

Karboksilne kisline in njihovi derivati

- Spojine, ki imajo OH skupino vezano na karbonilni ogljikov atom - skupini C=O in O-H spremenita lastnosti druga druge
- -COOH karboksilna skupina
- spojine vrste -CO-Z, Z je elektronegativna skupina, ki ni hidroksilna, so derivati karboksilnih kislin
- v skupino derivatov štejemo tudi nitrile - $\text{RC}\equiv\text{N}$ - njihova kemija je sorodna kemiji karboksilnih spojin

Nomenklatura

- končnica -ojska kislina
- karbonilni C atom označimo z 1
- acilna skupina R-CO-
- derivati R-CO-Z: poimenovanje različno

1

- R-CO-Cl	kislinski klorid
- R-CO-O-CO-R	kislinski anhidrid
- R-CO-OR'	ester
- R-CO-NH ₂	amid
- R-CN	nitril

Fizikalne lastnosti

- karboksilne kisline obstajajo kot dimeri, povezani H vezmi (razen v vodnih raztopinah)
- dimerna zgradba je simetrična in omogoča učinkovito skladanje v trdne snovi
- tališča zato so znatno visoka
- tališča nižja kot bi pričakovali - vzrok v nezmožnosti tvorbe H vezi med dimeri
- etanojska kislina se tali blizu ST pri 16.6 °C - zaradi priornih kristalov dobila ime ledocet
- nižje imajo značilen oster vonj
- estri imajo značilen vonj in okus po sadju
- etanamid - bela, kristalinična snov, molekule povezane z H vezmi

2

Kislost karboksilnih kislin

- So šibke kisline, ki v vodi delno ionizirajo s tvorbo karboksilatnega aniona
- v karboksilatnem anionu sta oba kisikova atoma enakovredna (delokaliziran naboj), zato je stabilnejši kot alkoksidni anion
- hidroksilna skupina karboksilnih kislin lažje ionizira kot pri alkoholih, zato so mnogo močnejše kisline, nevtralizirajo alkalije ter sproščajo CO₂ iz karbonatov
- skupine, ki privlačijo elektrone, še dodatno stabilizirajo anion in povečujejo jakost kislin

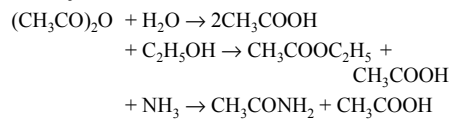
Vrste reaktivnosti in pomembne reakcije

- večina reakcije se začne z nukleofilnim napadom na karbonylni C atom
- reakcija se nadaljuje z izrivanjem elektronegativne skupine
- celotna reakcija je nukleofilna substitucija ₃

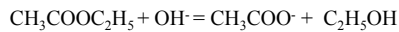
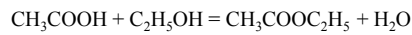
Medsebojno pretvarjanje derivatov karboksilnih kislin

- Če sta Z in Nu elektronegativni skupini, potem gre za pretvorbo enega derivata v drugega
- zaporedje reaktivnosti:
 $RCOCl > R-CO-O-COR > RCOOH = RCOOR' > RCONH_2 > RCOO^-$
- kislinski kloridi (acil kloridi):
 - reagenti PCl₅ ali SOCl₂, nastali kloridi bolj reaktivni kot kisline - pomembni intermedijati v organski sintezi, povzročajo solženje - solzilci
 - $CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3COCl + SO_2 + HCl$
 - $CH_3COCl + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$ - aciliranje; zamenjava H v etanolu s CH₃CO- je etanoiliranje
 - $CH_3COCl + NH_3 \rightarrow CH_3CONH_2 + HCl$ - amidi etanoiliranje amoniaka ali aminov
- kislinski anhidridi:
 - nastanejo iz kislinskih kloridov s soljo te kisline
 - $CH_3COCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3CO-O-COCH_3 + NaCl$ ₄

Reakcije:

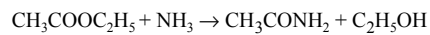


- tvorba in hidroliza estrov

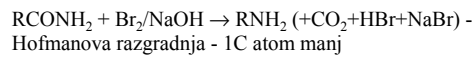
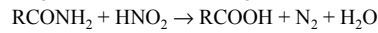
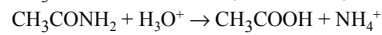
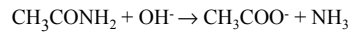


alkalna hidroliza estrov - saponifikacija

- Amidi



Reakcije:



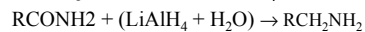
Redukcija karboksilnih kislin in derivatov

- vse karboksilne spojine se reducirajo do primarnih alkoholov, razen amidov z LiAlH_4 v suhem, cemur sledi reakcija z vodo 5

- Rosenmundova redukcija



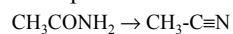
- redukcija amidov z LiAlH_4



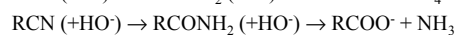
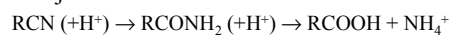
- redukcija z NaBH_4 bolj selektivna, saj reducira aldehide in ketone, ne pa karboksilnih kislin in njihovih derivatov

Nitrili

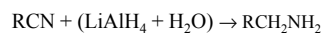
- nastanejo pri segrevanju amidov s P_2O_5 , pri čemer pride do dehidracije



- nitrile lahko hidroliziramo do amidov ter nadalje do kislin oz. soli



- podobno kot amide tudi nitrile lahko reduciramo v amine z LiAlH_4



6

Preparativne metode za karboksilne kisline

- Oksidacija primarnih alkoholov
- reakcija Grignardovih reagentov s CO_2
- nitrile pripravimo iz halogenoalkanov s KCN v etanolu

Pomen karboksilnih kislin

- etanojska kislina - sestavina kisa, ki je v rabi za proizvodnjo polimerov PVA in viskoze
- olja in masti - lipidi - so estri glicerola in maščobnih kislin
- mila - nastanejo pri saponifikaciji olj ali masti z vodno raztopino NaOH