Kiselina	pK_a
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4,82
CH ₃ CH ₂ CH(Cl)COOH	2,86
CH ₃ CH(Cl)CH ₂ COOH	4,05
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4,53

Uticaj supstituenata na kiselost

- Poredak kiselosti halogen supstituisanih k.k. slične strukture je u skladu sa relativnim -I efektom atoma halogena (veća elektronegativnost jači -I efekat)!

Kiselina	pK _a
FCH ₂ COOH	fluorsirćetna 2,56
CICH ₂ COOH	hlorsirćetna 2,87
BrCH ₂ COOH	bromsirćetna 2,9
ICH ₂ COOH	jodsirćetna 4,17

Kiselost

- Kiselost k.k. zavisi od vrste hibridizacije C-atoma za koji je vezana -COOH grupa!

Hibridna orbitala	Udeo s-orbitale	Što je u hibridnoj orbitali veći udeo s-orbitale elektroni su bliže jezgru (pojavljuje se induktivan efekat privlačenja elektrona ka jezgru C-atoma).
sp ³	1/4	
sp ²	1/3	
sp	1/2	

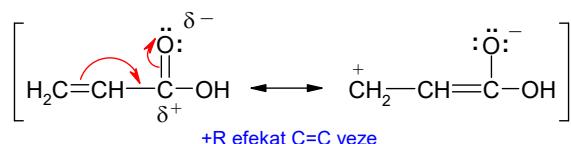
Kiselost

- **Elektronegativnost** hibridizovanih C-atoma opada u nizu: $\text{Csp} > \text{Csp}^2 > \text{Csp}^3$

Kiselina	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{sp}^3}{\text{C}}\text{OOH}$	propionska 4,78
$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{sp}^2}{\text{C}}\text{—COOH}$	akrilna 4,25
$\text{HC}\equiv\overset{\text{sp}}{\text{C}}\text{—COOH}$	propiolna 1,79

Kiselost

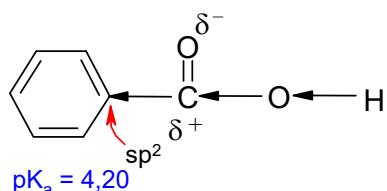
- Akrilna k.: nasuprot -I efektu Csp^2 deluje +R efekat (povećana el. gustina na karbonilnom O) koji smanjuje kiselost:



- Međutim, kako -I efekat Csp^2 preovlađuje nad +R ef. $\text{C}=\text{C}$ veze, akrilna k. je ipak nešto jača k. od propionske.
- Propiolna k.: +R efekat postoji i kod $\text{C}\equiv\text{C}$ veze ali je zanemarljiv u odnosu na jak -I efekat Csp .

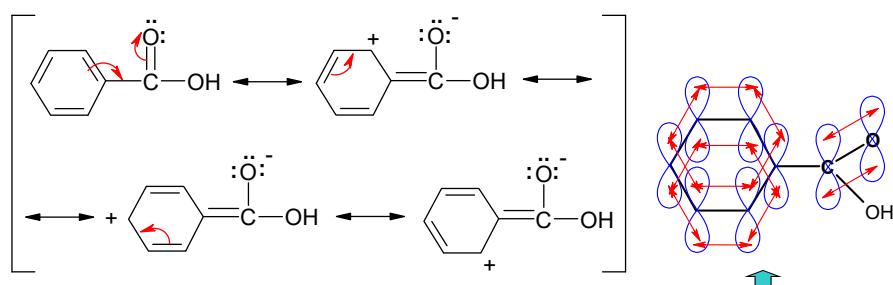
Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

- U nedisosovanom molekulu benzoeve k. deluju 2 elektronska efekta:
 - induktivni efekat (-I) Csp^2 – povećava kiselost (olakšava izdvajanje H^+ – destabilizuje molekul)



Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

- rezonancioni efekat (+R) benzenovog prstena – smanjuje kiselost (povećana el. gustina na karbonilnom O i tako otežava izdvajanje H^+ – stabilizuje molekul)



Da bi došlo do rezonancije $-\text{COOH}$ grupa i fenilno jezgro moraju biti u koplanarnom položaju!

Benzoeva kiselina je jača kiselina od cikloheksankarboksilne kiseline



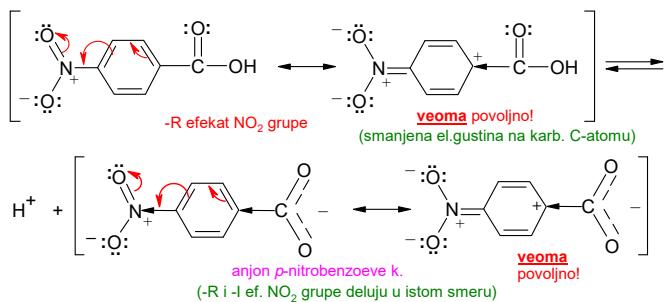
- Cikloheksankarboksilna k.
 - $-\text{COOH}$ grupa je vezana za $\text{Csp}^3 \Rightarrow$ cikloheksil-grupa je donor elektrona ($+I$) ka $-\text{COOH}$ grupi.
- Benzoeva k.
 - $-\text{COOH}$ grupa je vezana za $\text{Csp}^2 \Rightarrow$ zbog Csp^2 preko koga je vezana za $-\text{COOH}$ grupu, fenil-grupa je ovde, poput $\text{C}=\text{C}$ veze (npr. kod akrilne k.) slabiji elektron donor ka $-\text{COOH}$ grupi nego zasićeni (Csp^3) C-atom
 - $-I$ efekat Csp^2 preovlađuje nad $+R$ efektom!

Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

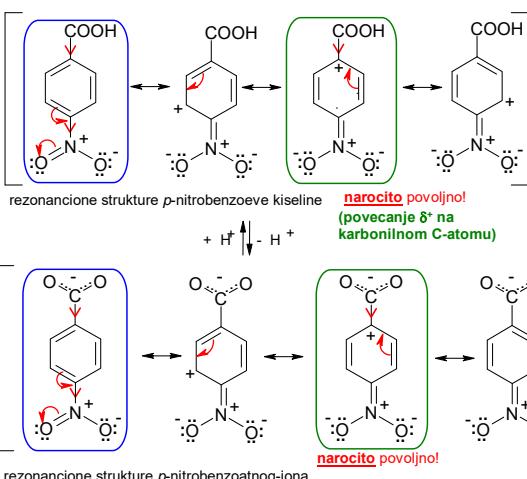
	pK_a	
Supstituent	$p-$	
NO_2	3,44	
OH	4,58	

Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

p-nitrobenzoeva k.

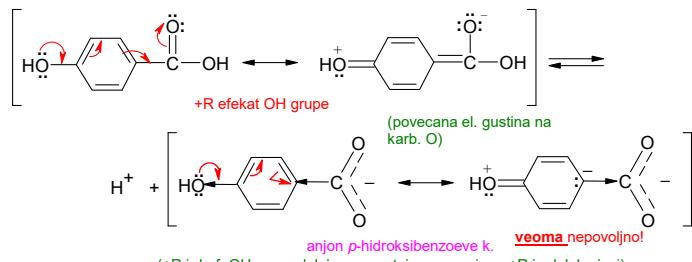


Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.



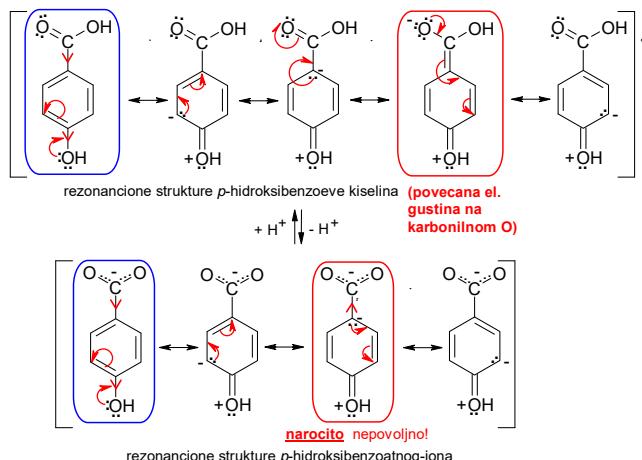
Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

p-hidroksibenzoeva k.

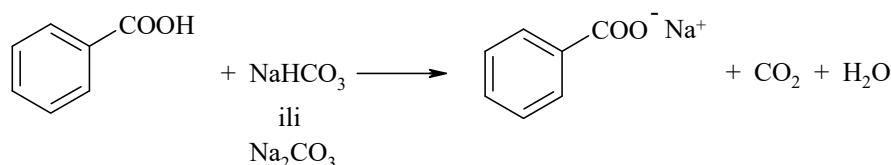
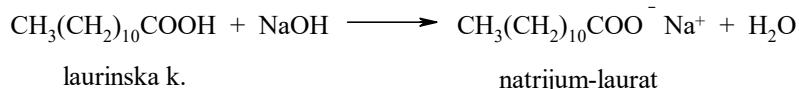
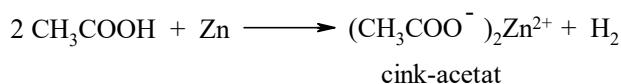


(+R i -I ef. OH grupe deluju u suprotnim smerovima, +R je daleko jaci)

Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.



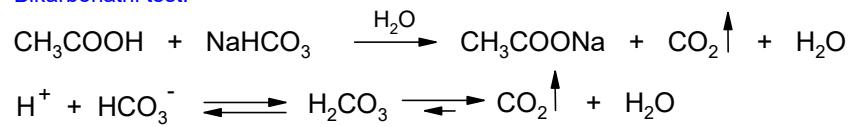
Dobijanje soli



Bikarbonatni test

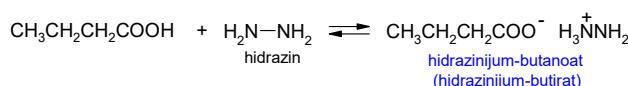
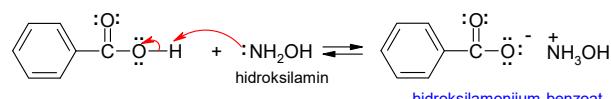
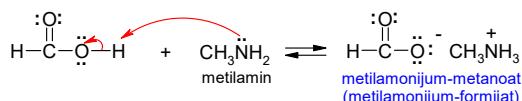
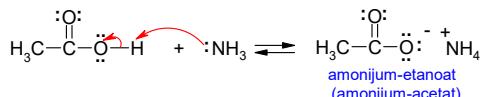
- Reakcija k.k. sa bikarbonatima (bikarbonatni test) je karakteristična za k.k.
 - Za razliku od k.k. fenoli pokazuju negativan bikarbonatni test!

Bikarbonatni test:



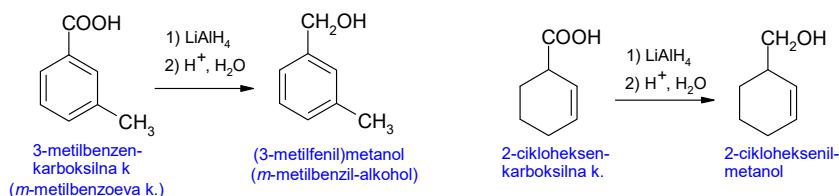
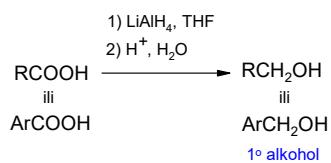
Reakcije sa amonijakom i derivatima amonijaka

- Baze poput amonijaka i njegovih derivata (amina (1° , 2° , 3°), hidroksilamina, hidrazina) reaguju sa k.k. dajući odgovarajuće soli



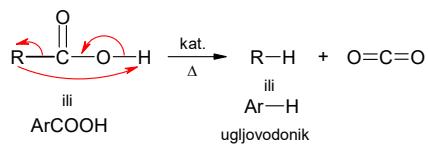
Redukcija

- Redukcija sa litijum-aluminijumhidridom (LiAlH_4)

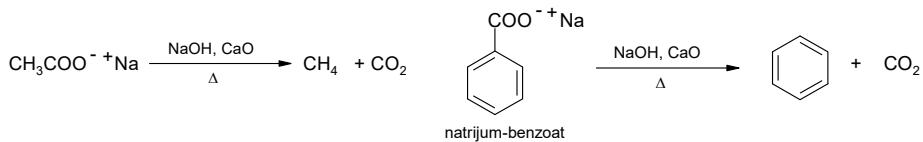


Dekarboksilacija

- Izdvajanje molekula CO_2 iz molekula k.k.

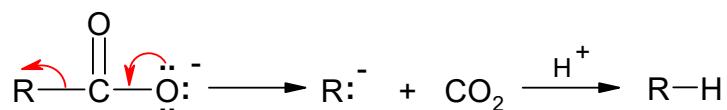


- Pri dekarboksilovanju k.k. ugljovodonični ostatak prima H^+ iz $-\text{COOH}$ grupe, uz nastajanje odgovarajućeg ugljovodonika i izdvajanje CO_2 .
- Reakcija se često vrši destilacijom soli k.k. u prisustvu "natron kreča" (smeša NaOH i CaO).



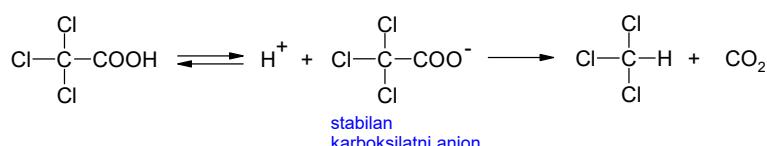
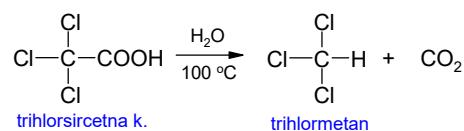
Dekarboksilacija

- U reakciji se odigrava dekarboksilovanje karboksilatnog anjona.
 - Što je kiselina jača, jače disocira, daje stabilniji karboksilatni anjon – dekarboksilacija je brža.

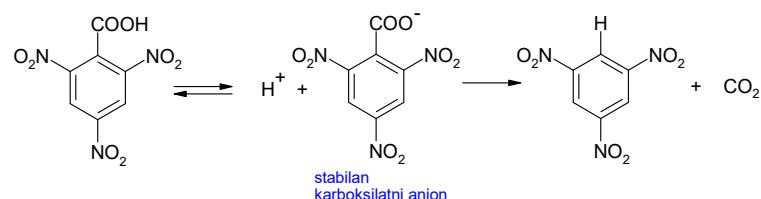
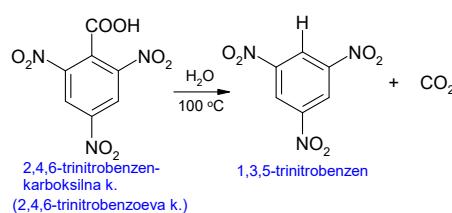


Dekarboksilacija

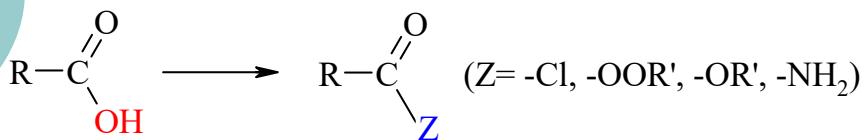
- Lako se dekarboksilišu npr. trihlorsirćetna i 2,4,6-trinitrobenzoeva k. – veoma jake k.



Dekarboksilacija

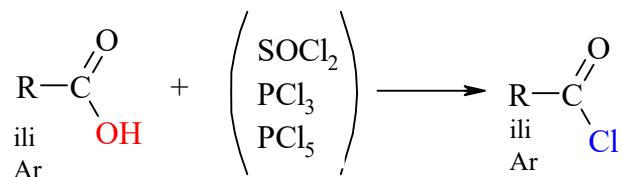


Prevodenje u derivate k.k.



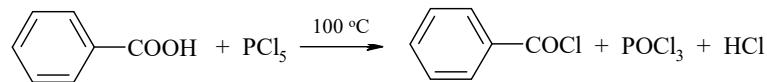
- prevodenje u hloride k.k. (alkanoil-hloridi)
- prevodenje u anhidride
- prevodenje u estre (alkil-alkanoati)
- prevodenje u amide (alkanamidi)

Prevodenje u hloride k.k.

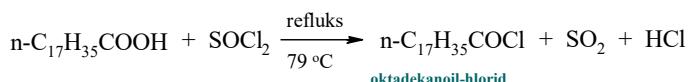
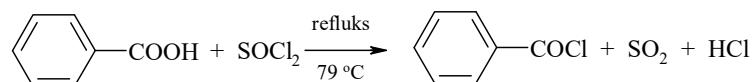


tionil-hlorid (SOCl_2) je najpogodniji

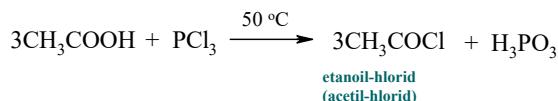
Prevodenje u hloride k.k.



benzoil-hlorid



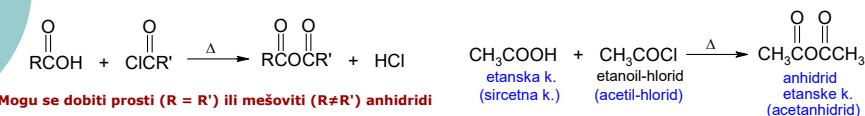
oktadekanoil-hlorid



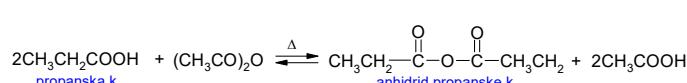
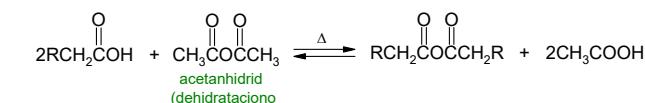
etanoil-hlorid
(acetil-hlorid)

Prevodenje u anhidride

○ Reakcijom k.k. sa alkanoil-hloridima

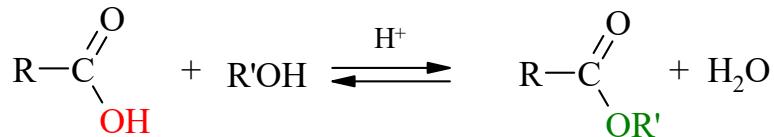


○ Reakcijom k.k. sa acetanhidridom

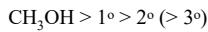


Prevođenje u estre. Esterifikacija

- Kiselo-katalizovana reakcija – katalizator H^+ ion



reaktivnost
pri esterifikaciji

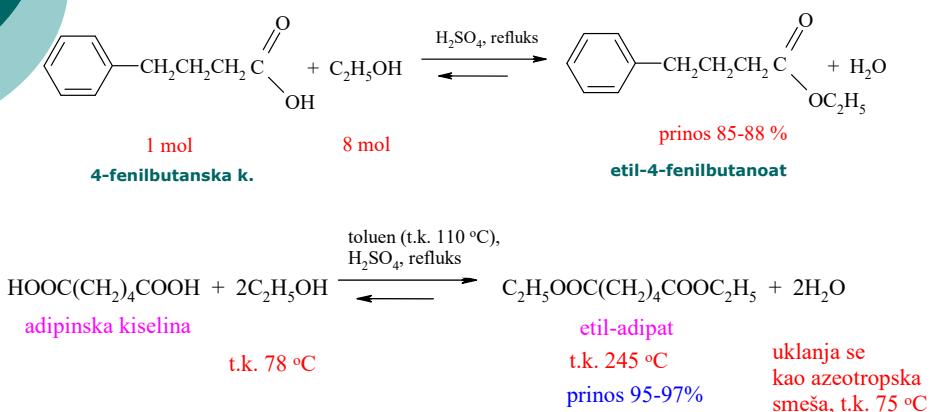


- Ravnoteža može da se pomeri prema estarskom proizvodu:
 - korišćenjem viška jednog od reaktanata (alkohol se uzima u višku) ili
 - selektivnim uklanjanjem jednog od proizvoda iz reakc. smeše.
- Reakcija u levo – hidroliza
- Reakcija u desno - esterifikacija

Prevođenje u estre. Esterifikacija

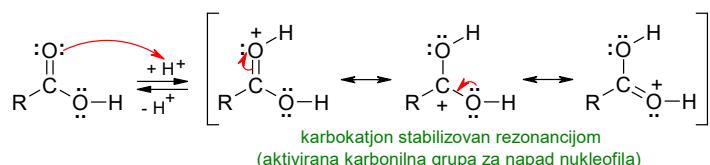
- U stanju ravnoteže izraz za konstantu ravnoteže esterifikacije, K_e , je:
 - $v_1 = v_2$
 - $k_1[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] = k_2[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]$
 - $K_e = k_1/k_2 = [\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}] / [\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]$
- Reakcija esterifikacije spada u reakcije **nukleofilne acilne supstitucije**.
- Esterifikacija je kiselo-katalizovana adicione-eliminaciona reakcija!

Prevođenje u estre. Esterifikacija

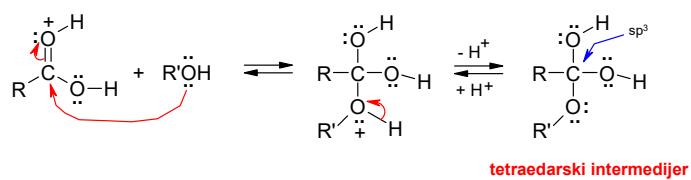


Mehanizam esterifikacije (kisela-kataliza)

- Faza 1: protonovanje karboksilne grupe



- Faza 2: nukleofilni napad alkohola (adicija)

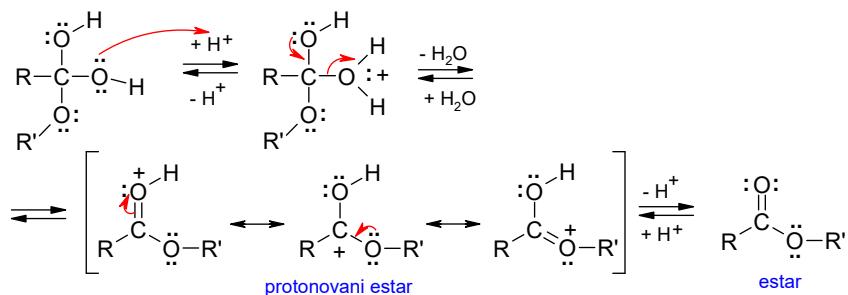


Mehanizam esterifikacije (kisela–kataliza)

- Tetraedarski intermedijer je ključan
 - podleže kiselo–katalizovanom razlaganju u oba smera:
 - protonovanjem O alkoksi grupe ($\text{R}'\text{O}$) indukuje se eliminacija alkohola reversnim redosledom faza 1 i 2,
 - protonovanjem bilo kojeg O hidroksilne grupe (OH) uz eliminaciju H_2O nastaje estar (faza 3).

Mehanizam esterifikacije (kisela–kataliza)

- Faza 3: eliminacija vode

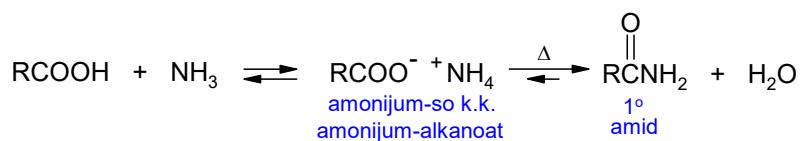


Mehanizam esterifikacije (kisela-kataliza)

- Uloga kiselog katalizatora, protona:
 - aktivira karbonilnu grupu za nukleofilni napad alkohola (faza 2),
 - transformiše hidroksilnu grupu (loša odlazeća grupa) u dobru odlazeću grupu, vodu (faza 3).
- Sve faze su povratne pa dodatak viška alkohola ili uklanjanjem vode ili estra iz reakc. smeše, pomera ravnotežu u desno u fazama 2 i 3.
- Hidroliza estra vrši se reversnom reakcijom i favorizovana je u prisustvu vode.
- Kiselo-katalizovana hidroliza estra je reakcija **nukleofilne acilne supstitucije** – nukleofil je H_2O , a eliminiše se alkohol.

Prevođenje u amide

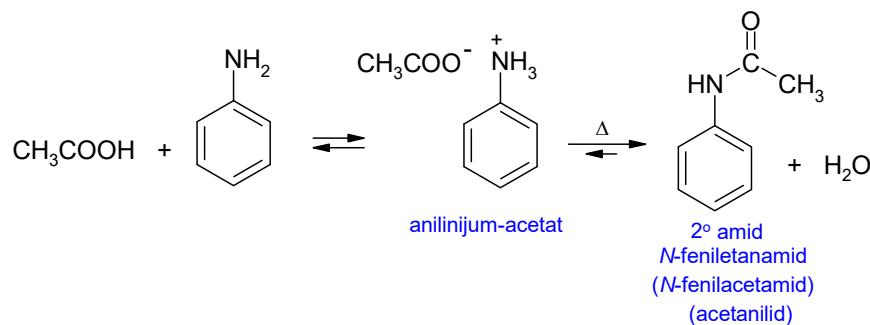
- Reakcijom termičke dekompozicije amonijum-soli k.k.



- Na povišenoj T termička disocijacija amonijum-soli postaje značajna, pa će u ravnoteži biti prisutne i zнатне količine amonijaka i k.k.
- Dolazi do sporije, ali termodinamički favorizovanje reakcije amina i kiseline.
- Iz molekula k.k. i NH_3 (nukleofil) adicionalno eliminacionom reakcijom nastaje amid.

Prevođenje u amide

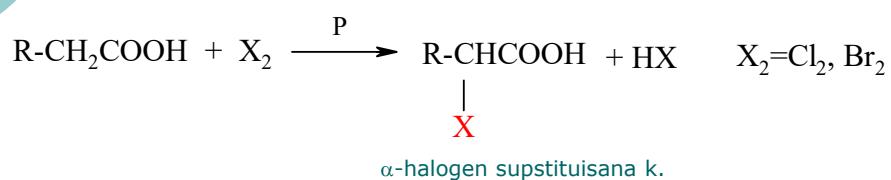
- Analognog reaguju 1° i 2° amini (alifatični i aromatični) – nastaju 2°, odnosno, 3° amidi!



Supstitucija na alkil- ili aril-grupi

- Alfa-halogenovanje alifatičnih k.
- EAS

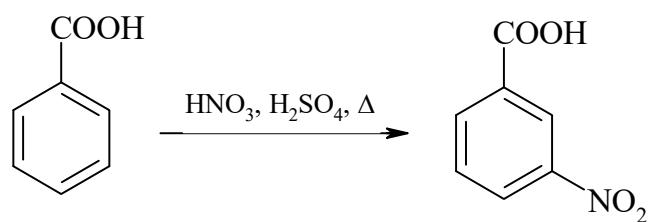
Alfa-halogenovanje alifatičnih k. Hell-Volhard-Zelinsky reakcija



EAS

-COOH:

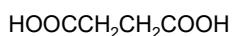
dezaktivira i diriguje supstituciju u meta položaju



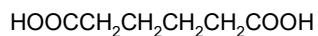
Dikarboksilne kiseline



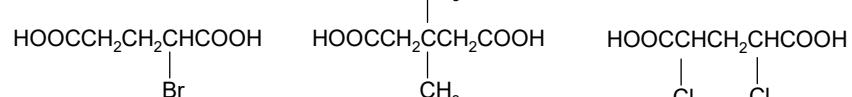
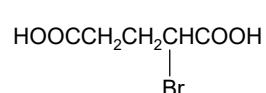
malonska k.
(propan-dikiselina)



čilibarna k.
(butan-dikiselina)

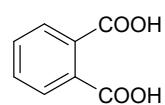


adipinska k.
(heksan-dikiselina)

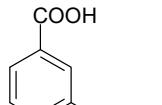


2-brompentan-dikiselina 3,3-dimetilpentan-dikiselina 2,4-dihlorpentan-dikiselina

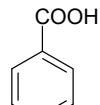
Dikarboksilne kiseline



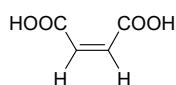
1,2-benzendikarboksilna
kiselina
(ftalna kiselina)



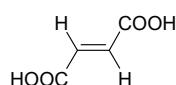
1,3-
(izoftalna kiselina)



1,4-
(tereftalna kiselina)



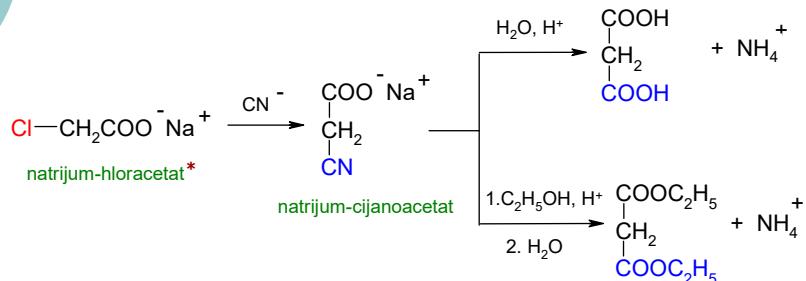
cis-2-buten-
dikiselina
(maleinska k.)



trans-2-buten-
dikiselina
(fumarna k.)

Dobijanje

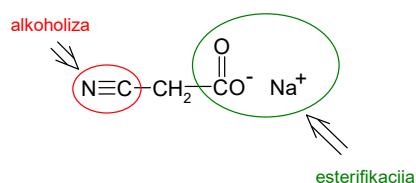
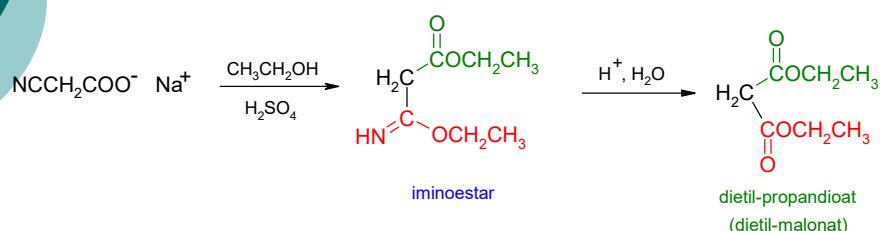
dobijaju se metodama za monokarboksilne k.
prilagođene dikarboksilnim k.



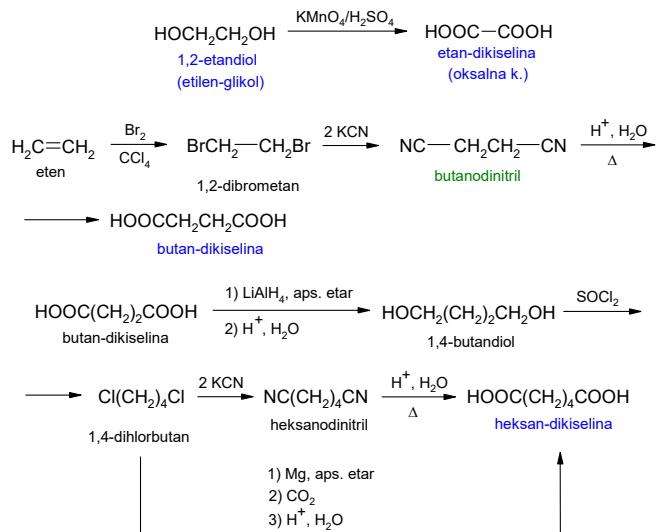
*Neophodno je koristiti so kiseline:
-hlorsirćetna kiselina ($\text{pK}_a=2,87$) će istisnuti HCN ($\text{pK}_a=9,2$)
iz soli (npr. KCN)
-HCN je otrovan i nestabilan (polimerizuje)

Dobijanje

svaka grupa se može dalje zasebno prevesti u derivat!



Dobijanje



Reakcije dikarboksilnih k.

- Kiselost
- Dekarboksilacija
- Dehidratacija
- Malonestarska sinteza

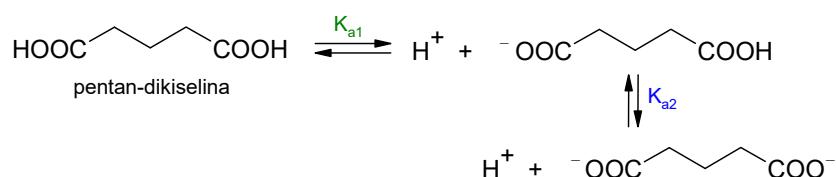
Kiselost

- Dikarboksilne k. koje imaju -COOH grupe na krajevima ugljovodoničnog lanca:

Kiselina		pK _{a1}	pK _{a2}
HOOC-COOH	oksalna	1,27	4,28
HOOCH ₂ COOH	malonska	2,85	5,70
HOOC(CH ₂) ₂ COOH	ćilibarna	4,19	5,64
HOOC(CH ₂) ₃ COOH	glutarna	4,35	5,42

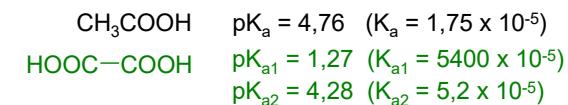
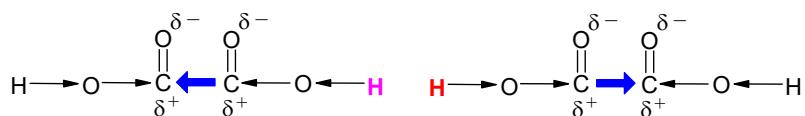
Kiselost

- Dikarboksilne k. imaju 2 Ka pri čemu je $K_{a_1} > K_{a_2}$ (teže je ukloniti H⁺ iz anjona nego iz neutralnog molekula)



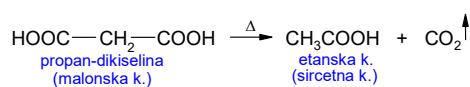
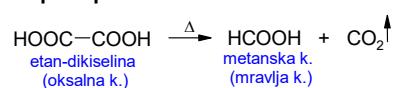
Kiselost

- Dve $-\text{COOH}$ grupe međusobno utiču jedna na drugu svojim $-I$ efektom (sa rastojanjem se smanjuje).
- Jak $-I$ efekat jedne $-\text{COOH}$ grupe omogućava lakše odvajanje H^+ iz druge.

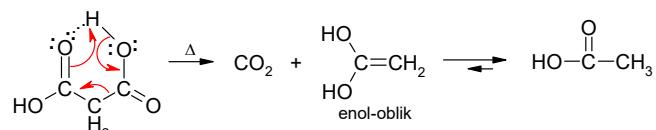


Dekarboksilacija

- Etan- i propan-dikiselina se dekarboksiluju



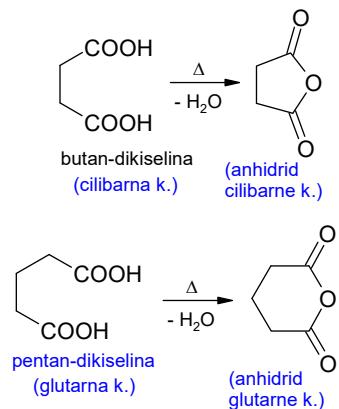
Lako dekarboksilovanje malonske kiseline:



Dekarboksilacija je veoma olakšana mogućnoscu obrazovanja 6-clanog cikличnog prelaznog stanja (karbonilni O jedne $-\text{COOH}$ grupe se ponasa kao akceptor protona iz $-\text{OH}$ grupe druge $-\text{COOH}$ grupe)

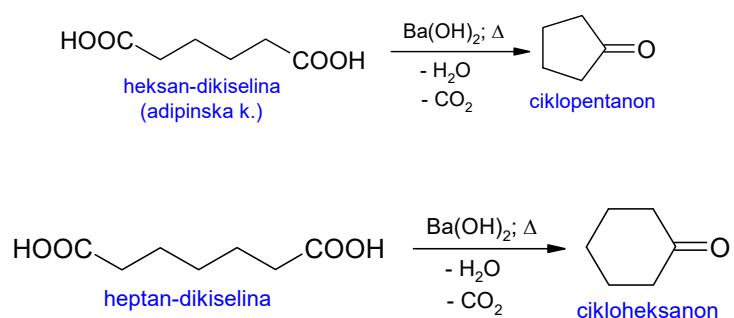
Dehidratacija

- Butan- i pentan-dikiselina zagrevanjem daju ciklične anhidride (dehidratacija)



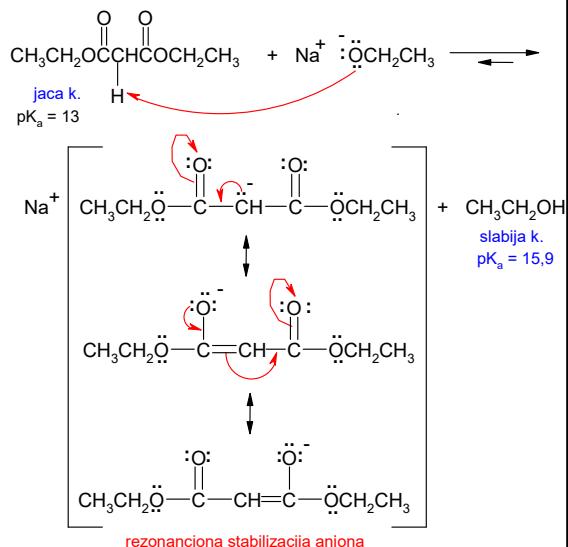
Dekarboksilacija+dehidratacija

- Heksan- i heptan-dikiselina zagrevanjem daju ciklične ketone



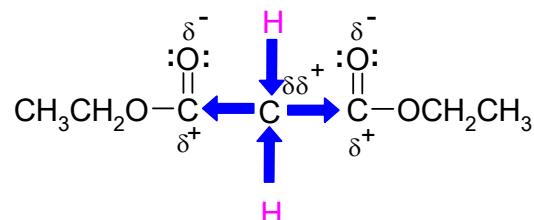
Dietil-malonat

- Dietil-malonat se u reakciji sa jakim bazama ponaša kao kiselina:



Dietil-malonat

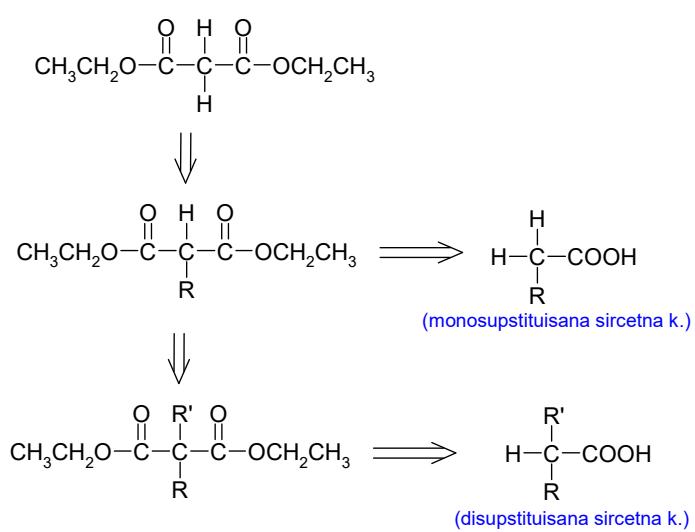
- U strukturi dietil-malonata H-atomi metilenske grupe su kiseli:
 - deluje "-I" efekat 2 karbonilne grupe (destabilizuje molekul – olakšava odlazak H⁺)
 - anjon koji nastaje odlaskom H⁺ je stabilizovan rezonancijom



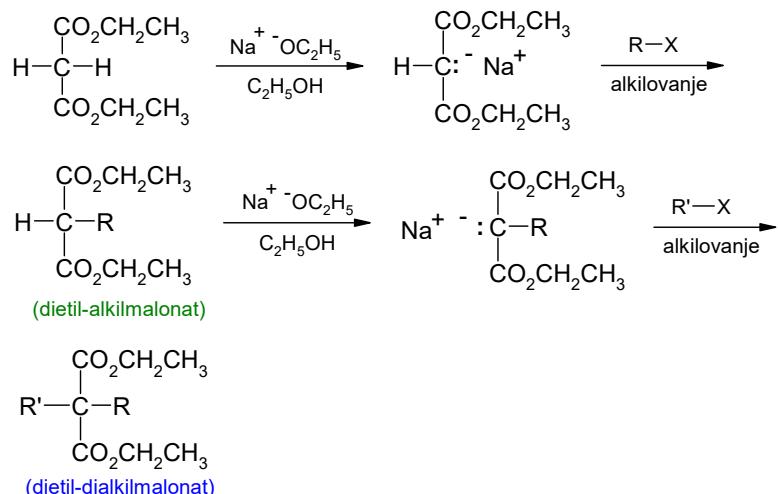
Malonestarska sinteza

- Dietil-malonat se koristi kao prekursor (polazno jedinjenje) u sintezi alkil- i dialkilsirćetnih k.
- Postupak se zove **malonestarska sinteza!**
- Zasniva se na:
 - velikoj kiselosti metilenskih H-atoma u strukturi dietil-malonata
 - veoma lakoj dekarboksilaciji malonske kiseline i supstituisanih malonskih kiselina.

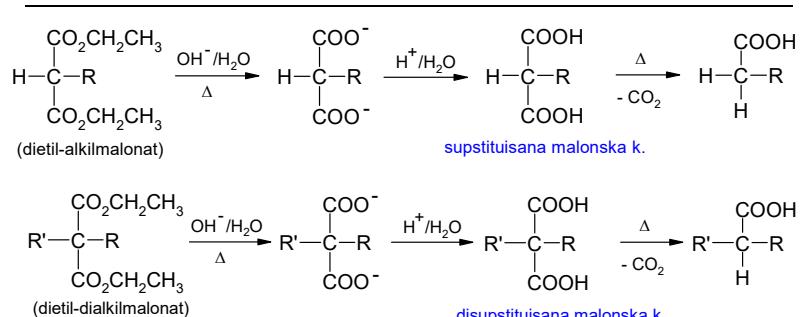
Malonestarska sinteza



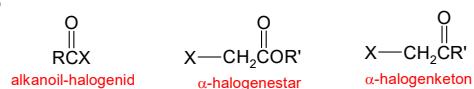
Malonestarska sinteza



Malonestarska sinteza



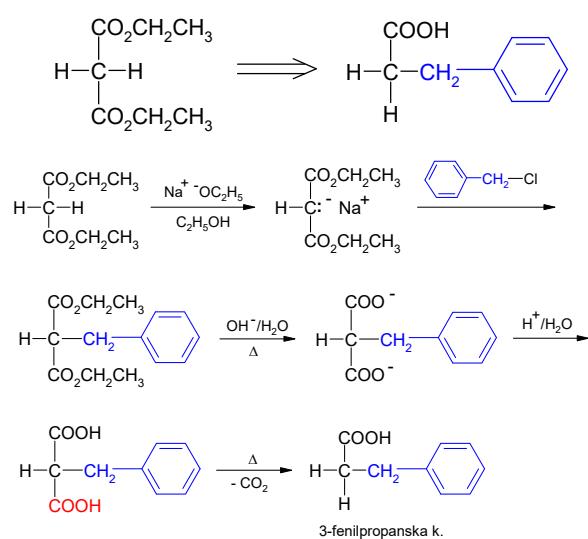
- Pravila i ograničenja S_N2 reakcija važe i za faze alkilovanja!!!
- Osim 1° i 2° halogenalkana mogu se koristiti i druga jedinjenja koja u molekulu sadrže polarizovanu vezu $\text{C}\rightarrow\text{X}$:



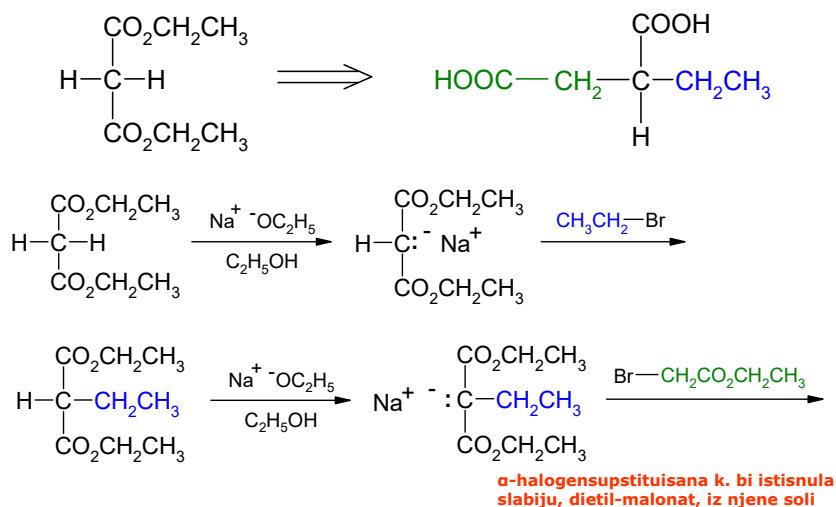
ZADATAK

- Koristeći dietil-malonat i ostale reaktive, prikažite sintezu:
 - 3-fenilpropanske kiseline
 - 2-etylbutan-dikiseline

Sinteza 3-fenilpropanske kiseline



Sinteza 2-etylbutan-dikiselina



Sinteza 2-etylbutan-dikiselina

