



Karboksilne kiseline

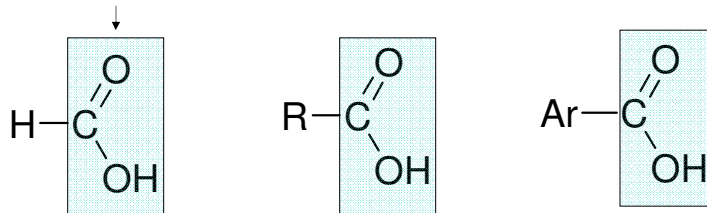


Značaj

- 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

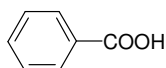


Naziv karboksilna grupa nastaje sažimanjem naziva **karbonil** i **hidroksil**.

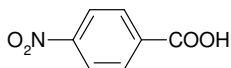
Podela

- 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).

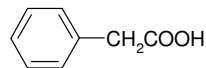
HCOOH CH_3COOH $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
 mravlja k. sirćetna k. laurinska k. oleinska kiselina
 (metanska) (etanska k.) (dodekanska k.) (cis-9-oktadekanska k.)



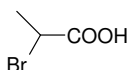
benzoeva k.



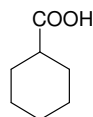
p-nitrobenzoeva k.



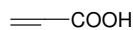
fenilsirćetna k.



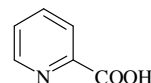
α-bromopropionska k.
(2-brompropanska k.)



cikloheksan-
karboksilna k.



akrilna k.
(propenska k.)



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

Nomenklatura

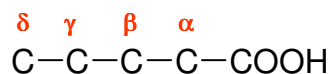
- trivijalni nazivi
- IUPAC nomenklatura

Trivijalni nazivi

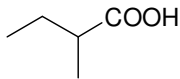
Ime	Formula
mravlja	HCOOH
sirćetna	CH ₃ COOH
propionska	CH ₃ CH ₂ COOH
buterna	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH
palmitinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
stearinska	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
oleinska	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
benzoeva	C ₆ H ₅ COOH

Trivijalni nazivi

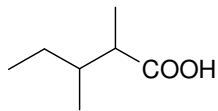
- Razgranate i supstituisane kiseline dobijaju imena kao derivati kiselina sa ravnim nizom.
- Za obeležavanje položaja supstituenta koriste se Grčka slova α -, β -, γ -, δ -...



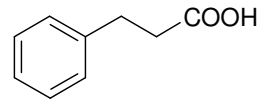
Trivijalni nazivi



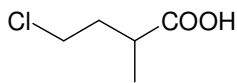
α -metilbuterna k.



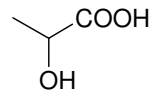
α,β -dimetilvalerijanska k.



β -fenilpropionska k.



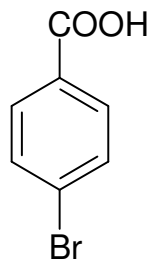
γ -hlor- α -metilbuterna k.



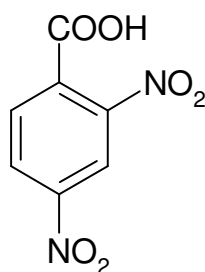
α -hidroksipropionska k.
mlečna k.

Trivijalni nazivi

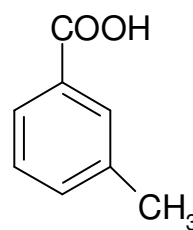
- Aromatične kiseline, ArCOOH , se obično imenuju kao derivati osnovne kiseline, **benzoeva**:



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!**

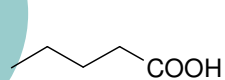
IUPAC nazivi

- **-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.

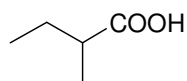
Nomenklatura - prioriteti f.g.

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

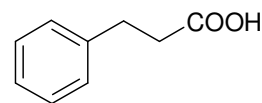
IUPAC nazivi



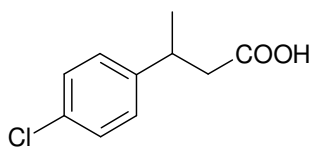
pentanska k.



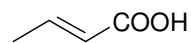
2-metilbutanska k.



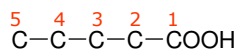
3-fenilpropanska k.



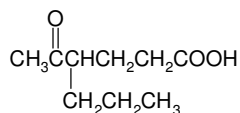
3-(4-hlorfenil)butanska k.



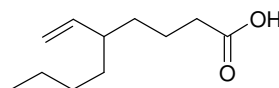
2-butenska k.



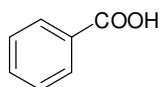
IUPAC nazivi



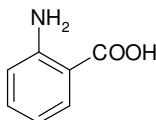
5-okso-4-propilheksanska kiselina



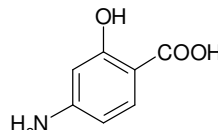
5-butil-6-heptenska kiselina
(ne 5-etenilnonanska kis.)



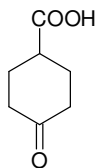
benzenkarboksilna kiselina



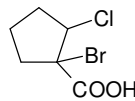
2-aminobenzen-
karboksilna kiselina
(o-aminobenzoeva kiselina,
antranilna kiselina)



4-amino-2-hidroksibenzen-
karboksilna kiselina

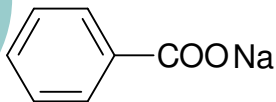


4-oksocikloheksan-
karboksilna kiselina



1-brom-2-hlorciklopentan-
karboksilna kiselina

Nazivi soli karboksilnih kiselina



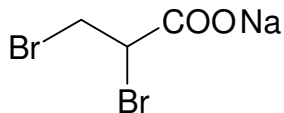
natrijum-benzoat



kalcijum-acetat
(kalcijum-etanoat)



amonijum-formijat
(amonijum-metanoat)



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

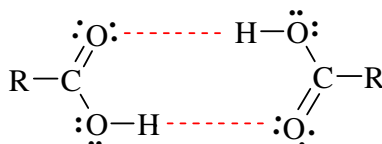
sufiks oat

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

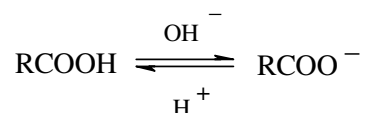
Fizička svojstva

- 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



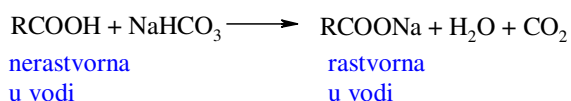
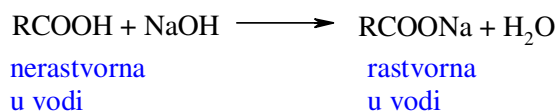
Soli karboksilnih kiselina

- 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.

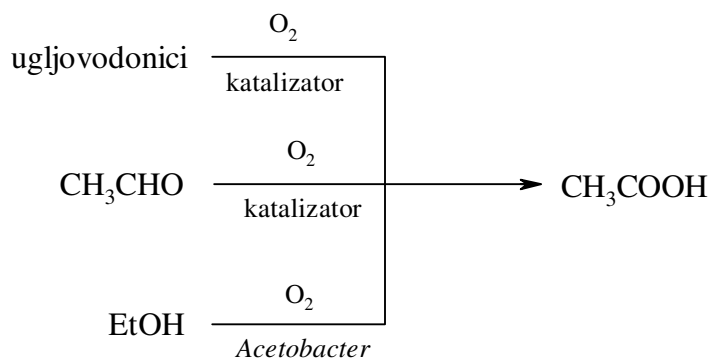


Soli karboksilnih kiselina

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



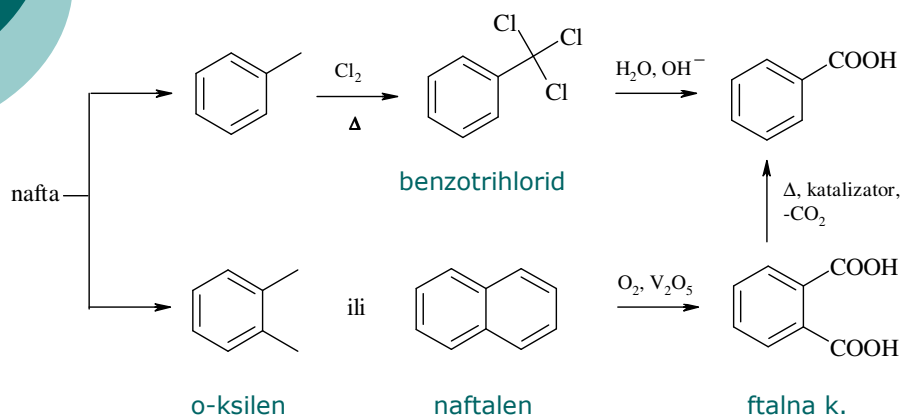
Industrijsko dobijanje



Industrijsko dobijanje

- najvažniji izvor alifatičnih k.k. su životinjske masti i biljna ulja
 - k.k. od C_6 do C_{18} i više
- aromatične k.k. se dobijaju oksidacijom alkilbenzena
 - alkilbenzeni iz nafte i katrana kamenog uglja

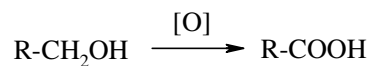
Industrijsko dobijanje



Laboratorijsko dobijanje

- Oksidacija
 - primarnih alkohola
 - nezasićenih ugljovodonika
 - alkilbenzena
- Preko Grignard-ovog reagensa i CO_2
- Hidroliza nitrila
- Hidroliza trihalogenskih derivata
- Hidroliza derivata karboksilnih kiselina

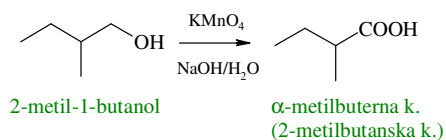
Oksidacija primarnih alkohola



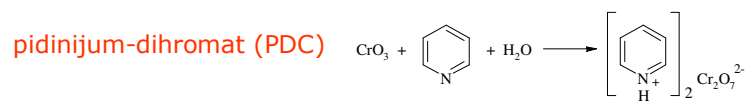
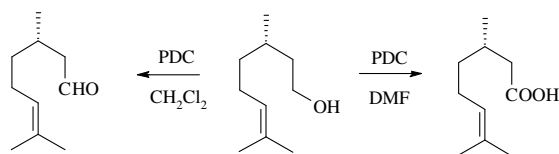
1° alkohol

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

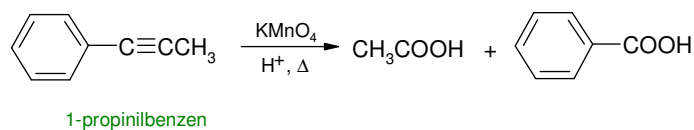
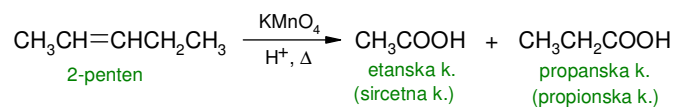


Oksidacija primarnih alkohola



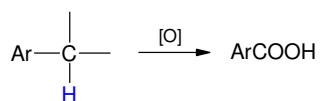
- Vrsta rastvarača utiče na reakcioni proizvod
 - CH_2Cl_2 daje CHO
 - DMF daje COOH
 - Alilni alkohol daje CHO

Oksidacija nezasićenih ugljovodonika



Videti alkene i alkine!

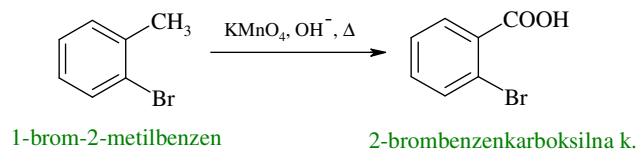
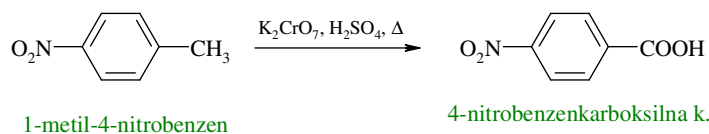
Oksidacija alkilbenzena



Benzilni položaj!!!

Videti alkilbenzene!

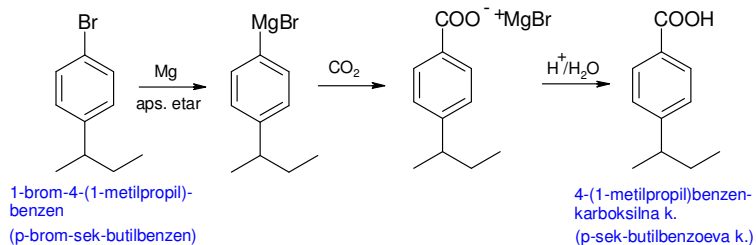
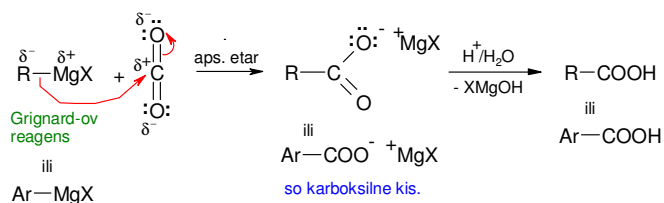
- [O] a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$
b) $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ ili $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
(kisela ili bazna sredina)
c) razbl. HNO_3



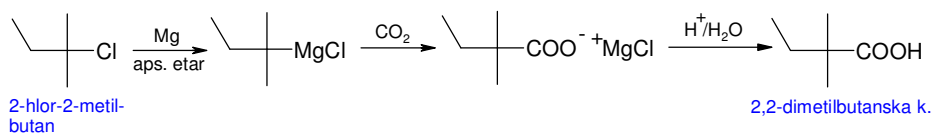
Reakcija Grignard–ovog reagensa i CO₂

- 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

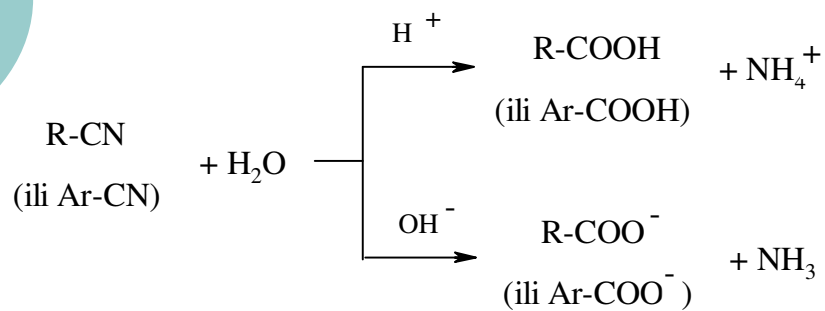


Reakcija Grignard-ovog reagensa i CO₂

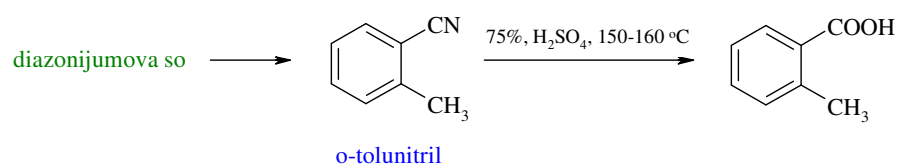
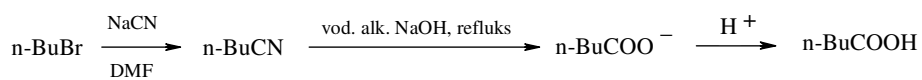
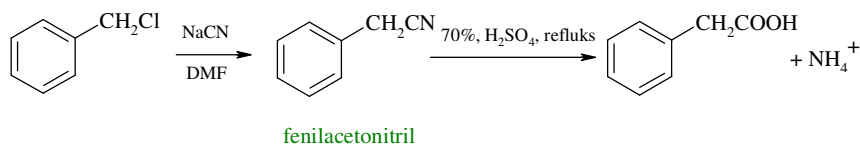


RX može biti 1°, 2° ili 3° alkil-halogenid!

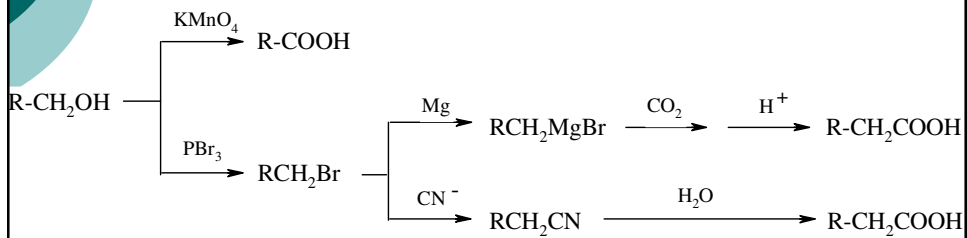
Hidroliza nitrila



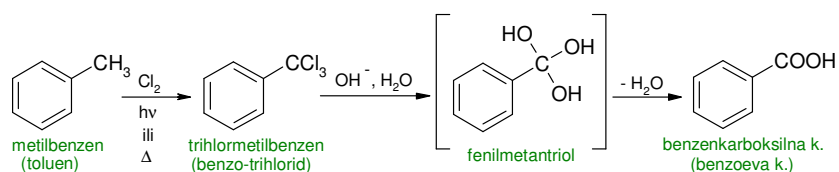
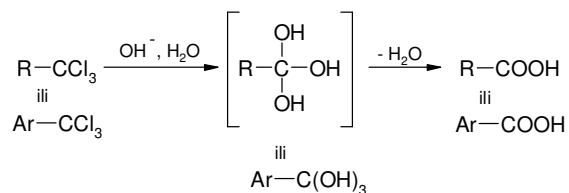
Hidroliza nitrila



Produženje niza



Hidroliza trihalogenskih derivata

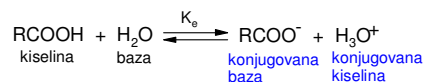


Reakcije k.k.

- 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

$$K_e = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{RCOOH}]}$$

Izraz za **konstantu kiselosti, Ka** je

$$K_a = [\text{H}_2\text{O}]K_e = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

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

Merilo za jačinu kiselosti:

- K_a (što je vrednost K_a veća, kiselost je veća),
- $\text{p}K_a = -\log K_a$ (što je vrednost $\text{p}K_a$ manja, kiselost je veća)

Kiselost

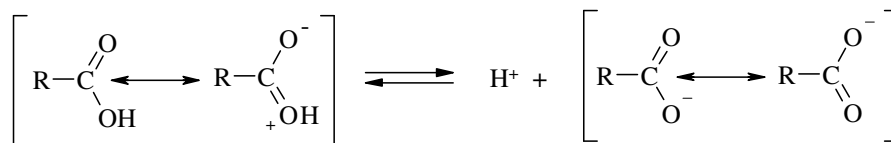
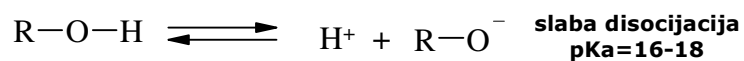
- K.k. su kiselije od ostalih organskih jedinjenja koja imaju kiseli H-atom:
 - $\text{RCOOH} > \text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{RH}$
- **Važno:**
 - **K.k. su kisele** – daju H^+ .
 - **K.k. su kiselije od ostalih organskih jedinjenja koja imaju kiseli H-atom**
 - u $-\text{COOH}$ grupi polarizacija $\text{C}=\text{O}$ u neposrednoj blizini $-\text{OH}$ grupe olakšava disocijaciju!
 - **Vrednosti K_a 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 pomeren u desno (u pravcu jonizacije kiseline) utoliko više ukoliko je:
 - stabilnost k.k. u nejonizovanom stanju manja (njena sposobnost da jonizuje veća),
 - stabilnost nastalog karboksilatnog jona veća (njegova težnja za primanjem H^+ manja).

Kiselost

Kiselost određena razlikom u stabilnosti kiseline i njenog anjona!

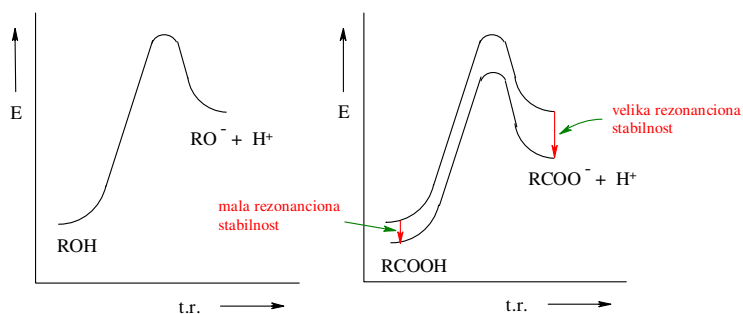


neekvivalentne:
rezonancija od manjeg značaja

pKa=4-5

ekvivalentne:
rezonancija od većeg značaja

Kiselost

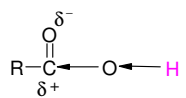


Kiselost k.k. je posledica rezonancione stabilizacije anjona. Stabilizacija i kiselost - zbog prisustva karboksilne grupe.

Kiselost

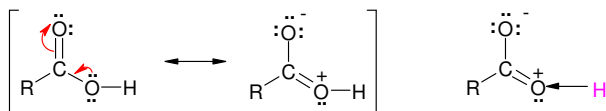
- U nedisosovanom molekulu k.k. deluju 2 elektronska efekta:

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



Jak -I efekat δ^+ karbonilnog C-atoma smanjuje stabilnost nedisosovanog molekula kiseline jer olakšava izdvajanje H⁺

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

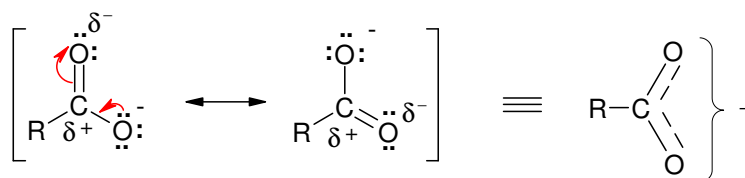


k.k.

neekvivalentne rez. strukture (razdvajanje naelektrisanja)

Na kiseoniku je "+" šarža što olakšava izdvajanje H⁺

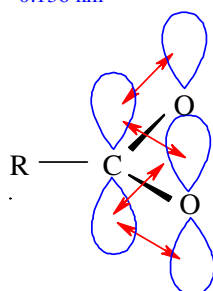
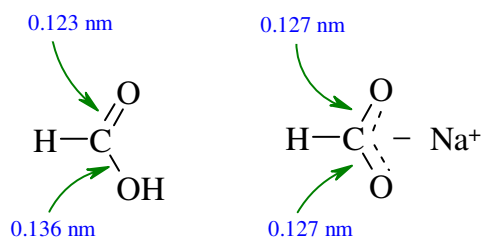
Struktura karboksilatnog anjona



karboksilatni anjon
ekvivalentne rez. strukture

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

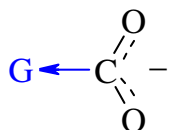
Struktura karboksilatnog anjona



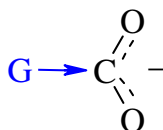
preklapanje p orbitala:
delokalizacija π elektrona i naelektrisanja

Uticaj supstituenata na kiselost

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



G povlači elektrone:
stabilizuje anjon,
povećava kiselost

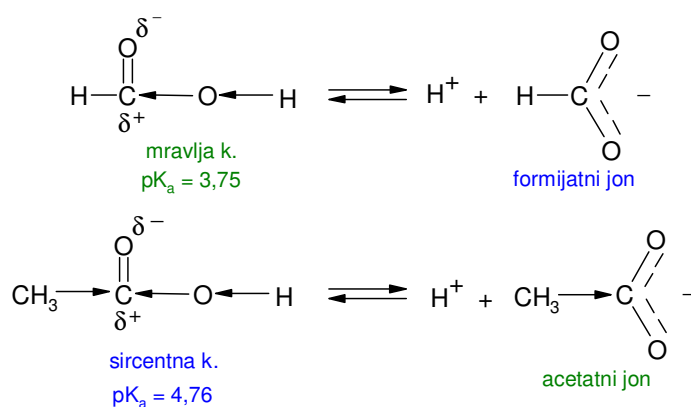


G otpušta elektrone:
destabilizuje anjon,
smanjuje kiselost

Uticaj supstituenata na kiselost

Kiselina		pK _a
HCOOH	mravlja	3,75
CH ₃ COOH	sirćetna	4,76
ClCH 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

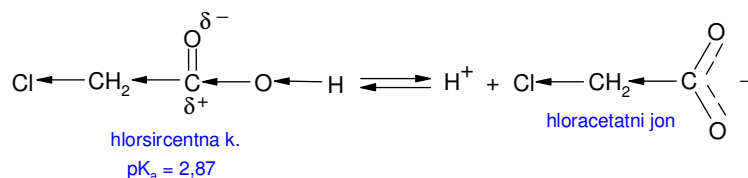
Uticaj supstituenata na kiselost



Uticaj supstituenata na kiselost

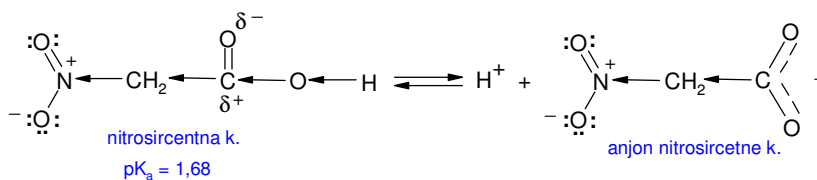
- Molekul sirćetne k. je stabilniji od molekula mravlje: prisutna CH_3 grupa svojim +I efektom smanjuje δ^+ na karbonilnom C (on slabije povlači e^- duž σ -veze).
- Stabilnost acetatnog jona je smanjena (povećana je njegova baznost) u odnosu na formijatni: prisutna CH_3 grupa svojim +I efektom povećava " $-$ " 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



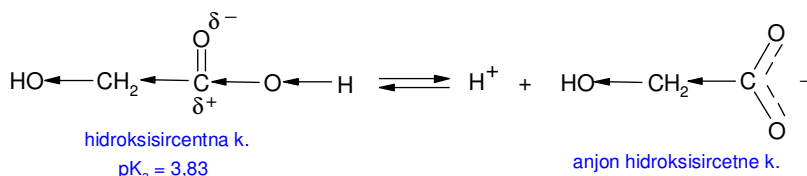
- Molekul hlorsirćetne k. je manje stabilan od molekula mravlje: prisutni Cl svojim -I efektom povećava δ⁺ na karbonilnom C (on jače povlači e⁻ duž σ-veze).
- Stabilnost hloracetatnog jona je povećana (smanjena je njegova baznost) u odnosu na formijatni: usled -I efekta Cl "-" šarža nije skoncentrisana samo na atomima O nego je delimično raspršena i na ostale atome u nizu.
- **ClCH₂COO⁻ je slabija baza od HCOO⁻, pa je ClCH₂COOH jača kiselina od HCOOH!**

Uticaj supstituenata na kiselost



- Anjon nitrosirćetne k. je stabilniji (slabija baza) od anjona hlorsirćetne k.: -NO₂ grupa je zbog "+" šarže na N elektronegativnija (jači -I) i jače privlači e⁻ od Cl.
- **O₂NCH₂COO⁻ je slabija baza od ClCH₂HCOO⁻, pa je O₂NCH₂COOH jača kiselina od ClCH₂COOH!**

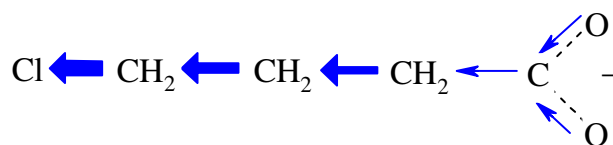
Uticaj supstituenata na kiselost



- 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	buterna	4,82
CH ₃ CH ₂ CH(Cl)COOH	α-hlorbuterna	2,86
CH ₃ CH(Cl)CH ₂ COOH	β-hlorbuterna	4,05
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	γ-hlorbuterna	4,53

Uticao 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
ClCH 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 induktivni efekat privlačenja elektrona ka jezgru C-atoma).
sp ³	1/4	
sp ²	1/3	
sp	1/2	

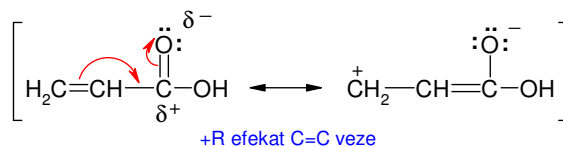
Kiselost

- **Elektronegativnost** hibridizovanih C-atoma opada u nizu: $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$

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

Kiselost

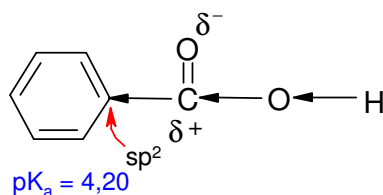
- Akrilna k.: nasuprot $-I$ efektu C_{sp^2} deluje $+R$ efekat (povećana el. gustina na karbonilnom O) koji smanjuje kiselost:



- Međutim, kako $-I$ efekat C_{sp^2} preovlađuje nad $+R$ ef. C=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 C_{sp} .

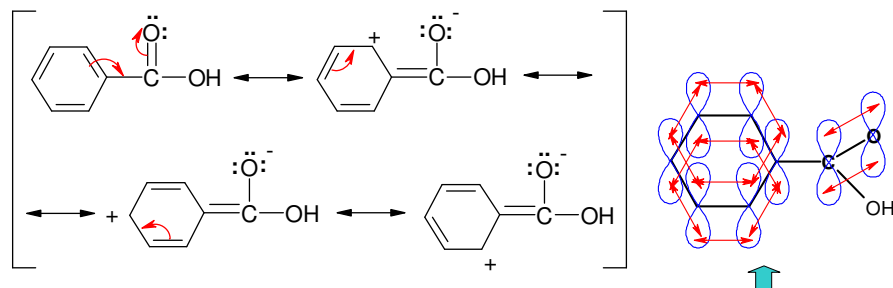
Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

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



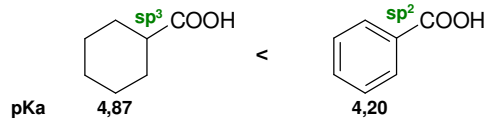
Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

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



Da bi došlo do rezonancije -COOH grupa i fenilno jezgro moraju biti u koplanarnom položaju!

Benzoeva kiselina je jača kiselina od cikloheksankarboksilne kiseline



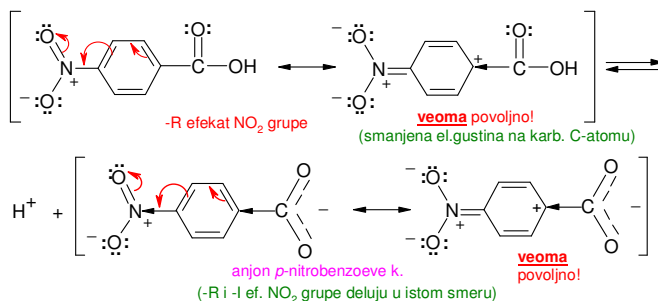
- Cikloheksankarboksilna k.
 - -COOH grupa je vezana za Csp^3 → cikloheksil-grupa je donator elektrona (+I) ka -COOH grupi.
- Benzoeva k.
 - -COOH grupa je vezana za Csp^2 → zbog Csp^2 preko koga je vezana za -COOH grupu, fenil-grupa je ovde, poput C=C veze (npr. kod akrilne k.) slabiji elektron donator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

Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

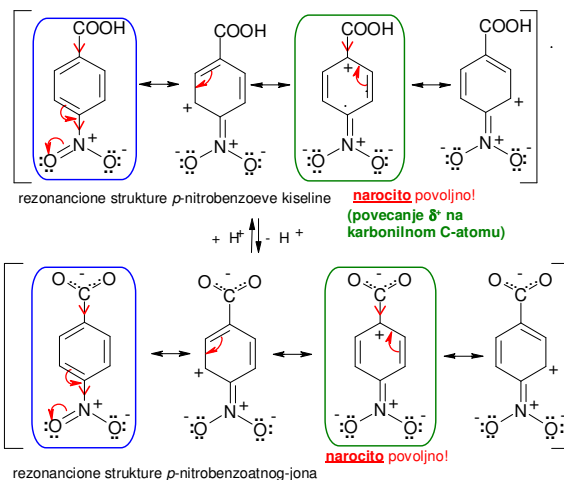
	pK_a	
Supstituent	p -	
NO_2	3,44	<p>-I efekat NO_2 grupe</p>
OH	4,58	<p>-I efekat OH grupe</p>

Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

p-nitrobenzoeva k.

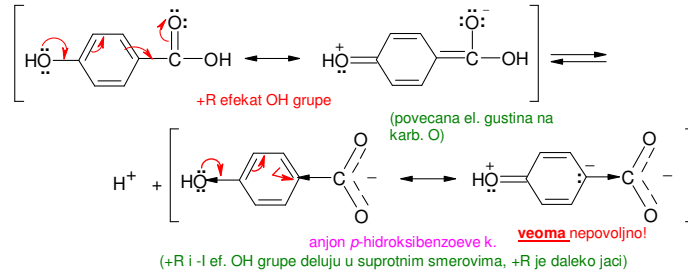


Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

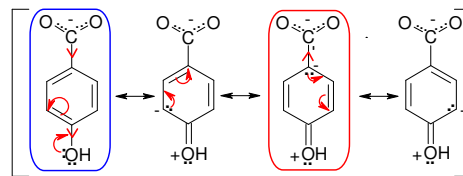
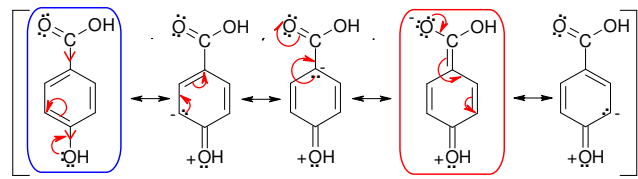


Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.

p-hidroksibenzoeva k.

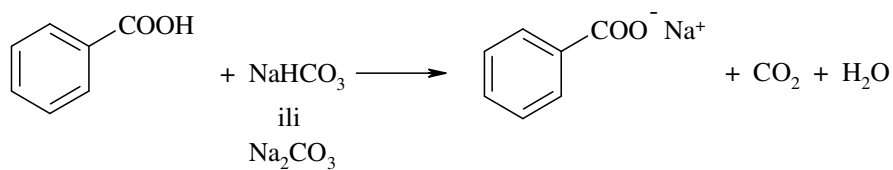
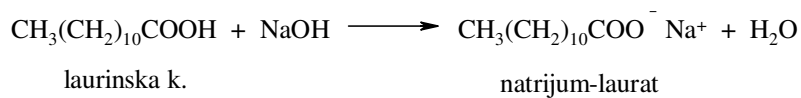
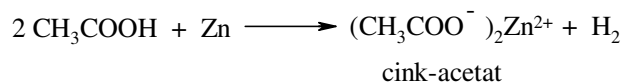


Kiselost benzoeve i supstituisanih benzoevih k.



rezonancione strukture *p*-hidroksibenzoatnog-jona

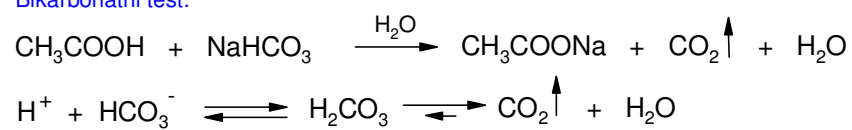
Dobijanje soli



Bikarbonatni test

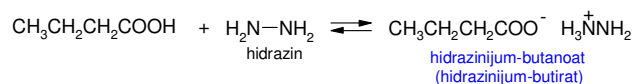
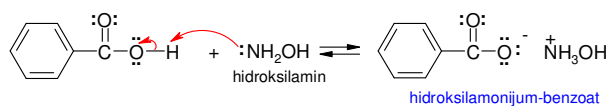
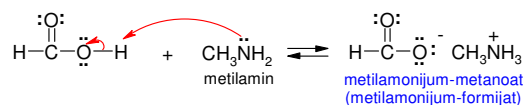
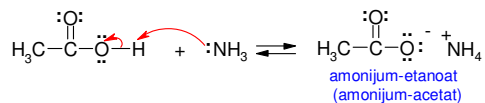
- Reakcija k.k. sa bikarbonatima (bikarbonatni test) je karakteristična za k.k.
- Za razliku od k.k. fenoli pokazuju negativan bikarbonatni test!

Bikarbonatni test:



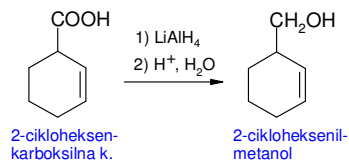
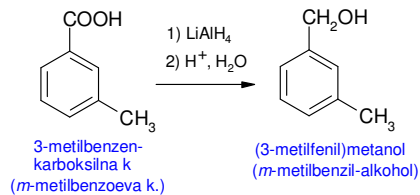
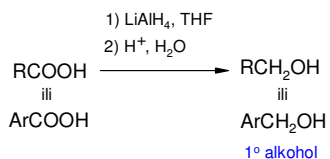
Reakcije sa amonijakom i derivatima amonijaka

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



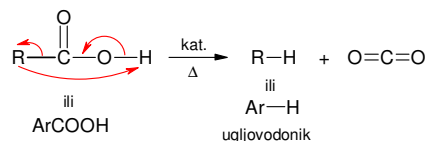
Redukcija

- Redukcija sa litijum-aluminijumhidridom (LiAlH₄)

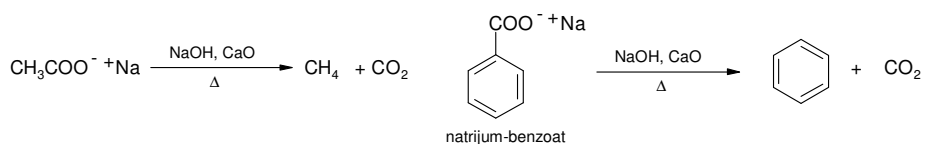


Dekarboksilacija

- Izdvajanje molekula CO₂ iz molekula k.k.

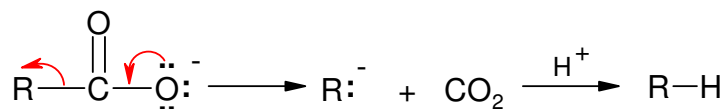


- Pri dekarboksilovanju k.k. ugljovodonični ostatak prima H⁺ iz -COOH grupe, uz nastajanje odgovarajućeg ugljovodonika i izdvanje CO₂.
- Reakcija se često vrši destilacijom soli k.k. u prisustvu "natron kreča" (smeša NaOH i CaO).



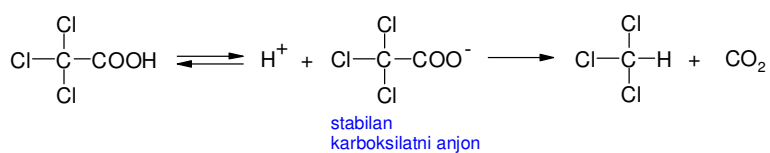
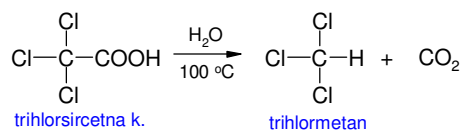
Dekarboksilacija

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

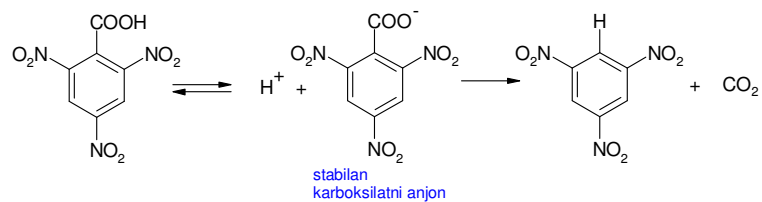
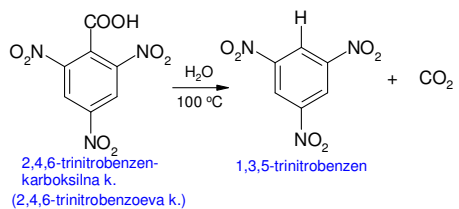


Dekarboksilacija

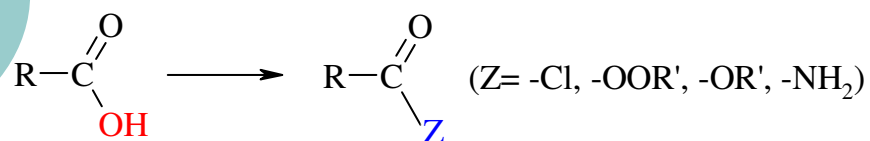
- Lako se dekarboksiluju npr. trihlorsirćetna i 2,4,6-trinitrobenzoeva k. – veoma jake k.



Dekarboksilacija

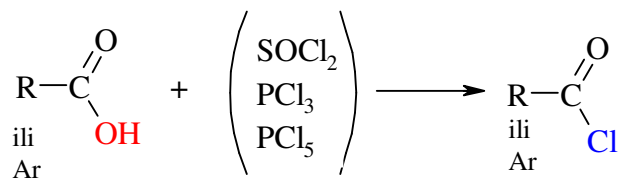


Prevođenje u derivate k.k.



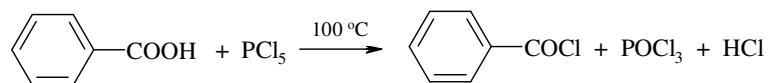
- prevođenje u hloride k.k. (alkanoil-hloridi)
- prevođenje u anhidride
- prevođenje u estre (alkil-alkanoati)
- prevođenje u amide (alkanamidi)

Prevođenje u hloride k.k.

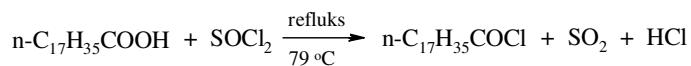
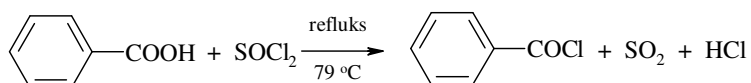


tionil-hlorid (SOCl_2) je najpogodniji

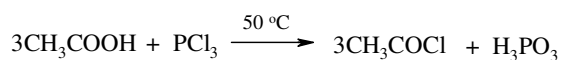
Prevođenje u hloride k.k.



benzoil-hlorid



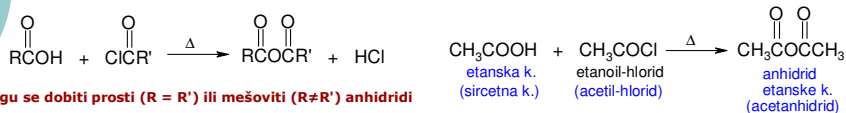
oktadekanoil-hlorid



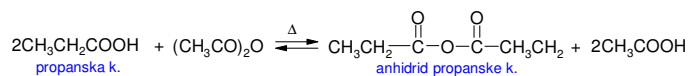
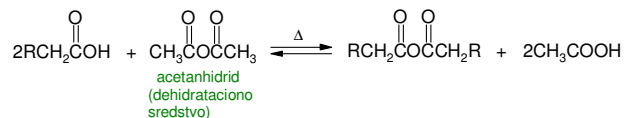
etanoil-hlorid
(acetil-hlorid)

Prevođenje u anhidride

○ Reakcijom k.k. sa alkanoil-hloridima

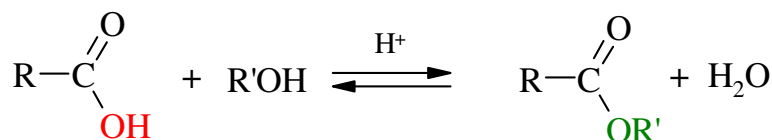


○ Reakcijom k.k. sa acetanhidridom

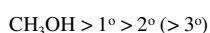


Prevođenje u estre. Esterifikacija

- Kiselo-katalizovana reakcija – katalizator H^+ jon



reaktivnost
pri esterifikaciji

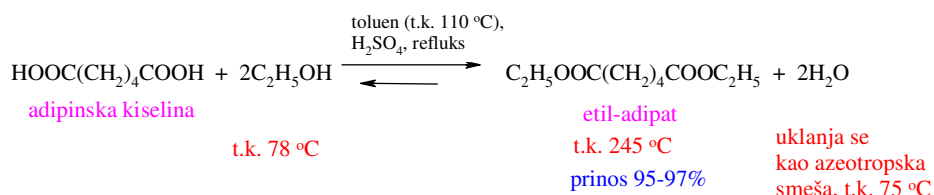
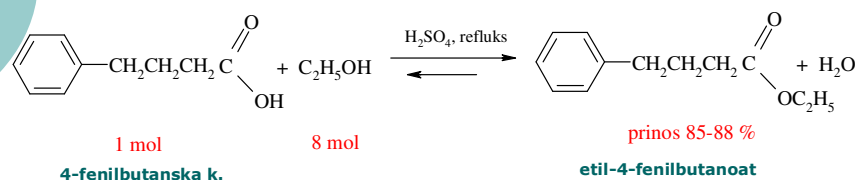


- Ravnoteža može da se pomeri prema estarskom proizvodu:
 - korišćenjem viška jednog od reaktanata (alkohol se uzima u višku) ili
 - selektivnim uklanjanjem jednog od proizvoda iz reakc. smeše.
- Reakcija u levo – hidroliza
- Reakcija u desno - esterifikacija

Prevođenje u estre. Esterifikacija

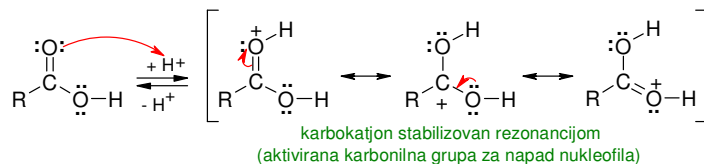
- U stanju ravnoteže izraz za konstantu ravnoteže esterifikacije, K_e , je:
 - $v_1 = v_2$
 - $k_1[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}] = k_2[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]$
- Reakcija esterifikacije spada u reakcije **nukleofilne acilne supstitucije**.
- Esterifikacija je kiselo-katalizovana adiciono-eliminaciona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

Prevođenje u estre. Esterifikacija

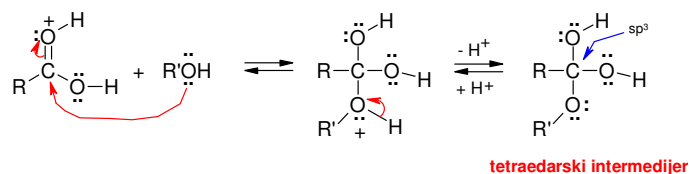


Mehanizam esterifikacije (kisela-kataliza)

- o Faza 1: protonovanje karboksilne grupe



- o Faza 2: nukleofilni napad alkohola (adicija)

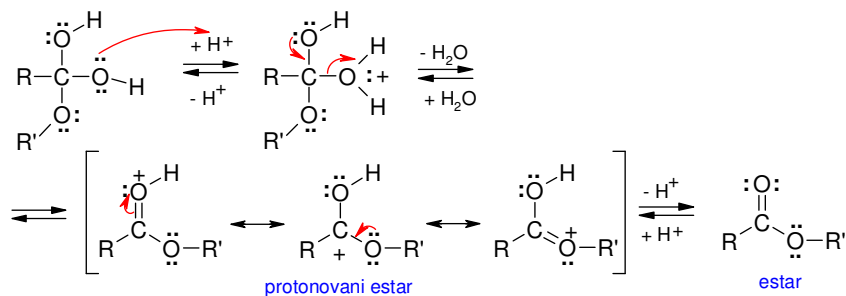


Mehanizam esterifikacije (kisela-kataliza)

- Tetraedarski intermedijer je ključan – podleže kiselokatalizovanom razlaganju u oba smera:
 - protonovanjem O alkoksi grupe (R'O) indukuje se eliminacija alkohola reversnim redosledom faza 1 i 2,
 - protonovanjem bilo kojeg O hidroksilne grupe (OH) uz eliminaciju H₂O nastaje estar (faza 3).

Mehanizam esterifikacije (kisela-kataliza)

- Faza 3: eliminacija vode

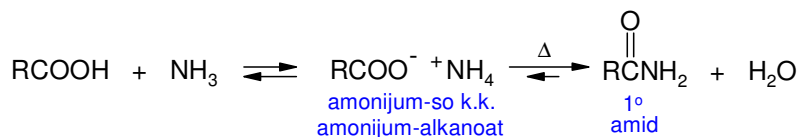


Mehanizam esterifikacije (kisela-kataliza)

- 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 adiciono-eliminaciona reakcija – nukleofil je H₂O, a eliminiše se alkohol.

Prevođenje u amide

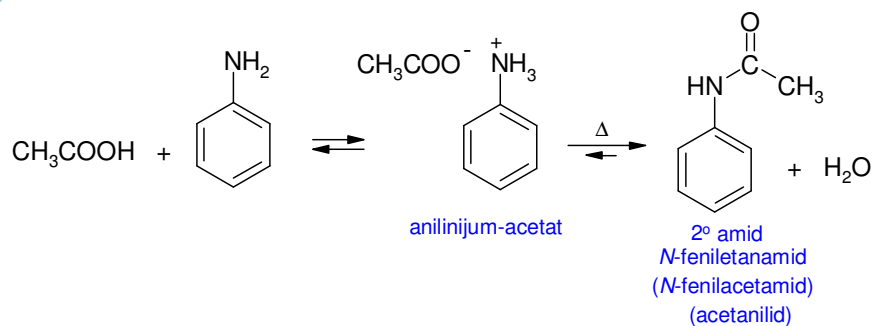
- Reakcijom termičke dekompozicije amonijum-soli k.k.



- Na povišenoj T termička disocijacija amonijum-soli postaje značajna, pa će u ravnoteži biti prisutne i znatne količine amonijaka i k.k.
- Dolazi do sporije, ali termodinamički favorizovanije reakcije amina i kiseline.
- Iz molekula k.k. i NH₃ (nukleofil) adiciono-eliminacionom reakcijom nastaje amid.

Prevođenje u amide

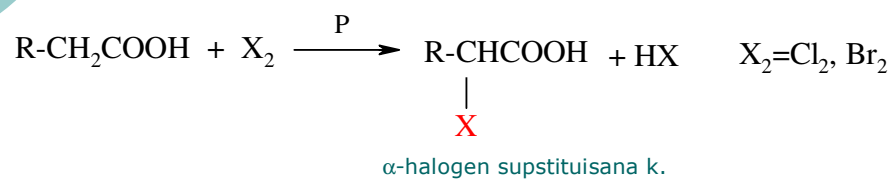
- Analogno reaguju 1° i 2° amini (alifatični i aromatični) – nastaju 2°, odnosno, 3° amidi!



Supstitucija na alkil- ili aril-grupi

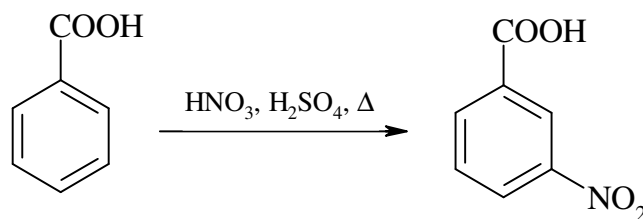
- Alfa-halogenovanje alifatičnih k.
- EAS

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

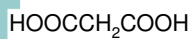


EAS

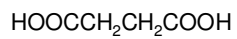
-COOH:
dezaktivira i diriguje supstituciju u meta položaju



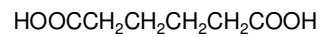
Dikarboksilne kiseline



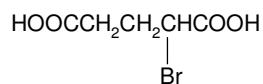
malonska k.
(propan-dikiselina)



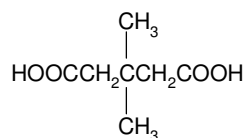
ćilibarna k.
(butan-dikiselina)



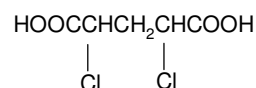
adipinska k.
(heksan-dikiselina)



2-brompentan-dikiselina

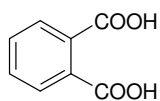


3,3-dimetilpentan-dikiselina

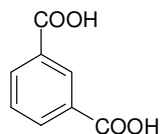


2,4-dihlorpentan-dikiselina

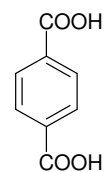
Dikarboksilne kiseline



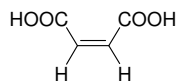
1,2-benzendikarboksilna
kiselina
(ftalna kiselina)



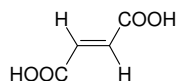
1,3-
(izoftalna kiselina)



1,4-
(tereftalna kiselina)



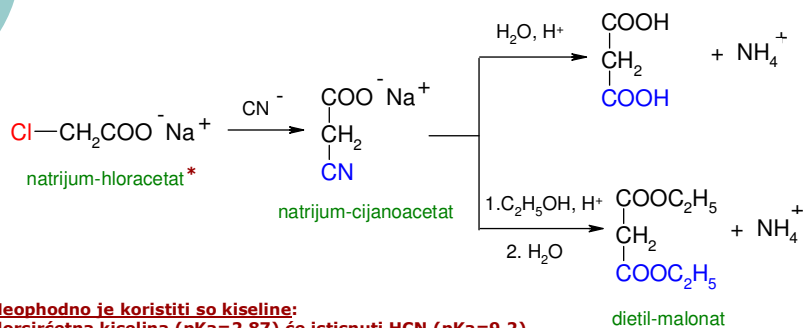
cis-2-buten-
dikiselina
(maleinska k.)



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

Dobijanje

dobijaju se metodama za monokarboksilne k. prilagođene dikarboksilnim k.



***Neophodno je koristiti so kiseline:**

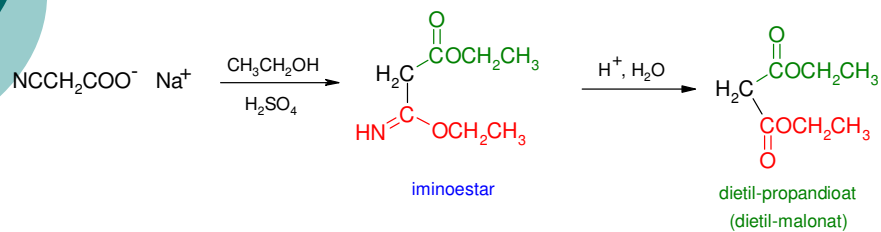
-hlorsirćetna kiselina (pKa=2,87) će istisnuti HCN (pKa=9,2)

iz soli (npr. KCN)

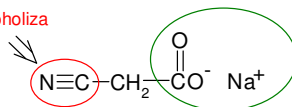
-HCN je otrovan i nestabilan (polimerizuje)

Dobijanje

svaka grupa se može dalje zasebno prevesti u derivat!

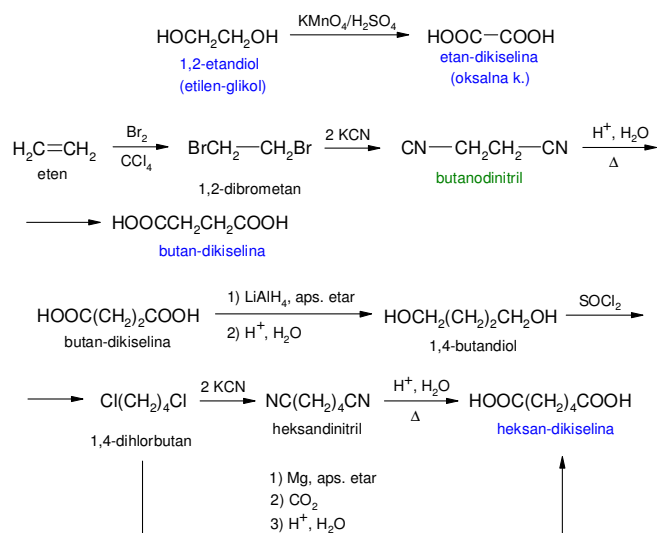


alkoholiza



esterifikacija

Dobijanje



Reakcije dikarboksilnih k.

- Kiselost
- Dekarboksilacija
- Dehidratacija
- Malonestarska sinteza

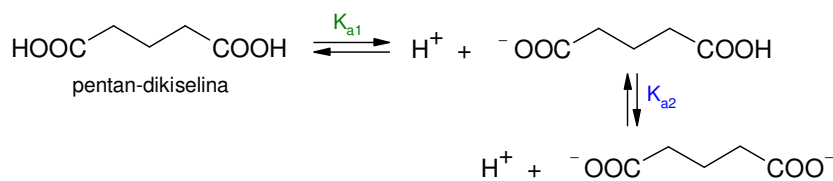
Kiselost

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

Kiselina		pK_{a1}	pK_{a2}
HOOC-COOH	oksalna	1,27	4,28
HOOCCH 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

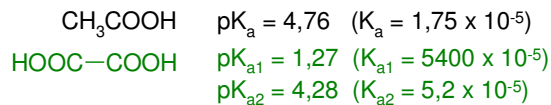
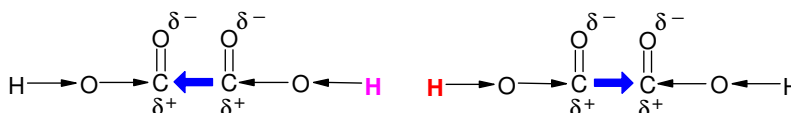
Kiselost

- Dikarboksilne k. imaju 2 K_a pri čemu je $K_{a1} > K_{a2}$ (teže je ukloniti H^+ iz anjona nego iz neutralnog molekula)



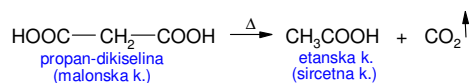
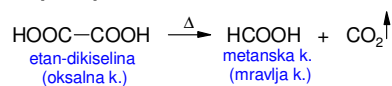
Kiselost

- 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.

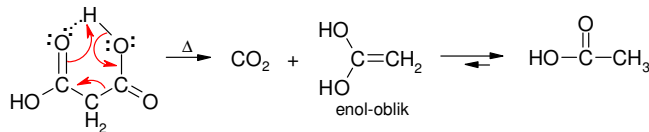


Dekarboksilacija

- Etan- i propan-dikiselina se dekarboksiluju



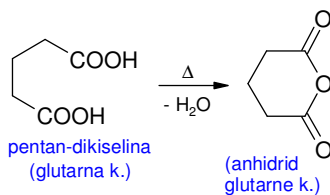
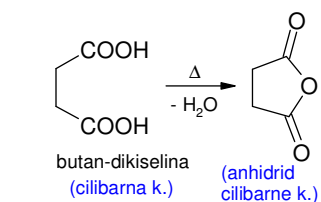
Lako dekarboksilovanje malonske kiseline:



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

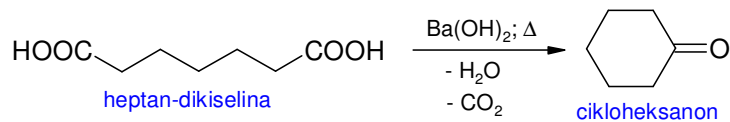
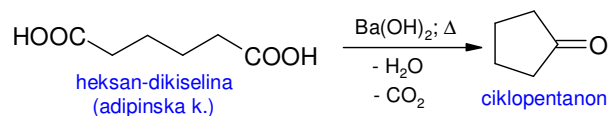
Dehidratacija

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



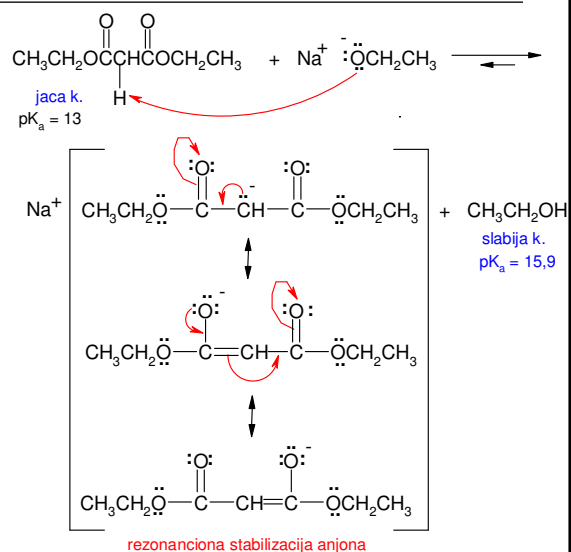
Dekarboksilacija+dehidratacija

- Heksan- i heptan-dikiselina zagrevanjem daju ciklične ketone



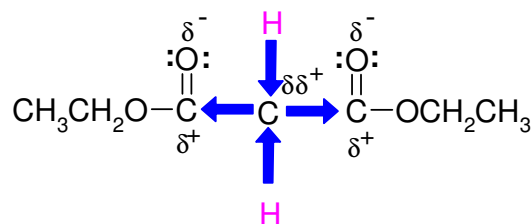
Dietil-malonat

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



Dietil-malonat

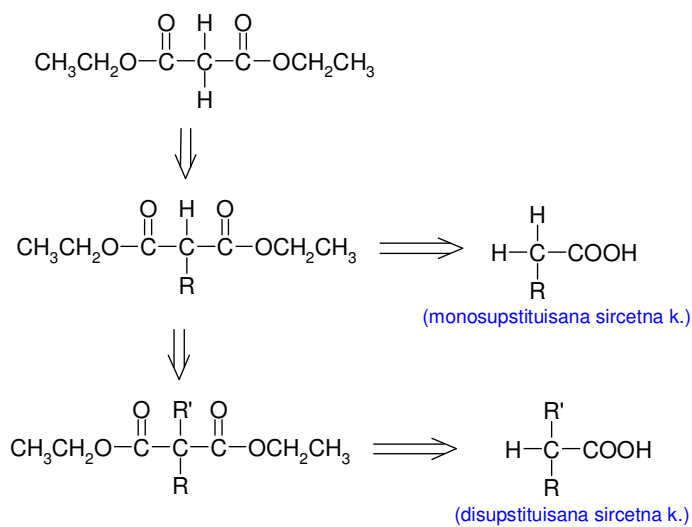
- U strukturi dietil-malonata H-atomi metilenske grupe su kiseli:
 - deluje "-I" efekat 2 karbonilne grupe (destabilizuje molekul - olakšava odlazak H^+)
 - anjon koji nastaje odlaskom H^+ je stabilizovan rezonancijom



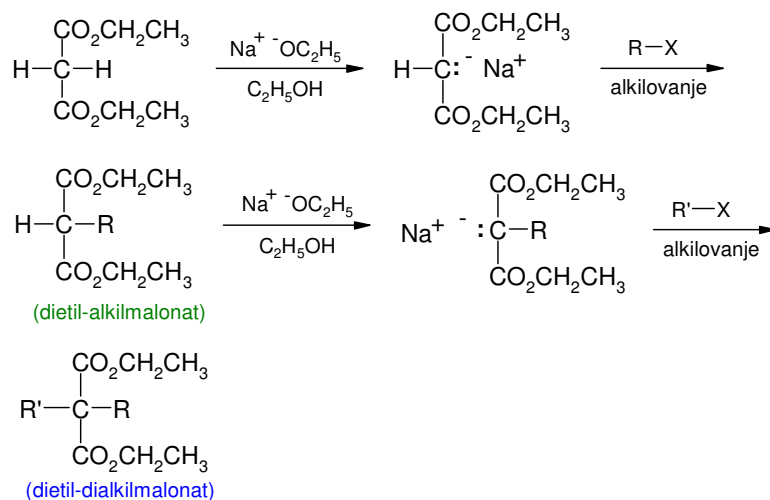
Malonestarska sinteza

- 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.

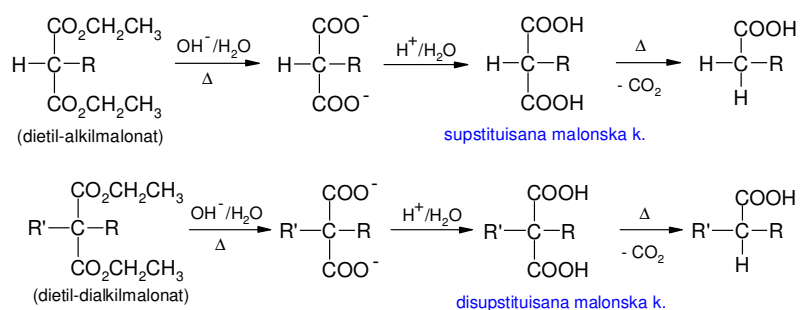
Malonestarska sinteza



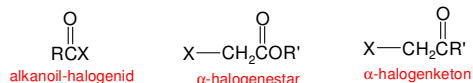
Malonestarska sinteza



Malonestarska sinteza



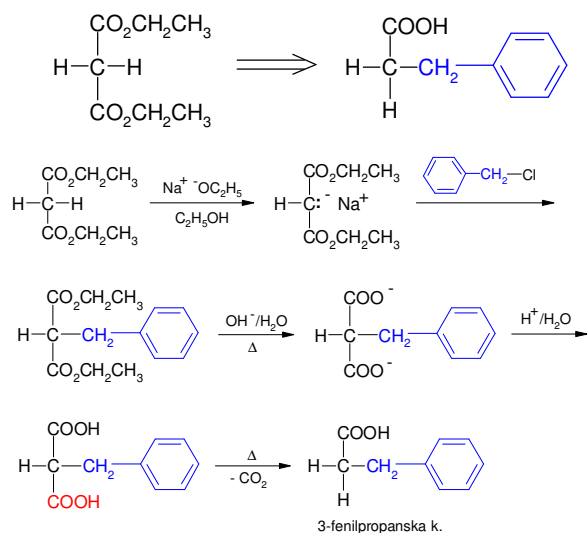
- Pravila i ograničenja S_N2 reakcija važe i za faze alkilovanja!!!
- Osim 1° i 2° halogenalkana mogu se koristiti i druga jedinjenja koja u molekulu sadrže polarizovanu vezu C→X:



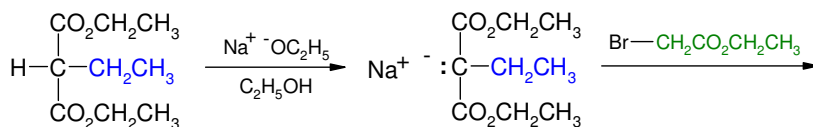
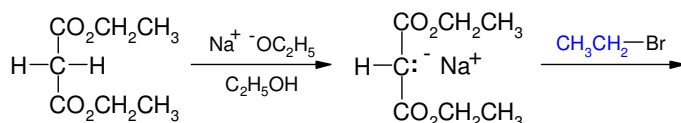
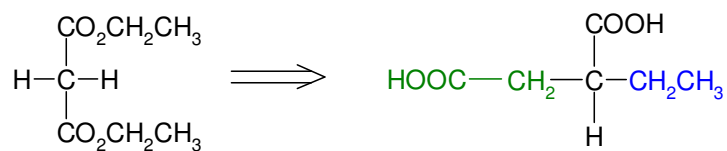
ZADATAK

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

Sinteza 3-fenilpropanske kiseline



Sinteza 2-etilbutan-dikiseline



α -halogensupstituisana k. bi istisnula slabiju, dietil-malonat, iz njene soli

Sinteza 2-etilbutan-dikiseline

