

DERIVATI KARBOKSILNIH KISELINA

Jedinjenja izvedena iz
karboksilnih kiselina

Podela derivata karboksilnih kiselina

Derivati kiselina (zamena –OH grupe u –COOH grupi)

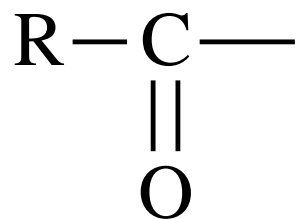
- hloridi kiselina
- amidi kiselina
- anhidridi kiselina
- estri kiselina

Supstituisane kiseline (Zamena H atoma u radikalu)

- halogenkarboksilne kiseline
- oksikarboksilne kiseline
- aminokarboksilne kiseline
- ketokarboksilne kiseline

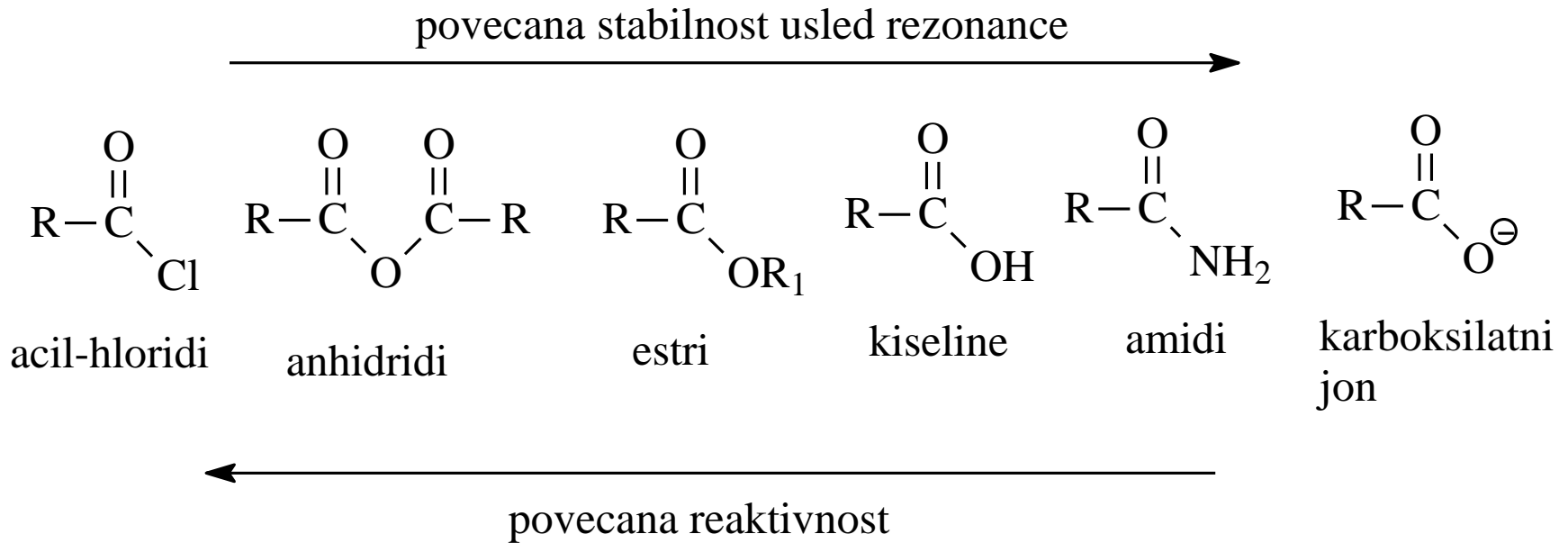
Derivati karboksilnih kiselina

- Nastaju zamenu –OH grupe u –COOH grupi kiselina nekim drugim atomom ili grupom
- Za ovu grupu jedinjenja karakterističan je acil ostatak



- Derivati kiselina u reakciji sa vodom ponovo daju karboksilne kiseline iz kojih su izvedeni

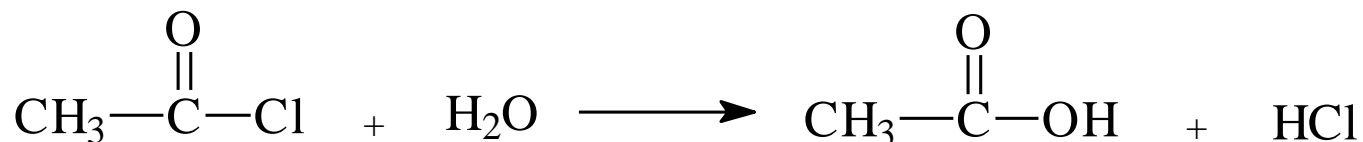
Reaktivnost derivata kiselina



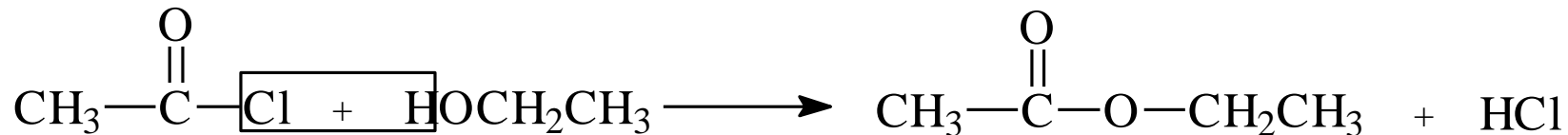
Hloridi kiselina - acilhloridi

Acilhloridi su veoma reaktivna jedinjenja koja se koriste u organskoj sintezi.

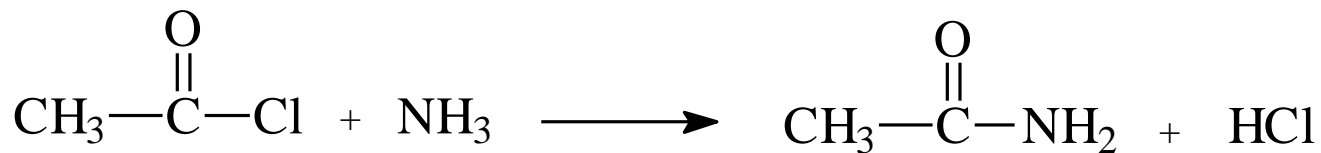
1. U reakciji sa vodom daju karboksilne kiseline



2. Sa alkoholima daju estre

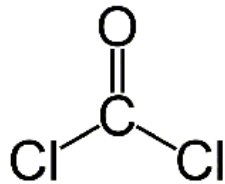


3. U reakciji sa amonijakom nastaju amidi kiselina



Fosgen

diamid ugljene kiseline Cl-CO-Cl



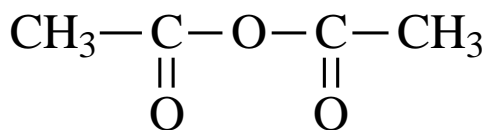
- Prvi put je upotrebljen u kombinaciji sa hlorom 19.12.1915. Niele, Belgija

- Gas, tačka ključanja 8 °C, miris na pokošeno seno
- Bojni otrov, zagušljivac
- Kratkotrajni bojni otrov (Zemlja, do 30 min)
- Deluje na pluća, skuplja se voda u plućima, otrovani umire u roku od 24 sata od gušenja
- U plućima se razlaže na CO₂ i hlor
- $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$
- Značajna sirovina u hemijskoj industriji
- Za proizvodnju toluen diizocijanata a zatim poliuretana
- Za proizvodnju polikarbonata

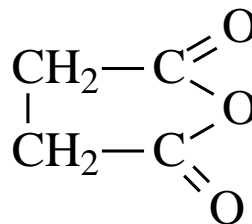


Anhidridi karboksilnih kiselina

- Sadrže dva acil-ostatka vezana kiseoničnim mostom
- Reaktivniji su od karboksilnih kiselina
- Monokarboksilne kiseline daju aciklične a dikarboksilne kiseline ciklične anhidride.

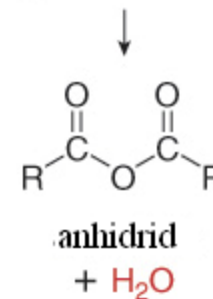
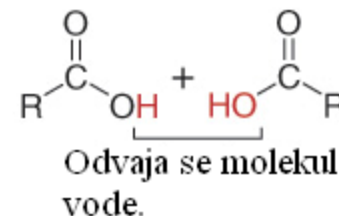


anhidrid monokarboksilne kiseline
anhidrid sircetne kiseline
aciklican



anhidrid dikarboksilne kiseline
anhidrid cilibarne kiseline
ciklican

Reč anhidrid znači bez vode. Odstranjivanjem jednog molekula vode iz dva molekula karboksilnih kiselina nastaju anhidridi.

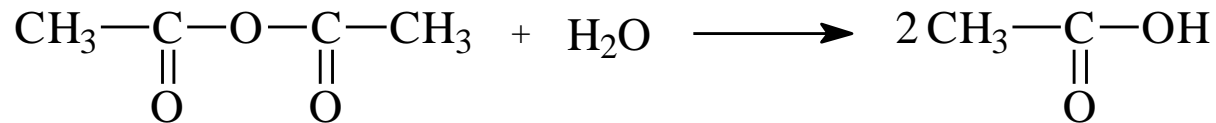


Anhidridi karboksilnih kiselina

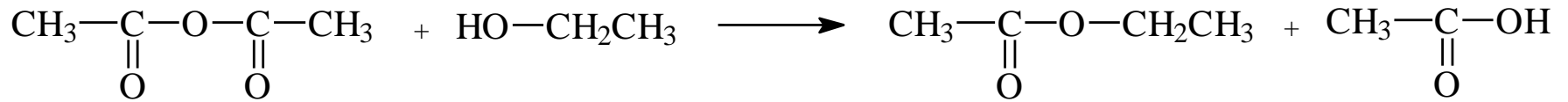
Hemijske osobine

Daju slične hemijske reakcije kao i hloridi kiselina

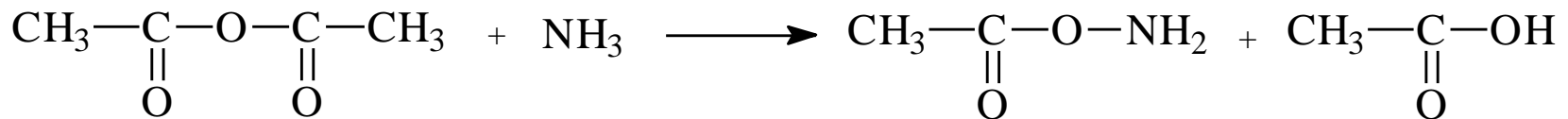
1. Sa vodom daju karboksilne kiseline



2. Sa alkoholima daju estre



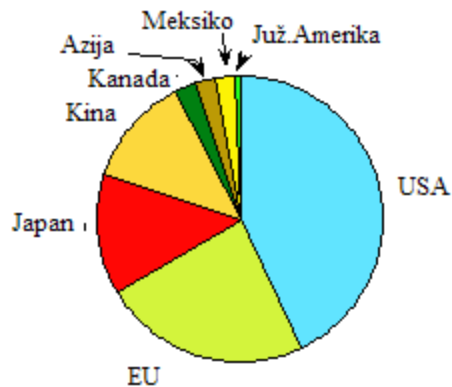
3. Sa amonijakom daju amide



Anhidrid sirćetne kiseline

Acetanhidrid

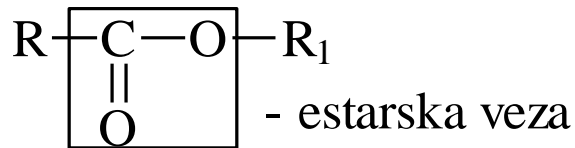
- Proizvodi se reakcijom metil-etanoata i ugljenmonoksida
 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$
 - Koristi se kao reagens za acetilovanje (jeftiniji je od acetil-hlorida).
 - Koristi se najviše za proizvodnju celuloza acetata i aspirina



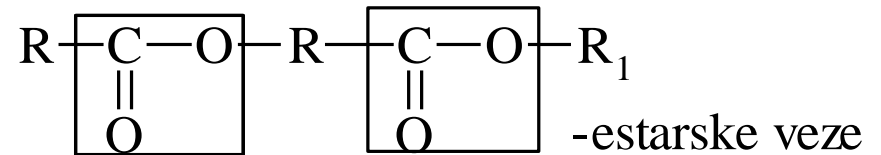
Proizvodi od celuloza acetata

Estri karboksilnih kiselina

- Estri karboksilnih kiselina nastaju zamenom –OH iz karboksilne grupe alkoksidnim ostatkom.
- Postoje estri monokarboksilnih i dikarboksilnih kiselina koji sadrže dve estarske veze (dvostruki estri).



estar monokarboksilne kiseline

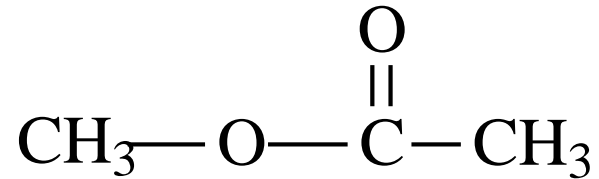


estar dikarboksilne kiseline

Estri karboksilnih kiselina

Nomenklatura

- Nazivaju se prema kiselini i alkoholu iz kojih su dobijeni.
- **IUPAC pravilo:**
- Prvo se označava ime alkil grupe alkohola, a zatim sledi ime kiseline, s tim što se umesto nastavka **-ska** za kiselinu, stavlja nastavak **-oat**.



metil-etanoat

Trivijalna nomenklatura:

Metil-estar etanske (sirćetne) kiseline

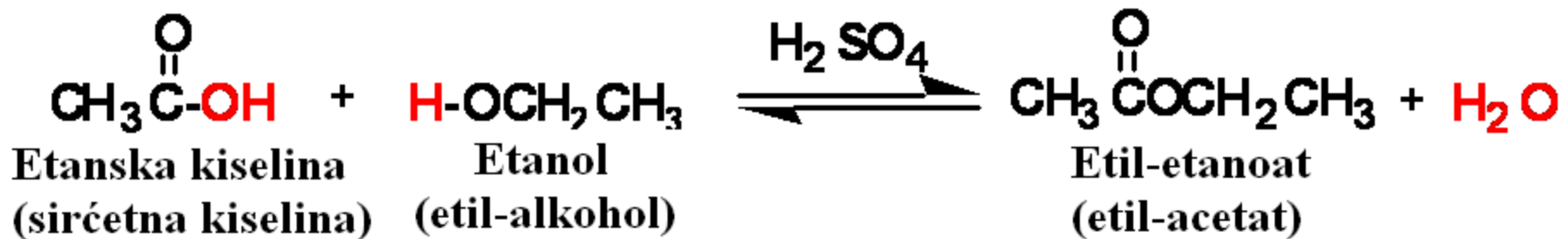
Metil-acetat

Estri karboksilnih kiselina

Dobijanje - esterifikacija

Reakcija esterifikacije se koristi za dobijanje estara

Karboksilna kiselina i alkohol reaguju u prisustvu kiselog katalizatora, kao što je koncentrovana sumporna kiselina.



Reakcija esterifikacije je povratna reakcija.

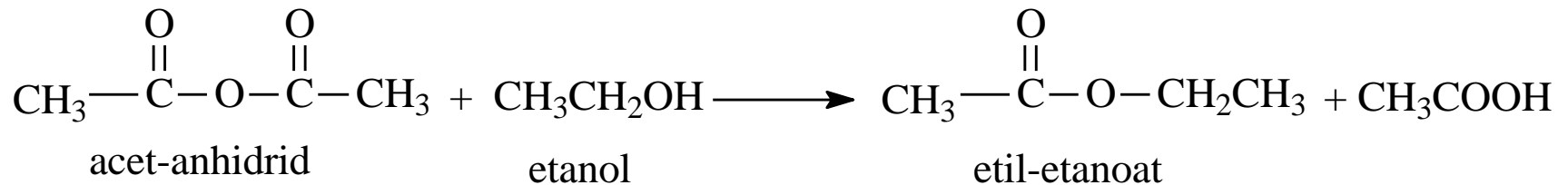
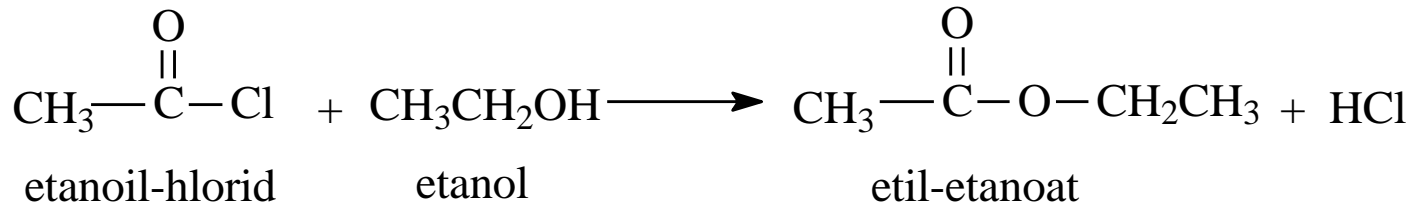
Ravnoteža se može pomerati u bilo kom pravcu promenom eksperimentalnih uslova (primena L Šateljjeovog principa)

Estri karboksilnih kiselina

Dobijanje – ostali načini

Estri se mogu dobiti reakcijom acil-halogenida i alkohola i reakcijom anhidrida kiselina i alkohola.

Reakcije su brze i nepovratne.



Estri karboksilnih kiselina

Hemijske osobine – hidroliza estara

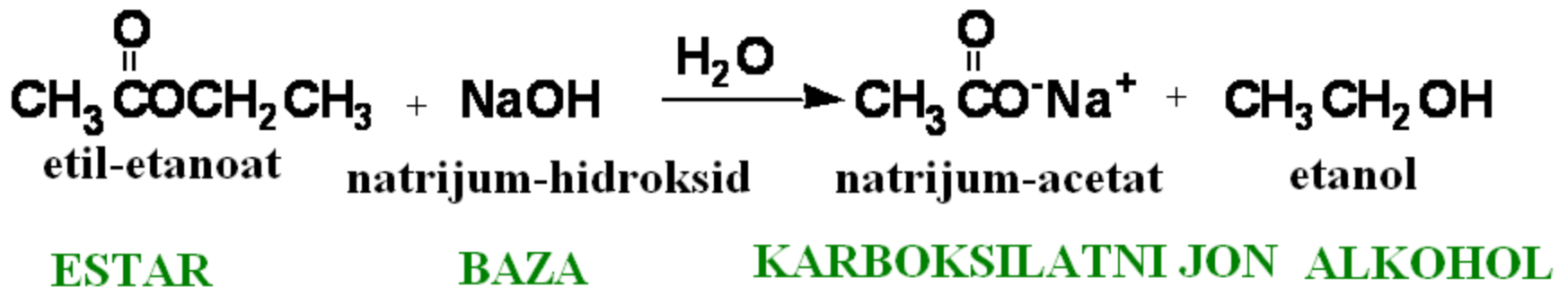
- Razlaganje estara na karboksilnu kiselinu i alkohol
 - Dodavanje vode radi raskidanja estarske veze
 - Obrnuta reakcija od esterifikacije

 - **Kisela hidroliza:** karboksilne kiseline + alkohol

 - **Bazna hidroliza:** karboksilatni jon + alkohol
- SAPONIFIKACIJA**

Estri karboksilnih kiselina bazna hidroliza estara

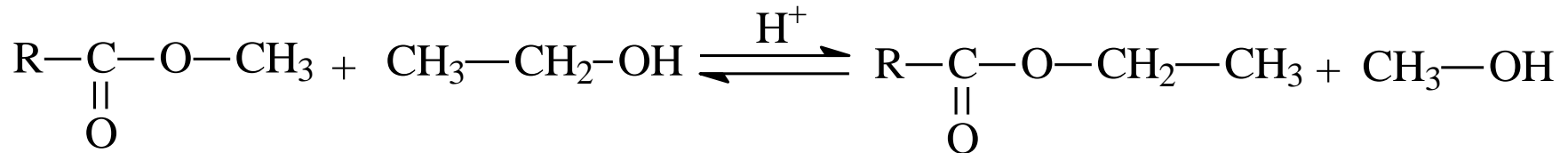
- Bazna hidroliza estara naziva se saponifikacija
- Saponifikacija se koristi za izradu sapuna
- Bazna hidroliza se izvodi u vrelin rastvorima baza, kao što je NaOH
- Karboksilna kiselina reaguje sa hidroksidnim jonom pri čemu nastaje karboksilatni jon
- Jedan mol baze je potreban za svaki mol estra



Estri karboksilnih kiselina

Transesterifikacija

- Zagrevanjem estra sa nekim alkoholom dobija se drugi estar
- višak reagensa dovodi do pomerenja ravnoteže
- Ova reakcija je osnova za proizvodnju biodizela

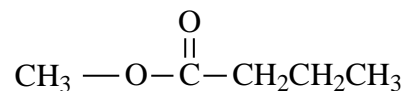
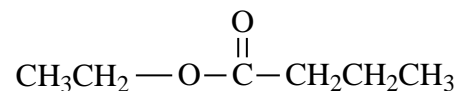
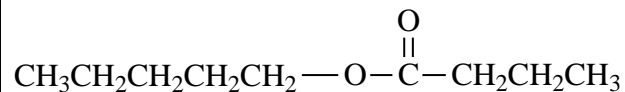


Estri karboksilnih kiselina

- Jedinjenja iz grupe estara se nalaze u svih ćelijama: osnovni su sastojci masti, ulja i voskova, poznati su fosfatni estri šećera i oni koji se nalaze u nukleinskim kiselinama i fosfolipidima
- Primena: rastvarači i arome

Estri često imaju aromu voća i cveća ili aroma voća ili cveća potiče od njih

Estar	Aroma
Izopentenil-acetat	Banana
N-pentenil-butirat	Kajsija
Izopentenil-izovalerat	Jabuka
Etil-butirat	Kruška
Etil-heptanoat	Konjak
Etil-nonat	Cveće
Metil-butirat	Ananas
Oktil-acetat	narandža

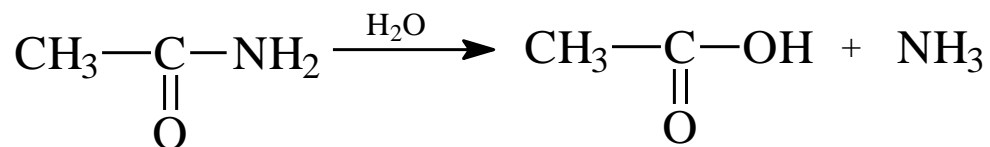


Amidi karboksilnih kiselina

- Amidi karboksilnih kiselina nastaju zamenom –OH iz karboksilne grupe amino grupom.
- Amidi su amfoterna jedinjenja

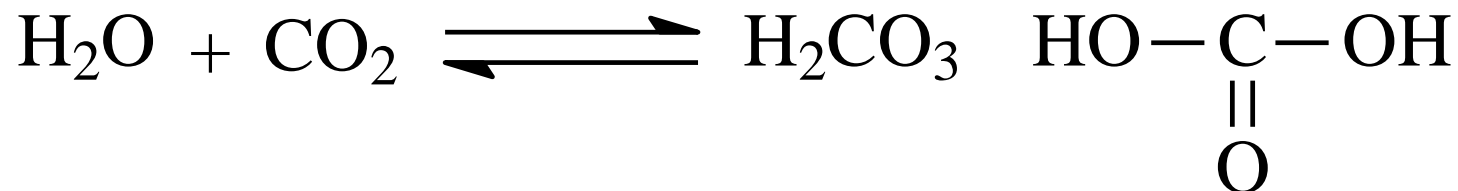


- Hidrolizom daju karboksilnu kiselinu iz koje su nastali i amonijak

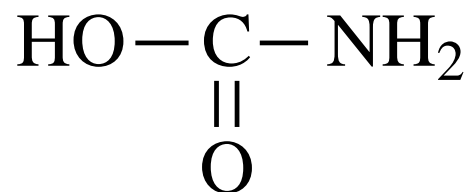


Diamid ugljene kiseline

Karbamid (urea)



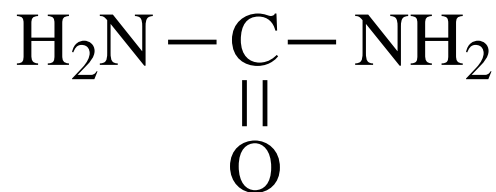
UGLJENA KISELINA



monoamid

karbaminska

kiselina



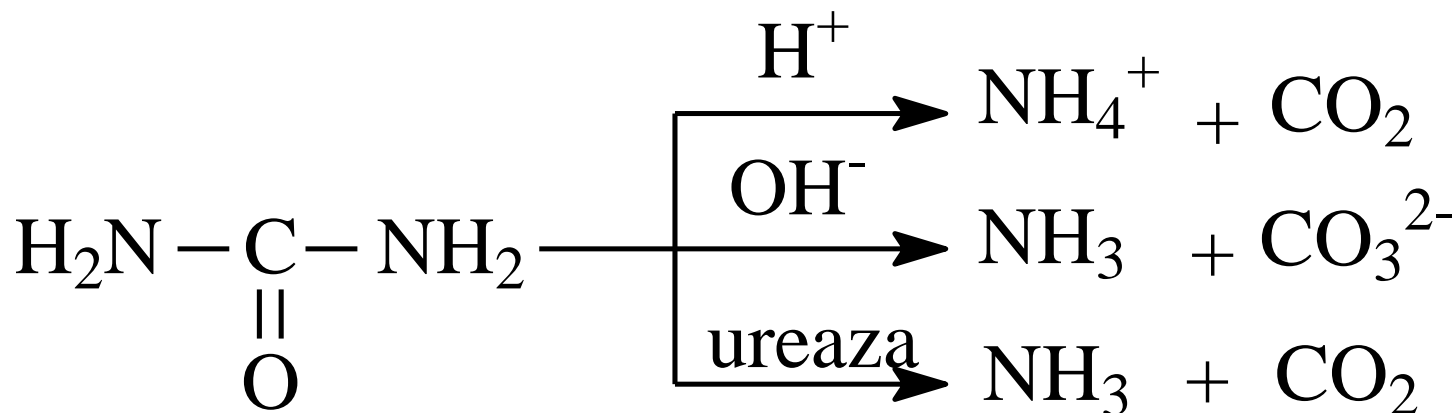
diamid

karbamid

urea

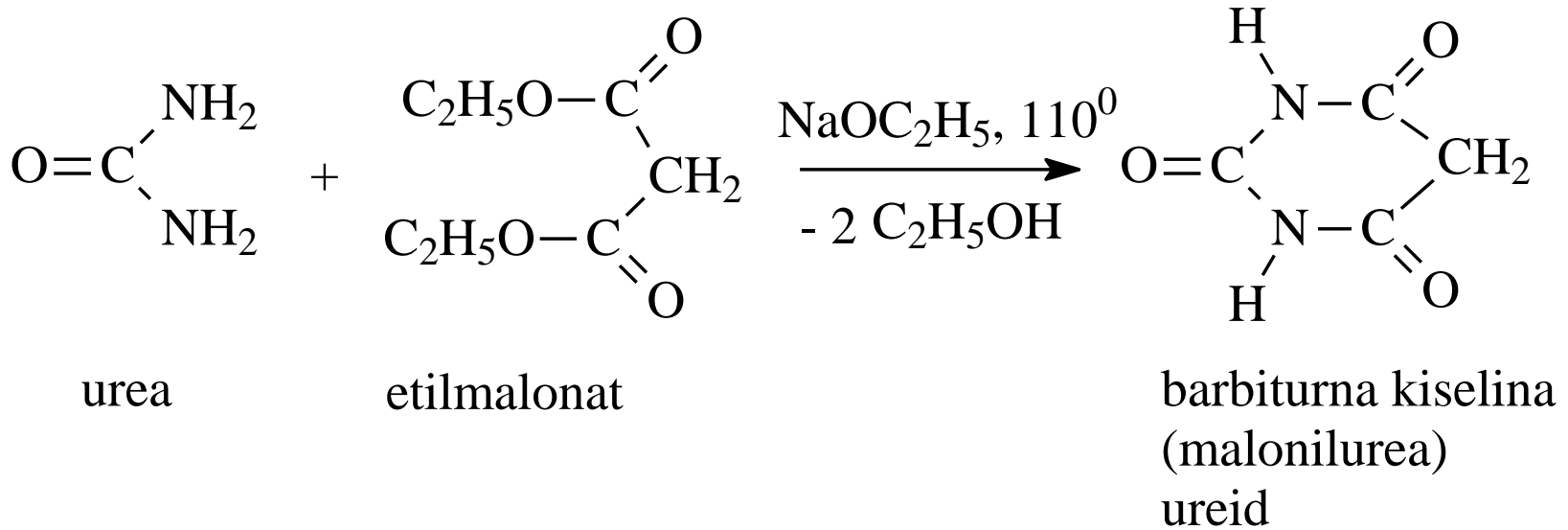
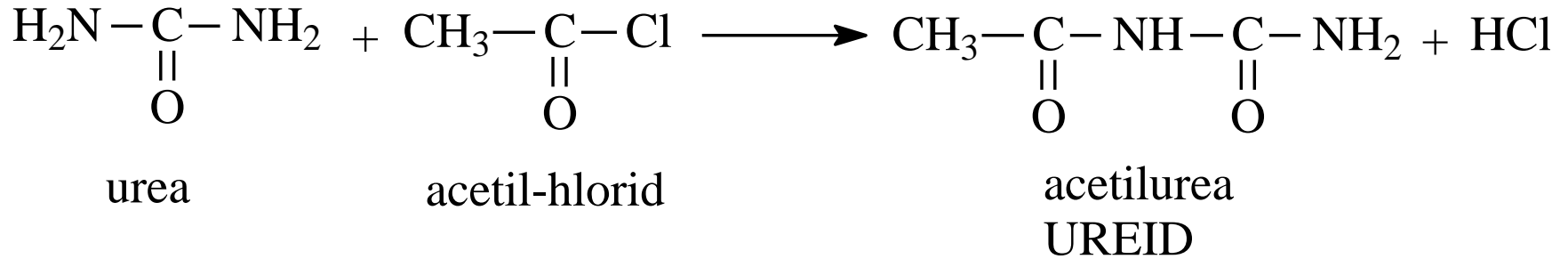
Dobijanje i upotreba karbamida

- Industrijski se dobija iz CO_2 i NH_3
- $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
- koristi se kao azotno đubrivo
- proizvodnja plastičnih masa



UREIDI

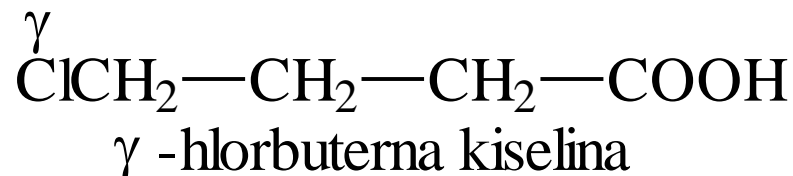
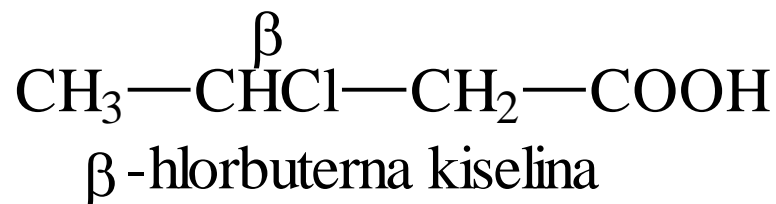
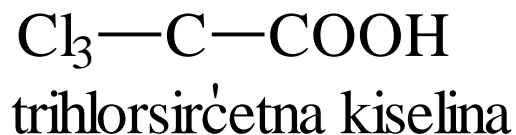
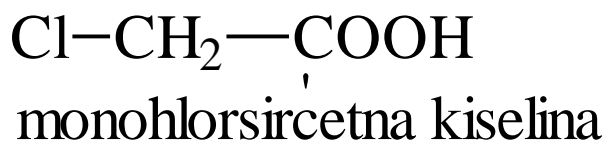
Acil derivati karbamida



Supstituisane kiseline

Halogenkarboksilne kiseline

- prema broju halogenih atoma mogu biti mono-, di-, tri- , ili polihalogenkarboksilne kiseline, a
- prema položaju halogena u odnosu na karboksilnu grupu su α , β , γ , itd., halogenkarboksilne kiseline.



Prisustvo halogena pojačava kiselost halogenkarboksilnih kiselina Induktivni efekat

Uticaj na kiselost

F>Cl>Br>I

$\alpha > \beta > \gamma$

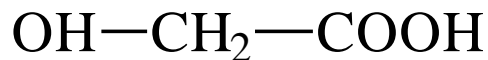
tri>di>mono

Kiselina	K_a
Sirćetna kiselina	$0,176 \cdot 10^{-4}$
Monohlorsirćetna	$14 \cdot 10^{-4}$
Monobromsirćetna	$13,8 \cdot 10^{-4}$
Monojodsirćetna	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Dihlorsirćetna	$332 \cdot 10^{-4}$
Trihlorsirćetna	$2000 \cdot 10^{-4}$
Buterna	$0,15 \cdot 10^{-4}$
α -monohlorbuterna	$14 \cdot 10^{-4}$
β -monohlorbuterna	$0,89 \cdot 10^{-4}$
γ -monohlorbuterna	$0,26 \cdot 10^{-4}$

Oksikarboksilne kiseline

- Sadrže hidroksilnu grupu kao supstituent u radikal
- aciklične i ciklične
- monokarboksilne monooksi, dikarboksilne dioksi, dikarboksilne monooksi i trikarboksilne monooksi kiseline
- Prema položaju hidroksilne grupe mogu biti α -oksi, β -oksi i γ -oksi kiseline.

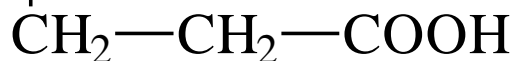
Monokarboksilne monooksi kiseline



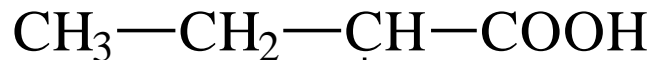
oksisirćetna (glikolna) kiselina



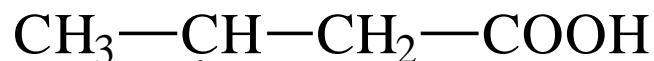
α -oksipropionska (mlečna) kiselina



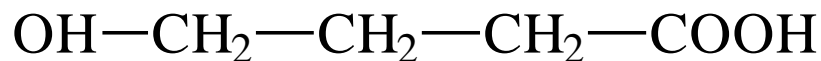
β -oksipropionska kiselina



α -oksibuterna kiselina



β -oksibuterna kiselina



γ -oksibuterna kiselina

Oksikiseline su jače kiseline od odgovarajućih zasićenih kiselina

Kiselina	K_a
Sirćetna kiselina	$0,175 \cdot 10^{-4}$
Oksisirćetna kiselina	$152 \cdot 10^{-4}$
Propionska kiselina	$0,134 \cdot 10^{-4}$
α -oksipropionska kiselina	$155 \cdot 10^{-4}$
β -oksipropionska kiselina	$31,1 \cdot 10^{-4}$

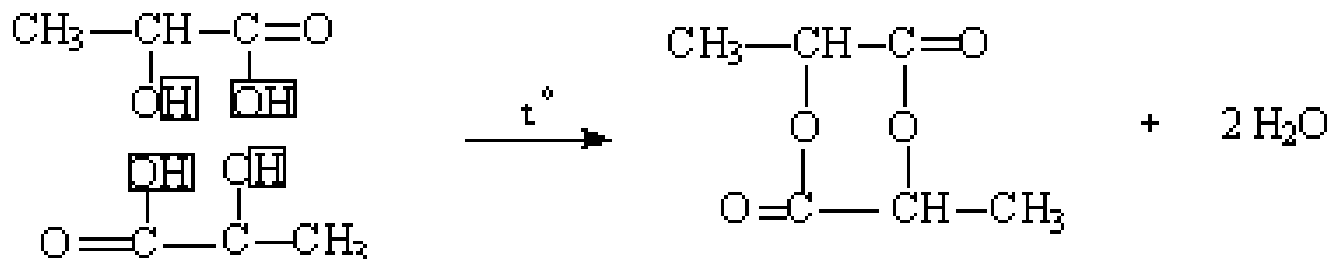
Hemijske osobine oksikiselina

- Oksikiseline su dvofunkcionalna jedinjenja koja zbog prisustva dve funkcionalne grupe, alkoholne OH i karboksilne COOH pokazuju reakcije i alkohola i kiselina, kao i reakcije koje su karakteristične za prisustvo i interakciju obe funkcionalne grupe.

Reakcije α, β, γ i δ oksikarboksilnih kiselina uz izdvajanje vode

Nastajanje laktida i laktona

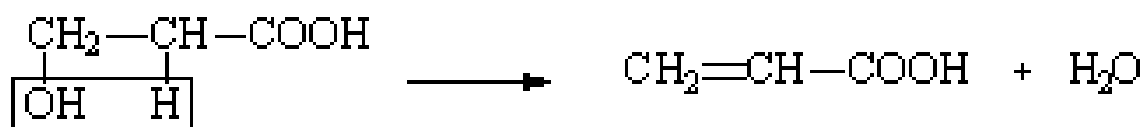
- dva molekula α -oksikiselina uz zagrevanje grade dvostruke ciklične estre koji se nazivaju laktidi.



α -oksi propionska (mlečna) kiselina

laktid-dvostruki ciklični ester

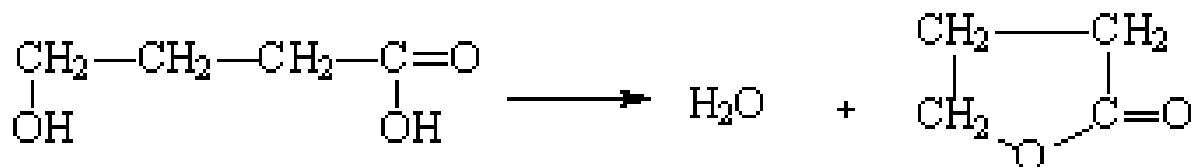
- β -oksikiseline daju nezasićene kiseline sa jednom dvostrukom vezom.



β -oksi propionska kiselina

akrilna kiselina

- γ, δ i ϵ -oksikiseline daju unutrašnje ciklične estre - laktone.

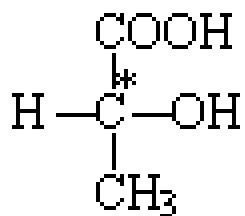


γ -oksi buterna kiselina

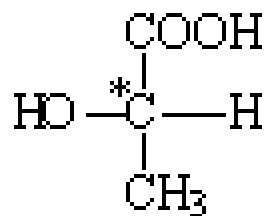
lakton

Mlečna kiselina

- Nalazi se u siru, kiselom mleku i kiselom kupusu (L ili D).
- Nagomilava se prilikom naprezanja mišića (L-(+)).
- Ima jedan hiralan ugljenikov atom i javlja se u dva enantiomerna oblika, D- i L-mlečna kiselina.
- Soli mlečne kiseline se nazivaju laktati.



D-(-)-mlečna kiselina

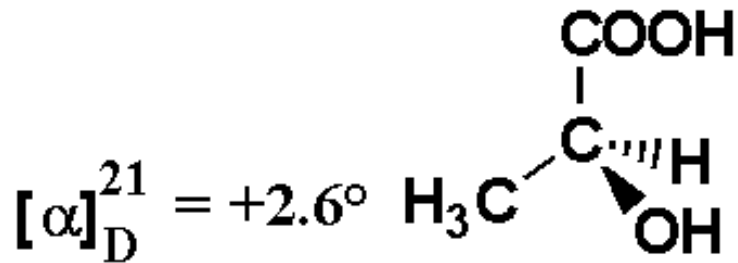


L-(+)-mlečna kiselina



Mlečná kyselina

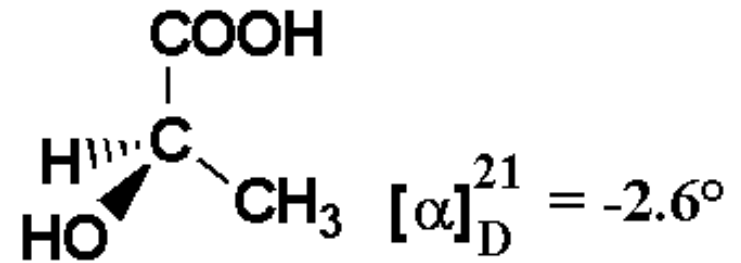
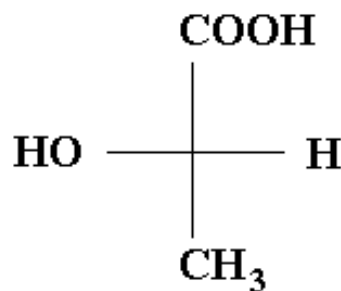
Apsolutna konfiguracija



(S)-(+)-mlečná kyselina

L-mlečná kyselina

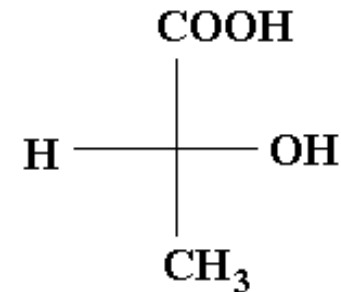
mišično tkivo



(R)-(-)-mlečná kyselina

D-mlečná kyselina

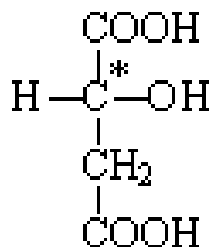
mleko, kiselo mleko



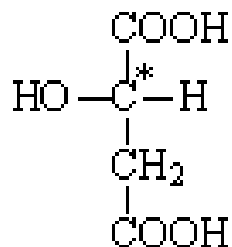
Dikarboksilne monooksi kiseline

Jabučna kiselina

- monooksićilbarna ili jabučna kiselina
- Nalazi se u nezrelim plodovima jabuke, oskoruše, grožđa itd
- ima jedan asimetričan ugljenikov atom
- Soli jabučne kiseline se nazivaju malati



D-(+)-jabučna kiselina

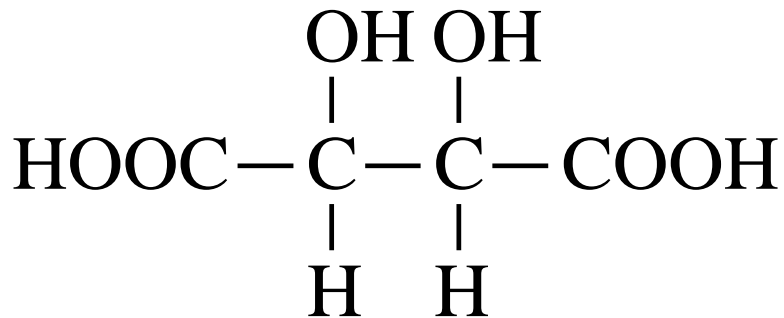


L-(-)-jabučna kiselina

Dikarboksilne dioksi kiseline

Vinska kiselina

- Vinska kiselina je dioksićilbarna kiselina
- Nalazi se u plodovima voća, najviše u soku grožđa (K-hidrotartarat)
- soli se nazivaju tartarati
- sastojak je “vinskog kamena”



Enantiomeri i diastereoizomeri

Mezo jedinjenja

Primer vinske kiseline

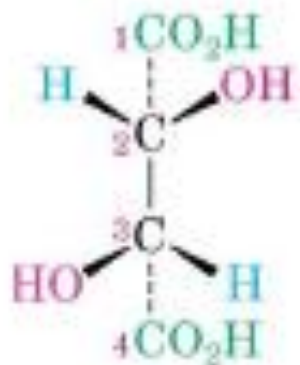
- **Enantiomeri** – stereoizomeri koji se odnose kao predmet i lik u ogledalu koji se ne mogu preklopiti. Imaju identične fizičke i hemijske osobine osim optičke aktivnosti.
- **Diastereoizomeri** – stereoizomeri koji se ne odnose kao predmet i lik u ogledalu. Imaju različite fizičke i hemijske osobine.
- **Mezo jedinjenja** – ahiralna jedinjenja koja sadrže dva ili više stereocentara

Jedinjenja sa više stereocentara

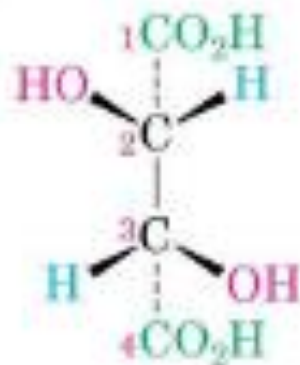
- Jedinjenja sa jednim stereocentrom imaju dva stereoizomera (2^1)
- Kod jedinjenja sa više stereocentara broj stereoizomera je određen brojem stereocentara
- broj stereoizomera = 2^n , gde je n broj stereocentara u molekulu

Primer vinske kiseline

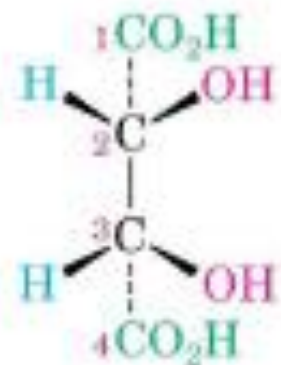
- Ima dva stereocentra, treba da ima četiri stereoizomera
- Pronađena su samo tri stereoizomera (pojava mezo jedinjenja)



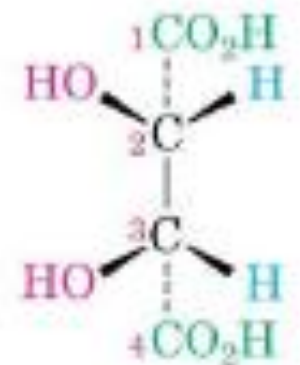
2R,3R



2S,3S



2R,3S

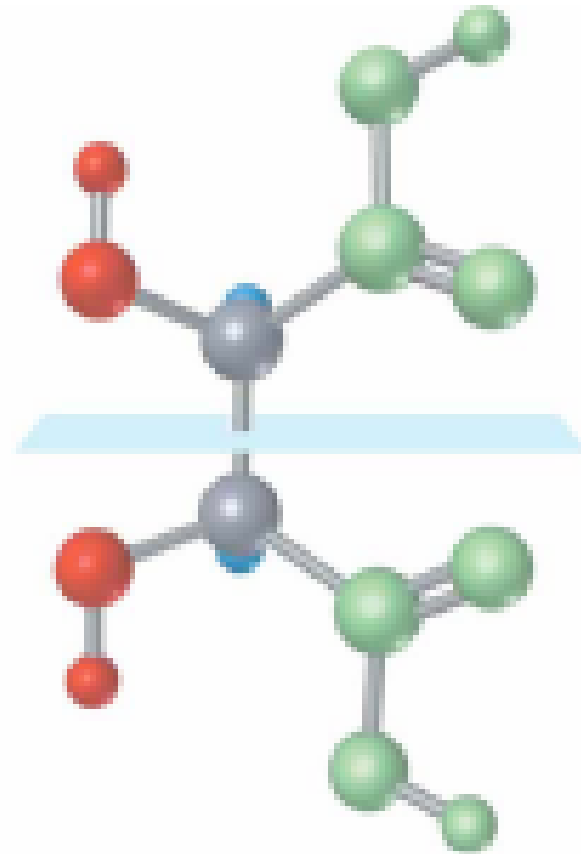
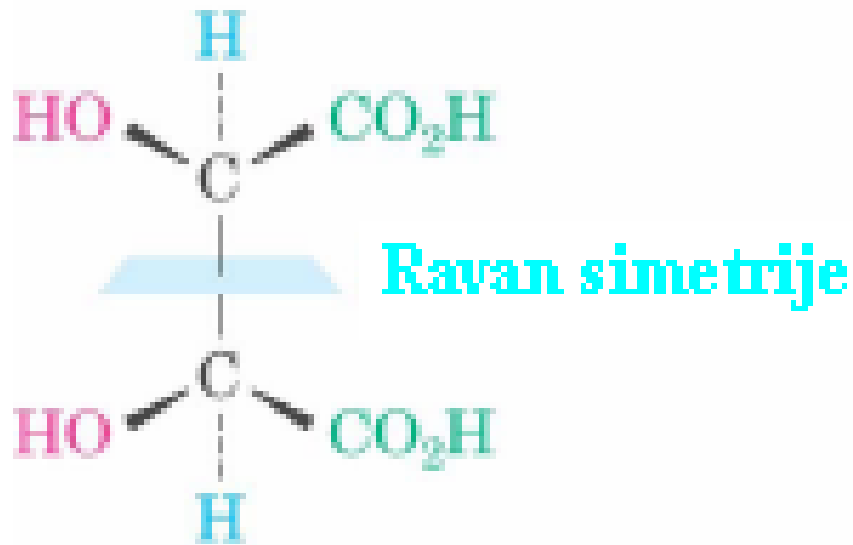


2S,3R

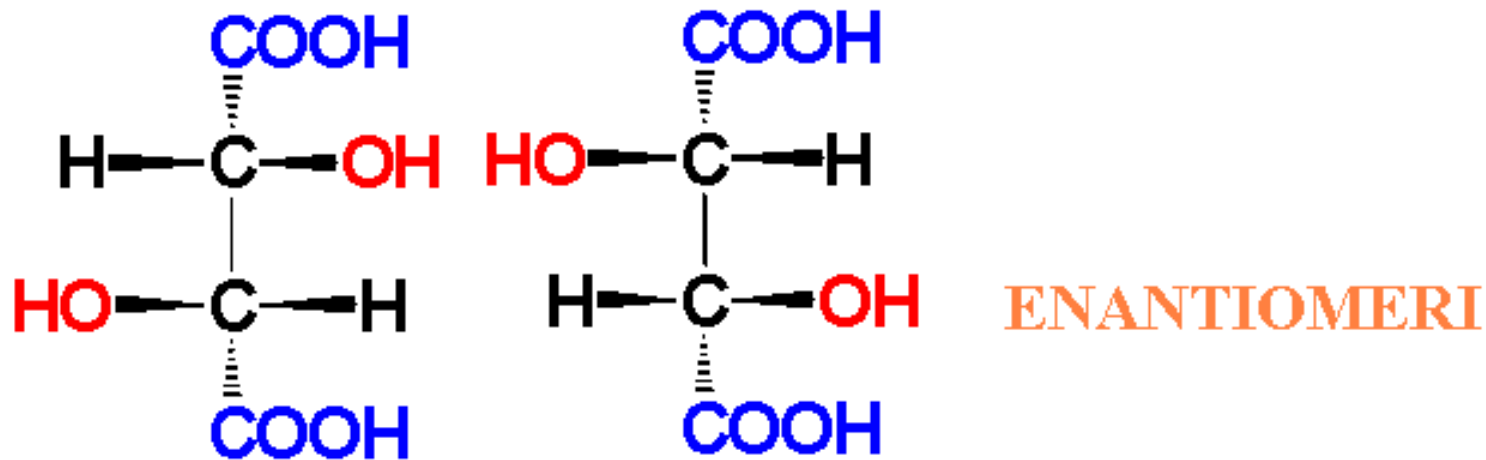
L-(+)-vinska kiselina **D-(-)-vinska kiselina**

Mezo vinska kiselina

Mezo vinska kiselina ima ravan simetrije

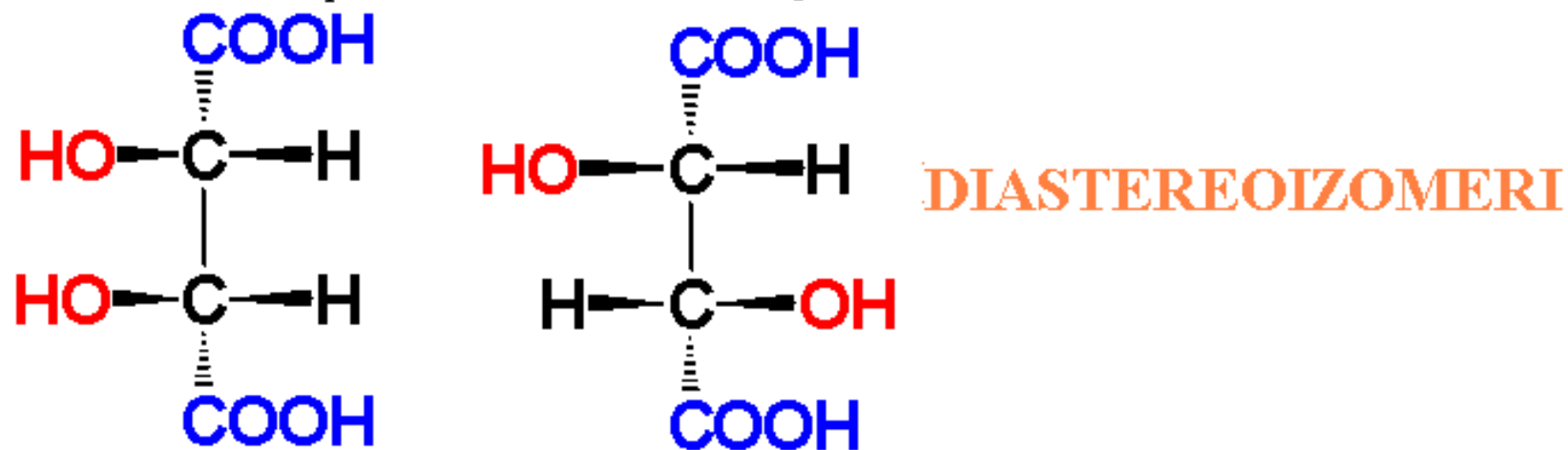


Stereoizomeri vinske kiseline



R,R t,t 174° pK₁ 2,98

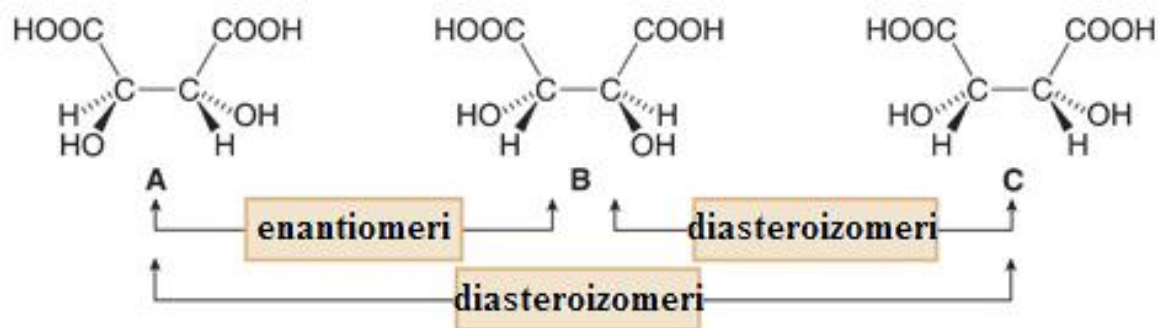
S,S t,t 174° pK₁ 2,98



Mezo t.t. 146° pK₁ 3,23

S,S t,t 174° pK₁ 2,98

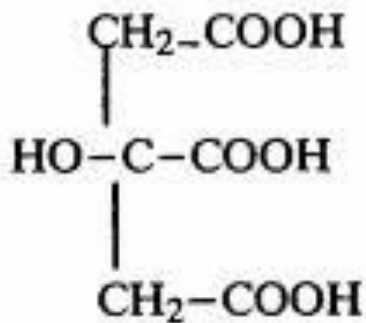
Stereoizomeri vinske kiseline



Property	A	B	C	A + B (1:1)
t. topljenja (°C)	171	171	146	206
rastvorljivost (g/100 mL H ₂ O)	139	139	125	20.6
[α] (°)	+13	-13	0	0
<i>R,S</i>	<i>R,R</i>	<i>S,S</i>	<i>R,S</i>	—
<i>d,l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	none	<i>d,l</i>

Trikarboksilne monooksilne kiseline

- limunska kiselina - 2-oksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina
- nalazi u plodovima maline, ogrozda, grožđa, dok je nezreli limun sadrži 6-7%
- soli se nazivaju citrati



Limunska kiselina

- Beli kristali, tačka topljenja 153 °C
- Rastvorljivost u vodi 133g/ 100 cm³
- Dobija se fermentacijom (*Aspergillus niger*)



Limunska kiselina

upotreba

- Aditiv za hranu E330
- Za osvežavajuća pića
- Vezuje metalne jone (Ca^{2+} , Mg^{2+}) pa se dodaje deterdžentima
- Za sokove 50%
- Prehrambena ind. 20%
- Deterdženti 17%
- Kozmetika 7%
- Industrija 6%