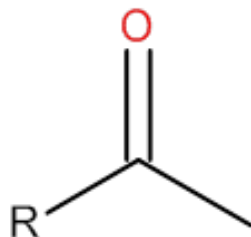


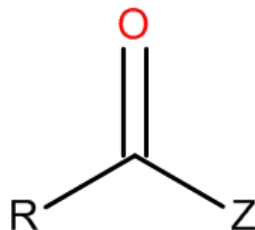
Karboksilne kiseline i derivati

Nukleofilne supstitucije na
karbonilnoj skupini

- Derivati karboksilnih kiselina nazivaju se još i **acilnim spojevima** jer sadrže acilnu skupinu.
- Opća formula **acilne skupine**:

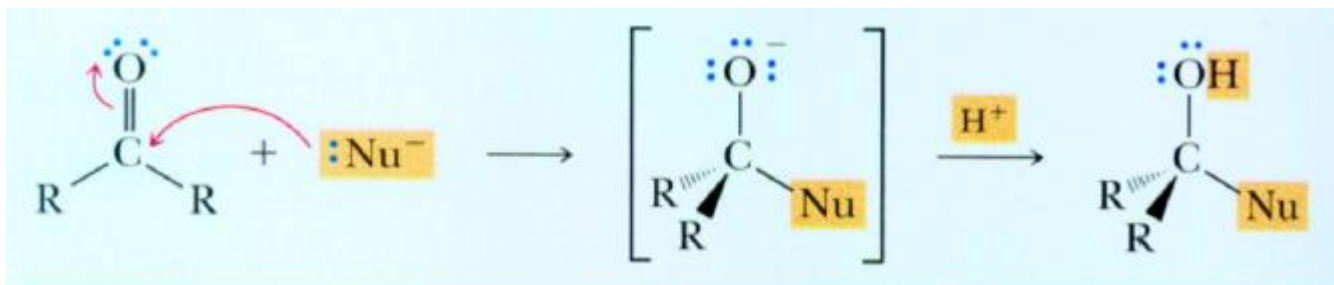


- Opća formula **derivata karboksilnih kiselina**:

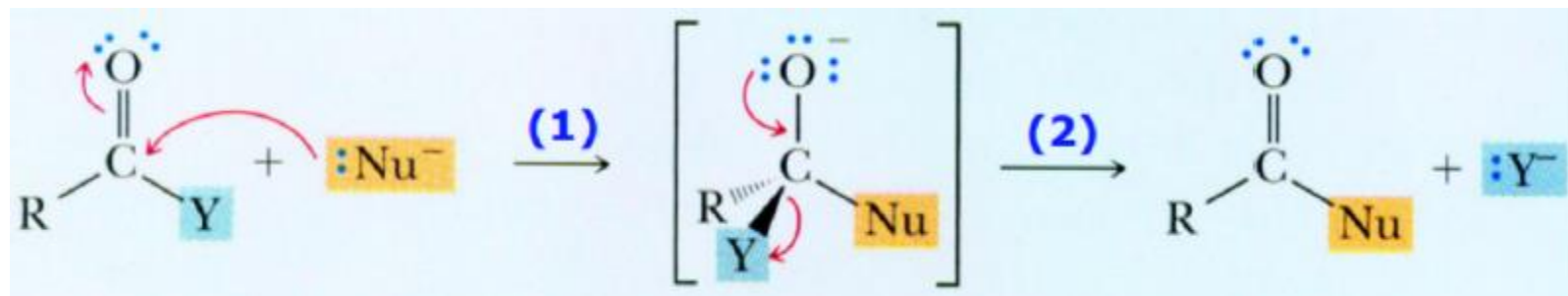


Prisjetimo se!

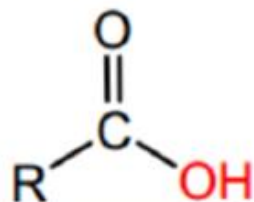
- Aldehidi i ketoni – nukleofilna adicija:



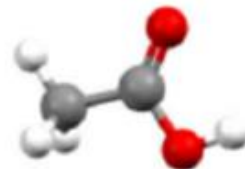
- Karboksilne kiseline i derivati - nukleofilna supstitucija:



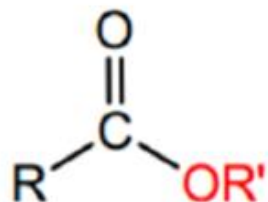
- Za razliku od aldehida i ketona, karboksilne kiseline i njihovi derivati podliježu reakcijama nukleofilne supstitucije.
- Do supstitucije dolazi zbog toga što ti spojevi imaju potencijalno dobre izlazne skupine.
- Izlazne skupine su nukleofili ili skupine koje se lako mogu u njih pretvoriti.
- Izlazne skupine (Z) za karboksilne kiseline i njihove derivate:



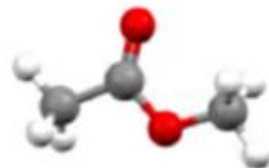
karboksilna
kiselina



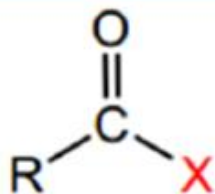
etanska kiselina
 $R = CH_3$



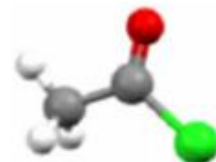
ester



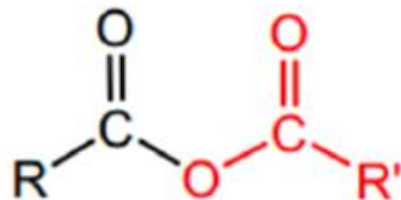
metil-etanoat
 $R, R' = CH_3$



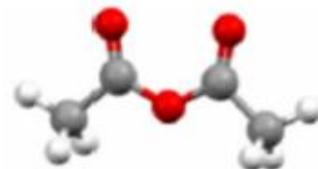
acil-halogenid



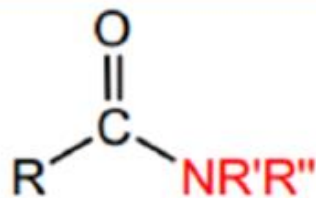
etanoil-klorid
 $R = CH_3, X = Cl$



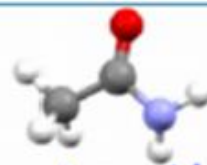
anhidrid
 $R = R'$
simetrični anhidrid



anhidrid etanske kiseline
 $R, R' = CH_3$



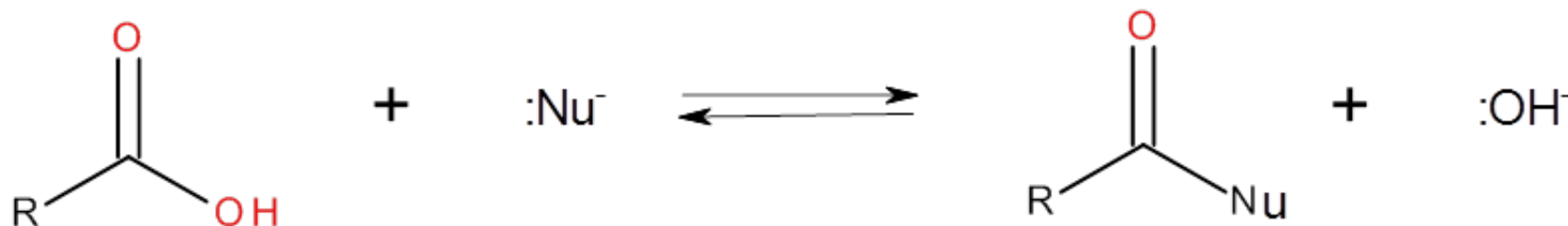
amid



etanamid
 $R = CH_3; R', R'' = H$

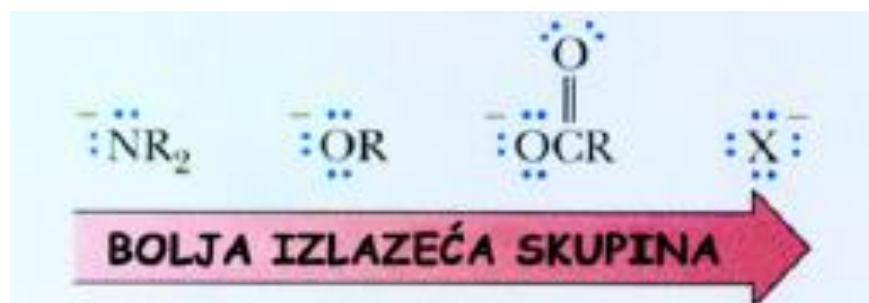
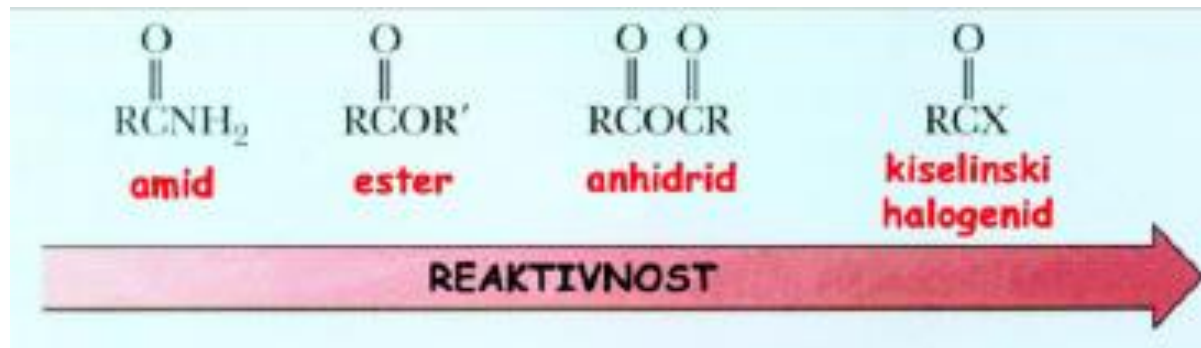
Reaktivnost karboksilnih kiselina i njihovih derivata

- Svi derivati karboksilnih kiselina mogu se dobiti reakcijama nukleofilne supstitucije iz karboksilnih kiselina i odgovarajućih nukleofilnih reagensa
- Opća jednađžba nukleofilne supstitucije:



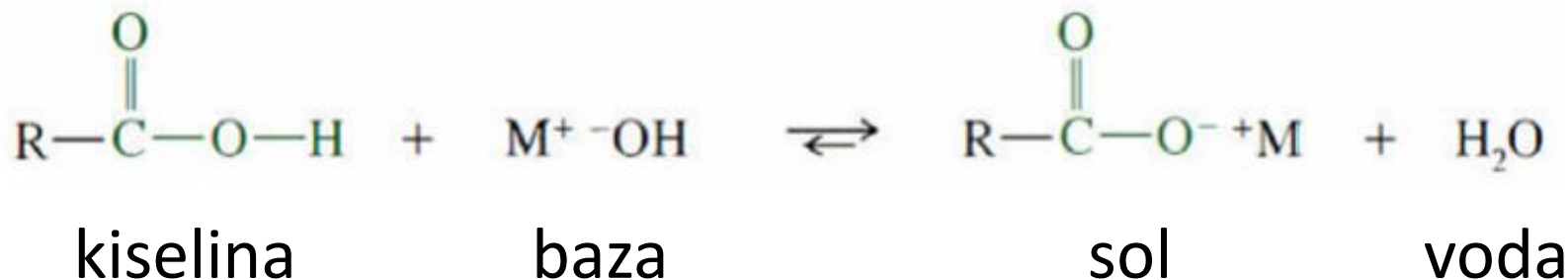
Priroda izlazne skupine i reaktivnost

- Izlazna skupina (Z) **odlazi s elektronskim parom** pomoću kojega je bila vezana na karbonilnu skupinu.
- Reaktivnost derivata karboksilnih kiselina prema nukleofilima može se predvidjeti:
 - a. Na osnovu sposobnosti otcjepljenja njihovih izlaznih skupina (što je stabilnija izlazna skupina, to je reaktivniji karboksilatni derivat)

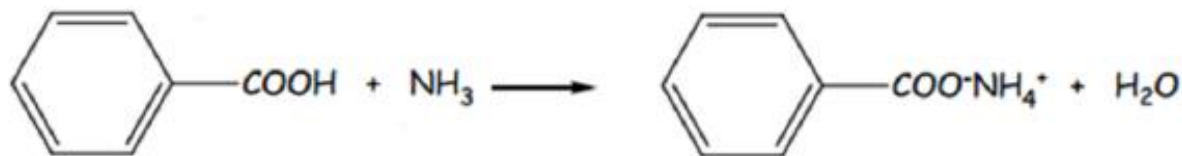


- b. Na osnovi jakosti veze između izlazne skupine i ugljikova atoma karbonilne skupine

Reakcije karboksilnih kiselina s bazama



natrijev-benzoat

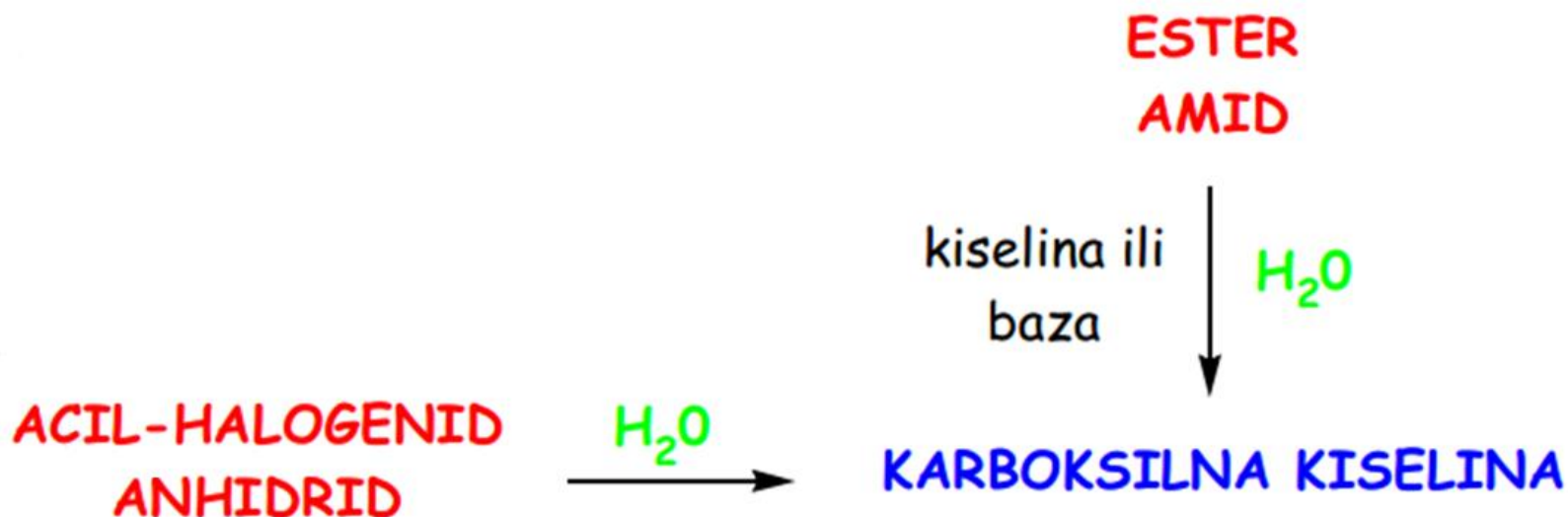


amonijev-benzoat



Hidroliza derivata karboksilnih kiselina

- Za derivate karboksilnih kiselina karakteristično je da hidrolizom (reakcijom s vodom), pod određenim uvjetima, ponovno daju karboksilne kiseline.



Karakteristične reakcije karboksilnih kiselina i derivata

1. Priprava estera – ESTERIFIKACIJA (O kao Nu)
2. Cijepanje vodom – HIDROLIZA (O kao Nu)
3. Priprava acil-halogenida (X kao Nu)
4. Priprava anhidrida (O kao Nu)
5. Priprava amida (N kao Nu)
6. Reakcije kiselina s bazama – NEUTRALIZACIJA
7. Redukcija (hidrid kao Nu)
8. Reakcije s organometalnim reagensima (C kao Nu)

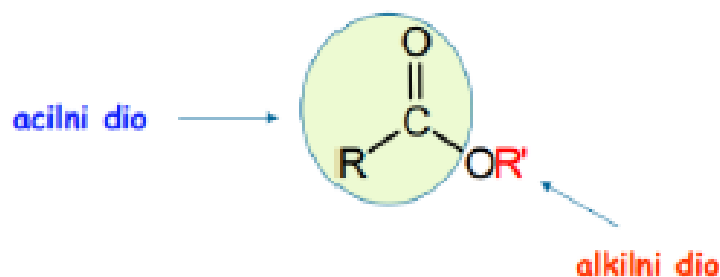
ESTERI

Esteri

- Esteri su najzastupljeniji derivati karboksilnih kiselina u prirodi.
- Najznačajniji prirodni esteri su masi i ulja.
- Mirisi voća i cvijeća potječu od estera.
- Mirisi prehrambenih proizvoda i kozmetičkih preparata sintetski su esteri.

Nomenklatura estera

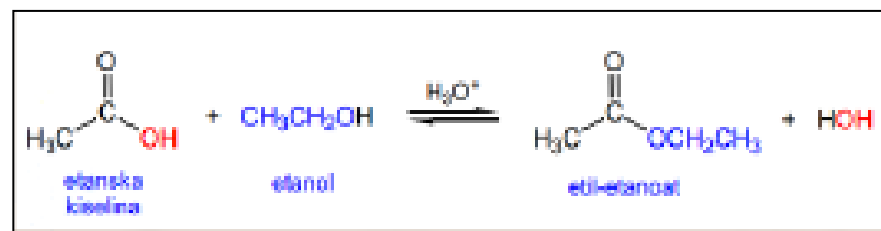
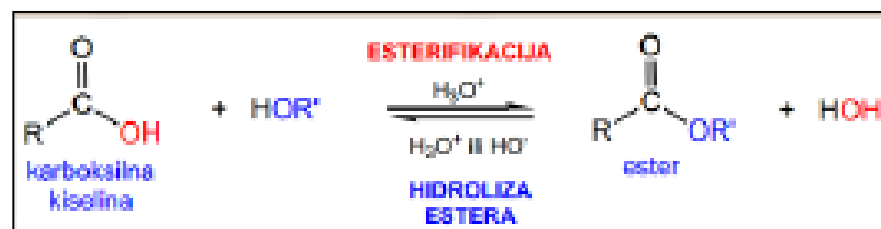
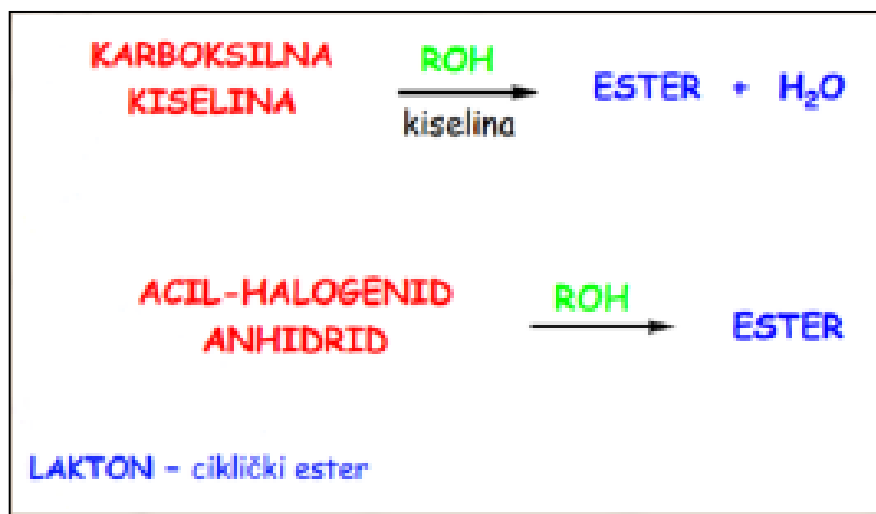
- Ime alkoholnog dijela na kisikov atom dodaje se imenu acilnog dijela
- U imenu acilnog dijela koje potječe od odgovarajuće kiseline nastavak **–ska kiselina** zamjenjuje se nastavkom **–OAT**



- Primjeri: etil-acetat, metil-benzoat

Priprava estera

- ESTERIFIKACIJA karboksilne kiseline je supstitucija hidroksilne skupine alkoksidnom.
- Povratna reakcija supstitucije alkoksidne skupine hidroksilnom naziva se HIDROLIZA



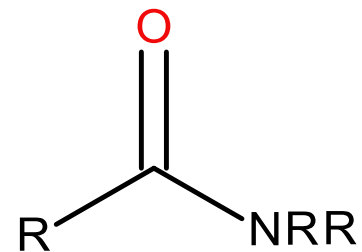
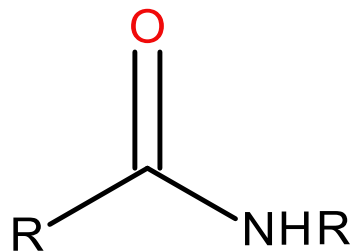
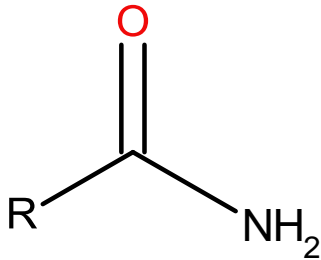
Fizikalna svojstva i upotreba estera

- Alifatski esteri su neutralne tekućine
- Molekule estera međusobno ne tvore vodikove veze (vrelište im je niže od vrelišta karboksilnih kiselina)
- Esteri manjih molekulskih masa imaju niska vrelišta
- Dobro se otapaju u organskim otapalima, a slabo u vodi

AMIDI

AMIDI

- Amidi mogu biti primarni, sekundarni i tercijski:



Nomenklatura amida

- *Primarni amidi*

U imenu odgovarajuće karboksilne kiseline nastavak **–ska kiselina**, odnosno **–karboksilna kiselina**, zamjenjuje se nastavkom **–AMID**.

Primjeri: etanamid, benzenaid

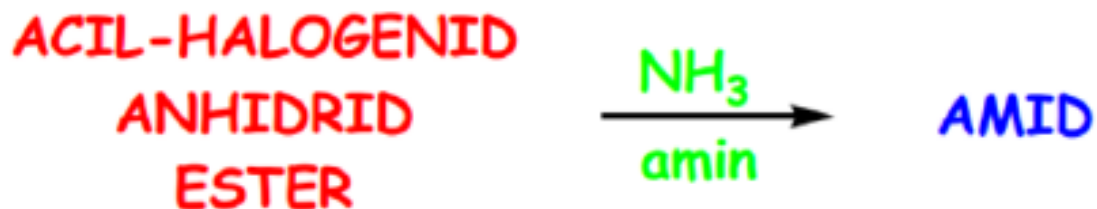
- *Sekundarni i tercijarni amidi*

Imenuju se kao **N**-supstituirani primarni **amidi**.

Primjeri: N-etilpropanamid, N,N-dimetiletanamid

Priprava amida

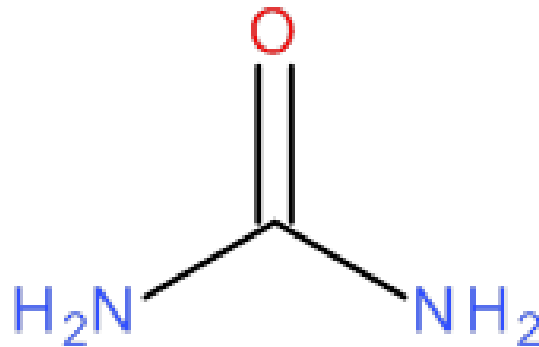
- Amidi se mogu dobiti iz acil-halogenida, anhidrida ili estera:



Fizikalna svojstva i upotreba amida

- Svi amidi karboksilnih kiselina neutralne su čvrste tvari pri sobnoj temperaturi osim formaldehida koji je tekućina.
- Vrelišta i tališta primarnih i sekundarnih amida dosta su visoka zbog mogućnosti stvaranja vodikovih veza među molekulama.
- Dobro su topljivi u vodi jer stvaraju vodikove veze s molekulama vode

- Primjena uree u poljoprivredi, industriji lijekova i plastičnih masa.



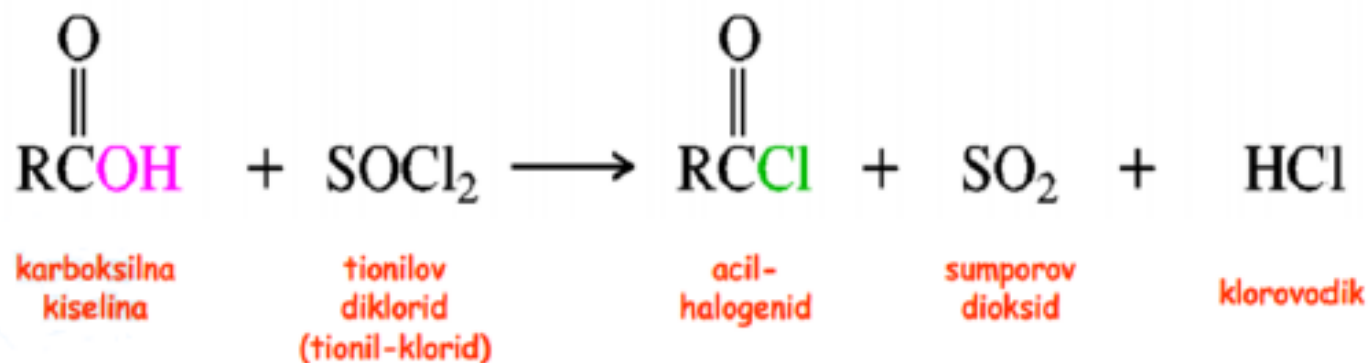
Slika: Strukturna formula uree

ACIL-HALOGENIDI

Nomenklatura kiselinskih-halogenida

- U imenu odgovarajuće lančaste karboksilne kiseline nastavak **–ska kiselina** zamjenjuje se nastavkom **–OIL HALOGENID**
- U imenu odgovarajuće sikličke karboksilne kiseline nastavak **–karboksilna kiselina** zamjenjuje se nastavkom **–KARBONIL HALOGENID**
- Primjeri: etanoil-klorid, cikloheksankarbonil-klorid, benzenkarbonil-klorid (benzoil-klorid)

Priprava acil-halogenida



Reagensi za prevođenje karboksilnih kiselina u kiselinske kloride:

SOCl_2 tionil-klorid
 $(\text{COCl})_2$ oksalil-klorid
 PCl_3
 PCl_5

ANHIDRIDI

Nomenklatura anhidrida

- *Simetrični anhidridi*

Riječ **anhidrid** stavlja se ispred imena odgovarajuće karboksilne kiseline

Primjer: anhidrid etanske kiseline (acetanhidrid)

- *Asimetrični anhidridi*

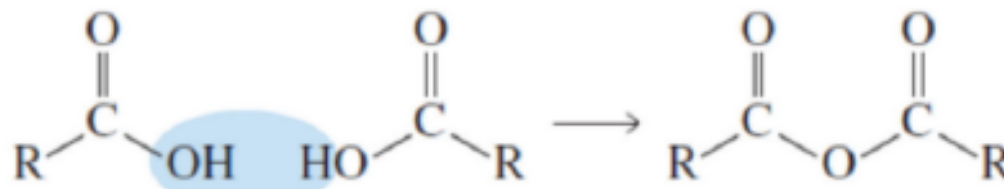
Nakon riječi **anhidrid** slijede imena karboksilnih kiselina abecednim redom

Primjer: anhidrid benzenkarboksilne i etanske kiseline (anhidrid benzojeve i octene kiseline)

Priprava anhidrida

- *Simetričnog anhidrida*

DEHIDRIRANJE – uklanjanje molekule vode iz dvaju molekula karboksilnih kiselina



- *Asimetričnog anhidrida*

Reakcija acil-halogenida i karboksilnih kiselina

