

## ORGANSKA HEMIJA

---

TERMIN X- DERIVATI KARBOKSILNIH KISELINA-ESTRI,  
AMIDI

# Estri

---

- **Estri** su derivati karboksilnih kiselina kod kojih je hidroksilna grupa zamenjena ostatkom –OR iz alkohola (ili fenola) i imaju opštu formulu **RCOOR** (ili RCOOR`).
- Estri nižih i srednjih zasićenih alifatičnih kiselina nalaze se u prirodi kao sastojci etarskih ulja, a estri viših kiselina su sastojci raznih voskova.
- Naročiti značaj imaju estri viših karboksilnih kiselina (zasićenih i nezasićenih), kao i lipidi.

# Estri

---

- **Estri** nižih i srednjih kiselina su lako isparljive tečnosti karakterističnog i često vrlo prijatnog mirisa.
- Većina estara je nerastvorna u vodi, ali se dobro rastvaraju u ostalim organskim rastvaračima.

# Estri

---

## ■ Dobijanje Estara

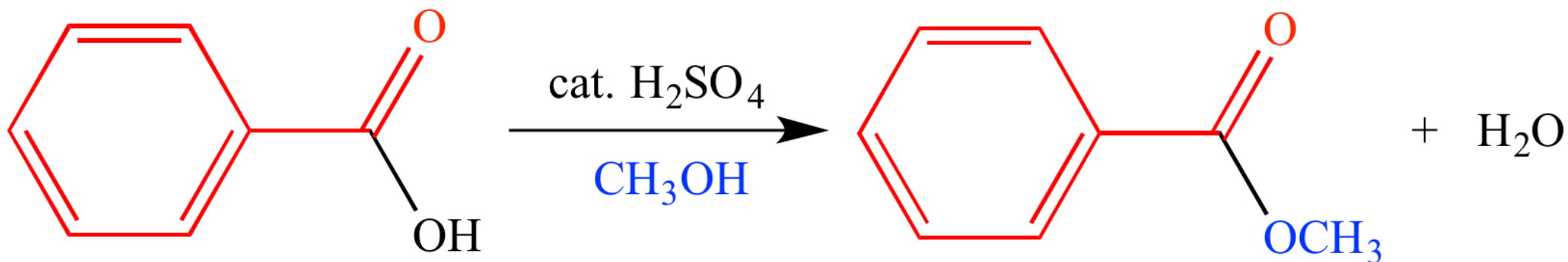
1. **Esterifikacija**-estri se jednostavno mogu dobiti kada kiselina reaguje sa alkoholom posredstvom malih količina katalizatora. Obično se kao kataliazator upotrebljava sumporna kiselina koja, pored katalitičke uloge (ubrzava reakciju), vezuje izdvojenu vodu. Reakcija kiseline i alkohola pri kojoj nastaju estri naziva se *esterifikacija*.

# Estri

---

## ■ Dobijanje Estara

1. **Esterifikacija** je povratna reakcija, tj. nastali estar i voda međusobno takođe reaguju, pri čemu ponovo nastaju kiselina i alkohol. Ova reakcija suprotnog smera od esterifikacije je hidroliza estara:



# Estri

## ■ Dobijanje Estara

---

1. **Esterifikacija** je povratna reakcija, u cilju potpunog pomerenja ravnoteže u desno, radi dobijanja estra u što većem prinosu, potrebno je povremeno uklanjati jedan od proizvoda reakcije (estar ili vodu). Voda se lako može ukloniti iz reakcione smese nekim dehidratacionim sredstvom.
- Utvrđeno je da u sastav vode pri reakciji esterifikacije, ulazi hidroksilna grupa iz kiseline i vodonik iz alkohola.



# Estri

---

## ■ Dobijanje Estara

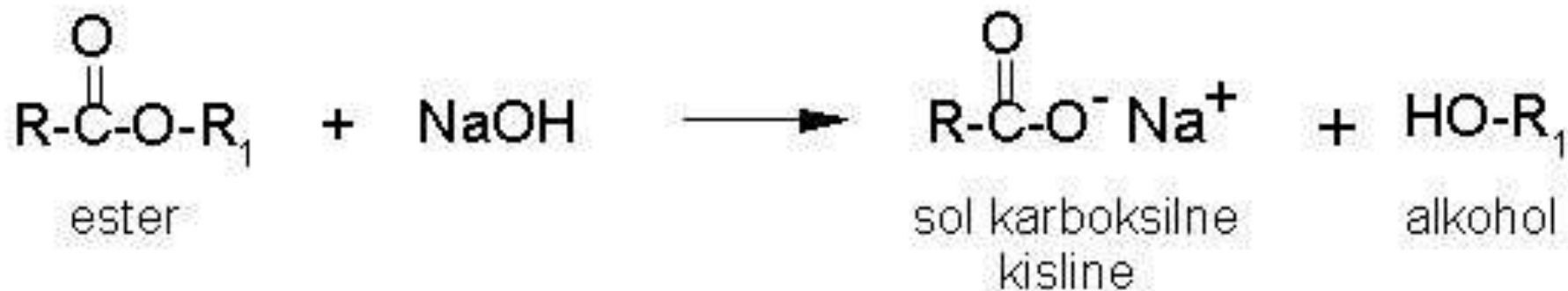
2. **Dobijanje estara iz soli karboksilnih kiselina**-ako se na soli karboksilnih kiselina djeluje alkil-halogenidima kao proizvodi nastaju estri.
3. **Estri se** također mogu dobiti djelovanjem alkohola na hloride i anhidride karboksilnih kiselina.

# Estri

---

## ■ Hemijske osobine Estara

1. **Hidroliza estara**-pod dejstvom vode u kiseloj ili alkalnoj sredini estri hidrolizuju i pri tome daju alkohol i karboksilnu kiselinu. Hidroliza pod dejstvom vodenih rastvora alkalija naziva se još **saponifikacija**.

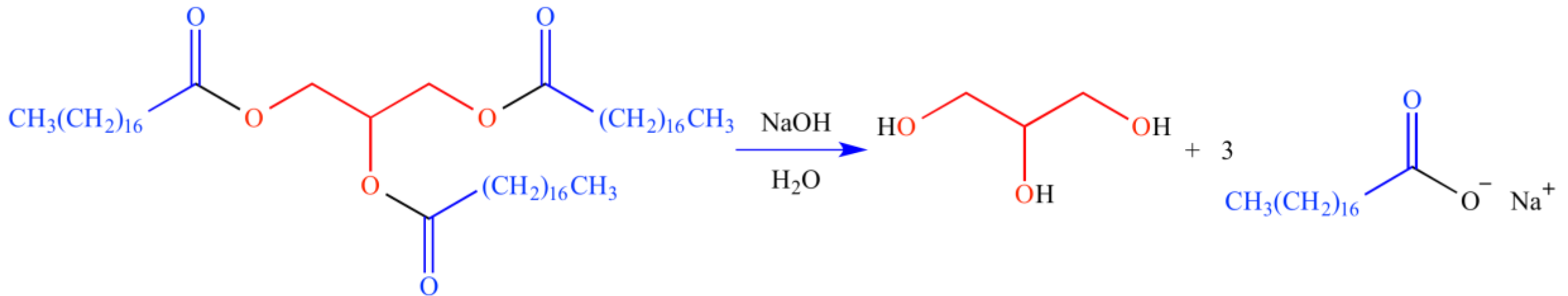




# Estri

- Hemijske osobine Estara

1. Hidroliza estara-saponifikacija.



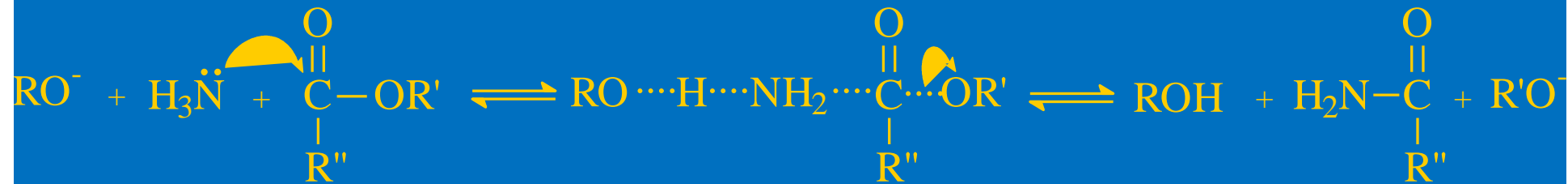
- Kada se vrši alkalna hidroliza masti ili ulja dobijaju se alkalne soli viših masnih kiselina-sapuni.

# Estri

## ■ Hemijske osobine Estara

### 2. Alkoholiza

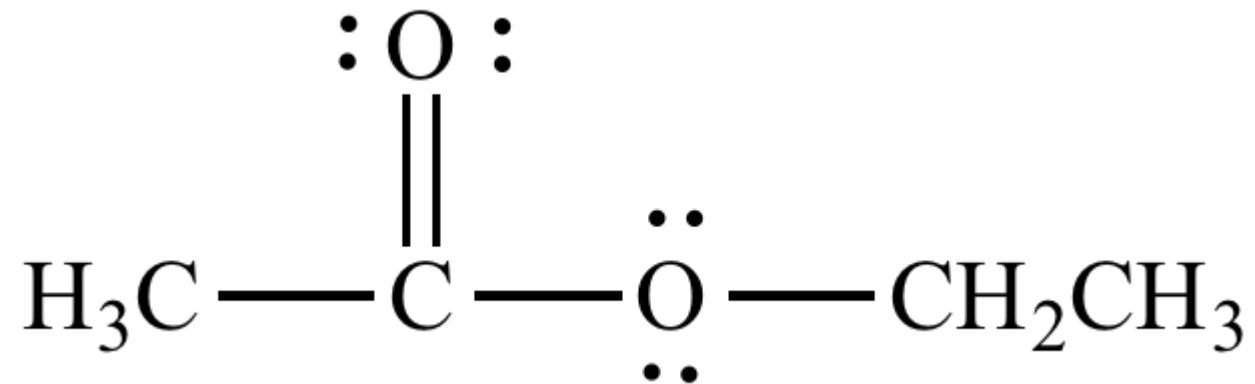
### 3. Amonoliza



# Estri

---

- **Etil-acetat** široko se koristi kao rastvarač plastičnih masa, ulazi i u sastav mnogih lakova. Ima ga u soku od jabuke.



# Lipidi

---

- **Lipidi** (grčki lipos-mast) su široka klasa organskih jedinjenja veoma rasprostranjena u prirodi, koja ulaze u sastav biljnog i životinjskog tkiva.
- Ne rastvaraju se u vodi, a rastvorni su u mnogim organskim rastvaračima (etru, acetonu, alkoholu).
- Prema proizvodima koje daju hidrolizom lipidi se dele na proste i složene.
- **Prosti lipidi** hidrolizom daju više karboksilne kiseline i alkohol.
- **Složeni lipidi**, pored kiselina i alkohola, hidrolizom daju i druge komponente, kao što su: fosforna kiselina, šećer, azotne baze i dr.

# Lipidi

---



## ■ Prosti Lipidi

- U proste lipide spadaju voskovi i masti i ulja (trigliceridi).
- Voskovi su estri viših zasićenih masnih kiselina i viših zasićenih monohidroksilnih alkohola. Razlikuju se voskovi biljnog i životinjskog porekla.
- Pčelinji vosak i kitova mast su predstavnici životinjskih voskova. Po svom sastavu pčelinji vosak je estar palmitinske kiseline ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ) i miricil-alkohola ( $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ ), a kitova mast, estar palmitinske kiseline i cetil-alkohola.

# Lipidi

---

## ■ Masti i ulja

- Prirodne biljne i životinjske masti su estri zasićenih i nezasićenih *monikarboksilnih kiselina* (masne kiseline) i trohidroksilnog alkohola *gricerola*.
- Kiseline koje ulaze u sastav prirodnih masti sadrže paran broj ugljenikovih atoma.
- Najveći broj zasićenih masnih kiselina koje ulaze u sastav čvrstih životinjskih masti su kiseline sa 12-18 ugljenikovih atoma.
- Stearinska i palmitinska kiselina u najvećim količinama ulaze u sastav goveđe i svinjske masti.



# Masti i ulja

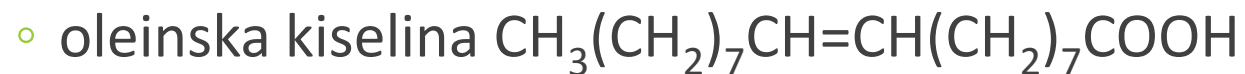
---

## Kiseline

- **zasićene**



- **nezasićene**



## **Masti i ulja**

---

- Pored proteina i šećera, masti imaju važan fiziološki značaj za sve žive organizme. Predstavljaju bogat izvor energije u organizmu jer imaju veću kaloričnu vrednost od proteina i šećera.. (svinjska mast, ovčiji loj, kravlje maslo, goveđi loj...)
- U sastav ulja (ili biljnih masti) najčešće ulaze tri nezasićene monokarboksilne kiseline sa 18 ugljenikovih atoma, koje u svom molekulu sadrže jednu, dve ili tri dvogube veze, tj.:oleinska, linolna i linolenska kiselina. Od ulja su važna: maslinovo, suncokretovo, bademovo, palmينو...



## *Masti i ulja*

---

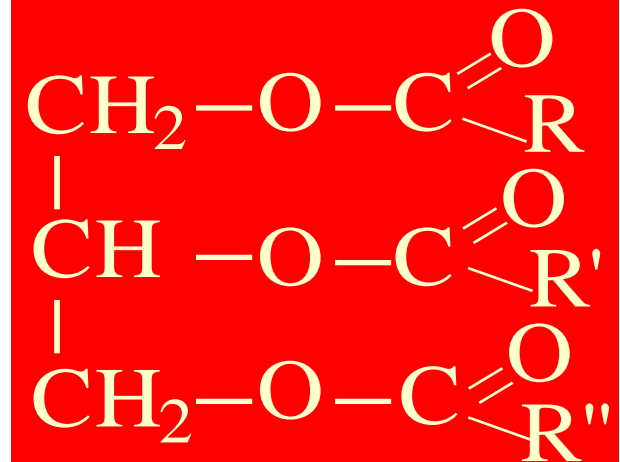
- Zbog toga što sadrže uglavnom zasićene masne kiseline, masti imaju višu tačku topljenja i na običnoj temperaturi su čvrste. Ulja sadrže isključivo, ili u većim količinama nezasićene kiseline i imaju nisku tačku topljenja. Na običnoj temperaturi su tečna.
- Upotrebljavaju se u industriji sapuna, detergenata, sveća, plastičnih masa, u kozmetičkoj industriji...

# Masti i ulja

---

## ■ Sastav i struktura masti i ulja

- Dokazani su razlaganjem (hidrolizom) na glicerol i masne kiseline.
- Struktura triglicerida se može predstaviti opštom formulom:
- U kojoj su R, R' i R'' označavaju ostatke različitih masnih kiselina.



## **Masti i ulja**

- **Dobijanje masti i ulja**-mogu se dobiti direktnim zagrevanjem glicerola sa višim masnim kiselinama, ali je mnogo pogodniji način dobijanja iz proizvoda biljnog i životinjskog porekla (topljenjem ili presovanjem).
- Dužim stajanjem masti i ulja se razlažu dejstvom mikroorganizama, vazduha ili svetlosti, na glicerol i slobodne masne kiseline, kao i na oksidacione proizvode koji su neprijatnog mirisa i ukusa (užegla mast).



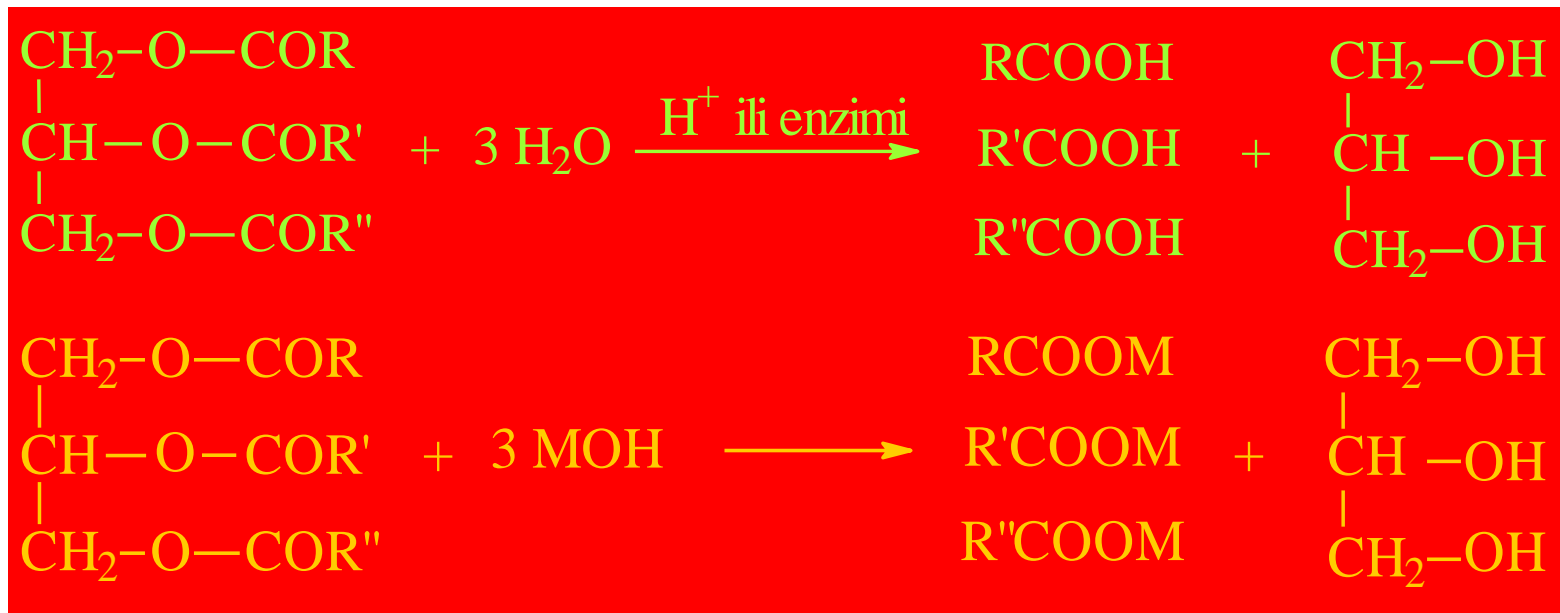


## Masti i ulja

- Hemijske osobine masti i ulja-masti i ulja hidrolizom daju glicerol i više masne kiseline. Pošto se masti i ulja praktično ne rastvaraju u vodi hidroliza se vrši tek pri povišenim temperaturama i pritisku.
- Hidroliza se mnogo brže vrši posredstvom vodenih rastvora alkalija. Pored glicerola nastaju i smese soli viših masnih kiselina-sapuni.
- Saponifikacijom pomoću natrijum-hidroksida dobija se čvrst natrijumov sapun koji se upotrebljava u domaćinstvu i tekstilnoj industriji.

# Masti i ulja

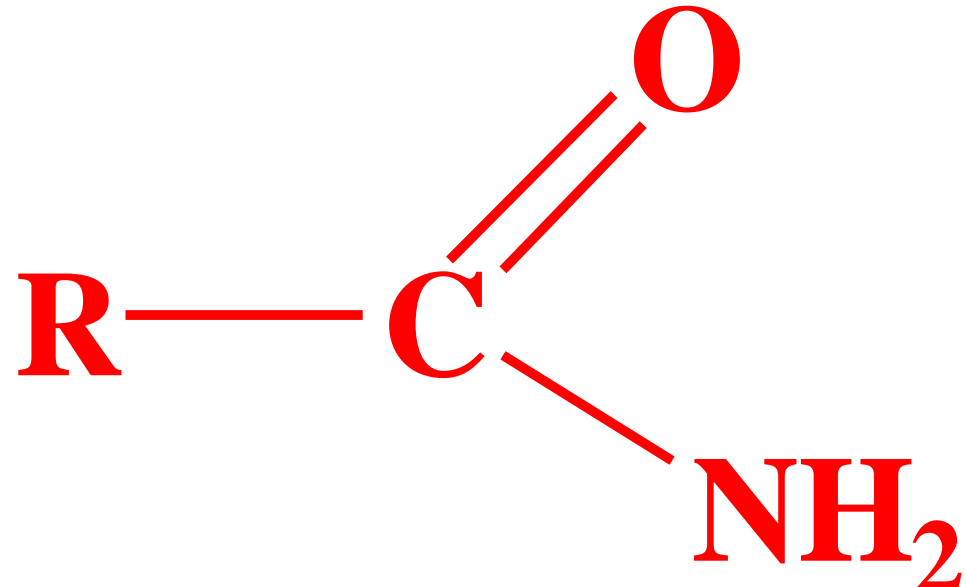
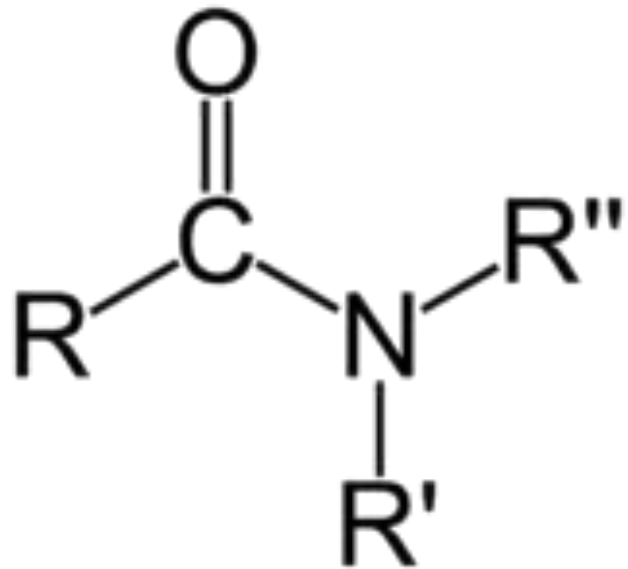
## ■ Hemijske osobine masti i ulja



# Amidi

---

- Amidi su derivati karboksilnih kiselina u kojima je hidroksilna grupa zamenjena amino-grupom (-NH<sub>2</sub>), a mogu se takođe smatrati i monoacilnim derivatima amonijaka.



# Amidi

---

## ■ Nomenklatura amida

Imena primarnih amida, tj. onih u kojima  $\text{-NH}_2$  grupa nije supstituisana, izvode se na dva načina:

- kao *alkanamidi*, što znači da se nazivu ugljovodonika sa istim brojem C-atoma dodaje sufiks *-amid*.
- upotrebom opisnog oblika *amid...kiselina*. Ako se imena amida izvode iz internacionalnih trivijalnih imena, nastavak "-ic acid" ili "-oic acid" zamenjuje se nastavkom *-amid*.

Kod cikličnih sistema završetak *-karboksilna kiselina* zamenjen je sufiksom *-karboksamid*.

Supstituenti na azotu označavaju se prefiksima *N-* ili *N,N-* zavisno od broja supstituenata.

Na osnovu toga za koliko je C-atoma vezan azot, amidi se dele na primarne, sekundarne i tercijarne

# Nomenklatura amida-Primeri

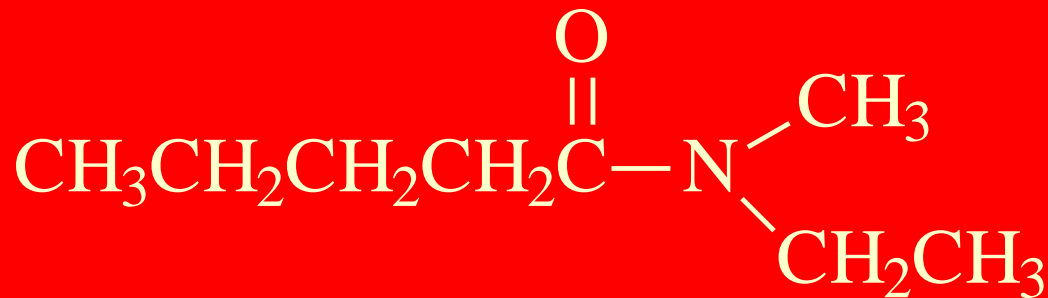
---



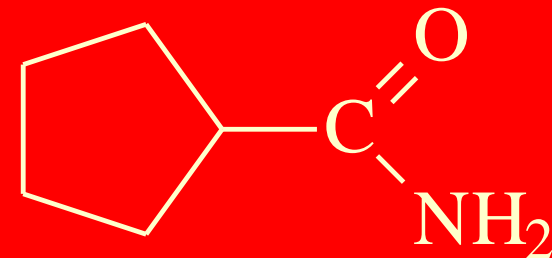
acetamid



*N*-etilacetamid



*N*-etil-*N*-metilpentanamid



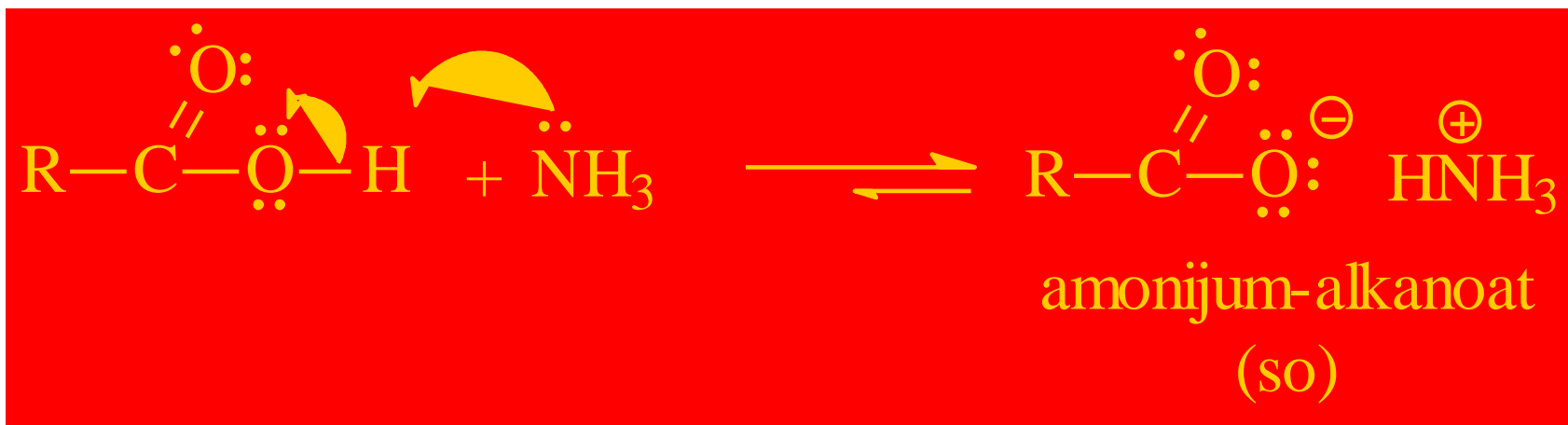
ciklopentankarboksamid



# Amidi-dobijanje

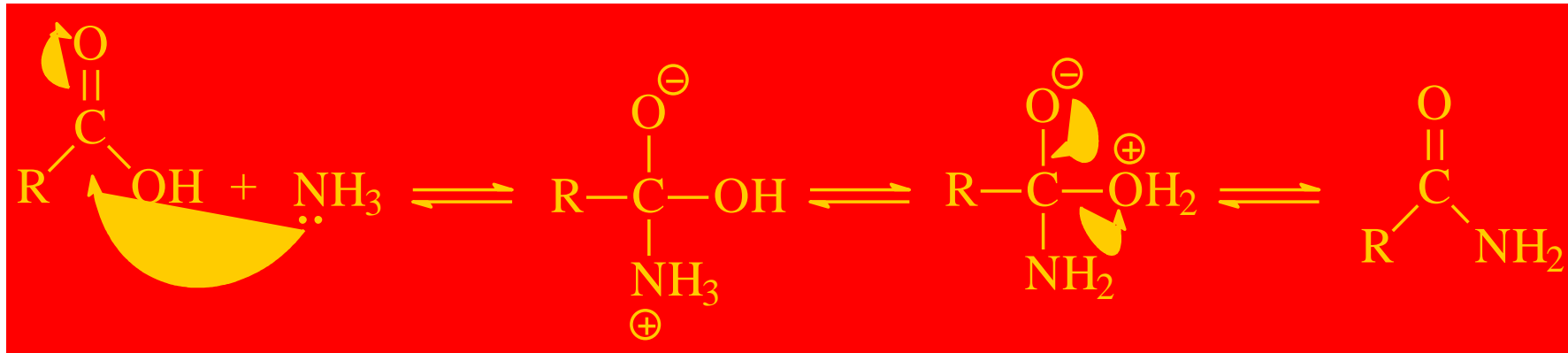
---

- reakcijom amonijaka ili njegovih alkil-derivata (primarnih i sekundarnih amina) sa kiselinama, acil-halogenidima ili anhidridima kiselina
- U slučaju reakcije sa kiselinama, s obzirom na to da su amonijak i njegovi derivati baze, dobija se najpre odgovarajuća amonijum-so



# Amidi-dobijanje

- Zagrevanjem dolazi do razlaganja soli, pri čemu azot deluje kao nukleofil. Reakcija je adiciono-eliminacionog tipa, a kao krajnji proizvod dobija se **amid**



- Građenje amida je reverzibilan proces. Razblaženim kiselinama ili bazama, uz zagrevanje, mogu se regenerisati polazna kiselina i amin

# Amidi

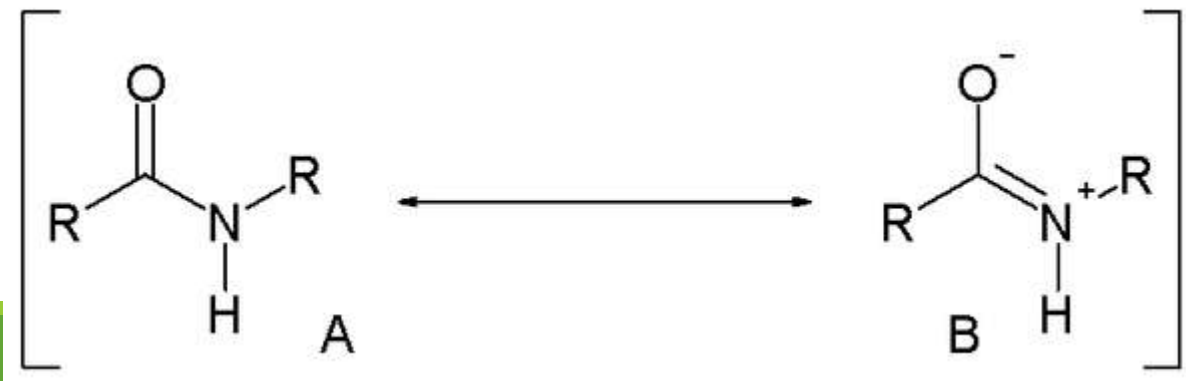
---

- *Fizičke osobine*
- Amidi su ili tečnosti visoke tačke ključanja ili čvrste supstance. Niži amidi su rastvorni u vodi. Bez obzira na to što sadrže baznu amino-grupu, amidi su neutralna ili slabo bazna jedinjenja.

# Amidi

## ■ *Hemijske osobine*

- Zbog toga što imaju nesparene elektrone na azotovom atomu amidi su slabo bazna jedinjenja. Stvarna struktura amida može se napisati kao rezonancijski hibrid dve strukture od kojih je jedna stabilnija.
- Na osnovu druge, manje stabilne strukture, može se zaključiti da nespareni elektronski par na azotovom atomu pokazuje manju težnju da bude donator elektrona. Zato su amidi i znatno slabije baze od amina.



# Amidi

---

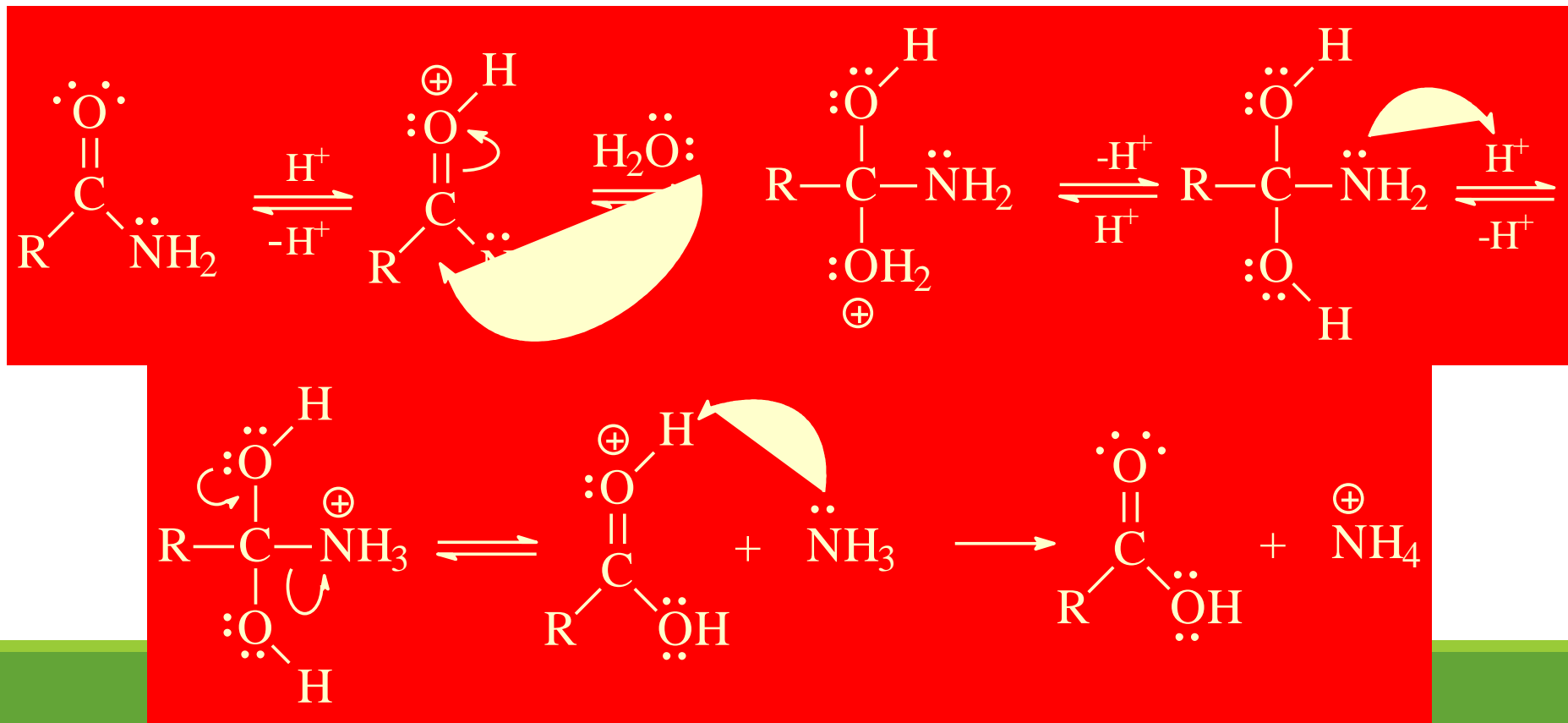
- ***Hemijske osobine***

1. *Hidroliza amida*
2. *Redukcija u amine*
3. *Hofmanova degradacija*

# Amidi

## ■ Hemijske osobine

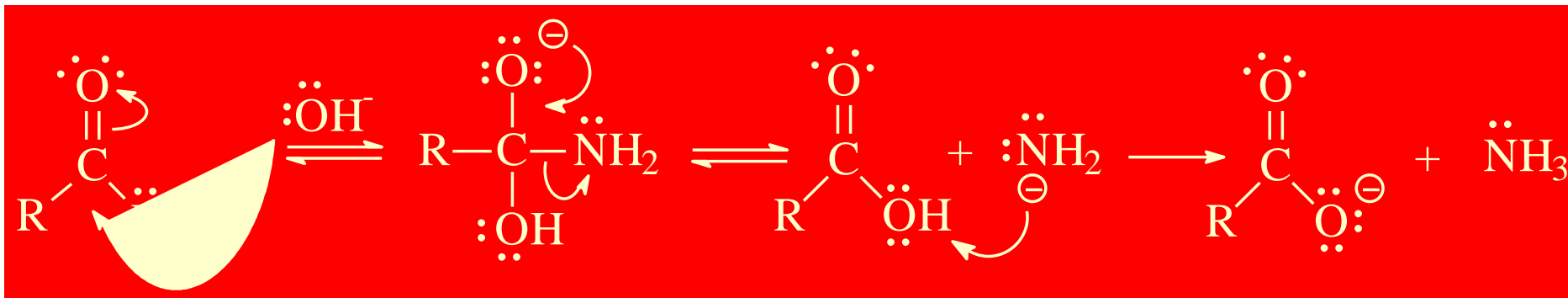
### 1. Hidroliza amida-u kiseljoj sredini.



# Amidi

## ■ Hemijske osobine

### 1. Hidroliza amida-u baznoj sredini.

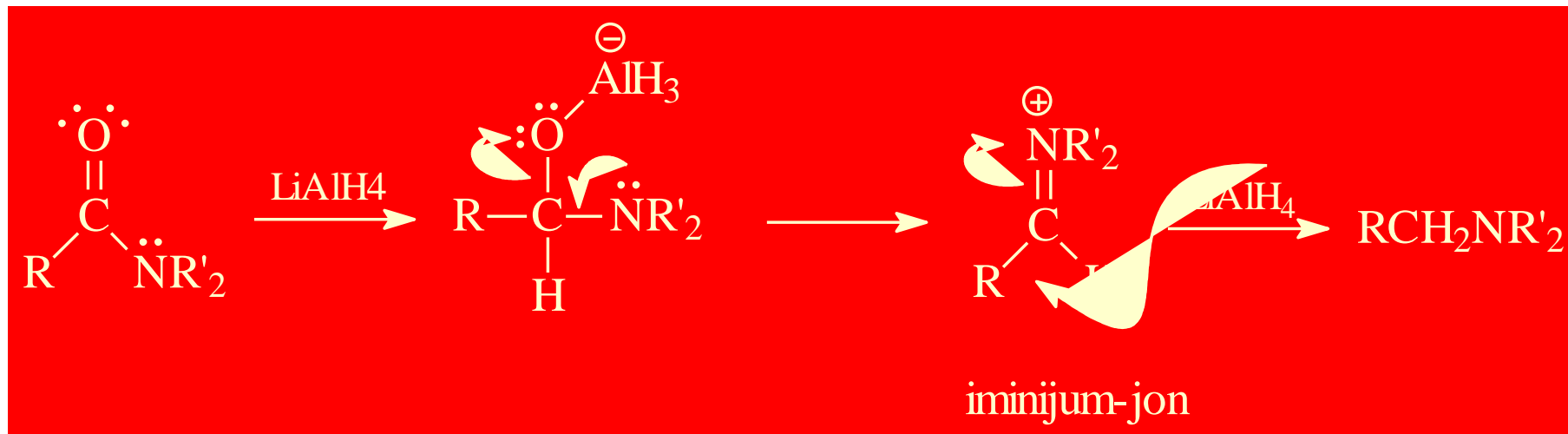


Proizvodi hidrolize su amonijak (ili amin) i karboksilna kiselina, od kojih se jedno ili drugo jedinjenje nalaze u obliku soli, zavisno od upotrebljenog katalizatora

# Amidi

## ■ *Hemijske osobine*

2. *Redukcija u amine-jakim redukcionim sredstvima kao što je, na primer, litijum-aluminijumhidrid (LiAlH<sub>4</sub>), amidi kiselina se redukuju u odgovarajuće amine:*



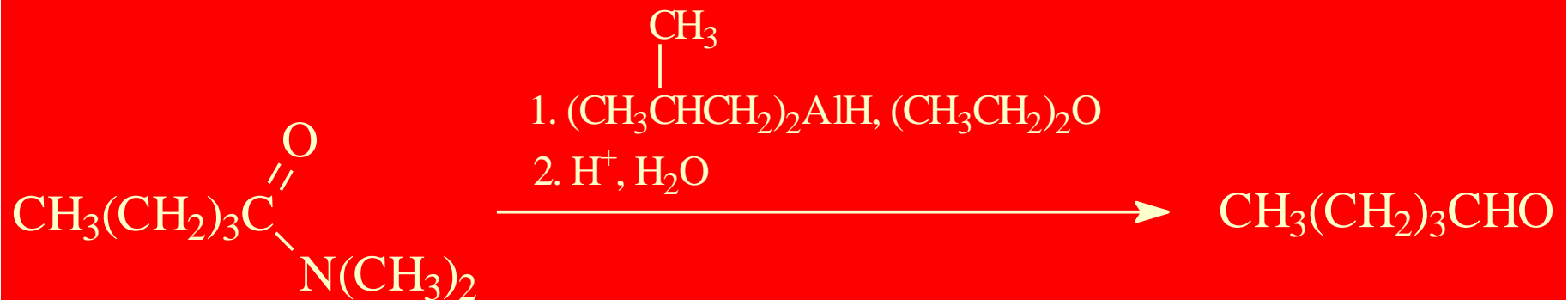


# Amidi

## ■ *Hemijske osobine*

### 2. *Redukcija*

- Amidi se mogu redukovati do aldehida ili do amina, što je njihova specifična reakcija
- Redukcija do aldehida vrši se u prisustvu diizobutil-aluminijum-hidrida kao redukcionog sredstva. Sa ovim reagensom i estri takođe daju aldehide

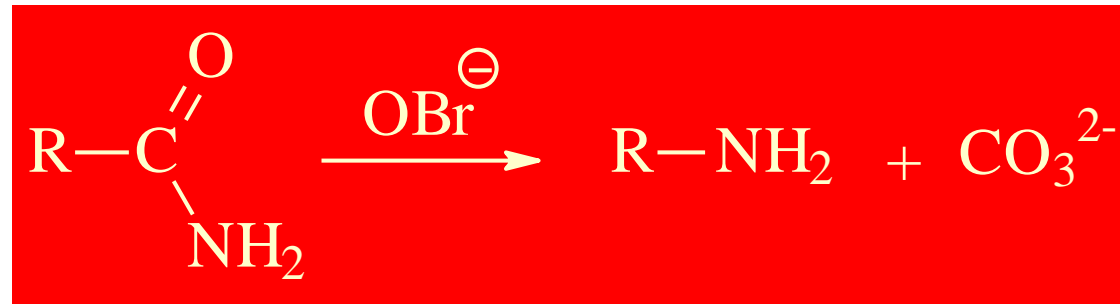


# Amidi

---

## ■ *Hemijske osobine*

3. *Hofmanova degradacija*-zagrevanjem primarnih amida sa bromom i koncentrovanim rastvorima alkalija vrši se njihovo pretvaranje u amine koji sadrže jedan ugljenikov atom manje nego polazni amid:



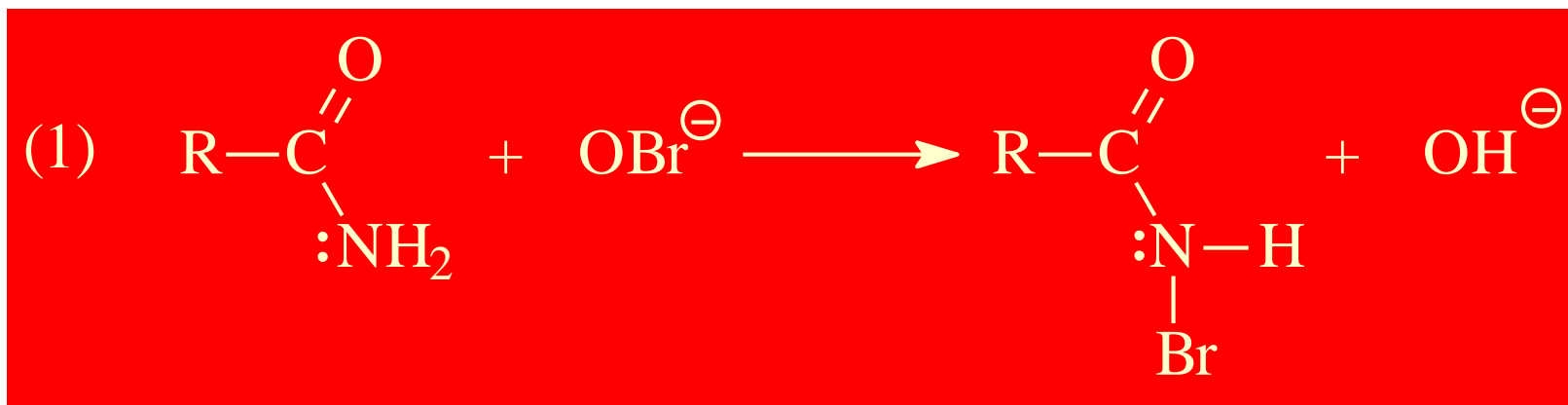
# Amidi

---

## ■ *Hemijske osobine*

3. *Hofmanova degradacija se odvija preko sledećih stupnjeva:*

1. Halogenovanje  
amida



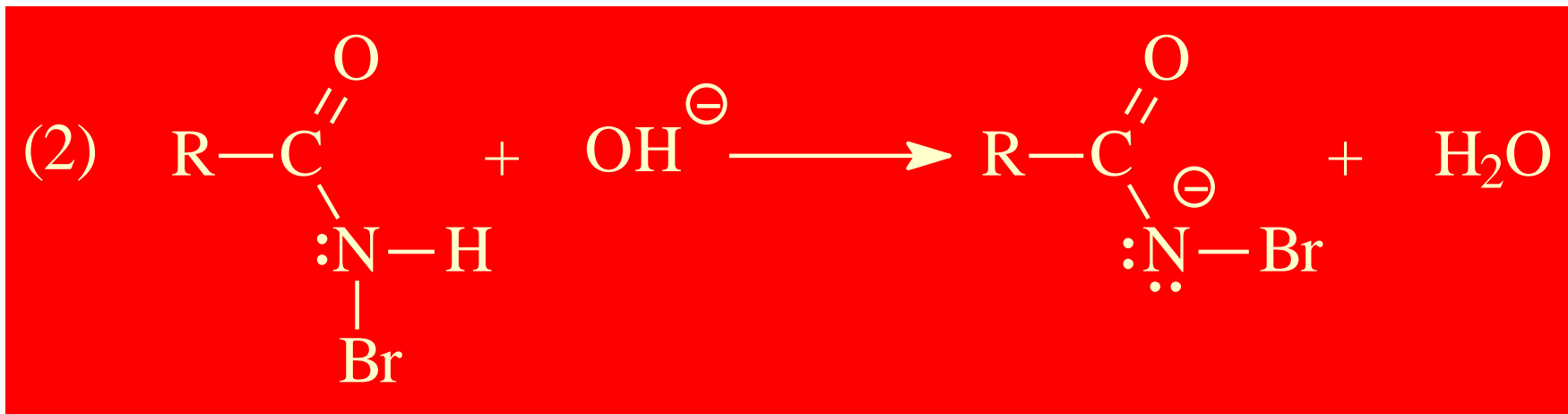
# Amidi

---

## ■ Hemijske osobine

3. Hofmanova degradacija se odvija preko sledećih stupnjeva:

2. Napad hidroksidnog jona



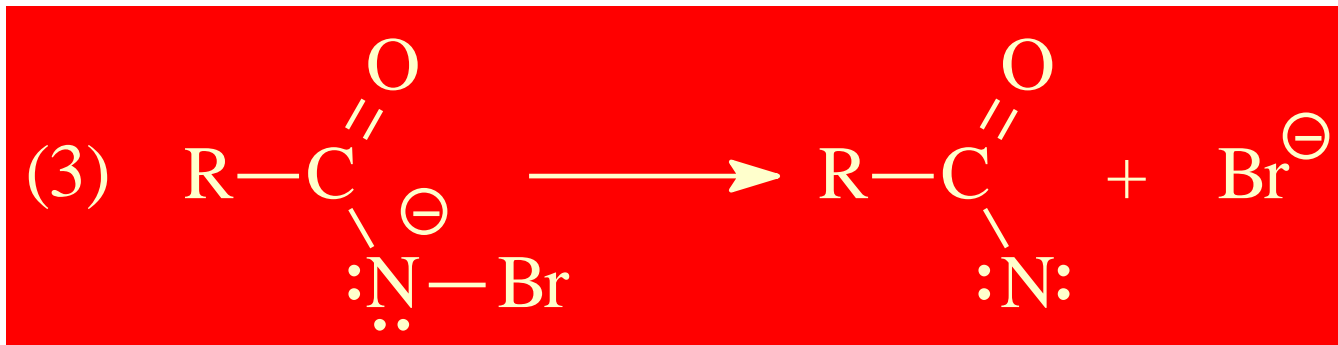
# Amidi

---

## ■ Hemijske osobine

3. Hofmanova degradacija se odvija preko sledećih stupnjeva:

3. Odlazak halogenidnog jona



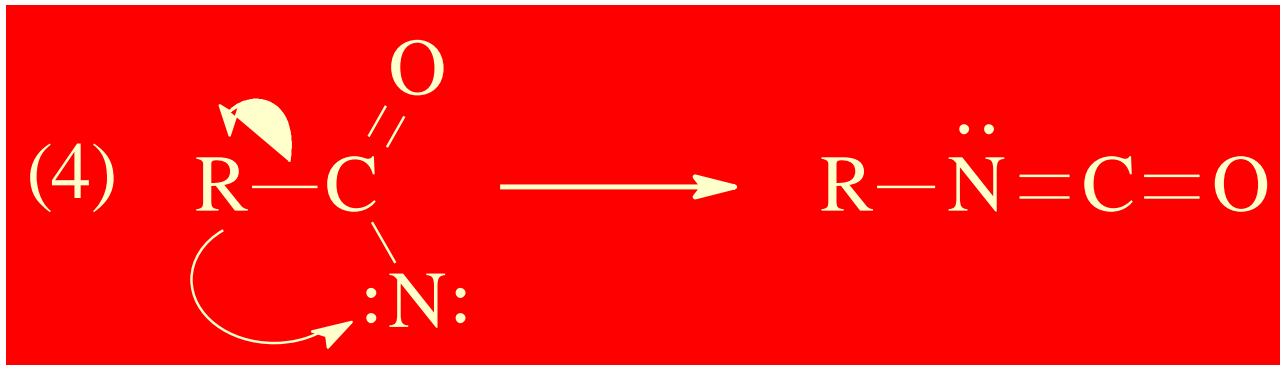
# Amidi

---

## ■ *Hemijske osobine*

3. *Hofmanova degradacija se odvija preko sledećih stupnjeva:*

### 4. Premeštanje alkil-grupe



# Amidi

---

## ■ Hemijske osobine

3. Hofmanova degradacija se odvija preko sledećih stupnjeva:

5. Hidroliza  
izocijanata



# Pitanja i zadaci

---

1. Napisati mehanizam esterifikacije.
2. Šta je saponifikacija?
3. Šta su voskovi? Koje komponente ulaze u njihov sastav?
4. Kakva je razlika u strukturi karboksilnih kiselina koje ulaze u sastav masti, odnosno ulja?
5. Napisati reakciju za dobijanje natrijumovog sapuna?
6. Napisati opštu formulu amida.
7. Šta je Hofmanova degradacija?